ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

Οπτικες Ιδιοτητες Υβριδικων Δομων Αποτελουμενες απο Κβαντικους Εκπομπους και Μεταλλικα Νανοσωματιδια

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΓΕΩΡΓΙΟΥ Δ. ΧΑΤΖΗΔΑΚΗ

Διπλωματούχου Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών
και Φυσικών Επιστημών ΕΜΠ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ :

ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ ΓΙΑΝΝΟΠΑΠΑΣ

Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Φεβρουάριος 2021

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

Τομεας Φυσικης

Οπτικες Ιδιοτητες Υβριδικων Δομων Αποτελουμενες απο Κβαντικους Εκπομπους και Μεταλλικα Νανοσωματιδια

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΓΕΩΡΓΙΟΥ Δ. ΧΑΤΖΗΔΑΚΗ

Διπλωματούχου Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών ΕΜΠ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

1.....Βασίλειος Γιαννόπαπας, Αν. Καθ. ΕΜΠ (Επιβλέπων)
2.....Εμμανουήλ Πασπαλάκης, Καθ.Π.Πατρών
3.....Ιωάννης Θανόπουλος, Αν. Καθ.Π.Πατρών

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

1.....Βασίλειος Γιαννόπαπας, Αν. Καθ. ΕΜΠ (Επιβλέπων)
2.....Εμμανουήλ Πασπαλάκης, Καθ. Π.Πατρών
3.....Ιωάννης Θανόπουλος, Αν. Καθ. Π.Πατρών
4.....Αλέξανδρος Γεωργακίλας, Αν. Καθ. ΕΜΠ
5.....Γεώργιος Τσιγαρίδας, Επ. Καθ. ΕΜΠ
6.....Ιωσήφ Γαλανάκης, Καθ. Π.Πατρών
7.....Νικόλαος Παπανικολάου, Δρ. ΕΚΕΦΕ ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ

Αθήνα, Φεβρουάριος 2021

Αφιερωμένο στη μνήμη της μητέρας μου

Ευχαριστίες

Υπάρχουν πολλοί άνθρωποι που με βοήθησαν και υποστήριξαν κατά τη διάρκεια υλοποίησης αυτής της διδακτορικής διατριβής. Πρώτα και περισσότερο από όλους θα ήθελα να να ευχαριστήσω ειλικρινά τον επιβλέποντα μου Αναπληρωτή Καθηγητή Βασίλειο Γιαννόπαπα για όλη τη στήριξη, εμψύχωση και εμπιστοσύνη που απλόχερα μου έδωσε καθ'όλη τη διάρκεια υλοποίησης της διατριβής μου. Η βοήθεια του ήταν και εξακολουθεί να είναι ανεκτίμητη τόσο σε ερευνητικό επίπεδο, με εύστοχες παρατηρήσεις και καίριες διορθώσεις όπου χρειαζόταν, αλλά και σε προσωπικό επίπεδο με την αμέριστη κατανόηση και υπομονή του. Αισθάνομαι εξαιρετικά τυχερός που μου έδωσε την ευκαιρία να εργαστώ σε αυτή τη μοντέρνα και συναρπαστική ερευνητική περιοχή υπό την καθοδήγηση και επίβλεψη του.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τα μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, Καθηγητή Εμμανουήλ Πασπαλάκη και Αναπληρωτή Καθηγητή Ιωάννη Θανόπουλο, όπως και τα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, Αναπληρωτή Καθηγητή Αλέξανδρο Γεωργακίλα, Επίκουρο Καθηγητή Γεώργιο Τσιγαρίδα, Καθηγητή Ιωσήφ Γαλανάκη και Δρ. Νικόλαο Παπανικολάου για τις εύστοχες παρατηρήσεις και διορθώσεις τους.

Δεν μπορώ να παραλείψω να ευχαριστήσω την οικογένεια και τους φίλους μου, ακαδημαϊκούς και μη, για όλη την συμπαράσταση που μου παρείχαν όλο αυτό το διάστημα, δίνοντας περισσότερο νόημα στην προσπάθεια μου.

Τέλος θα ήθελα να εκφράσω την βαθύτερη ευγνωμοσύνη μου προς τη Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας (ΓΓΕΤ) και το Ελληνικό Ίδρυμα Έρευνας και Καινοτομίας (ΕΛΙΔΕΚ) για την οικονομική υποστήριξη υπό την μορφή χορήγησης υποτροφίας στο πλαίσιο της δράσης «1η Προκήρυξη Υποτροφιών ΕΛΙΔΕΚ για Υποψήφιους Διδάκτορες» (αρ. Σύμβασης 1622).

ΓΕΝΙΚΗ ΓΡΑΜΜΑΤΕΙΑ ΕΡΕΥΝΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΕΛ.Ι.Δ.Ε.Κ.
Ελληνικό Ίδρυμα Έρευνας & Καινοτομίας

Δημοσιεύσεις

Κατά τη διάρκεια και εντός των πλαισίων εκπόνησης της διδακτορικής διατριβής δημοσιεύθηκαν οι παρακάτω εργασίες.

1. G. D. Chatzidakis, V. Yannopapas, "A multiple-scattering polaritonic-operator method for hybrid arrays of metal nanoparticles and quantum emitters", Journal of Modern Optics, **65:8**, 951-959 (2018).

2. G. D. Chatzidakis, V. Yannopapas, "Systematics of plexciton formation in linear chains of quantum emitters and metal nanoparticles", Journal of Modern Optics, **66:15**, 1558-1568 (2019).

3. G. D. Chatzidakis, V. Yannopapas, "Strong electromagnetic coupling in dimers of topological-insulator nanoparticles and quantum emitters", Physical Review B, **101**, 165410 (2020).

Περίληψη

Η κβαντική νανοφωτονική είναι το πεδίο έρευνας το οποίο αφορά στη μελέτη των κβαντικών ιδιοτήτων του φωτός κατά την αλληλεπίδρασή του με την ύλη στο επίπεδο της νανοκλίμακας. Στην περίπτωση που οι νανοδομές είναι μεταλλικές και, ιδιαίτερα, κατασκευασμένες από ευγενή μέταλλα τότε οι νανοδομές, για συγκεκριμένες περιοχές του ορατού ηλεκτρομαγνητικού (ΗΜ) φάσματος (σε αρκετές περιπτώσεις και του υπέρυθρου) εμφανίζουν έναν τύπο διεγέρσεων, τα λεγόμενα επιφανειακά πλασμόνια όπου το ΗΜ πεδίο, βρισκόμενο σε σύζευξη με ταλαντώσεις φορτίου (πλάσμα) στην επιφάνεια της νανοδομής, εντοπίζεται σε εξαιρετικά μικρές περιοχές του χώρου, πολύ μικρότερες από αυτές που μπορούν να επιτευχθούν με συμβατικά οπτικά μέσα λόγω του ορίου διακριτικής ικανότητας που θέτει το φαινομένο της περίθλασης. Το αντικείμενο της παρούσης διατριβής αφορά στη μελέτη της αλληλεπίδρασης ύλης-ακτινοβολίας στην συγκεκριμένη περιοχή. Συγκεκριμένα μελετάται η αλληλεπίδραση κβαντικών εκπομπών, δηλαδή σχεδόν σημειακών πηγών ΗΜ ακτινοβολίας όπως είναι τα άτομα, τα μόρια ή οι κβαντικές τελείες, με μεταλλικά (ή τοπολογικά) νανοσωματίδια, τα οποία ακτινοβολούνται από ορατό (ή υπέρυθρο) φως.

Για τη θεωρητική/ υπολογιστική μελέτη τέτοιων υβριδικών φωτονικών συστημάτων, αναπτύχθηκε ένας φορμαλισμός πολλαπλής σκέδασης πολαριτονικών τελεστών στον οποίο ενσωματώθηκε η μέθοδος συζευγμένων διπόλων για νανοσωματίδια, συνοδευόμενος από την κατασκευή σχετικού υπολογιστικού κώδικα στη γλώσσα Fortran 90. Σύμφωνα με τον φορμαλισμό αυτό, περιγράφονται πλήρως όλα τα πιθανά μονοπάτια μέσω των οποίων σκεδάζεται το φώς μέσα σε μια υβριδική συλλογή από κβαντικούς εκπομπούς και νανοσωματίδια. Έτσι, πέρα από την κλασσική πολλαπλή (ελαστική) σκέδαση του φωτός από τα νανοσωματίδια, ο φορμαλισμός περιλαμβάνει και φαινόμενα διέγερσης/ αποδιέγερσης/ παγίδευσης του φωτός στους κβαντικούς εκπομπούς. Αρχικά, η αναπτυχθείσα μέθοδος εφαρμόστηκε στη μελέτη γραμμικής αλυσίδας αποτελούμενης από διμερή κβαντικών εκπομπών και μεταλλικών νανοσωματιδίων που αλληλεπιδρούν στην περιοχή της ισχυρής σύζευξης, όπου παρατηρείται η ανάδειξη μιας πλειάδας πλεξιτονικών συντονισμών ως απόρροια μιας διαδικασίας υβριδισμού μεταξύ των πλεξιτονικών συντονισμών καθενός μεμονωμένου διμερούς. Στη συνέχεια, για το ίδιο σύστημα εκτελέστηκαν εκτενείς υπολογισμοί για τα φάσματα φωτός και παρουσιάζεται ένας συστηματικός τρόπος ερμηνείας των φασμάτων καθώς και ένας τρόπος πρόβλεψης των των φασματικών τάσεων για υβριδικές αλυσίδες αυθαίρετου μήκους. Κατόπιν μελετήθηκε η αλληλεπίδραση στην περιοχή της ισχυρής σύζευξης ενός διμερούς κβαντικού εκπομπού και νανοσωματιδίου τοπολογικού μονωτή όπου παρατηρείται η ανάδειξη ενός νέου τρόπου ταλάντωσης παρόμοιου με τον πλεξιτονικό που παρατηρείται σε διμερή κβαντικών εκπομπών και μεταλλικών νανοσωματιδίων. Τέλος, εφαρμόστηκε μόνο η μέθοδος των συζευγμένων διπόλων σε ένα νανο-συσσωμάτωμα αποτελούμενο από κβαντικούς εκπομπούς και μεταλλικά νανοσωματίδια, όπου μελετήθηκε ο τρόπος με τον οποίο η αλληλεπίδραση των επιφανειακών πλασμονίων των μεταλλικών νανοσωματιδίων με τους εξιτονικούς συντονισμούς των κβαντικών εκπομπών αντικατοπτρίζεται σε πειραματικά μετρήσιμα μεγέθη όπως η ενεργός διατομή απορρόφησης του νανο-συσσωματώματος.

Abstract

Quantum nanophotonics is the research field that concerns the study of quantum properties of light during its interaction with matter at the nanoscale. In the case where the nanostructures are metallic and, especially, made from noble metals then, for specific regions of the visible electromagnetic spectrum (EM) (in several cases infrared as well) new types of excitations emerge, the so-called surface plasmons where the EM field, coupled with charge oscillations (plasma) at the surface of the nanostructure, is located in extremely small regions of space much smaller than those that can be accomplished by conventional optical means due to the diffraction limit. The object of the present thesis is the study of light-matter interactions in the regime described above. Specifically, we study the interaction between quantum emitters, i.e. almost pointlike sources of EM radiation such as atoms, molecules or quantum dots, with metallic (or topological) particles, that are illuminated by visible (or infrared) light.

For the theoretical/computational study of such hybrid photonic systems, a multiple scattering polaritonic operator formalism that incorporates the coupled dipole method for nanoparticles was developed, accompanied by the construction of a relevant computational code in Fortran 90. The formalism is suitable to describe all possible paths through which light can be scattered by a hybrid collection of quantum emitters and nanoparticles. Thus, beyond the classical multiple (elastic) scattering of light by the nanoparticles, the formalism incorporates phenomena such as light excitation/decay/entrapment in the quantum emitters. The developed method is initially implemented in the study of a linear binary chain comprising of quantum emitter - metallic nanoparticle dimers, where the emergence of a multiplet of plexcitonic resonances is observed as a result of a hybridization process between the plexcitonic resonances of each individual dimer. Next, for the same system, extensive numeric calculations are performed for the light spectrum, and a systematic means to interpret the spectra is presented as well as a means to predict the spectral trends for hybrid chains of arbitrary length. Afterwards, the interaction of a quantum emitter - topological insulator nanoparticle dimer was studied in the strong coupling regime where the emergence of a novel mode was observed, similar to the plexcitonic one that appears in quantum emitter - metallic nanoparticle dimers. Finally, the coupled dipole method was applied to a nanocluster that consists of quantum emitters and metallic nanoparticles in order to study the ways in which the interaction between the surface plasmons of the metallic nanoparticles with the excitonic resonances of the quantum emitters is reflected on experimentally observable quantities such as the absorption cross section of the nanocluster.

Contents

1 Σύνοψη των αποτελεσμάτων της διδακτορικής διατριβής 15

1.1 Εισαγωγή 15

1.2 Ο ηλεκτρομαγνητικός τανυστής Green 18

1.3 Φορμαλισμός πολλαπλής σκέδασης πολαριτονικών τελεστών για υβριδικά πλέγματα μεταλλικών νανοσωματιδίων και κβαντικών εκπομπών 20

1.4 Συστηματικοί υπολογισμοί πλεξιτονικών σχηματισμών σε γραμμικές αλυσίδες κβαντικών εκπομπών και μεταλλικών νανοσωματιδίων 31

1.5 Ισχυρή ηλεκτρομαγνητική σύζευξη σε διμερή αποτελούμενα από νανοσωματίδια τοπολογικών μονωτών και κβαντικών εκπομπών 41

1.6 Υβριδικά σφαιρικά νανο-συσσωματώματα αποτελούμενα από κβαντικούς εκπομπούς και μεταλλικά νανοσωματίδια. 50

2 Introduction to the thesis 57

2.1 Plexcitons 57

2.2 Outline of the thesis 60

3 Electromagnetic Green's Tensor 64

3.0.1 Mathematical basis for Green's functions 64

3.0.2 Derivation of the Green's function for the electric field 66

3.1 Volume integral methods 71

3.2 The volume integral equation 73

3.3 The Method of moments (MOM) 80

3.4 The coupled dipole method (CDM) 81

3.5 Equivalence of the MOM and the CDM 83

3.6 Effective polarizability 85

3.7 The Total Green's function 87

4 A Multiple-Scattering Polaritonic-Operator Method for Hybrid Arrays of Metal Nanoparticles and Quantum Emitters 90

4.1 Introduction 90

4.2 Theory 93
4.2.1 Coupled Dipole Method 94
4.2.2 QED Hamiltonian-Multiple scattering formalism 101
4.3 Results and discussion 108
4.4 Conclusions 113

5 Systematics of Plexciton Formation in Linear Chains of Quantum Emitters and Metal Nanoparticles 117
5.1 Introduction 117
5.2 Results and Discussion 119
5.3 Conclusions 128

6 Strong electromagnetic coupling in dimers of topological-insulator nanoparticles and quantum emitters 131
6.1 Introduction 131
6.2 Results and Discussion 133
6.3 Conclusions 141

7 Hybrid Spherical Nanoclusters Containing Quantum Emitters and Metallic Nanoparticles 145
7.1 Introduction 145
7.2 Theory 147
7.2.1 Calculation of the electric susceptibility of the QEs 147
7.2.2 Scattering of light by a collection of QEs and metallic NPs 148
7.3 Results and discussion 149
7.4 Summary 154

8 Concluding remarks and outlook 157

Chapter 1

Σύνοψη των αποτελεσμάτων της διδακτορικής διατριβής

1.1 Εισαγωγή

Τα επιφανειακά πλασμόνια (ΕΠ) είναι ηλεκτρομαγνητικά (ΕΜ) κύματα τα οποία συζεύγονται με τις συλλογικές ταλαντώσεις φορτίου στη διεπαφή μεταξύ δύο μέσων με διαπερατότητες διαφορετικού προσήμου, όπως μεταξύ ενός διηλεκτρικού και του αέρα ή ενός μετάλλου. Τα εντοπισμένα ΕΠ, είναι ταλαντώσεις πλάσματος που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια ενός πεπερασμένου μεταλλικού αντικειμένου με διαστάσεις στην κλίμακα του νανομέτρου. Ένα από τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά των μεταλλικών νανοδομών που φιλοξενούν επιφανειακά πλασμόνια είναι η ικανότητα τους να παγιδεύουν το φως σε περιοχές του χώρου που είναι πολύ μικρότερες από το μήκος κύματος, ένα χαρακτηριστικό το οποίο τις καθιστά ιδανικά συστατικά στοιχεία σε μικροσκοπικά φωτονικά κυκλώματα. Ο ισχυρός εντοπισμός του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου εντός τέτοιων περιοχών έχει ως αποτέλεσμα τεράστιες τιμές στο ηλεκτρικό πεδίο καθώς και ισχυρή τροποποίηση του φάσματος αυθόρμητης εκπομπής, τα οποία ενισχύουν την αλληλεπίδραση του φωτός με

κβαντικά συστήματα που βρίσκονται πλησίον πλασμονικών νανοδομών και οδηγούν σε σημαντικά διαφοροποιημένα (κυρίως ενισχυμένα) οπτικά φαινόμενα στη νανοκλίμακα.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν νανοδιατάξεις που περιλαμβάνουν κβαντικούς εκπομπούς (ΚΕ) όπως κβαντικές τελείες, βαφές, άτομα κ.α. αναμειγμένα με ένα ή περισσότερα μεταλλικά νανοσωματίδια (ΝΣ). Σε αυτή την περίπτωση η οπτική απόκριση των κβαντικών εκπομπών επηρεάζεται από τις διεγέρσεις των εντοπισμένων επιφανειακών πλασμονίων των νανοσωματιδίων. Στο όριο της ασθενούς σύζευξης η οπτική απόκριση των κβαντικών εκπομπών μεταβάλλεται μόνο σε σχέση με τον ρυθμό αυθόρμητης εκπομπής ο οποίος, μέσω του φαινομένου Purcell , είναι ανάλογος με το φανταστικό μερός του τανυστή Green των μεταλλικών νανοσωματιδίων. Στην περιοχή της ισχυρής σύζευξης ωστόσο, όταν δηλαδή οι συχνότητες συντονισμού των κβαντικών εκπομπών δεν είναι φασματικά διακριτές από τις συχνότητες των επιφανειακών πλασμονίων των μεταλλικών νανοσωματιδίων, εκτός από τη μεταβολή του ρυθμού αυθόρμητης εκπομπής, μεταβάλλονται και τα ενεργειακά επίπεδα των ίδιων των κβαντικών εκπομπών, αναδεικνύοντας νέα ενεργειακά επίπεδα και τρόπους ταλάντωσης οι οποίοι σχετίζονται στενά με τους τρόπους ταλάντωσης των επιφανειακών πλασμονίων των νανοσωματιδίων. Αν οι κβαντικοί εκπομποί είναι ημιαγώγιμες κβαντικές τελείες, όπου οι οπτικοί συντονισμοί είναι εξιτονικής προέλευσης, οι αναδυόμενοι τρόποι ταλάντωσης στην περιοχή της ισχυρής σύζευξης αποκαλούνται πολαριτόνια πλασμονίου-εξιτονίου ή *πλεξιτόνια*.

Τα βασικά χαρακτηρισικά των πειραματικών φασμάτων που διερευνούν τους πλεξιτονικούς συντονισμούς υβριδικών συστημάτων αποτελούμενα από κβαντικούς εκπομπούς και νανοσωματίδια μπορούν να ερμηνευτούν υπό το πρίσμα ενός μοντέλου (κλασσικών) συζευγμένων ταλαντωτών. Ωστόσο, περισσότερο ¨λεπτά¨ κβαντικά φαινόμενα όπως η υπερακτινοβολία [12] ή η απόσβεση του φθορισμού [69] δεν μπορούν να αναδειχθούν εάν δεν ληφθεί υπόψη η κβαντομηχανική φύση του υβριδικού συστήματος ΚΕ-ΝΣ [70–74]. Η πιο πλήρης περιγραφή της αλληλεπίδρασης φωτός μεταξύ ενός ή περισσοτέρων κβαντικών

εκπομπών και ενός δομημένου φωτονικού περιβάλλοντος είναι αυτή που βασίζεται σε μια μέθοδο πολλαπλής σκέδασης πολαριτονικών τελεστών [75], εφαρμοζόμενη στην περίπτωση ενός νανοσωματιδίου [69, 76].

Στην παρούσα διατριβή, παροσιάζουμε μια νέα μέθοδο για τη μελέτη υβριδικών συλλογών αποτελούμενες από νανοσωματίδια και κβαντικούς εκπομπούς. Η μέθοδος είναι ένας συνδυασμός της πολαριτονικής μεθόδου πολλαπλής σκέδασης των [69, 75], με την καθιερωμένη ηλεκτρομαγνητική μέθοδο των συζευγμένων διπόλων [30, 31, 77–79]. Συγκεκριμένα ενσωματώνουμε τη μέθοδο των συζευγμένων διπόλων εντός της μεθόδου πολλαπλής σκέδασης πολαριτονικών τελεστών μέσω του υπολογισμού του δυαδικού τανυστή Green ο οποίος μας επιτρέπει να μελετήσουμε υβριδικά συστήματα αποτελούμενα από *πολλά* νανοσωματίδια και κβαντικούς εκπομπούς.

1.2 Ο ηλεκτρομαγνητικός τανυστής Green

Στο κεφάλαιο 3 παρουσιάζεται η βασική θεωρία του ηλεκτρομαγνητικού τανυστή Green που αποτελεί τη βάση της ανάπτυξης του φορμαλισμού που χρησιμοποιείται στα επόμενα κεφάλαια. Πιο συγκεκριμένα παρουσιάζονται οι μέθοδοι ολοκληρωμάτων όγκου οι οποίες αποτελούν έναν φορμαλισμό για την επίλυση του ηλεκτρομαγνητικού προβλήματος μιας συλλογής από σωματίδια (τα οποία προσεγγίζονται ως δίπολα) όπου το συνολικό πεδίο σε κάθε σωματίδιο αποτελεί υπέρθεση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας καθώς και όλων των πεδίων τα οποία έχουν σκεδαστεί από τα υπόλοιπα σωματίδια. Στην συγκεκριμένη περίπτωση απαιτείται ένας φορμαλισμός για να επιλύει αυτοσυνεπώς τα πεδία ενός αυθαίρετου αριθμού συμφώνως αλληλεπιδρώντων σωματιδίων. Τα σωματίδια δεν είναι απαραίτητο να είναι χωρικά διαχωρισμένα μεταξύ τους, αλλά μπορούν να σχηματίζουν ένα μακροσκοπικό αντικείμενο. Τότε, η απόκριση της ύλης στην προσπίπτουσα ακτινοβολία μπορεί να μοντελοποιηθεί ως μια συλλογική απόκριση των μεμονωμένων διπόλων καθένα από τα οποία καταλαμβάνει ένα στοιχείο όγκου. Η υπέρθεση των στοιχειδών διπολικών πεδίων (συναρτήσεις Green) πρέπει τότε να γίνει με έναν αυτοσυνεπή τρόπο, δηλαδή το μέγεθος και ο προσανατολισμός καθενός μεμονωμένου διπόλου είναι μια συνάρτηση του τοπικού πεδίου που ορίζεται από τη διέγερση και των περιβάλλοντων διπόλων. Οι μέθοδοι που βασίζονται σε αυτή την έννοια περιλαμβάνουν αθροίσεις πάνω σε όλα τα κέντρα των διπόλων. Στο όριο που το μέγεθος των διπόλων μηδενίζεται, οι αθροίσεις μετατρέπονται σε ολοκληρώματα όγκου, με τους αντίστοιχους φορμαλισμούς να αναφέρονται στη βιβλιογραφία ως μέθοδοι ολοκληρωμάτων όγκων.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται η εξίσωση ολοκληρώματος όγκου από την οποία μπορούν να εξαχθούν δύο ισοδύναμες μέθοδοι στη βιβλιογραφία, οι οποίες επιλύουν το παραπάνω πρόβλημα και διαφέρουν μόνο ως προς το πρίσμα υπό το οποίο αντιμέτωπίζουν το ηλεκτρομαγνητικό πρόβλημα. Η πρώτη είναι η μέθοδος των ροπών (method of moments - MOM) η οποία αντιμετωπίζει τη συλλογή από σωματίδια ως ένα μακροσκοπικό αντικείμενο

το οποίο διαιρείται σε μικρές ομογενείς υπομονάδες και περιλαμβάνει τα πεδία τα οποία είναι *παρόντα* σε ένα δεδομένο σημείο $\mathbf{r}$. Η δεύτερη μέθοδος (που χρησιμοποιείται και στην εργασία μας), η μέθοδος των συζευγμένων διπόλων [coupled-dipole method (CDM) ή discrete-dipole approximation (DDA)] αντιμετωπίζει τη συλλογή ως ένα σύνολο από μικροσκοπικά διπολικά σωματίδια τα οποία συνενώνονται για να σχηματίσουν μια μακροσκοπική συλλογή. Στην προκειμένη περίπτωση η μέθοδος CDM λαμβάνει υπόψην της τα πεδία που καταφθάνουν στο σημείο $\mathbf{r}$ και κατά συνέπεια *διεγείρουν* μια μικρή περιοχή όγκου ΔV με κέντρο το $\mathbf{r}$.

1.3 Φορμαλισμός πολλαπλής σκέδασης πολαριτονικών τελεστών για υβριδικά πλέγματα μεταλλικών νανοσωματιδίων και κβαντικών εκπομπών

Στο κεφάλαιο 4 παρουσιάζεται αναλυτικά η συναρμογή της μεθόδου των συζευγμένων διπόλων με τη μέθοδο πολλαπλής σκέδασης πολαριτονικών τελεστών σε έναν ενιαίο φορμαλισμό σε δύο βήματα, και την εφαρμόζουμε στην περίπτωση ενός υβριδικού συστήματος μεταλλικών νανοσωματιδίων και κβαντικών εκπομπών. Στο πρώτο βήμα της μεθόδου θεωρούμε μια συλλογή από μεταλλικά νανοσωματίδια (ΜΝΣ) εμβαπτισμένη μέσα σε ένα διηλεκτρικό ($\epsilon_B = 2.13$). Τα μεταλλικά νανοσωματίδια μοντελοποιούνται ως σημειακά δίπολα μέσω μιας περισσότερο ακριβούς εξίσωσης πολωσιμότητας

$$\alpha(\omega) = \frac{\alpha^0(\omega)}{1 - \frac{i\alpha^0(\omega)\omega^3\sqrt{\epsilon_B}}{6\pi c^3}}, \tag{1.1}$$

ώστε να ληφθεί υπόψη η επίδραση της ακτινοβολίας (radiation reaction effect) [27, 30, 80] Εδώ, $\alpha^0(\omega)$ είναι η ¨γυμνή¨ πολωσιμότητα, που προκύπτει από τη σχέση Clausius-Mossoti , η οποία είναι συνήθης για μικρά σφαιρικά νανοσωματίδια ακτίνας S, με σχετική διηλεκτρική διαπερατότητα ϵ_m εμβαπτισμένα σε υλικό σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς ϵ_B

$$\alpha^0(\omega) = 4\pi\epsilon_B S^3 \frac{\epsilon_m(\omega) - \epsilon_B}{\epsilon_m(\omega) + 2\epsilon_B}. \tag{1.2}$$

Οι κβαντικοί εκπομποί μοντελοποιούνται ως πλασματικά σημειακά δίπολα μηδενικής πολωσιμότητας τοποθετημένα εκτός της συλλογής των μεταλλικών ΝΣ. Σε αυτό το βήμα το παραπάνω ¨γυμνό¨ σύστημα περιγράφεται μέσω της μεθόδου CDM .

Άρχικά υπολογίζεται το (τοπικό) ηλεκτρικό πεδίο στις θέσεις των πλασματικών ση-

μειακών διπόλων (ΚΕ) ως το άθροισμα του άμεσα προσπίπτοντος πεδίου με το πεδίο που σκεδάζεται από όλα τα μεταλλικά νανοσωματίδια και προσκρούει στις θέσεις των πλασματικών σημειακών διπόλων, όπως περιγράφεται από την επόμενη εξίσωση

$$\mathbf{E}_n(\omega) = \mathbf{E}_n^{inc}(\omega) + \frac{\omega^2}{c^2}\sum_j^M \mathbf{G}_{nj}^B(\omega)\cdot\mathbf{P}_j(\omega). \tag{1.3}$$

Στην παραπάνω εξίσωση το τοπικό πεδίο $\mathbf{E}_n(\omega)$ που αισθάνεται ένα πλασματικό δίπολο είναι το άθροισμα του πεδίου που προσπίπτει άμεσα σε αυτό $\mathbf{E}_n^{inc}(\omega)$ και του πεδίου $\frac{\omega^2}{c^2}\sum_j^M \mathbf{G}_{nj}^B(\omega)\cdot\mathbf{P}_j(\omega)$ που σκεδάζεται από τη συλλογή των (πραγματικών) σημειακών διπόλων των μεταλλικών νανοσωματιδίων. $\mathbf{G}_{nj}^B$ είναι ο τανυστής Green του άπειρου ομοιογενούς χώρου που χαρακτηρίζεται από σχετική διηλεκτρική σταθερά ϵ_B μεταξύ του n-στού πλασματικού σημειακού διπόλου και του j-στου (πραγματικού) σημειακού διπόλου της συλλογής των ΜΝΣ. $\mathbf{P}_j(\omega)$ είναι η διπολική ροπή του j-στου (πραγματικού) σημειακού διπόλου η οποία μπορεί να υπολογιστεί από τις συνήθεις εξισώσεις της μεθόδου CDM .

Στο πλαίσιο της CDM μπορεί κανείς να υπολογίσει τον πλήρη ηλεκτρομαγνητικό δυαδικό τανυστή Green $\mathbf{G}(\omega)$ μιας συλλογής από M νανοσωματίδια μέσω [83]

$$\sum_k^M \left[\delta_{ik} - \frac{\omega^2}{c^2}\alpha_k(\omega)\cdot\mathbf{G}_{ik}^B(\omega)\right]\cdot\mathbf{G}_{kj}(\omega) = \mathbf{G}_{ij}^B(\omega). \tag{1.4}$$

Ωστόσο για τη συναρμογή της CDM με τη μέθοδο πολλαπλής σκέδασης πολαριτονικών τελεστών αρκεί να υπολογιστούν οι κάτωθι τανυστές $\mathbf{G}_{nn}(\omega) \equiv \mathbf{G}(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}_n; \omega)$, $\mathbf{G}_{mn}(\omega) \equiv \mathbf{G}(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_n; \omega)$, $\mathbf{G}_{dn}(\omega) \equiv \mathbf{G}(\mathbf{r}_d, \mathbf{r}_n; \omega) \equiv \mathbf{G}(\mathbf{R}, \mathbf{r}_n; \omega)$, όπου τα n,m αφορούν θέσεις N κβαντικών εκπομπών, και $r_d \equiv R$ αφορά τη θέση του ανιχνευτή της διάταξης. Σε αυτό το βήμα όλα τα παραπάνω μοντελοποιούνται ως πλασματικά σημειακά δίπολα μηδενικής πολωσιμότητας, και εν γένει μπορεί κανείς να υπολογίσει το $\mathbf{G}_{nn}(\omega)$ επιλύοντας το

παρακάτω γραμμικό σύστημα $3(M+1)$ εξισώσεων

$$\sum_{k}^{M+1}\left[\delta_{ik}-\frac{\omega^2}{c^2}\alpha_k(\omega)\cdot\mathbf{G}^B_{ik}(\omega)\right]\cdot\mathbf{G}_{kj}(\omega)=\mathbf{G}^B_{ij}(\omega), \tag{1.5}$$

N φορές, μια φορά για κάθε πλασματικό δίπολο [το επιπλέον $(M+1)$-στο πλασματικό δίπολο στο παραπάνω άθροισμα που αντιστοιχεί σε κάθε έναν από τους N κβαντικούς εκπομπούς].

Με τον ίδιο τρόπο, μπορεί κανείς να υπολογίσει το $\mathbf{G}_{mn}(\omega)$ και $\mathbf{G}_{dn}(\omega)$ (εν γένει $\mathbf{G}_{ff'}(\omega)$ επιλύοντας το παρακάτω γραμμικό σύστημα $3(M+2)$ εξισώσεων

$$\sum_{k}^{M+2}\left[\delta_{ik}-\frac{\omega^2}{c^2}\alpha_k(\omega)\cdot\mathbf{G}^B_{ik}(\omega)\right]\cdot\mathbf{G}_{kj}(\omega)=\mathbf{G}^B_{ij}(\omega), \tag{1.6}$$

$F(F-1)=(N+1)N$ φορές, μια φορά για κάθε ζεύγος μη ταυτόσημων πλασματικών δίπολων [τα επιπλέον $(M+1)$-στο και $(M+2)$-στο δίπολα στο παραπάνω άθροισμα που αντιστοιχούν σε τέτοιο ζεύγος μέσα στη συλλογή από τα F πλασματικά δίπολα]. Στη συνέχεια παρουσιάζεται το δεύτερο βήμα της μεθόδου και η συναρμογή του με το πρώτο.

Ο μακροσκοπικός φορμαλισμός κβαντικής ηλεκτροδυναμικής [84,85] είναι βασισμένος σε ένα μοντέλο Hopfield για το υλικό (νανοσωματίδια και διηλεκτρικό), τα οποία αλληλεπιδρούν με το φως μέσω δεύτερης κβάντωσης και ένα λουτρό αρμονικών ταλαντωτών το οποίο λαμβάνει υπόψη του τις απώλειες. Η διαδικασία που ακολουθείται έχει ως αφετηρία της, την παρακάτω διαγωνοποιημένη Χαμιλτονιανή ελάχιστης σύζευξης.

$$\mathcal{H}=\int d^3\mathbf{r}\int_0^\infty d\omega_f\hbar\omega_f\hat{\mathbf{f}}^\dagger(\mathbf{r},\omega_f;t)\cdot\hat{\mathbf{f}}(\mathbf{r},\omega_f;t)+\sum_{n=1}^{N}\frac{\hbar}{2}\Omega_n\hat{\sigma}^z_n(t)$$

$$-\sum_{n=1}^{N}\left[\hat{\sigma}^+_n(t)+\hat{\sigma}^-_n(t)\right]\mathbf{P}_n\cdot\hat{\mathbf{F}}(\mathbf{r}_n;t). \tag{1.7}$$

Εδώ ο πρώτος όρος της Χαμιλτονιανής περιλαμβάνει τους πολαριτονικούς διανυσματι-

κούς πεδιακούς τελεστές $\hat{f}(\mathbf{r}, \omega_f; t)$ και αντιπροσωπεύει τις στοιχειώδεις διεγέρσεις του συστήματος φωτός-ύλης. Οι κβαντικοί εκπομποί εισάγονται πλέον ως πραγματικά σημειακά δίπολα με διπολική ροπή $\mathbf{P}_n$ και φυσική συχνότητα Ω_n. μέσω των τελεστών Pauli στον δεύτερο όρο της Χαμιλτονιανής. Ο τρίτος όρος αντιπροσωπεύει τη σύζευξη μεταξύ της συλλογής των κβαντικών εκπομπών και του ¨γυμνού¨ συστήματος (νανοσωματίδια και διηλεκτρικό). Αυτό επιτυγχάνεται μέσω του τελεστή ηλεκτρικού πεδίου $\hat{\mathbf{F}}(\mathbf{r}; t)$ (στις θέσεις των κβαντικών εκπομπών), ο οποίος γράφεται ως

$$\hat{\mathbf{F}}(\mathbf{r}; t) = \hat{\mathbf{F}}^{(+)}(\mathbf{r}; t) + \hat{\mathbf{F}}^{(-)}(\mathbf{r}; t) \tag{1.8}$$

$$\hat{\mathbf{F}}^{(+)}(\mathbf{r}; t) = \int_0^\infty d\omega_f \underline{\hat{\mathbf{F}}}(\mathbf{r}, \omega_f; t) \tag{1.9}$$

$$\underline{\hat{\mathbf{F}}}(\mathbf{r}, \omega_f; t) = i\sqrt{\frac{\hbar}{\pi\epsilon_0}}\frac{\omega_f^2}{c^2}\int d^3\mathbf{r}'\sqrt{\Im m\left[\epsilon_m(\mathbf{r}', \omega_f)\right]}\mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega_f)\cdot\hat{\mathbf{f}}(\mathbf{r}', \omega_f; t). \tag{1.10}$$

$\mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega_f)$ είναι η δυαδική συνάρτηση Green του ¨γυμνού¨ συστήματος (νανοσωματίδια και περιβάλλον διηλεκτρικό), η οποία όπως δείξαμε παραπάνω, μπορεί να υπολογιστεί στα πλαίσια της μεθόδου συζευγμένων διπόλων. $\epsilon_m(\mathbf{r}, \omega)$ είναι η διηλεκτρική συνάρτηση των νανοσωματιδίων. Αναδιατυπώνοντας το πρόβλημα ώς ένα πρόβλημα πολλαπλής σκέδασης [75], μπορούμε να εξάγουμε μια εξίσωση τύπου Lippman-Schwinger για τον πεδιακό τελεστή $\hat{\mathbf{F}}$, όπου οι κβαντικοί εκπομποί εμφανίζονται ως σημειακοί σκεδαστές και τελεστές κβαντικών πηγών,

$$\hat{\mathbf{F}}(\mathbf{r}; \omega) = \hat{\mathbf{E}}^0(\mathbf{r}, \omega) + \sum_{n=1}^{N}\mathbf{K}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_n, \omega)\cdot\left(\hat{\mathbf{S}}_n(\omega) + \mathbf{V}_n(\omega)\cdot\hat{\mathbf{F}}(\mathbf{r}_n; \omega)\right). \tag{1.11}$$

Στην παραπάνω εξίσωση $\hat{\mathbf{E}}^0(\mathbf{r}; \omega)$ είναι ο συνολικός πεδιακός τελεστής των γυμνών νανοσωματιδίων, που συμπεριλαμβάνει προσπίπτοντα και σκεδαζόμενα πεδία (τα οποία υπολογίζονται με κλασσικό τρόπο). Οι κβαντικοί εκπομποί εμφανίζονται ως κβαντικές πηγές

μέσω των τελεστών $\hat{\mathbf{S}}_n$, όπου $\mathbf{V}_n$ είναι τα δυναμικά σκέδασης, ενώ παράλληλα έχουμε και την ανάδειξη της γενικευμένης δυαδικής συνάρτησης Green του θωρακισμένου (με κβαντικούς εκπομπούς) συστήματος $\mathbf{K}$, η οποία σχετίζεται με τη συνάρτηση Green του ¨γυμνού¨ συστήματος (νανοσωματίδια εμβαπτισμένα σε διηλεκτρικό) μέσω των σχέσεων Kramers-Kronig

$$\mathbf{K}(\mathbf{r},\mathbf{r}';\omega) = \mathbf{G}(\mathbf{r},\mathbf{r}';\omega) - \frac{c^2\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}{\omega^2\epsilon(\mathbf{r})}. \tag{1.12}$$

Σε όλα τα παρακάτω, $\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_n$ είναι τα διανύσματα θέσης των κβαντικών εκπομπών και $\mathbf{R}$ είναι το διάνυσμα θέσης ενός ανιχνευτή στην περιοχή του μακρινού πεδίου. Χρησιμοποιώντας συνήθεις τεχνικές πολλαπλής σκέδασης, η Εξ. (1.11) μπορεί να γραφτεί ως

$$\hat{\mathbf{F}}(\mathbf{r};\omega) = \hat{\mathbf{F}}_i(\mathbf{r};\omega) + \sum_{m,n=1}^{N} \mathbf{K}(\mathbf{r},\mathbf{r}_m;\omega)\cdot\mathbf{T}^{(N)}_{mn}(\omega)\cdot\hat{\mathbf{F}}_i(\mathbf{r}_n;\omega). \tag{1.13}$$

Εδώ, $\hat{\mathbf{F}}_i(\mathbf{r};\omega)$ είναι το απευθείας προσπίπτον πεδίο

$$\hat{\mathbf{F}}_i(\mathbf{r};\omega) = \hat{\mathbf{E}}^0(\mathbf{r};\omega) + \sum_{n=1}^{N} \mathbf{K}(\mathbf{r},\mathbf{r}_n;\omega)\cdot\hat{\mathbf{S}}_n(\omega), \tag{1.14}$$

$\mathbf{T}^N_{mn}(\omega)$ είναι ο πίνακας σκέδασης T που ευθύνεται για τα άπειρα το πλήθος γεγονότα σκέδασης που λαμβάνουν χώρα εξαιτίας μιας συλλογής από N κβαντικούς εκπομπούς.

Με όλους τους παραπάνω ορισμούς μπορούμε να απομονώσουμε έναν όρο N-σκέδασης και σε έναν όρο πηγής από τον συνολικό πεδιακό τελεστή $\hat{\mathbf{F}}$, επιτρέποντας τον ορισμό δύο ¨θωρακισμένων¨ δυαδικών συναρτήσεων Green , συγκεκριμένα τον θωρακισμένο τανυστή Green N-σκέδασης σχετικό με το πρόβλημα της σκέδασης

$$\mathbf{G}^{(N)}_{scatt}(\mathbf{r},\mathbf{r}_n;\omega) = \sum_{m=1}^{N} \mathbf{K}(\mathbf{r},\mathbf{r}_m;\omega)\cdot\mathbf{T}^{(N)}_{mn}(\omega), \tag{1.15}$$

και τον θωρακισμένο τανυστή Green N-σκέδασης σχετικό με το πρόβλημα του φθορισμού

των κβαντικών εκπομπών.

$$\mathbf{G}^{(N)}_{source}(\mathbf{r},\mathbf{r}_n;\omega) = \mathbf{K}(\mathbf{r},\mathbf{r}_n;\omega) + \sum_{m,p=1}^{N} \mathbf{K}(\mathbf{r},\mathbf{r}_m,\omega)\cdot\mathbf{T}^{(N)}_{mp}(\omega)\cdot\mathbf{K}(\mathbf{r}_p,\mathbf{r}_n;\omega). \tag{1.16}$$

Ο τανυστής Green της Εξ.(1.16) έχει πειραματική αξία διότι είναι άμεσα συσχετισμένος με το σήμα ενός ανιχνευτή τοποθετημένου στο $\mathbf{r} = \mathbf{R}$, και περιγράφει την πλήρη διάδοση από τον n-οστό κβαντικό εκπομπό προς τον ανιχνευτή, δίνοντάς μας το φάσμα φωτός $S(\mathbf{R},\omega)$ [69]

$$S(\mathbf{R},\omega) = \left\langle \left[\hat{\mathbf{F}}(\mathbf{R},\omega)\right]^{\dagger}\cdot\left[\hat{\mathbf{F}}(\mathbf{R},\omega)\right]\right\rangle. \tag{1.17}$$

Το φάσμα του n_0-οστού ΚΕ που διεγείρεται αρχικά υπολογίζεται ξεχωριστά

$$S_{n_0}(\mathbf{R},\omega) = \sum_n \left|\frac{\omega^2}{\epsilon_0 c^2}\mathbf{G}^{(N)}_{source}(\mathbf{R},\mathbf{r}_n;\omega)\cdot\mathbf{P}_n\right|^2 \left(\frac{\delta_{n,n_0}}{|\omega-\Omega_n|^2} + \frac{1-\delta_{n,n_0}}{|\omega+\Omega_n|^2} + \frac{\delta_{n,n_0}}{|\omega+\Omega_n|^2}\right). \tag{1.18}$$

Κατόπιν αθροίζουμε ασύμφωνα πάνω σε όλους τους κβαντικούς εκπομπούς n_0 με σκοπό να πάρουμε το φάσμα φωτός που πηγάζει από όλους τους κβαντικούς εκπομπούς και προσμετράται στη θέση του ανιχνευτή,

$$S(\mathbf{R},\omega) = \sum_{n_0}^{N} |b_{n_0}|^2\, S_{n_0}(\mathbf{R},\omega), \tag{1.19}$$

Εδώ, $b_{n_0} = \mathbf{P}_{n_0}\cdot\mathbf{E}_0(\mathbf{r}_{n_0},\omega)$. $\mathbf{E}_0$ είναι το (κλασσικό) πλάτος του συνολικού (τοπικού) Ε-πεδίου ενός εισερχόμενου επίπεδου κύματος το οποίο σκεδάζεται από τα νανοσωματίδια (και προσπίπτει στις θέσεις των κβαντικών εκπομπών) και μπορεί να υπολογιστεί στα πλαίσια της μεθόδου CDM μέσω της Εξ.(1.3). Για να υπολογιστεί ο $\mathbf{G}^{(N)}_{source}(\mathbf{R},\mathbf{r}_n;\omega)$, χρειάζεται κανείς να υπολογίσει τις ποσότητες $\mathbf{G}(\mathbf{r}_n,\mathbf{r}_n;\omega)$, $\mathbf{G}(\mathbf{r}_n,\mathbf{r}_m;\omega)$, $\mathbf{G}(\mathbf{R},\mathbf{r}_m;\omega)$, εκ των οποίων όλες μπορούν να υπολογιστούν στα πλαίσια της CDM μέσω των εξισώσεων [(1.5)-(1.6)].

Η συγκεκριμένη μέθοδος εφαρμόζεται στην περίπτωση γραμμικών δυαδικών μονοδιάστατων πλεγμάτων (αλυσίδων) μεταλλικών ΝΣ και ΚΕ. Οι κβαντικοί εκπομποί είναι τοποθετημένοι στο μέσον της απόστασης μεταξύ δύο διαδοχικών μεταλλικών νανοσωματιδίων. Μελετούμε πλέγματα με πεπερασμένο αριθμό N διμερών. Τα μεταλλικά νανοσωματίδια έχουν ακτίνα 7 nm και είναι από άργυρο με τη διηλεκτρική τους συνάρτηση να δίνεται από το μοντέλο Drude

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + \mathrm{i}\gamma_p)} \tag{1.20}$$

με $\epsilon_\infty = 4.6, \omega_p = 9eV, \gamma_p = 0.1eV$. Οι κβαντικοί εκπομποί (οργανικά μόρια) μοντελοποιούνται ως σημειακά δισταθμικά συστήματα με συχνότητα μετάβασης ω_0 (η οποία μεταβάλλεται παραμετρικά στους υπολογισμούς που ακολουθούν), ρυθμό αποδιέγερσης $\gamma_{qe} = 15meV$ και διπολική ροπή μετάβασης $\mathbf{P} = 0.19e{\cdot}nm$. Το πλέγμα είναι εμβαπτισμένο σε ένα περιβάλλον μέσο με διηλεκτρική σταθερά $\epsilon_B = 2.13$. Η αλυσίδα ακτινοβολείται από ένα επίπεδο κύμα το οποίο προσπίπτει κάθετα στον άξονα της αλυσίδας και το αντίστοιχο ηλεκτρικό πεδίο είναι παράλληλο με τον άξονα της αλυσίδας.

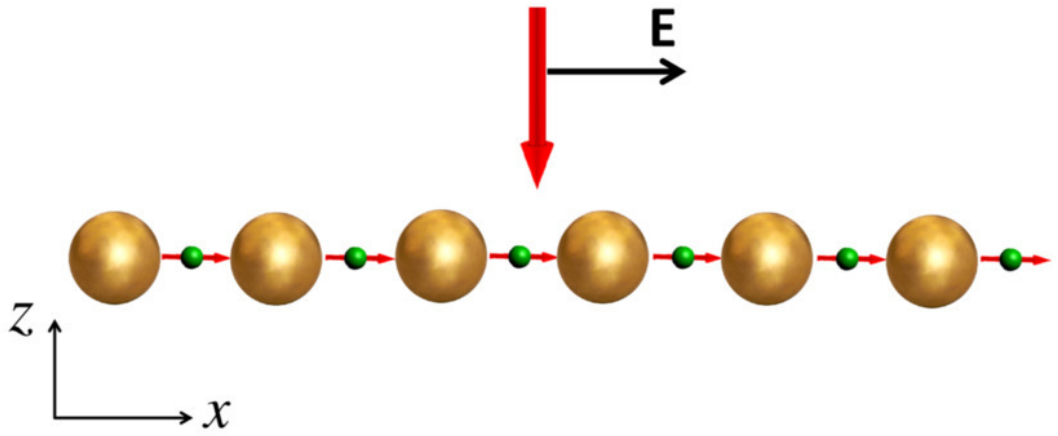
$$\mathbf{E_0^{inc}} = E_0^{inc} e^{-ik\cdot z}\hat{x}, \quad k = \omega\sqrt{\epsilon_B}/c \tag{1.21}$$

Οι διπολικές ροπές μετάβασης των οργανικών μορίων είναι επίσης παράλληλες με τον άξονα της αλυσίδας. Αρχικά υποθέτουμε ότι η απόσταση μεταξύ των επιφανειών δύο γειτονικών μεταλλικών νανοσωματιδίων είναι $2\ nm$ ενώ ο κβαντικός εκπομπός βρίσκεται στο μέσον αυτής της απόστασης. Το φάσμα φωτός υπολογίζεται από την Εξ. (1.19) σε (θεωρητικά) άπειρη απόσταση από την άκρη της αλυσίδας και κατά μήκος αυτής ώστε να συλλάβει μόνο τις συνιστώσες μακρινού πεδίου του φωτός.

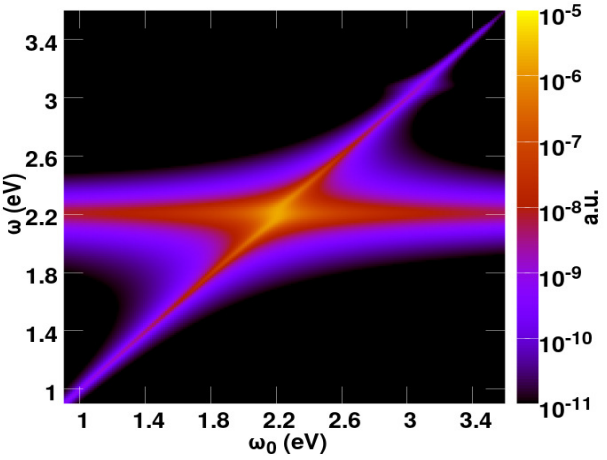
Στα σχήματα 1.2, 1.3,1.4 δείχνουμε τα φάσματα (σε αυθαίρετες μονάδες) για αλυσίδες με διαφορετικό αριθμό από διμερή ΚΕ-ΝΣ ($N = 3, 6, 10$) για την ίδια απόσταση μεταξύ επιφανειών δύο γειτονικών ΝΣ ($2\ nm$). Αυτό που χαρακτηρίζει όλα τα διαγράμματα

φασμάτων είναι μια περιοχή *αντιδιέλευσης* μεταξύ του εξιτονικού συντονισμού (οργανικό μόριο στην περίπτωση μας) και των πλασμονικών συντονισμών του νανοσωματίδιου αργύρου. Ο ενεργειακός διαχωρισμός σε αυτή την περιοχή αντιδιέλευσης ορίζει τον επονομαζόμενο *διαχωρισμό Rabi* και είναι μια συνήθης ιδιότητα της αλληλεπίδρασης μεταξύ δύο συζευγμένων (κλασσικών ή κβαντικών) αρμονικών ταλαντωτών [10]. Στην περίπτωση μας ο διαχωρισμός Rabi είναι της τάξης του 0.1 eV . Η δομή του ηλεκτρομαγνητικού τρόπου ταλάντωσης εντός της περιοχής αντιδιέλευσης παρουσιάζει χαρακτηριστικά και των επιφανειακών πλασμονίων αλλά και των εξιτονικών συντονισμών, που δικαιολογεί την ονομασία του νέου τρόπου ταλάντωσης ως πλεξιτονικού [10]. Μακριά από αυτή τη φασματική περιοχή, ο τρόπος ταλάντωσης έχει τα χαρακτηριστικά του συντονισμού καθενός από τα επιμέρους συστατικά του διμερούς ΚΕ-ΝΣ. Προφανώς, υπάρχουν περισσότερες από μια περιοχές αντιδιέλευσης παρούσες, με τον αριθμό τους να αυξάνει καθώς αυξάνεται ο αριθμός των διμερών ΚΕ-ΝΣ στην αλυσίδα. Πρόκειται, από όσο γνωρίζουμε, για την πρώτη εκδήλωση πλειάδας πλεξιτονικών καταστάσεων και πηγάζει από τη διάταξη των διμερών σε μια γραμμική αλυσίδα. Συγκεκριμένα, η ηλεκτρομαγνητική δομή της γραμμικής αλυσίδας είναι αποτέλεσμα του υβριδισμού των μεμονωμένων πλεξιτονικών τρόπων ταλάντωσης που έχουν το επίκεντρο τους σε κάθε διμερές. Με έναν τρόπο παρόμοιο με αυτόν του μοντέλου ισχυρά δέσμιων (εντοπισμένων) ηλεκτρονίων σε μονωτές, ο πλεξιτονικός τρόπος ταλάντωσης καθενός διμερούς, επικαλύπτεται με τους αντίστοιχους τρόπους γειτονικών διμερών (για μια γραμμική αλυσίδα με τους γείτονες δεξιά και αριστερά), καταλήγοντας σε έναν μηχανισμό μεταπήδησης, ο οποίος για μια πεπερασμένη αλυσίδα από διμερή, γεννά μια πολλαπλότητα από πλεξιτονικούς συντονισμούς εντός μιας πεπερασμένης φασματικής περιοχής. Αυτοί οι πλεξιτονικοί συντονισμοί εκδηλώνονται ως μια σειρά από περιοχές αντιδιέλευσης στα αντίστοιχα φάσματα σκέδασης φωτός. Ο αριθμός των υβριδισμένων πλεξιτονικών συντονισμών είναι ίσος με τον αριθμό των διμερών όπως φαίνεται και από το Σχ. 1.5 που απεικονίζει το φάσμα για μια συχνότητα συντονισμού

ΚΕ, π.χ. $\hbar\omega_0 = 1.98$ eV του αντίστοιχου φάσματος του Σχ. 1.4. Προφανώς, ο αριθμός των παρατηρήσιμων κορυφών (δέκα) είναι ίδιος με τον αριθμό των διμερών ΚΕ-ΝΣ. Πρέπει να τονίσουμε ωστόσο ότι δεν μπορεί να προσμετρήσει κανείς εύκολα τους διαφορετικούς πλεξιτονικούς συντονισμούς από τα φάσματα των Σχ. 1.2-1.4 καθώς είναι συχνό φαινόμενο δύο περιοχές αντιδιέλευσης να επικαλύπτονται όπως στην περίπτωση του Σχ. 1.4 γύρω από τη συχνότητα $\hbar\omega = \hbar\omega_0 \simeq 1.5$ eV . Για ένα άπειρο περιοδικό πλέγμα από διμερή ΚΕ-ΝΣ κανείς περιμένει το σχηματισμό μιας ζώνης πλεξιτονικών συχνοτήτων. Στο Σχ. 1.6 δείχνουμε τα φάσματα σκέδασης για γραμμικές αλυσίδες αποτελούμενες από 10 διμερή ΚΕ-ΝΣ, για διαφορετικές αποστάσεις μεταξύ ΝΣ. Παρατηρούμε ότι καθώς ο διαχωρισμός μεταξύ δυο γειτονικών ΝΣ αυξάνεται, η ενεργός περιοχή εντός της οποίας εμφανίζονται οι πλεξιτονικές περιοχές αντιδιέλευσης γίνεται περισσότερο συμπαγής και οι αντίστοιχοι πλεξιτονικοί συντονισμοί εντοπίζονται σε μια στενότερη φασματική περιοχή. Αυτό αναμένεται καθώς η επικάλυψη μεταξύ γειτονικών πλεξιτονίων εξασθενεί με την αύξηση της απόστασης μεταξύ των διμερών. Σε ένα κανονικό πείραμα, για να μπορέσουν να κατα-

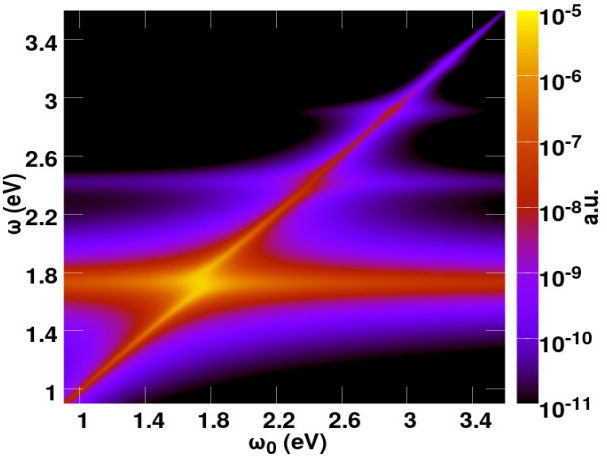


Σχήμα 1.1: Διάταξη: Μια γραμμική δυαδική αλυσίδα αποτελούμενη από εναλλασσόμενα μεταλικά νανοσωματίδια και κβαντικούς εκπομπούς. Η διάταξη ακτινοβολείται από κάθετα προσπίπτον φως ενώ το ηλεκτρικό πεδίο είναι πολωμένο κατά τον άξονα της αλυσίδας. Τα μεταλλικά νανοσωματίδια είναι από άργυρο ενώ οι κβαντικοί εκπομποί είναι οργανικά μόρια.

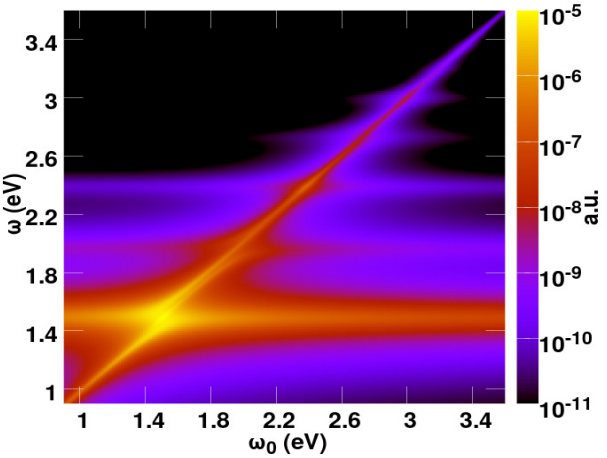


Σχήμα 1.2: Φάσμα [όπως έχουν υπολογιστεί από την Εξ. (1.19)] για δυαδικές γραμμικές αλυσίδες διμερών ΝΣ-ΚΕ με $N = 3$. Η απόσταση μεταξύ των επιφανειών δύο διαδοχικών ΝΣ είναι 2 nm με κάθε ΚΕ να τοποθετείται στο κέντρο αυτής της απόστασης.

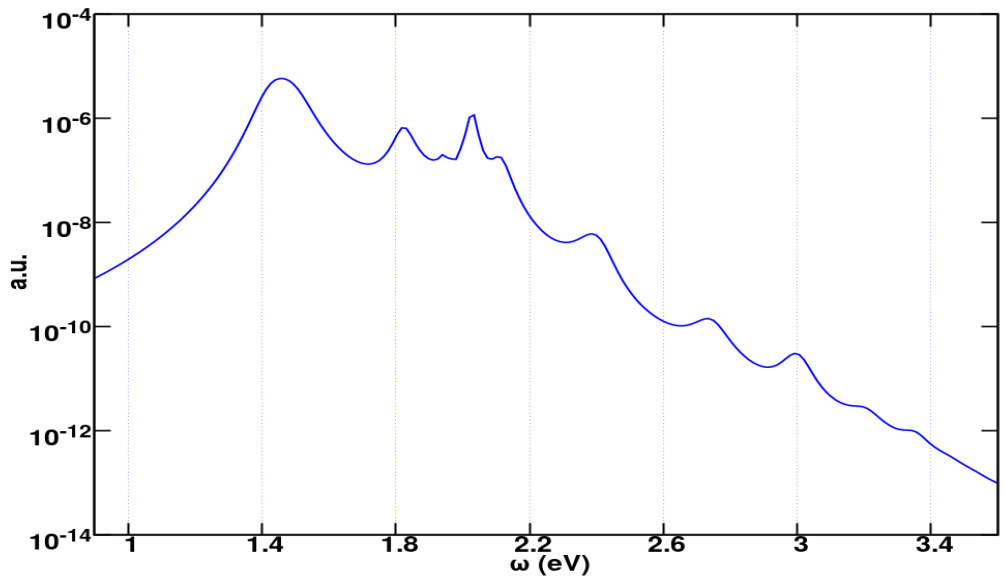
μετρηθούν οι διαφορετικοί πλεξιτονικοί συντονισμοί, οι αντίστοιχοι διαχωρισμοί Rabi θα πρέπει να είναι μεγαλύτεροι από τα εύρη των κορυφών των επιφανειακών πλασμονίων και των εξιτονικών καταστάσεων [10].



Σχήμα 1.3: Το ίδιο με το Σχ. 1.2 αλλά για $N = 6$.



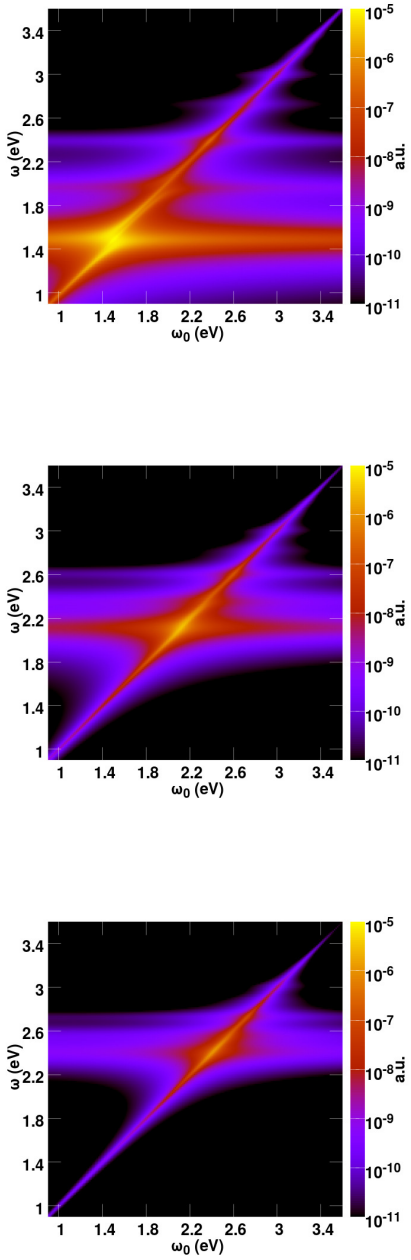
Σχήμα 1.4: Το ίδιο με το Σχ. 1.2 αλλά για $N = 10$.



Σχήμα 1.5: Φάσμα για $N = 10$ (Σχ. 4.4) και $\hbar\omega_0 = 1.98$ eV .

1.4 Συστηματικοί υπολογισμοί πλεξιτονικών σχηματισμών σε γραμμικές αλυσίδες κβαντικών εκπομπών και μεταλλικών νανοσωματιδίων

Στο κεφάλαιο 5 παρουσιάζουμε εκτεταμένους υπολογισμούς των πλεξιτονικών χαρακτηριστικών από αλυσίδες διμερών ΚΕ-ΝΣ. Συγκεκριμένα, μοντελοποιούμε την μετατόπιση προς το ερυθρό των κύριων πλεξιτονικών συντονισμών (ΚΠΣ) (εκείνων δηλαδή που έχουν το ισχυρότερο σήμα στο φάσμα σκέδασης) για αλυσίδες αποτελούμενες από 1 ως και 10 διμερή. Ειδικότερα, η πλασμονική μετατόπιση προς το ερυθρό καθενός ΚΠΣ μοντελοποιήθηκε στη βάση ενός εκθετικού εμπειρικού τύπου ο οποίος περιγράφει με ακρίβεια την μετατόπιση συχνότητας σε αλυσίδες αποτελούμενες εξ' ολοκλήρου από μεταλλικά νανοσωματίδια [110], και επιτρέπει τον προσδιορισμό ενός ασυμπτωτικού ελάχιστου συντονισμού για μήκος αλυσιδών αποτελούμενες από 20 διμερή, σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των υπολογισμών του αριθμητικού κώδικα που χρησιμοποιούμε. Τα αριθμητικά αποτελέσμα-



Σχήμα 1.6: Φάσματα φωτός [υπολογισμένα από την Εξ. (1.19)] για γραμμικές αλυσίδες $N = 10$ διμερών ΝΣ-ΚΕ, για διαφορετικές επιφανειακές αποστάσεις μεταξύ δύο γειτονικών ΝΣ (2 nm: πάνω, 4 nm: μέση, 6 nm: κάτω).

τα μπορούν να αντιστοιχιστούν σε μια απλή Χαμιλτονιανή η οποία αποκαλύπτει ότι το εύρος του διαχωρισμού Rabi ενός ΚΠΣ είναι ανάλογο του $\sqrt{N}$ όπου N είναι ο αριθμός

των διμερών που αποτελούν την αλυσίδα. Η προς μελέτη διάταξη είναι ίδια με αυτή του προηγούμενου κεφαλαίου όπως και οι αντίστοιχες γεωμετρικές και φυσικές παράμετροι (Σχ.1.7).

Στην εργασία [110] μελετήθηκαν οι ιδιότητες σκέδασης του φωτός για γραμμικές αλυσίδες νανοσωματιδίων χρυσού αποτελούμενες από ένα εως και έξι ΝΣ με απόσταση 1 nm μεταξύ τους. Στα πειραματικά δεδομένα εφαρμόστηκε ένα εκθετικό μοντέλο το οποίο επέτρεψε τον προσδιορισμό ένος μέγιστου ασυμπτωτικού συντονισμού για αλυσίδες μήκους 10-12 νανοσωματιδίων. Συγκεκριμένα, η πειραματικά παρατηρήσιμη μετατόπιση προς το ερυθρό του διαμήκους συζευγμένου τρόπου ταλάντωσης βρέθηκε να ακολουθεί μια εκθετική τάση σε συμφωνία με τα θεωρητικά μοντέλα των Maier κ.α. [115] και Fung κ.α. [116]. Η εκθετική τάση σταθεροποιείται για αλυσίδες μήκους 10 περίπου νανοσωματιδίων, σε συμφωνία με θεωρητικές προβλέψεις που αφορούν αλυσίδες ΝΣ με μικρές διασωματιδιακές αποστάσεις (< 5 nm) χρησιμοποιώντας αυστηρές προσεγγίσεις [106, 117–119]. Το εκθετικό μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε στην εργασία [110] ήταν το παρακάτω

$$\lambda = \lambda_0 + (\lambda_\infty - \lambda_0)\left(1 - e^{-\tau/N}\right), \tag{1.22}$$

όπου λ_0 είναι το πειραματικό μήκος κύματος του επιφανειακού πλασμονίου ενός μεμονωμένου σωματιδίου στις αντίστοιχες πειραματικές συνθήκες, λ_∞ είναι το προβλεπόμενο ασυμπτωτικό μήκος κύματος μιας αλυσίδας απείρου μήκους, N είναι το μήκος της αλυσίδας, και τ είναι η παράμετρος προσαρμογής. Εφαρμόσαμε μια αντίστοιχη προσέγγιση για την υβριδική αλυσίδα ΚΕ-ΝΣ, όπου το εκθετικό μοντέλο που περιγράφει την πλασμονική μετατόπιση προς το ερυθρό (Σχ.1.10) προέκυψε κατά αναλογία με αυτό της Εξ. (1.22) αλλά στο χώρο των συχνοτήτων (eV),

$$\omega_{MPR}^{N} \equiv \omega_{MPR}(N) = \omega_{MPR}^{S} - \left(\omega_c - \omega_{MPR}^{S}\right)\left(1 - e^{-\tau N}\right) \tag{1.23}$$

Εδώ, ω^S_{MPR} η πλασμονική συχνότητα του (μοναδικού) ΚΠΣ που αντιστοιχεί σε ένα διμερές, η συχνότητα του οποίου, για το υβριδικό σύστημα που μελετούμε είναι ω^S_{MPR} ≈3.01 eV (βλ. Σχ.1.10). ω_c είναι μια κρίσιμη συχνότητα που σχετίζεται με την ασυμπτωτική συχνότητα του πλασμονίου ενός μεταλλικού ΝΣ που αντιστοιχεί σε μια υβριδική αλυσίδα απείρου μήκους μέσω της σχέσης $\omega^{N\to\infty}_{MPR} = 2\omega^S_{MPR} - \omega_c$, N είναι ο αριθμός των διμερών της αλυσίδας, και τ είναι, μια παράμετρος προσαρμογής. Πρέπει να σημειωθεί ότι η Εξ. (1.23) εξήχθη κατ' αναλογία με αυτήν της Εξ.(1.22), και η ακριβής πλασμονική μετατόπιση προς το ερυθρό μπορεί να μην κλιμακώνεται απαραίτητα κατά $e^{-\tau N}$, διότι στην περίπτωσή μας δεν έχουμε αλυσίδα μεταλλικών ΝΣ αλλά αλυσίδα αποτελούμενη από διμερή ΚΕ-ΝΣ. Επομένως οι πλασμονικές συχνότητες που μοντελοποιούνται, συμμετέχουν στο σχηματισμό πλεξιτονίων (ΚΠΣ), κάτι που αναμένεται να αντικατοπτριστεί στο μοντέλο μας.

Τα φάσματα σκέδασης για αλυσίδες μήκους 1-10 διμερών επανυπολογίστηκαν στην περιοχή συχνοτήτων όπου οι πλεξιτονικοί συντονισμοί λαμβάνουν χώρα (0.9 - 3.6 eV) χρησιμοποιώντας το ίδιο πλέγμα συχνοτήτων με πριν, με σκοπό να αναγνωριστούν οι συχνότητες των ΚΠΣ όσο ακριβέστερα γίνεται, και να τις χρησιμοποιήσουμε κατά τη διαδικασία προσαρμογής της Εξ.(1.23). Επίσης υπολογίστηκαν από την αρχή τα φάσματα για αλυσίδες με $N > 10$ στο ίδιο εύρος συχνοτήτων με τα διμερή ώστε να ελέγξουμε την προσαρμογή των δεδομένων στην Εξ.(1.23). Το σχ. 1.9 απεικονίζει τα φάσματα φωτός για αλυσίδες 3,6, και 9 διμερών στο νέο εύρος συχνοτήτων ενώ το Σχ.(1.11) δείχνει την εκθετική τάση της μετατόπισης προς το ερυθρό. Η αριθμητική προσαμρογή έλαβε χώρα για μέγιστο μήκος αλυσίδας $N = 10$ διμερή και βρέθηκε να βελτιώνεται σημαντικά με την προσθήκη ενός όρου διόρθωσης της μορφής $\tau_2 \sum \left(\frac{1}{N}\right)^m$ όπου m είναι ο αριθμός των όρων διόρθωσης

$$\omega^N_{MPR} = \omega^S_{MPR} - \left(\omega_c - \omega^S_{MPR}\right)\left(1 - e^{-\tau_1 N + \tau_2 \sum \left(\frac{1}{N}\right)^m}\right). \tag{1.24}$$

Το Σχ.1.11 δείχνει τη συμπεριφορά του μοντέλου προσαρμογής για τους όρους διόρ-

θωσης $m = 1, m = 2, m = 3$. Είναι εμφανές ότι η μοντελοποιημένη μετατόπιση προς το ερυθρό για το μήκος της αλυσίδας που επιλέξαμε να εκτελέσουμε την προσαρμογή, δεν μεταβάλλεται σημαντικά με την εισαγωγή των επιπλέον όρων. Αντίθετα, με αυτές τις προσθήκες, βελτιώνεται η προσέγγιση της ασυμπτωτικής συμπεριφοράς. Ανεξαρτήτως της τάξης διόρθωσης, το ω_c βρίσκεται στην περιοχή 4.68 eV - 4.73 eV (Σχ.1.8) που υποδεικνύει την αρχική μας παρατήρηση περί της ύπαρξης συχνότητας αποκοπής. Η αντίστοιχη ασυμπτωτική συχνότητα $\omega_{MPR}^{N\to\infty}$ βρίσκεται κατά προσέγγιση στην περιοχή μεταξύ 1.3 και 1.35 eV . Ένας παράγοντας για την επιλογή των όρων διόρθωσης m είναι το πλέγμα συχνοτήτων. Για όλους τους παραπάνω υπολογισμούς όπου χρησιμοποιήσαμε ένα πλέγμα διακριτοποίησης 201 $\times$ 201 βημάτων στο χώρο των συχνοτήτων, βρήκαμε πως η εισαγωγή δύο όρων διόρθωσης επαρκεί για να συλλάβει επαρκώς την ασυμπτωτική συμπεριφορά της μετατόπισης προς το ερυθρό.

Μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε ένα απλό μοντέλο Χαμιλτονιανής για να προσεγγίσουμε τη συμπεριφορά των ΚΠΣ καθεμίας μεμονωμένης αλυσίδας

$$\mathcal{H}_N = \begin{bmatrix} \omega_{MPR}(N) - i\gamma_p/2 & g\sqrt{N} \\ g\sqrt{N} & \omega_0 - i\gamma_{qe}/2 \end{bmatrix}. \tag{1.25}$$

Εδώ $\omega_{MPR}(N)$ είναι η πλασμονική συχνότητα που αντιστοιχεί στον κύριο πλεξιτονικό συντονισμό κάθε αλυσίδας αποτελούμενης από N διμερή, όπως αυτή έχει προσδιοριστεί μέσω της Εξ.(1.24) όπου επιλέξαμε τις βέλτιστες παραμέτρους για $m = 2$ ($\omega_c = 4.71$ eV , $\tau_1 = 0.234$ και $\tau_2 = 0.12$). ω_0 είναι η εξιτονική συχνότητα των ΚΕ και g είναι η σταθερά σύζευξης πλασμονίου-εξιτονίου που προκύπτει από τον διαχωρισμό Rabi και υπολογίζεται από τον ενεργειακό διαχωρισμό στην περιοχή αντιδιέλευσης του φάσματος εκπομπής για ένα μόνο διμερές. Σε αυτήν την περίπτωση, όπως φαίνεται από το Σχ.1.10, ο διαχωρισμός Rabi είναι ≈0.04 eV (FWHM). Το g υπολογίζεται κοντά στο συντονισμό

μέσω της εξίσωσης [10]

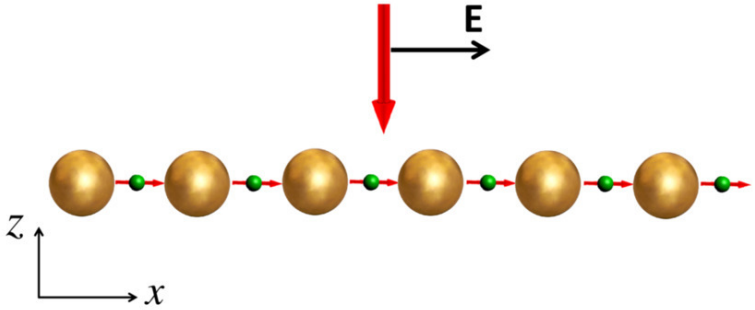
$$\omega_{\pm} = \omega_0 - i\frac{\gamma_p}{4} - i\frac{\gamma_{qe}}{4} \pm \frac{1}{2}\sqrt{A - \left(\frac{\gamma_p}{2} - \frac{\gamma_{qe}}{2}\right)^2} \tag{1.26}$$

και

$$\Delta\omega = \sqrt{A - \left(\frac{\gamma_p}{2} - \frac{\gamma_{qe}}{2}\right)^2}, \tag{1.27}$$

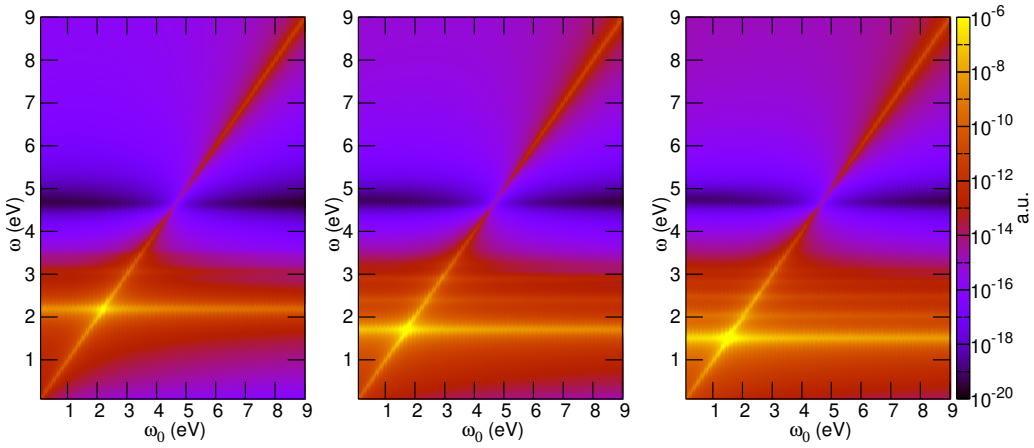
$$g^2 \equiv A = (\Delta\omega)^2 + \left(\frac{\gamma_p}{2} - \frac{\gamma_{qe}}{2}\right)^2, \tag{1.28}$$

δίνοντας $g \approx 0.06$ eV . Στο Σχ.1.12 παρουσιάζουμε αποτελέσματα για τις περιπτώσεις αλυσίδας με 5 και 10 διμερή. Μπορεί κανείς να παρατηρήσει ότι ο ενεργειακός διαχωρισμός στην περιοχή αντιδιέλευσης κλιμακώνεται κατά $\sqrt{N}$ (Σχ.1.12) σχετικά καλά. Κάτι παρόμοιο έχει παρατηρηθεί σε μελέτες υβριδικών συστημάτων αποτελούμενα από ένα ΝΣ και πολλούς ΚΕ στην περιοχή της ισχυρής σύζευξης, όπου εκεί ο διαχωρισμός στην περιοχή του συντονισμού [10] κλιμακώνεται κατά $\sqrt{N/V}$. Σε αυτή την περίπτωση ωστόσο, N είναι ο αριθμός των ΚΕ που συνεισφέρουν στου υβριδικό σύστημα ενώ στη μελέτη μας N είναι ο αριθμός των διμερών ΚΕ-ΜΝΣ. Επιθεωρώντας το Σχ. 1.13, παρατηρούμε ότι, καθώς ο αριθμός των διμερών της αλυσίδας αυξάνεται, ο ολοένα αυξανόμενος αριθμός πλεξιτονίων που μετατοπίζονται προς το ερυθρό εντοπίζεται σε μια ολοένα στενότερη περιοχή συχνοτήτων γεγονός που οδηγεί σε μια αλληλεπικάλυψη μεταξύ γειτονικών πλεξιτονικών τρόπων ταλάντωσης. Αυτή η αλληλεπικάλυψη μεταξύ διαδοχικών περιοχών αντιδιέλευσης αντικατοπτρίζεται στον άνω πλεξιτονικό κλάδο του Χαμιλτονιανού μοντέλου [Σχ.1.13 (Μέση)]. Συγκεκριμένα, συγκρίνοντας με τον άνω πλεξιτονικό κλάδο του αντίστοιχου φάσματος εκπομπής [Σχ.5.7 (Αριστερά)], αποκαλύπτεται μια σχετική μετατόπιση μεταξύ των δυο, που οφείλεται στον προοδευτικό συνωστισμό των πλεξιτονίων που συνεισφέρουν στην περιοχή συχνοτήτων όπου εντοπίζεται ο ΚΠΣ, καθώς αυξάνεται το μήκος της αλυσίδας. Έτσι, ο κάτω πλεξιτονικός κλάδος του Χαμιλτονιανού μοντέλου χρησιμεύει ως οδηγός για τη φα-

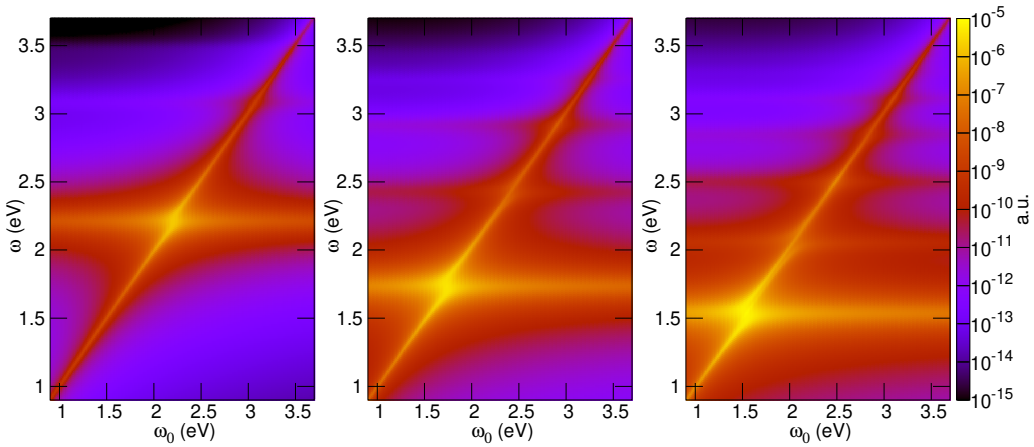


Σχήμα 1.7: Σύστημα προς μελέτη: Μια γραμμική δυαδική αλυσίδα από διμερή μεταλλικών ΝΣ (κίτρινο) - ΚΕ (πράσινο). Οι ΚΕ είναι τοποθετημένοι στο μέσον (1 nm) της απόστασης μεταξύ δύο διαδοχικών ΝΣ (2 nm) ακτίνας 7 nm, Τα ΝΣ είναι από άργυρο και η διηλεκτρική τους συνάρτηση προκύπτει βάσει του μοντέλου Drude που παρουσιάστηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, με $\epsilon_\infty = 4.6, \omega_p = 9$ eV, $\gamma_p = 0.1$ eV. Οι ΚΕ (οργανικά μόρια) μοντελοποιούνται ως δισταθμικά σημειακά συστήματα με συχνότητα μετάβασης ω_0, (η οποία μεταβάλλεται παραμετρικά στους υπολογισμούς), ρυθμό αποδιέγερσης $\gamma_{qe} = 15$ meV και διπολική ροπή μετάβασης $P = 0.19\ e{\cdot}$nm. Οι διπολικές ροπές μετάβασης των ΚΕ θεωρούνται παράλληλες με τον άξονα της αλυσίδας, ενώ το πλέγμα είναι εμβαπτισμένο σε ένα διηλεκτρικό διηλεκτρικής σταθεράς $e_d = 2.13$. Κάθετα στον άξονα της αλυσίδας προσπίπτει ένα επίπεδο κύμα με το αντίστοιχο ηλεκτρικό πεδίο να είναι παράλληλο με τον άξονα αυτής $\mathbf{E}_0^{inc} = E_0^{inc} e^{-ik\cdot z}\hat{x}$. Το φάσμα φωτός υπολογίζεται [Εξ. (1.19)] σε (θεωρητικά) άπειρη απόσταση από το άκρο και κατά μήκος του άξονα της αλυσίδας (πρακτικά σε μεγάλη απόσταση) ώστε να συλλάβει τις συνιστώσες μακρινού πεδίου του φωτός.

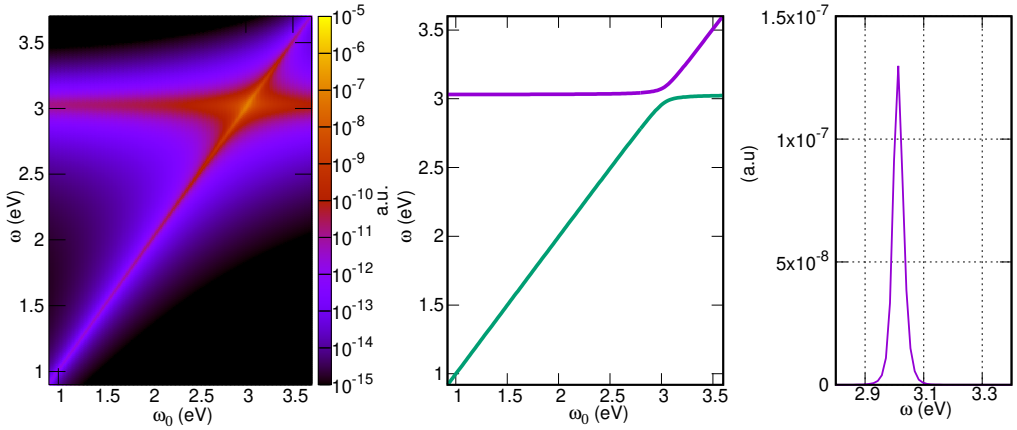
σματική θέση του ΚΠΣ μιας υβριδικής αλυσίδας αυθαίρετου μήκους (διμερή ΚΕ-ΝΣ), ενώ ο άνω κλάδος χρησιμεύει ως δείκτης του πλήθους των αλληλεπικαλυπτόμενων πλεξιτονικών τρόπων ταλάντωσης πλησίον του ΚΠΣ, καθώς αυξάνεται το μήκος της αλυσίδας.



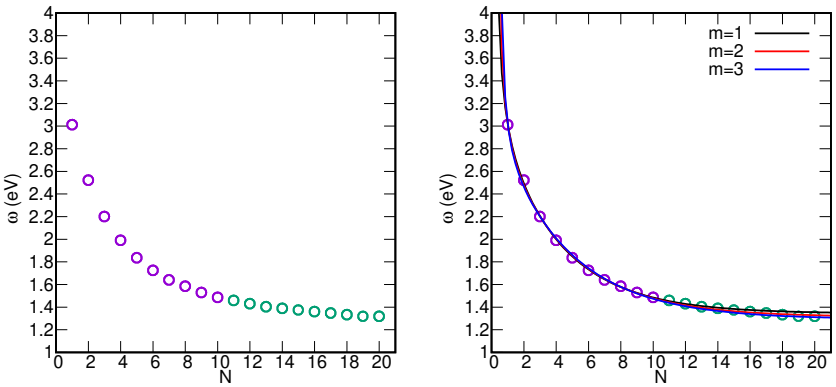
Σχήμα 1.8: Φάσματα φωτός σε αυθαίρετες μονάδες για αλυσίδες αποτελούμενες από 3 (Αριστερά), 6 (Μέση), και 9 (Δεξιά) διμερή. Τα φάσματα εκπομπής έχουν υπολογιστεί μέσω ενός προγραμματιστικού κώδικα που εφαρμόζει τη μέθοδο που περιγράφηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, χρησιμοποιώντας μια διακριτοποίηση 201 βημάτων στο χώρο των συχνοτήτων, που αντιστοιχεί σε ένα πλέγμα 201x201 συχνοτήτων. Μια πλειάδα από πλεξιτονικούς συντονισμούς εκδηλώνεται καθώς αυξάνεται το μήκος της αλυσίδας με τον κύριο πλεξιτονικό συντονισμό να είναι σημαντικά ισχυρότερος από τους ασθενέστερους. Επίσης, παρατηρείται μια φασματική περιοχή (4.7 - 4.8 eV) όπου το φάσμα είναι σημαντικά εξασθενημένο. Το τελευταίο χαρακτηριστικό θα μπορούσε να υποδεικνύει μια συχνότητα αποκοπής που παραπέμπει στο ασυμπτωτικό μήκος κύματος μιας αλυσίδας απείρου μήκους όπως συμβαίνει σε μελέτες αλυσιδών αποτελούμενες από ΝΣ.



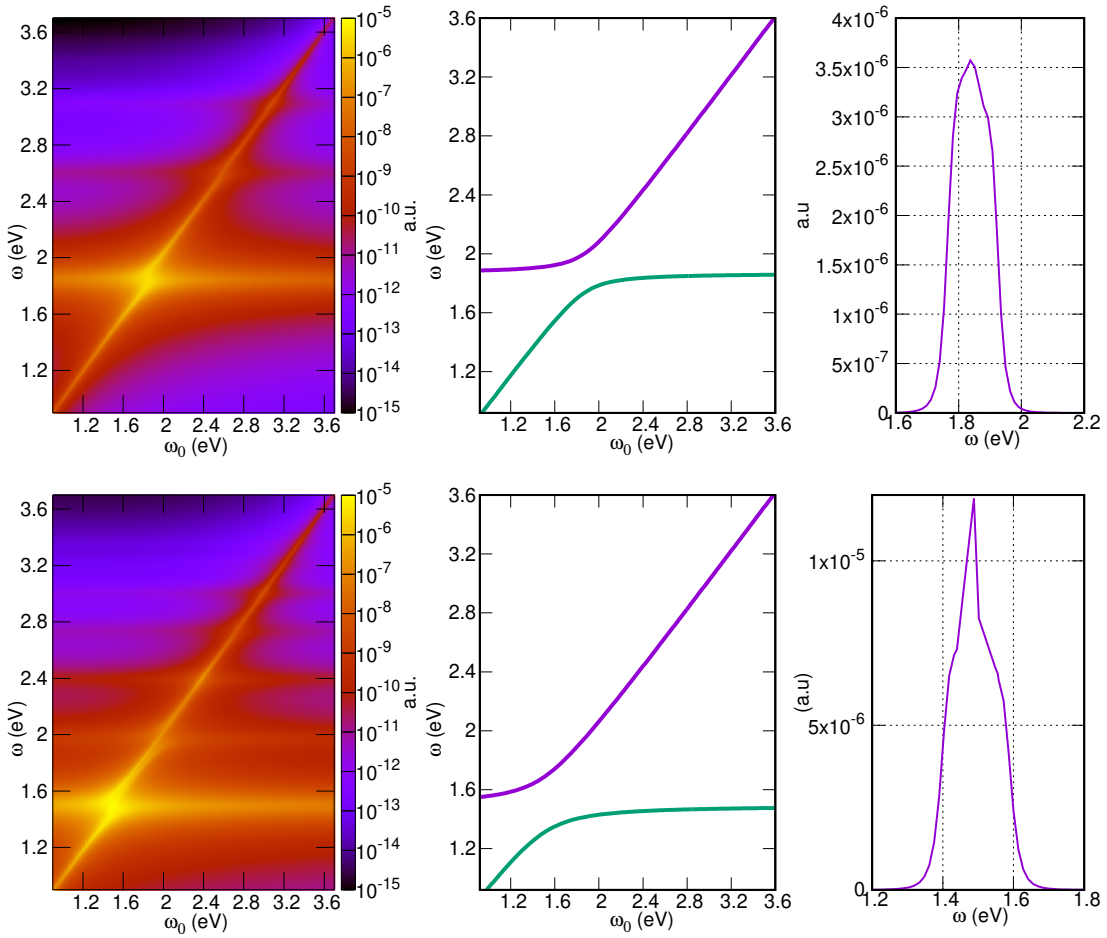
Σχήμα 1.9: Υπολογισμένα φάσματα σε αυθαίρετες μονάδες για δυαδικές αλυσίδες αποτελούμενες από 3 (Αριστερά), 6 (Μέση), και 9 (Δεξιά) για το μικρότερο εύρος συχνοτήτων που αναφέρεται στο κείμενο. Η πολλαπλότητα των πλεξιτονικών συντονισμών είναι περισσότερο εμφανής.



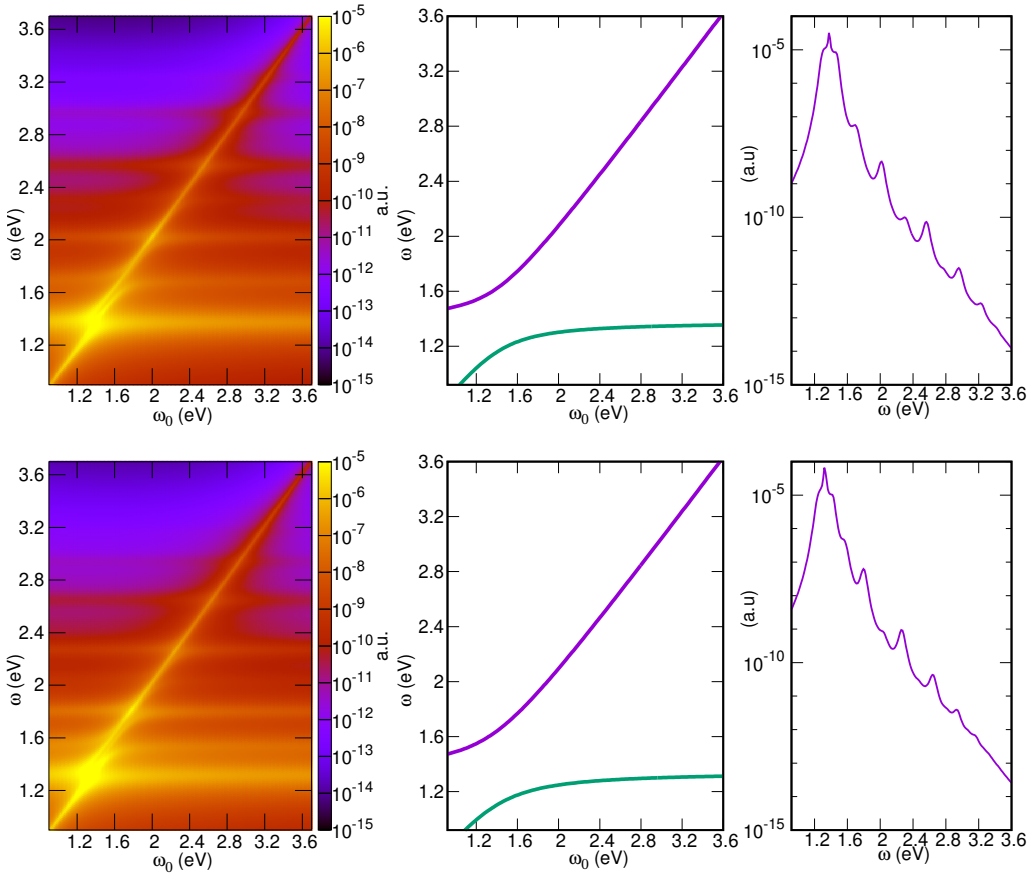
Σχήμα 1.10: (Αριστερά) Φάσμα αλυσίδας αποτελούμενης από ένα διμερές. (Μέση) Αντίστοιχη γραφική παράσταση του πραγματικού μέρους των ιδιοτιμών της Εξ.(1.25). (Δεξιά) Το αντίστοιχο φάσμα εκπομπής υπολογισμένο για σταθερή τιμή ($\hbar\omega_0 \approx 3.013$ eV) της συχνότητας κβαντικού εκπομπού που αντιστοιχεί στο μέγιστο του φάσματος το οποίο παρατηρείται στην ισοϋψή γραφική παράσταση (ΚΠΣ). Ο διαχωρισμός Rabi σε αυτή την περίπτωση είναι $\approx$ 0.04 eV (FWHM).



Σχήμα 1.11: (Αριστερά) Η συχνότητα ω του φάσματος που αντιστοιχεί στον κύριο πλεξιτονικό συντονισμό καθεμίας πλεξιτονικής αλυσίδας συναρτήσει του αριθμού των διμερών της για το εύρος συχνοτήτων 0.9 - 3.6 eV. Οι τιμές για αλυσίδες που αποτελούνται από 1-10 διμερή (μωβ) χρησιμοποιήθηκαν για το fit, ενώ οι τιμές που αντιστοιχούν σε αλυσίδες 11-20 διμερών (κυανό) χρησιμοποιήθηκαν ως τεστ για την αριθμητική προσαρμογή. (Δεξιά) Η αριθμητική προσαρμογή των συχνοτήτων των ΚΠΣ που αντιστοιχούν σε αλυσίδες διμερών μεταβλητού μήκος (1-10) (μωβ κύκλοι) μέσω της Εξ. (1.24). (Μαύρο) Η αριθμητική προσαρμογή για $m = 1$ και βέλτιστες παραμέτρους $\omega_c = 4.68$ eV, $\tau_1 = 0.249$ και $\tau_2 = 0.254$, (Κόκκινο) Προσαρμογή για $m = 2$ και βέλτιστες παραμέτρους $\omega_c = 4.71$ eV, $\tau_1 = 0.234$ και $\tau_2 = 0.12$.(Μπλε) Προσαρμογή για $m = 3$ και βέλτιστες παραμέτρους $\omega_c = 4.73$ eV, $\tau_1 = 0.225$ και $\tau_2 = 0.077$.



Σχήμα 1.12: (Πάνω). (Αριστερά) Φάσμα μιας αλυσίδας 5 διμερών. (Μέση) Γραφική παράσταση του πραγματικού μέρους των ιδιοτιμών της χαμιλτονιανής του μοντέλου για ΚΠΣ. (Δεξιά) Ο αντίστοιχος διαχωρισμός Rabi (FWHM) $\Delta\omega \approx 0.16$ eV για τον κύριο πλεξιτονικό συντονισμό. Η σταθερά σύζευξης της Εξ.(1.25) σε αυτήν την περίπτωση είναι $g\sqrt{5}$ που αντιστοιχεί σε έναν διαχωρισμό Rabi [Εχ.(1.28)] $\Delta\omega \approx 0.13$ eV . (Κάτω) Το ίδιο για μια αλυσίδα αποτελούμενη από 10 διμερή. Εδώ το $g\sqrt{10}$ αντιστοιχεί σε έναν διαχωρισμό Rabi $\Delta\omega \approx 0.18$ eV ενώ ο διαχωριμός Rabi που παρατηρείται στον κύριο πλεξιτονικό συντονισμό (FWHM) είναι $\Delta\omega \approx 0.19$ eV.



Σχήμα 1.13: (Αριστερά) Φάσματα και (Μέση) αντιστοίχιση των σχετικών ΚΠΣ στην Εξ.(1.25), για αλυσίδες αποτελούμενες από (Πάνω) 15 και (Κάτω) 20 διμερή. Η Εξ.(1.25) δεν μπορεί να αναδείξει πλήρως τον διαχωρισμό Rabi των ΚΠΣ εξαιτίας της αλληλεπικάλυψης με γειτονικούς πλεξιτονικούς συντονισμούς καθώς το μέγεθος της αλυσίδας αυξάνει. Αυτό είναι περισσότερο εμφανές από τα φάσματα (Δεξιά) που έχουν υπολογιστεί για σταθερό ω_0 που αντιστοιχεί σε κάθε ΚΠΣ.

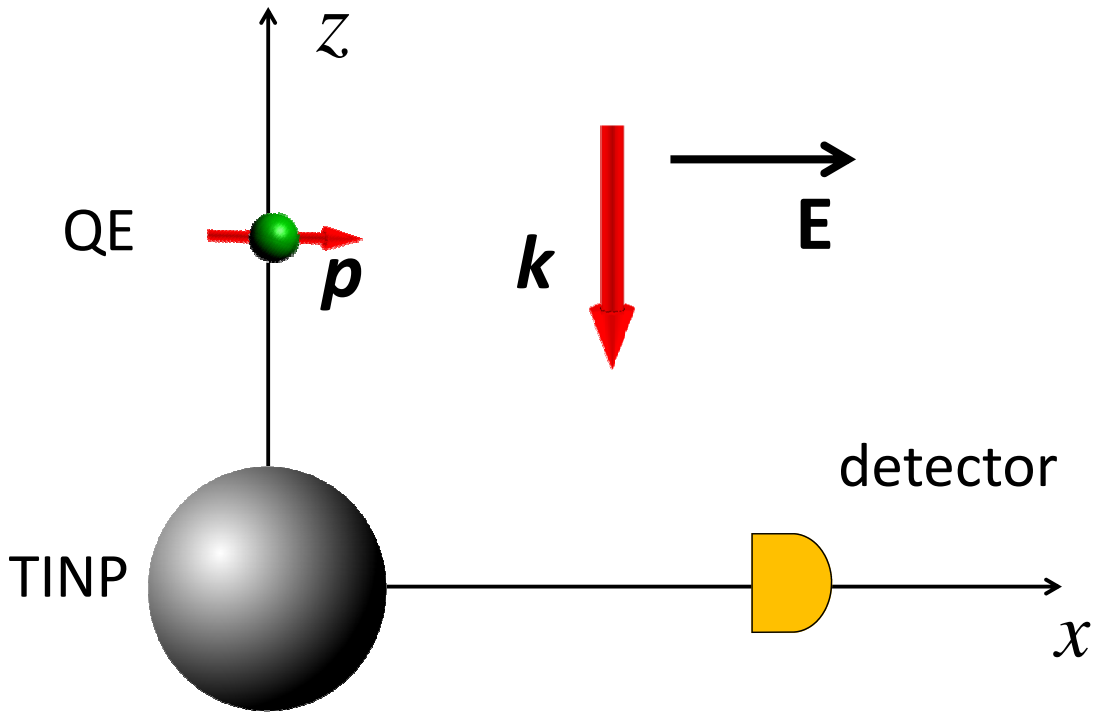
1.5 Ισχυρή ηλεκτρομαγνητική σύζευξη σε διμερή αποτελούμενα από νανοσωματίδια τοπολογικών μονωτών και κβαντικών εκπομπών

Στην εργασία [18], μελετήθηκε ο αντίκτυπος των τοπολογικά προστατευμένων (επιφανειακών) καταστάσεων στις οπτικές ιδιότητες νανοσωματιδίων τοπολογικών μονωτών (ΤΝΣ) και διαφάνηκε πως, υπό την επίδραση του φωτός, ένα ηλεκτρόνιο σε μια τέτοια κατάσταση δη-

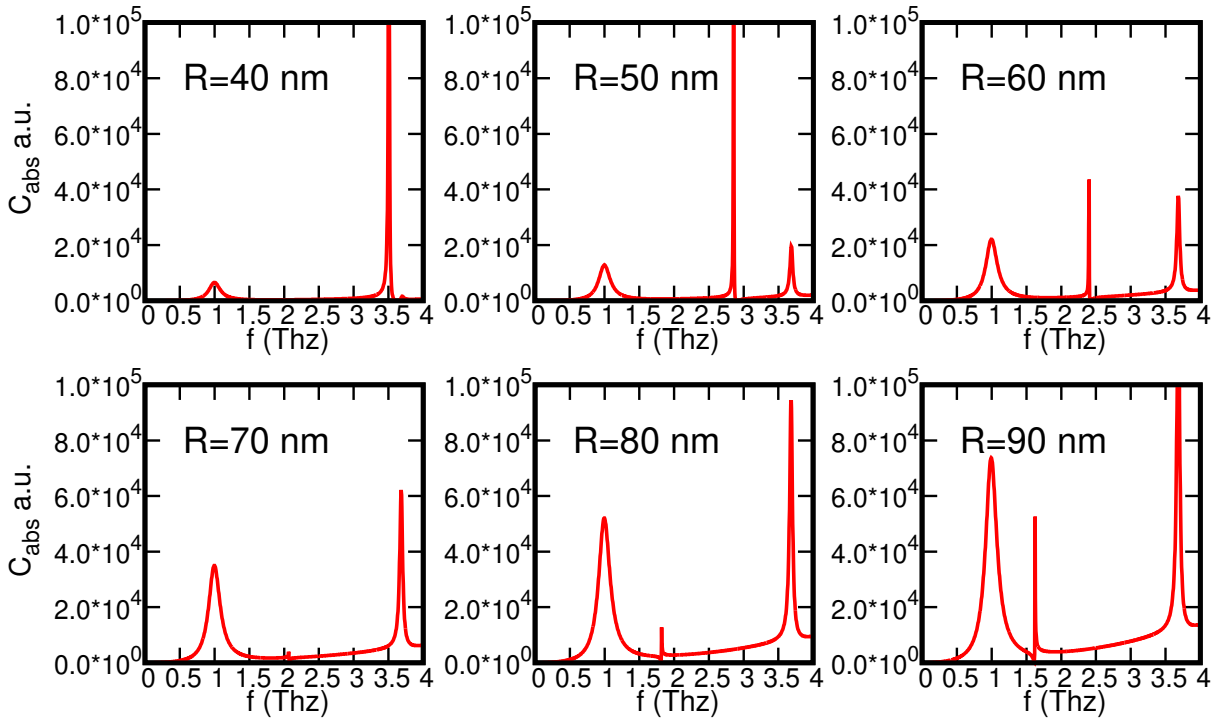
μιουργεί μια επιφανειακή πυκνότητα φορτίου παρόμοια με αυτή ενός πλασμονίου σε ένα μεταλλικό νανοσωματίδιο. Επιπλέον ένα τέτοιο ηλεκτρόνιο μπορεί να λειτουργήσει ως ένα επίπεδο θωράκισης, εξασθενώντας την απορρόφηση μέσα στο σωματίδιο ενώ, επιπλέον, μπορεί να συζεύξει φωνόνια και φως, δημιουργώντας μια νέα πολαριτονική κατάσταση του τοπολογικού σωματιδίου (Surface Topological-Particle mode - κατάσταση SToP). Στο κεφάλαιο 6 μελετούμε τη συμπεριφορά αυτού της κατάστασης επιφανειακού τοπολογικού σωματιδίου (SToP) στην περίπτωση που το ΤΝΣ αλληλεπιδρά ισχυρά με έναν κβαντικό εκπομπό (ΚΕ), υπολογίζοντας το φάσμα εκπομπής του συστήματος. Βρίσκουμε συγκεκριμένα ότι η κατάσταση SToP αλληλεπιδρά ισχυρά με τον συντονισμό του ΚΕ δημιουργώντας μια υβριδική κατάσταση της οποίας το σήμα καθώς και η φασματική θέση μπορούν να ρυθμιστούν μεταβάλλοντας το μεγέθος του ΤΝΣ.

Στο κεφάλαιο 6, χρησιμοποιήσαμε ένα σφαρικό νανοσωματίδιο τοπολογικού μονωτή από Bi_2Se_3 του οποίου η διηλεκτρική συνάρτηση αποτελείται από τη διηλεκτρική συνάρτηση του Bi_2Se_3 [144] με την προσθήκη ενός όρου που εξαρτάται από την ακτίνα του νανοσωματιδίου [18, 141, 145] για να λάβει υπόψη την επίδραση των τοπολογικά προστατευμένων επιφανειακών καταστάσεων ($\epsilon_{tinp} = \epsilon_{inp} + \delta_R$) . Το Σχ.1.14 περιγράφει τις (γενικές) γεωμετρικές και φυσικές παραμέτρους του συστήματος που χρησιμοποιούμε (1 διμερές ΤΝΣ-ΚΕ εμβαπτισμένο στο κενό), ενώ το Σχ.1.15 απεικονίζει την ενεργό διατομή απορρόφησης (υπολογισμένη στα πλαίσια της CDM) για σφαιρικά ΤΝΣ ποικίλων ακτίνων (απουσία ΚΕ) με σκοπό να απεικονιστούν τα κύρια συμπεράσματα της εργασίας [18], δηλαδή η κατάσταση επιφανειακού τοπολογικού σωματιδίου (SToP) και το σημείο μηδενικής απορρόφησης. Στο Σχ.1.16 συγκρίνουμε την ενεργό διατομή απορρόφησης του ΤΝΣ με αυτήν ενός νανοσωματιδίου συνήθους μονωτή (ΜΝΣ). Τα υπόλοιπα σχήματα αφορούν υπολογισμούς φάσματων σκέδασης του παραπάνω υβριδικού συστήματος στα οποία μεταβάλλεται εσωτερικός ρυθμός αποδιέγερσης του κβαντικού εκπομπού καθώς και η ακτίνα του ΤΝΣ. Οι μεταβολές αυτές επηρεάζουν αντιστοίχως την εκδήλωση της νέας υβριδικής

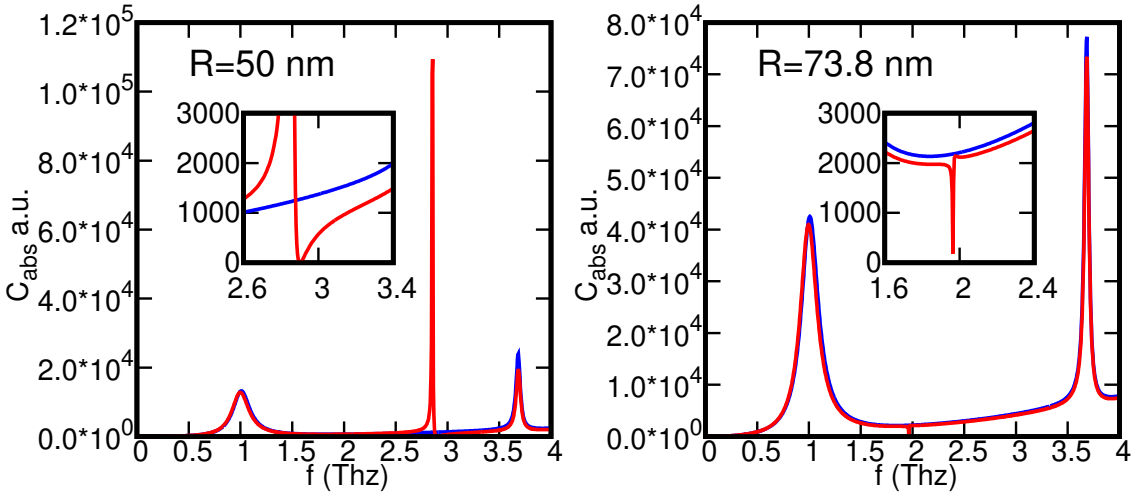
κατάστασης που προκύπτει από τη σύζευξη του συντονισμού SToP με τον συντονισμό του ΚΕ όπως επίσης και την μετατόπιση της νέας υβριδικής κατάστασης προς το ερυθρό ή το κυανό του φάσματος σκέδασης.



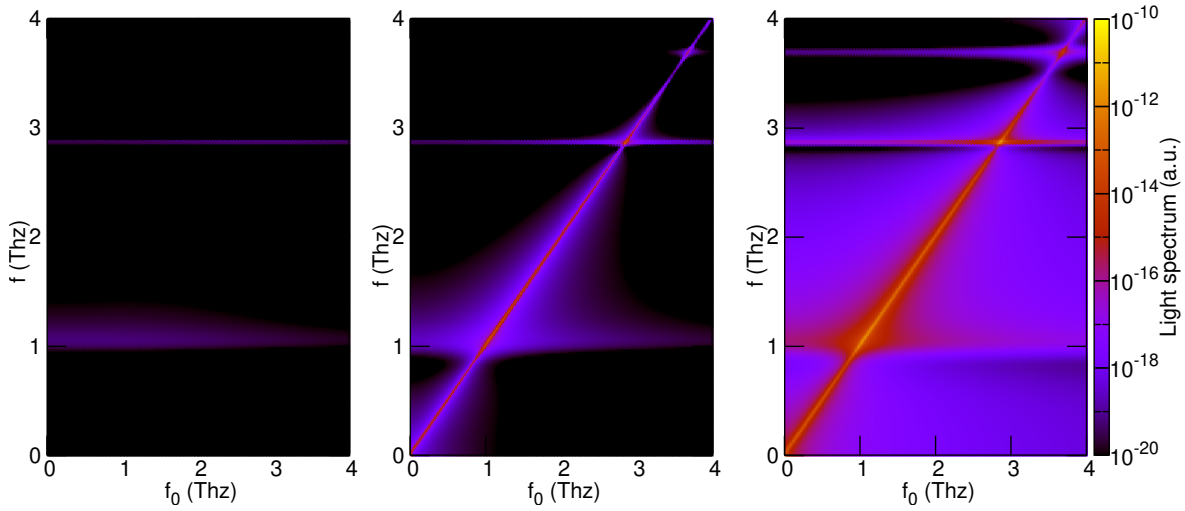
Σχήμα 1.14: Διάταξη για τον υπολογισμό του φάσματος: ένα διμερές Bi_2Se_3 ΤΝΣ-ΚΕ ακτινοβολείται από φως ($\mathbf{k} \parallel \mathbf{z}$) όπου το αντίστοιχο ηλεκτρικό πεδίο είναι πολωμένο κατά τον άξονα x . Ο ΚΕ είναι τοποθετημένος σε απόσταση d από την επιφάνεια του ΤΝΣ ενώ η διπολική ροπή $\mathbf{P}$ του θεωρείται παράλληλη με το ηλεκτρικό πεδίο. Ο ανιχνευτής βρίσκεται τοποθετημένος σε θεωρητικά άπειρη απόσταση (πρακτικά σε πολλή μεγάλη απόσταση) ώστε να συλλάβει μόνο τις συνιστώσες μακρινού πεδίου του φωτός. Σε όλους του υπολογισμούς το σύστημα είναι εμβαπτισμένο στο κενό $\epsilon_B = 1$.



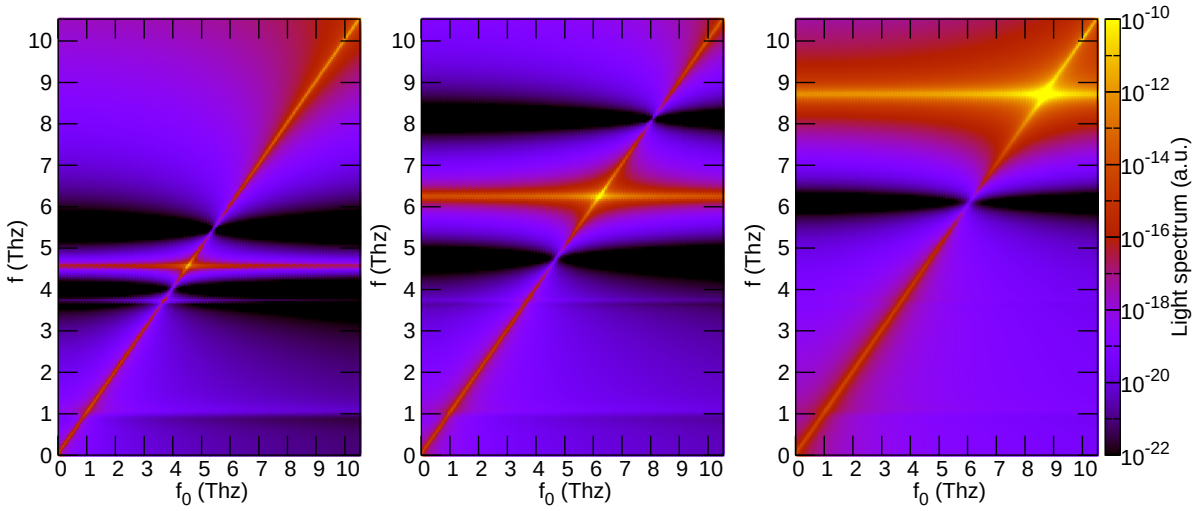
Σχήμα 1.15: Ενεργός διατομή απορρόφησης ενός ΤΝΣ από Bi_2Se_3, εμβαπτισμένου στο κενό απουσία ΚΕ για διάφορες ακτίνες. Τα κύρια χαρακτηριστικά είναι η ανάδειξη του συντονισμού SToP συνοδευόμενου από ένα σημείο μηδενικής απορρόφησης. Καθώς αυξάνεται η ακτίνα του ΤΝΣ τα φαινόμενα όγκου εκδηλώνονται περισσότερο έντονα όπως φαίνεται από τις προοδευτικά ισχυρότερες κορυφές επιφανειακών πλασμονίων και β-φωνονίου (ευρισκόμενες στα 1 Thz και 3.72 Thz αντίστοιχα). Επιπλέον, ο συντονισμός SToP παρουσιάζεται σημαντικά εξασθενημένος για ακτίνες που τον τοποθετούν κοντά στην περιοχή του α-φωνονίου του Bi_2Se_3 . Η τελευταία παρατήρηση συμπνέει με ένα από τα βασικά συμπεράσματα της εργασίας [18], σύμφωνα με την οποία η κατάσταση SToP εκδηλώνεται λόγω της αλληλεπίδρασης των ηλεκτρονίων των επιφανειακών καταστάσεων με το α φωνόνιο όγκου (bulk).



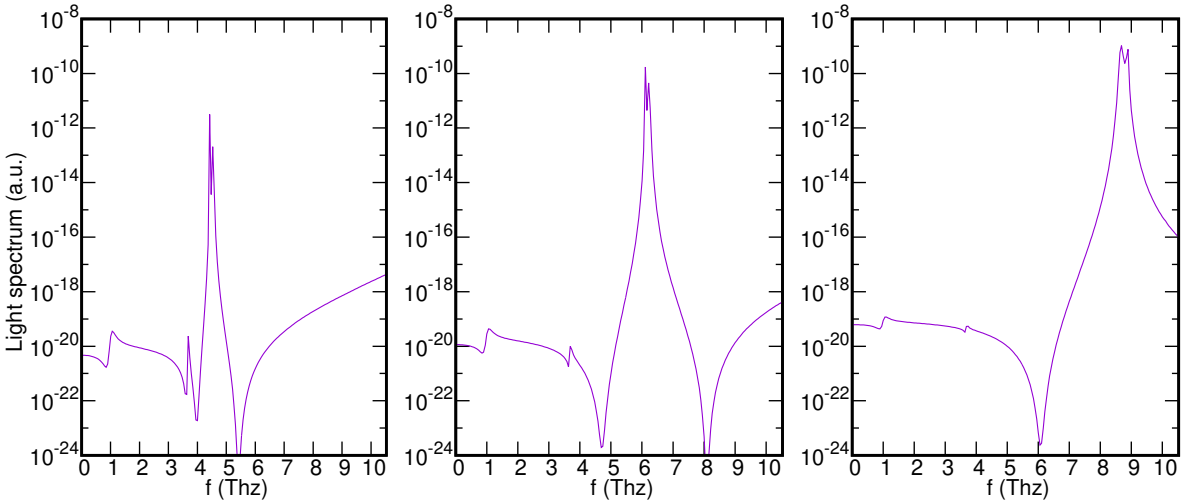
Σχήμα 1.16: Ενεργός διατομή απορρόφησης ενός ΤΝΣ από Bi_2Se_3 (κόκκινο) σε αντιπαραβολή με την ενεργό διατομή απορρόφησης ενός συνήθους ΜΝΣ (μπλε) ίδιας ακτίνας. Για $R = 50\ nm$ (αριστερά) το σημείο μηδενικής απορρόφησης συνοδεύεται από την (κυρίαρχη) κατάσταση SToP . Για $R = 73.8\ nm$ (δεξιά), η κατάσταση SToP είναι συντονισμένη στη συχνότητα του α φωνονίου όγκου, καθιστώντας την πρακτικά ανύπαρκτο. Μόνη παρατηρήσιμη διαφορά στις ενεργές διατομές απορρόφησης των ΜΝΣ, ΤΝΣ είναι το σημείο μηδενικής απορρόφησης.



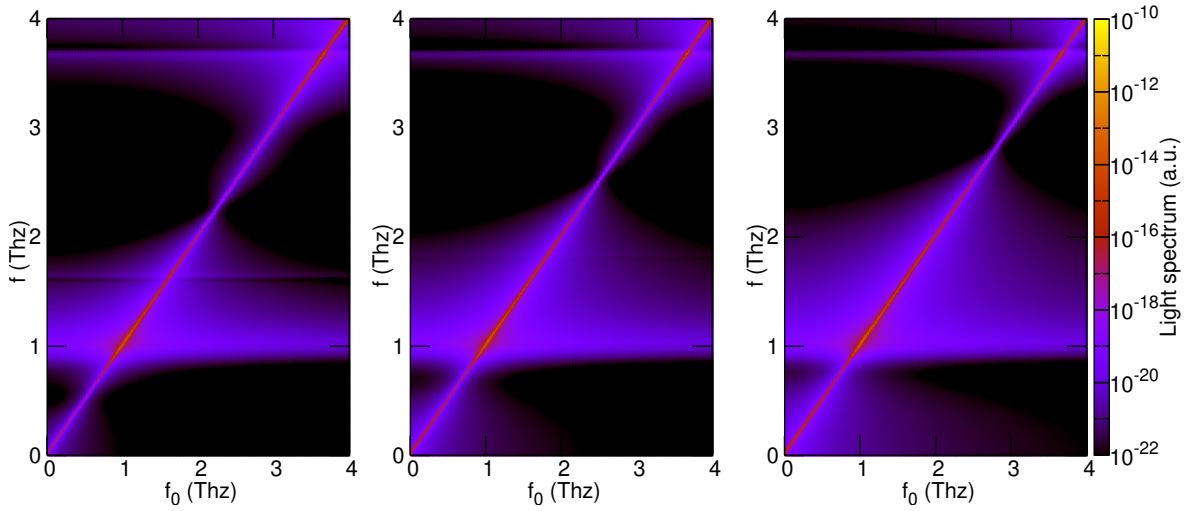
Σχήμα 1.17: Φάσμα φωτός του υβριδικού συστήματος στην περίπτωση κβαντικού εκπομπού με αργό ρυθμό αποδιέγερσης ($\gamma_{qe} = 15\ meV$) (αριστερά) και με γρήγορο ρυθμό ($\gamma_{qe} = 0.8\ \mu eV$) (μεσον - δεξιά). Ο ΚΕ έχει διπολική ροπή $\mathbf{P} = 0.2e \cdot nm$ και βρίσκεται τοποθετημένος σε απόσταση $d = 1\ nm$ από την επιφάνεια του ΤΝΣ. Βλέπουμε πως στη δεύτερη περίπτωση ο συντονισμός του ΚΕ συζεύγεται με το πολαριτόνιο SToP δημιουργώντας έναν νέο τρόπο ταλάντωσης. Η δεξιά εικόνα είναι ίδια με την μεσαία αλλά με πέντε φορές μεγαλύτερη διπολική ροπή για τον ΚΕ ώστε να παρατηρηθούν ευκρινέστερα τα χαρακτηριστικά της σύζευξης. Πρέπει ωστόσο να σημειωθεί ότι θεωρώντας έναν ΚΕ με γρήγορη αποδιέγερση ($\gamma_{qe} = 0.8\ \mu eV$) σημαίνει πως θεωρούμε τον εξιτονικό συντονισμό μιας κβαντικής τελείας της οποίας το μέγεθος μπορεί να φτάσει τα 10 nm. Σε αυτήν την περίπτωση, ο φορμαλισμός μας, ο οποίος αντιμετωπίζει τους ΚΕ ως σημειακά αντικείμενα δεν μπορεί να συμπεριλάβει πιθανά φαινόμενα λόγω μεγέθους τα οποία μπορεί να προκύψουν. Σε αυτή την περίπτωση, φαινόμενα λόγω του μεγέθους του ΚΕ μπορούν να ληφθούν υπόψην από την αντιμετώπιση των εξιτονίων υπό το πρίσμα της κλασσικής ηλεκτροδυναμικής. Ωστόσο, περισσότερο ¨λεπτά¨ κβαντικά φαινόμενα όπως η υπερακτινοβολία ή η απόσβεση του φθορισμού δεν μπορούν να περιγραφούν αν δεν ληφθεί υπόψη η κβαντομηχανική φύση του υβριδικού συστήματος ΚΕ-ΝΣ.



Σχήμα 1.18: Φάσματα φωτός ενός υβριδικού συστήματος ΤΝΣ-ΚΕ με $\gamma_{qe} = 0.8\ \mu eV$, $\mathbf{P} = 0.2e \cdot nm$, $d = 1\ nm$ για ακτίνες ΤΝΣ $R = 30\ nm$ (αριστερά), $R = 20\ nm$ (μέση), $R = 10\ nm$ (δεξιά). Καθώς το μέγεθος του ΤΝΣ ελαττώνεται, η σύζευξη μεταξύ του πολαριτονίου SToP και του συντονισμού του ΚΕ γίνεται ισχυρότερη και μετατοπίζεται προς το κυανό. Το μέγεθος της σύζευξης καθώς και η φασματική της θέση (μέσον της περιοχής αντιδιέλευσης) μπορούν να ρυθμιστούν ελέγχοντας το μέγεθος του ΤΝΣ.



Σχήμα 1.19: Γραφικές παραστάσεις των φασμάτων του υβριδικού συστήματος του Σχ.1.18 για ακτίνες ΤΝΣ (αριστερά) $R = 30\ nm$, (μέση) $R = 20\ nm$, (δεξιά) $R = 10\ nm$, ως συναρτήση της συχνότητας προσπίπτουσας ακτινοβολίας κατά την περίπτωση όπου ο συντονισμός του ΚΕ (f_0) λαμβάνει τις τιμές (αριστερά) $f_0 = 4.4\ THz$, (μέση) $f_0 = 6.1\ THz$, (δεξιά) $f_0 = 8.8\ THz$, οι οποίες αντιστοιχούν στο μέσο κάθε περιοχής αντιδιέλευσης του Σχ.1.18. Στην περίπτωση όπου η ακτίνα του ΤΝΣ λαμβάνει τις τιμές $R = 30\ nm$ και $R = 20\ nm$, υπάρχουν ενδείξεις σχηματισμού δυο διακριτών κορυφών στη φασματική περιοχή των αντίστοιχων περιοχών αντιδιέλευσης. Για $R = 10\ nm$, οι κορυφές φαίνονται με μεγαλύτερη ευκρίνεια.



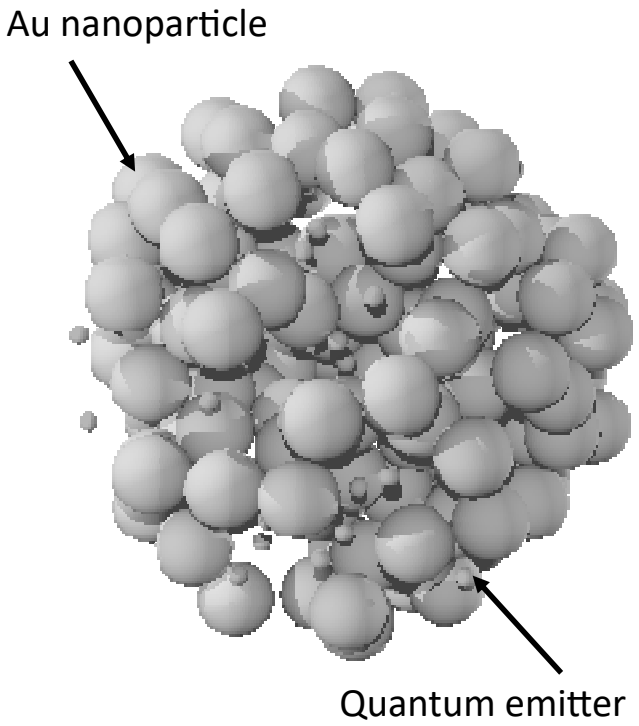
Σχήμα 1.20: Φάσματα φωτός για το υβριδικό σύστημα που μελετάται για ακτίνες του ΤΝΣ $R = 90\ nm$ (αριστερά), $R = 80\ nm$ (μέση), $R = 70\ nm$ (δεξιά). Παρατηρούμε την σχεδόν καθολική απουσία της πολαριτονικής κατάστασης SToP στην περίπτωση που το μέγεθος του ΤΝΣ είναι ρυθμισμένο ώστε η κατάσταση SToP να συμπέσει με το bulk φωνόνιο του Bi_2Se_3. Σε αυτό το σημείο πρέπει να επισημανθεί ότι σε όλους τους υπολογισμούς μας το ΤΝΣ υποτίθεται σημειακό δίπολο, κάτι που αιτιολογείται από το μικρό μέγεθος της ακτίνας συγκριτικά με το μήκος κύματος (η φασματική περιοχή των THz αντιστοιχεί σε μήκη κύματος τα οποία είναι πολύ μεγαλύτερα σε σχέση με τα μεγέθη των ακτίνων που χρησιμοποιούμε εδώ - έως και 100 nm). Ωστόσο για πολύ μεγαλύτερες ακτίνες νανοσωματιδίων, ο φορμαλισμός πολλαπλής σκέδασης πολαριτονικών τελεστών που χρησιμοποιούμε εδώ μπορεί να μας παράσχει έναν υπολογισμό για το ΤΝΣ στα πλαίσια της προσέγγισης διακριτού διπόλου (DDA), καθώς μπορεί να λάβει υπόψη συλλογές από αυθαίρετο αριθμό σημειακών διπόλων. Μπορεί έτσι να προσομοιώσει περισσότερο ρεαλιστικά ένα ΤΝΣ θεωρώντας το ως μια συλλογή από σημειακά δίπολα στο πνεύμα της μεθόδου DDA . Ωστόσο, λόγω του κατά πολύ μεγαλύτερου μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας συγκριτικά με το μέγεθος των ΤΝΣ, μια τέτοια διόρθωση θα επέφερε μια άνευ λόγου πολυπλοκότητα στους υπολογισμούς της μελέτης μας.

1.6 Υβριδικά σφαιρικά νανο-συσσωματώματα αποτελούμενα από κβαντικούς εκπομπούς και μεταλλικά νανοσωματίδια.

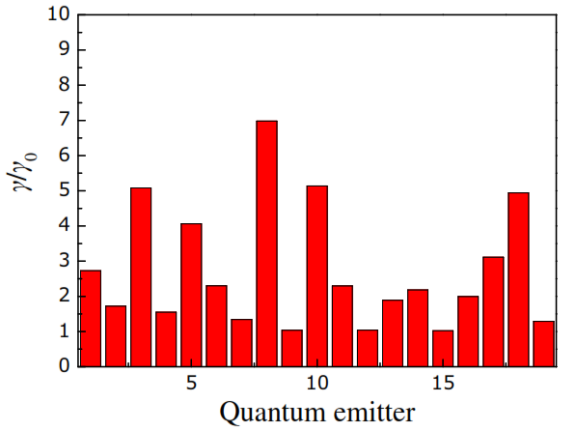
Στο κεφάλαιο 7, μελετάμε την οπτική απόκριση υβριδικών νανο-συσσωματωμάτων αποτελούμενα από μεταλλικά ΝΣ και ΚΣ τα οποία σχηματίζονται μέσω αυτο-οργάνωσης υποβοηθούμενης από δομές DNA . Θεωρούμε ένα νανο-συσσωμάτωμα το οποίο περιέχει σωματίδια τοποθετημένα σε τυχαίες θέσεις που σχεδόν αγγίζουν το ένα το άλλο και που μπορεί να είναι είτε μεταλλικά νανοσωματίδια ή κβαντικοί εκπομποί. Μελετούμε την αλληλεπίδραση των επιφανειακών πλασμονίων των μεταλλικών νανοσωματιδίων με τους εξιτονικούς συντονισμούς των κβαντικών εκπομπών, καθώς και τον τρόπο με τον οποίο αντικατοπτρίζεται αυτή η αλληλεπίδραση σε πειραματικά μετρήσιμα μεγέθη όπως η ενεργός διατομή απορρόφησης του νανο-συσσωματώματος.

Οι κβαντικοί εκπομποί θεωρούνται δισταθμικά κβαντικά συστήματα και τα μεταλλικά νανοσωματίδια είναι από χρυσό, ένα ευγενές μέταλλο που υποστηρίζει επιφανειακά πλασμόνια στην περιοχή του ορατού. Η οπτική απόκριση των ΚΕ βασίζεται στον υπολογισμό της ηλεκτρικής επιδεκτικότητας των ΚΕ μέσω της μεθοδολογίας του πίνακα πυκνότητας. Σε αυτό το σημείο λαμβάνουμε υπόψη την τροποποίηση του ρυθμού αυθόρμητης εκπομπής καθενός ΚΕ χωριστά, εξαιτίας της παρουσίας των μεταλλικών ΝΣ του συσσωματώματος. Αυτό επιτυγχάνεται υπολογίζοντας τον αντίστοιχο ΗΜ τανυστή Green των μεταλλικών ΝΣ του συσσωματώματος μέσω της μεθόδου των συζευγμένων διπόλων (CDM). Αυτή η λεπτομέρεια διαφοροποιεί την παρούσα μελέτη από άλλες όπου ο ρυθμός αυθόρμητης εκπομπής συλλογών από ΚΕ έχει την ίδια τιμή παντού στο συσσωμάτωμα. Κατόπιν εφαρμόζεται η μέθοδος CDM για να υπολογιστεί το φάσμα απορρόφησης του υβριδικού συσσωματώματος λαμβάνοντας υπόψη τις πολωσιμότητες των ΚΕ και των μεταλλικών ΝΣ. Βρίσκουμε ότι το φάσμα απορρόφησης του υβριδικού νανο-συσσωματώματος είναι δρα-

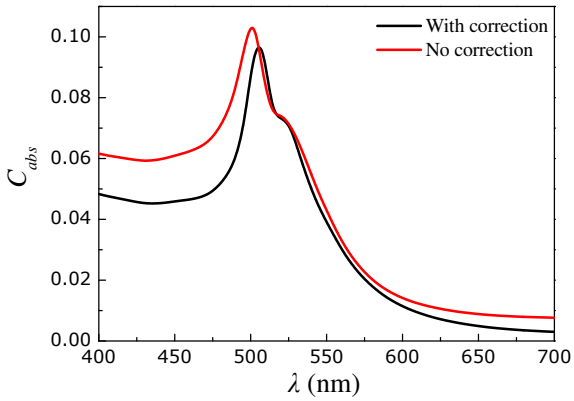
στικά διαφοροποιημένο όταν ο ρυθμός αυθόρμητης εκπομπής των ΚΕ είναι διαφορετικός σε κάθε θέση, σε σχέση με την περίπτωση όπου έχει παντού την ίδια τιμή. Επιπλέον, από την ανάλυση του φάσματος απορρόφησης του υβριδικού νανο-συσσωματώματος εξετάζουμε μια φασματική περιοχή όπου υπάρχουν πλεξιτονικές καταστάσεις του ΗΜ πεδίου, οι οποίες μπορούν να τροποποιήσουν σημαντικά το σύνηθες προφίλ απορρόφησης των επιφανειακών πλασμονίων ενός αμιγώς πλασμονικού συσσωματώματος, ακόμη και για μικρές συγκεντρώσεις των ΚΕ εντός του συσσωματώματος.



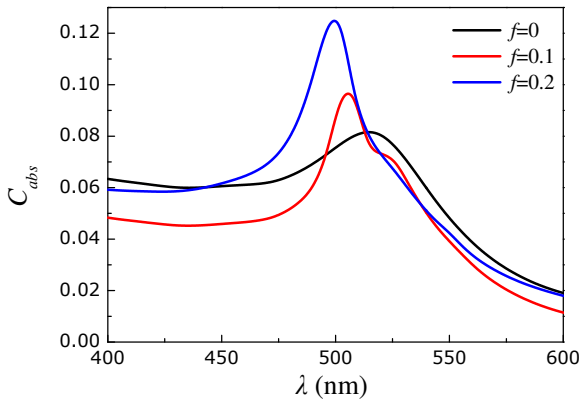
Σχήμα 1.21: Ένα υβριδικό νανο-συσσωμάτωμα από (μεταλλικά) ΝΣ και ΚΕ (κβαντικές τελείες ή μόρια). Το συσσωμάτωμα αποτελείται από 170 σωματίδια (ΝΣ ή ΚΕ). f είναι το ποσοστό (συγκέντρωση) των εκπομπών στο νανο-συσσωμάτωμα. Τα μεταλλικά ΝΣ έχουν ακτίνα 20 νμ και είναι από χρυσό. Η αντίστοιχη διηλεκτρική συνάρτηση προκύπτει από πείραμα [159], διορθωμένη ώστε να λάβει υπόψη της φαινόμενα που σχετίζονται με το πεπερασμένο μέγεθος των ΝΣ [σκέδαση των ηλεκτρονίων στο σύνορο του σφαιρικού νανο-σωματιδίου, βλ. Εξ. (2) από [160]]. Σε όλους του υπολογισμούς μας έχουμε θεωρήσει ότι το συσσωμάτωμα βρίσκεται στο κενό $\epsilon_B = 1$. Οι ΚΕ θεωρούνται πολύ μικρότεροι των ΝΣ με όγκο της τάξης του $1\ \mathrm{nm}^3$. Το νανο-συσσωμάτωμα έχει σχεδόν σφαιρικό σχήμα με μέση ακτίνα περίπου 160 nm. Οι κβαντικοί εκπομποί έχουν διπολική ροπή $P = 0.19\ \mathrm{e} \cdot \mathrm{nm}$ και ρυθμό εκπομπής στο κενό $\hbar\gamma_0 = 0.015$ eV . Η γωνιακή συχνότητα ω_0 μεταβάλλεται παραμετρικά.



Σχήμα 1.22: Κάθε ΚΕ του συσσωματώματος ¨αισθάνεται¨ ένα διαφορετικό οπτικό περιβάλλον σε σχέση με τους υπόλοιπους ΚΕ, γεγονός που αντικατοπτρίζεται από την τιμή του γ (η οποία προκύπτει από τον υπολογισμό του ΗΜ τανυστή Green). Για να αναδείξουμε τη σημασία του να ληφθεί υπόψη ο σωστός ρυθμός εκπομπής (δηλ. όχι αυτόν του κενού), όταν αλληλεπιδρούν κβαντικοί εκπομποί με πλασμονικές νανοδομές, παρουσιάζουμε ενα δείγμα των σχετικών (ως προς το κενό) ρυθμών εκπομπής $\gamma(\mathbf{r})/\gamma_0$ των ΚΕ για $\lambda = 472$ nm , μέσα σε ένα νανο-συσσωμάτωμα αποτελούμενο κατά 10% από κβαντικούς εκπομπούς και κατά 90% από νανοσωματίδια χρυσού ($f = 0.1$). Τα νανοσωματίδια χρυσού έχουν ακτίνα 20 nm ενώ για τους ΚΕ λαμβάνοουμε $\hbar\omega_0 = 2.25$ nm . Σημειώνουμε πως το σχήμα απεικονίζει τον μέσο όρο του ρυθμού αυθόρμητης εκπομπής ανά κατεύθυνση που ορίζεται ως $\gamma = (\gamma_x + \gamma_y + \gamma_z)/3$. Παρατηρούμε σημαντική μεταβολή στις τιμές του ρυθμού εκπομπής γ που εξαρτάται από τη θέση του κβαντικού εκπομπού εντός του συσσωματώματος. Συγκεκριμένα, το γ κυμαίνεται από γ_0 (ρυθμός εκπομπής στο κενό) εως και 7 φορές πάνω από γ_0. Αυτό το γεγονός αποκαλύπτει πως σε συνήθεις υπολογισμούς της αλληλεπίδρασης μεταξύ ΚΕ και ΝΣ / νανοδομών, κάτω από οποιεσδήποτε συνθήκες ακτινοβόλησης, η τροποποίηση του ρυθμού αυθόρμητης εκπομπής των ατομικών μεταβάσεων που λαμβάνουν χώρα πρέπει να ληφθεί υπόψη μέσω υπολογισμών του ΗΜ τανυστή Green.



Σχήμα 1.23: Έχοντας λάβει υπόψη την τροποποίηση του ρυθμού εκπομπής κάθε ΚΕ του συσσωματώματος, ο οποίος υπεισέρχεται στον τύπο της ηλεκτρικής επιδεκτικότητας, μπορούμε να προχωρήσουμε στον υπολογισμό της ενεργού διατομής απορρόφησης ολόκληρου του συσσωματώματος (στα πλαίσια της μεθόδου CDM). Το σχήμα απεικονίζει την ενεργό διατομή απορρόφησης ενός συσσωματώματος ΚΕ και ΝΣ χρυσού, για συγκέντρωση $f = 0.1$ ΚΕ. Οι ΚΕ έχουν $\hbar\omega_0 = 2.25$ nm ενώ τα ΝΣ έχουν ακτίνα 20 nm . Η κόκκινη καμπύλη αντιστοιχεί σε φάσμα για το οποίο έχουμε υποθέσει ότι ρυθμός εκπομπής των ΚΕ είναι παντού ο ίδιος, ίσος με αυτόν του κενού $\hbar\gamma_0 = 0.015$ nm . Η μάυρη καμπύλη αντιστοιχεί στο φάσμα απορρόφησης στο οποίο έχει συμπεριληφθεί η τοπική διόρθωση (μέσω του ΗΜ τανυστή Green) στο ρυθμό εκπομπής καθενός ΚΕ. Είναι εμφανές ότι η τροποποίηση του ρυθμού αυθόρμητης εκπομπής εξαιτίας του τοπικού φωτονικού περιβάλλοντος (πλασμονική νανοδομή) για κάθε ένα ΚΕ επιφέρει ένα σημαντικά διαφοροποιημένο φάσμα απορρόφησης και πρέπει να ληφθεί υπόψη.



Σχήμα 1.24: Φάσμα απορρόφησης ενός νανο-συσσωματώματος αποτελούμενου από ΚΕ και ΝΣ χρυσού για διαφορετικές τιμές του ποσοστού f των ΚΕ. Τα ΝΣ χρυσού έχουν ακτίνα 20 nm ενώ οι ΚΕ έχουν $\hbar\omega_0 = 2.25$ nm . Για $f = 0$ (το συσσωμάτωμα αποτελείται εξ' ολοκλήρου από ΝΣ χρυσού) το φάσμα παρουσιάζει την συνήθη κορυφή που πηγάζει από την διέγερση του συντονισμού του επιφανειακού πλασμονίου του συσσωματώματος το οποίο είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης των επιφανειακών πλασμονίων των μεμονωμένων ΝΣ που το απαρτίζουν. Το εύρος της κορυφής είναι μεγαλύτερο από το εύρος κορυφής του επιφανειακού πλασμονίου ενός μεμονωμένου ΝΣ χρυσού ακτίνας 20 nm . Για συγκεντρώσεις $f = 0.1, 0.2$, παρατηρούμε πως η εισαγωγή ΚΕ στο συσσωμάτωμα, ακόμη και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, μεταβάλλει δραστικά το την καμπύλη του επιφανειακού πλασμονίου στην ενεργό διατομή απορρόφησης. Το εύρος της κορυφής στενεύει καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση των ΚΕ. Ταυτόχρονα, η συνολική απορρόφηση ελαττώνεται σε σχέση με το αμιγώς πλασμονικό νανο-συσσωμάτωμα ($f = 0$). Αυτά προκύπτουν από το γεγονός ότι καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση, η ΗΜ αλληλεπίδραση μεταξύ των μεταλλικών ΝΣ εξασθενεί καθώς η μέση απόσταση μεταξύ των σωματιδίων αυξάνεται, έχοντας ως αποτέλεσμα μια στενότερη πλασμονική κορυφή. Από την άλλη πλευρά όσο ισχυρότερη είναι η αλληλεπίδραση μεταξύ ΝΣ τόσο πιο επίπεδος είναι ο κύριος πλασμονικός συντονισμός. Το κυριότερο χαρακτηριστικό είναι η παρουσία μιας δομής αποτελούμενης από δύο κορυφές στην περίπτωση που υπάρχει συγκέντρωση κβαντικών εκπομπών ($f = 0, 0.1, 0.2$) η οποία πηγάζει από τον συντονισμό του επιφανειακού πλασμονίου των ΝΣ χρυσού και τον εξιτονικό συντονισμό των ΚΕ. Όταν ο εξιτονικός συντονισμός πλησιάζει την κορυφή του επιφανειακού πλασμονίου στα 515 nm , η ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο καταστάσεων οδηγεί στην ανάδειξη ενός νέου τύπου ΗΜ κατάστασης. Τέτοιες καταστάσεις δεν μοιάζουν με τις συνήθεις καταστάσεις των μεταλλικών ΝΣ (πλασμόνια) ή των ΚΕ (εξιτόνια), και είναι γνωστές στη βιβλιογραφία ως *πλεξιτόνια*. Τα βασικά στοιχεία των πειραματικών φασμάτων που μελετούν τους πλεξιτονικούς συντονισμούς υβριδικών συστημάτων ΝΣ-ΚΕ μπορούν να ερμηνευτούν υπό το πρίσμα ενός μοντέλου (κλασσικού) συζευγμένου ταλαντωτή.

Chapter 2

Introduction to the thesis

2.1 Plexcitons

Surface *plasmon* resonances in metallic nanoparticles have attracted a significant amount of research work in the field of nanophysics thanks to the efficient confinement of light in subwavelength volumes induced by exciting the plasmon resonances. When a surface plasmon field of a particular nanoparticle interacts with electronic excitations such as *excitons*, of a nearby nano-object, two interaction regimes emerge. In the weak coupling regime, the optical response of the corresponding quantum emitters is modified only via the spontaneous emission rate by means of the Purcell factor, whereas interaction in the strong coupling regime results in the formation of plasmon-exciton hybrid states or *plexcitons* [1]. The most prominent feature of these hybrid states is the appearence of avoided crossings in the corresponding dispersion diagrams of the coupled system that are manifested in scattering or reflectivity spectra as spectral doublets. Plexcitons have been experimentally achieved in many configurations [1–12], including thin metal films covered with thin excitonic layers, monolayer coatings on nanoparticles, and homogeneous thin films covering nanoparticles.

Plexcitons are Bosonic quasi-particles half excitons, half plasmons possessing the lightest to-date reported effective masses, a characteristic which would enable the observation of Bose-Einstein condensation at room temperature [13]. Plexcitons are also promising candidates for achieving the phenomenon of polariton lasing at the nanoscale with strongly suppressed threshold values as compared to conventional lasers. Contrary to mainstream polariton devices which need the use of micrometer optical cavities, plexciton states can readily occur in single metal nanoparticles which are of sub-wavelength size. In order to create structures that support plexciton states, the obvious requirement is that these structures contain materials that support surface plasmon resonances and can interact with an excitonic material.

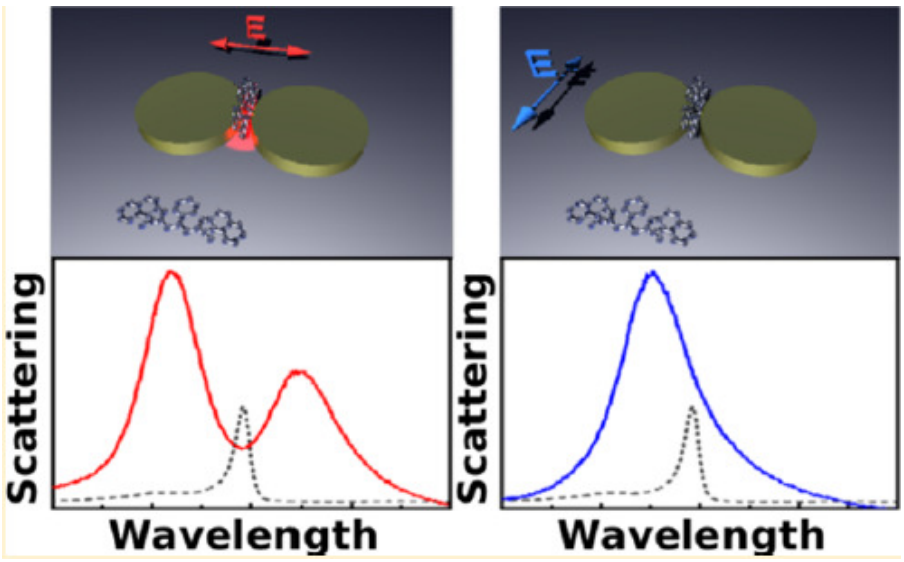


Figure 2.1: A typical setup for generating a plexciton resonance. A dimer of metallic (plasmonic) nanodisks placed at a 15nm distance from each other. In the space between the nanodisks, J-aggregates (molecules) supporting excitonic resonances, are placed. A strong interaction between the nanodisks and the J-aggregate is achieved when incident light is polarized along the dimer axis (left panel). For light polarized normal to the dimer axis no coupling occurs (right panel). The picture is taken from Ref. [7].

In Fig. 2.1 we observe a typical setup for achieving a plexciton resonance. Namely,

we have a dimer of metallic (plasmonic) *nano-objects* (in Fig. 2.1 a dimer of nanodisks) made of e.g., gold or silver which are placed at a very small distance the one from the other (of the order of 20 nm or even below). The dimer supports a multitude of surface-plasmon resonances which are manifested as maxima in the corresponding light absorption/ scattering spectra. In the gap between the nanodisks, one usually places a quantity of *quantum emitters* which can be atoms, molecules or quantum dots. Usually, in solid-state setups like the one depicted in Fig. 2.1, we choose either organic molecules or quantum dots as they are much easier to place in the vicinity of nanoscopic objects (atoms require sophisticated experimental setups as they must first be cooled and then trapped in the space between the nano-objects). In the case of Ref. [7] and Fig. 2.1, J-aggregates were chosen (a type of organic molecules) which support excitonic resonances in the spectral region of the surface-plasmon resonances of the plasmonic dimer. The purpose of inserting the quantum emitters (J-aggregates) in the gap between the nanodisks and not, e.g., on top of the disks, is the fact that upon excitation of the surface-plasmon resonance of the dimer by external illumination, the electric-field is strongly enhanced in the gap resulting in a much stronger interaction between the exciton resonance of the J-aggregate and the corresponding plasmon resonance of the dimer. As we saw above, this strong interaction is a requisite for the emergence of a plexciton resonance. However, as it is evident from the corresponding scattering spectra [7] of Fig. 2.1, only when light is polarized along the nanodisk axis we achieve the strong-coupling condition in order to obtain a plexciton resonance. The latter results in the splitting of the original plasmon peak of the dimer into two new resonance maxima. On the other hand, when light is polarized normal to the dimer axis, the surface-plasmon mode is not excited leading to weak coupling between the exciton state of the emitter and plasmon state of the dimer and, therefore, a plexcitonic state is not realized, as it is evident by the presence of a single peak in the right panel of

Fig. 2.1.

2.2 Outline of the thesis

In the present thesis, we employ a new theory based on a multiple-scattering approach in order to study theoretically systems similar to that of Fig. 2.1. Namely, we present a new theoretical tool which can provide numerical spectra of scattered light in order to explore the emergence of plexciton states in collections of quantum emitters placed within a certain photonic environment. Of particular interest is a photonic environment consisting by a finite number of nano-objects, e.g., nanoparticles, which support electromagnetic modes such as plasmonic modes which would be able to interact with the intrinsic resonances of the collection of quantum emitters. The presence of the arbitrary photonic environment (in this thesis we assume collections of nanoparticles) is expressed mathematically by the so-called electromagnetic Green's tensor which provides directly the spontaneous emission rate of a each quantum emitter of the collection.

The presented theory is based on macroscopic quantization theories of the electromagnetic field in inhomogeneous lossless dielectrics [14–16]. An important feature of the macroscopic theories is that photons can be defined as the elementary excitations of the true modes of the photonic environment surrounding the collection of quantum emitters. Corresponding mode functions are the (classical) harmonic solutions of the wave equation. In the theory presented in the current thesis, the spontaneous emission rate of a quantum emitter is influenced not only by the photonic environment (plasmonic nanoparticles) via the electromagnetic (EM) Green's tensor but, also, by the *presence* of other quantum emitters supporting the same exciton resonance. This is based on the pioneering work by Dicke [17] which stated that resonant quantum emit-

ters in each other's neighborhood can decay cooperatively. Depending on the collective state, the emitters may decay faster than a single emitter up till twice the single-emitter rate (superradiance) or decay slower or not at all (subradiance).

The structure of the thesis is as follows. In chapter 3 we discuss the concept of the Green's tensor in relation to the EM waves. The EM Green's tensor is at the heart of the presented formalism as it models mathematically the optical response of the photonic environment, e.g., a finite collection of metallic nanoparticles. For this particular system, the EM Green's tensor is calculated via the so-called coupled-dipole method which is a standard numerical method for studying the optical response of a single nanoparticle of arbitrary shape as well as finite collections of such.

In chapter 4 we introduce the developed multiple-scattering polaritonic-operator formalism in detail. In addition, we discuss the relevant numerical methods needed to generate results comparable to experiment such as light-scattering spectra. In the same chapter, we apply the method to the case of a linear binary chain of alternating metallic nanoparticles and quantum emitters. In chapter 5, we present a separate more in-depth numerical study of the light-scattering spectra of the binary chain. At the same time, we provide a simple systematic means to interpret the calculated numerical spectra as well as predict the spectral trends for arbitrary long binary chains.

In chapter 6, we change the material of the nanoparticles. Instead of a noble metal, we study the spectra of nanoparticles made of a topological insulator. Recently, the role of topologically protected (surface) states in the optical properties of topological insulator nanoparticles was investigated [18], demonstrating that under external light illumination, a single electron in such a state induces a surface charge density similar to a plasmon in a metallic nanoparticle. Furthermore such an electron can act as a screening layer, effectively suppressing absorption inside the particle and can couple phonons and light, giving rise to a previously unreported topological particle polariton

mode. Due to the nature of this polariton mode, when interacting with the corresponding resonant mode of an adjacent quantum emitter, the requirement of a strong particle-emitter coupling is much more easily satisfied so that a hybrid mode emerges, reminiscent of the plexciton mode of metallic nanoparticle-quantum emitter dimers.

In chapter 7 we study the optical response of hybrid clusters containing metallic nanoparticle and quantum emitters which are usually fabricated via DNA-assisted self-assembly. Namely, the nanocluster contains randomly positioned, almost touching particles which may either be plasmonic nanoparticles or quantum emitters. Our aim is to study the interaction of the surface plasmons supported by the metallic nanoparticles with the excitonic resonances of the quantum emitters as well as how this interaction can be probed experimentally in absorption cross-section experiments of light incident on the nanocluster. Due to the large number of the metallic nanoparticles of such clusters (usually more than 100 particles per cluster) the computer time needed to calculate the light spectra via the multiple-scattering polaritonic-operator method employed in previous chapters becomes prohibitively long. Therefore, we employ only one pillar of the present technique, i.e., the coupled-dipole method so as to probe numerically the light-absorption spectrum from such hybrid nanoclusters.

Finally, in chapter 8 we present the future outlook of the multiple-scattering method providing some systems and setups which can be modelled by the method introduced in this thesis.

Chapter 3

Electromagnetic Green's Tensor

In this chapter we follow closely the work of [19]. An important concept in field theory is the Green's function $\mathbf{G}$, i.e. the fields due to a point source. In electromagnetic theory, the dyadic Green's function is essentially defined by the electric field $\mathbf{E}$ at the field point $\mathbf{r}$ generated by a radiating electric dipole $\mathbf{P}$ located at the source point $\mathbf{r}'$. In mathematical terms this reads as

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \omega^2 \mu_0 \mu \mathbf{G}\left(\mathbf{r}, \mathbf{r}'\right) \boldsymbol{P}. \tag{3.1}$$

Here, ω is the angular frequency, μ_0 is vacuum permeability, μ is the relative permeability of the medium and $\mathbf{P}$ is the electric dipole moment.

3.0.1 Mathematical basis for Green's functions

Consider the following, general inhomogeneous equation:

$$\mathcal{L}\mathbf{A}\left(\mathbf{r}\right) = \mathbf{B}\left(\mathbf{r}\right). \tag{3.2}$$

Here, $\mathcal{L}$ is a linear operator acting on the vector field $\mathbf{A}$ representing the unknown

response of the system. The vector field B is a known source function and makes the differential equation inhomogeneous. A well-known theorem for linear differential equations states that the general solution is equal to the sum of the complete homogeneous solution $(\mathbf{B} = 0)$ and a particular inhomogeneous solution. Here, the homogeneous solution $(\mathbf{A_0})$ is assumed to be known. We thus need to solve for an arbitrary solution of the inhomogeneous equation.

Usually it is difficult to find a solution of Eq. (3.2) and it is easier to consider the special inhomogeneity $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, which is zero everywhere, except in the point $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$. Then, the linear equation reads

$$\mathcal{L}\mathbf{G}_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \mathbf{n}_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (i = x, y, z), \tag{3.3}$$

where $\mathbf{n}_i$ denotes an arbitrary constant unit vector. In general, the vector field $\mathbf{G}_i$ is dependent on the location $\mathbf{r}'$ of the inhomogeneity $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$. Therefore, the vector $\mathbf{r}_i$ has been included in the argument of $\mathbf{G}_i$ .The three equations given by Eq. (3.3) can be written in closed form as

$$\mathcal{L}\mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \mathbf{I}\delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \tag{3.4}$$

where the operator $\mathcal{L}$ acts on each column of $\mathbf{G}$ separately and $\mathbf{I}$ is the unit dyad [20]. The unit dyad is defined by its property $\mathbf{I} \cdot \mathbf{a} = \mathbf{a} \cdot \mathbf{I} = \mathbf{a}$ where $\mathbf{a}$ is any *vector* and is similar to the identity matrix whose defining property is $\mathbf{1}_n \cdot \mathbf{x} = \mathbf{x} \cdot \mathbf{1}_n = \mathbf{x}$ where $\mathbf{x}$ is any *matrix* (of dimension n). The dyadic function $\mathbf{G}$ fulfilling Eq. (3.4) is known as the dyadic Green's function.

In a next step, assume that Eq. (3.4) has been solved and that $\mathbf{G}$ is known. Post-multiplying Eq.(3.4) with $\mathbf{B}(\mathbf{r}')$ on both sides and integrating over the volume V in which $\mathbf{B} \neq 0$ gives

$$\int_V \mathcal{L}\mathbf{G}\left(\mathbf{r},\mathbf{r}'\right)\mathbf{B}\left(\mathbf{r}'\right)dV' = \int_V \mathbf{B}\left(\mathbf{r}'\right)\delta\left(\mathbf{r}-\mathbf{r}'\right)dV'. \tag{3.5}$$

The right hand side simply reduces to $\mathbf{B}\left(\mathbf{r}\right)$ and with Eq.(3.2) it follows that

$$\mathcal{L}\mathbf{A}\left(\mathbf{r}\right) = \int_V \mathcal{L}\mathbf{G}\left(\mathbf{r},\mathbf{r}'\right)\mathbf{B}\left(\mathbf{r}'\right)dV' \tag{3.6}$$

If on the right hand side the operator is taken out of the integral, the solution of Eq.(3.2) can be expressed as

$$\mathbf{A}\left(\mathbf{r}\right) = \int_V \mathbf{G}\left(\mathbf{r},\mathbf{r}'\right)\mathbf{B}\left(\mathbf{r}'\right)dV' \tag{3.7}$$

Thus, the solution of the original equation can be found by integrating the product of the dyadic Green's function and the inhomogeneity $\mathbf{B}$ over the source volume V.

The assumption that the operators $\mathcal{L}$ and $\int dV'$ can be interchanged is not strictly valid and special care must be applied if the integrand is not well behaved. Most often $\mathbf{G}\left(\mathbf{r},\mathbf{r}'\right)$ is singular at $\mathbf{r}=\mathbf{r}'$ and an infinitesimal exclusion volume surrounding $\mathbf{r}=\mathbf{r}'$ has to be introduced. Depolarization of the principal volume must be treated separately resulting in a term $(\mathbf{L})$ depending on the geometrical shape of the volume. Furthermore, in numerical schemes the principal volume has a finite size giving rise to a second correction term commonly designated by $\mathbf{M}$. As long as we consider field points outside the source volume V, i.e. $\mathbf{r}\notin V$, we do not need to consider these issues.

3.0.2 Derivation of the Green's function for the electric field

By considering the time-harmonic vector potential $\mathbf{A}$ and the scalar potential ϕ in an infinite and homogeneous space characterized by the constants μ and ϵ, one may conveniently derive the Green's function for the electric field. $\mathbf{A}$ and ϕ are defined by

the following relationships

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = i\omega\mathbf{A}(\mathbf{r}) - \nabla\phi(\mathbf{r}) \tag{3.8}$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\mu_0\mu}\nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}) \tag{3.9}$$

Using the electric displacement $\mathbf{D} = \epsilon_0\epsilon\mathbf{E}$, the above equations can be inserted in Maxwell's second equation yielding

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}) = \mu_0\mu\mathbf{j}(\mathbf{r}) - i\omega\mu_0\mu\epsilon_0\epsilon\left[i\omega\mathbf{A}(\mathbf{r}) - \nabla\phi(\mathbf{r})\right], \tag{3.10}$$

The potentials $\mathbf{A}$,ϕ are not uniquely defined by Eqs. (3.8), and (3.9). We are still free to define the value of $\nabla \cdot \mathbf{A}$ which we choose as

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = i\omega\mu_0\mu\epsilon_0\epsilon\phi(\mathbf{r}) \tag{3.11}$$

A condition that fixes the redundancy of Eqs. (3.8), and (3.9) is called a gauge condition. The gauge chosen through Eq. (3.11) is the so-called Lorentz gauge. Using the mathematical identity $\nabla \times \nabla\times = -\nabla^2 + \nabla\nabla\cdot$ together with the Lorentz gauge we can rewrite Eq.(3.10) as

$$\left[\nabla^2 + k^2\right]\mathbf{A}(\mathbf{r}) = -\mu_0\mu\mathbf{j}(\mathbf{r}), \tag{3.12}$$

which is the inhomogeneous Helmholtz equation. It holds independently for each component A_i of $\mathbf{A}$. A similar equation can be derived for the scalar potential ϕ

$$\left[\nabla^2 + k^2\right]\phi(\mathbf{r}) = -\rho(\mathbf{r})/\epsilon_0\epsilon. \tag{3.13}$$

Thus we obtain four scalar Helholtz equations of the form

$$\left[\nabla^2 + k^2\right]f(\mathbf{r}) = -g(\mathbf{r}). \tag{3.14}$$

To derive the *scalar* Green's function $G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ for the Helmholtz operator we replace the source term $g(\mathbf{r})$ by a single point source $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ and obtain

$$\left[\nabla^2 + k^2\right] G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \tag{3.15}$$

The coordinate $\mathbf{r}$ denotes the location of the field point, i.e the point at which the fields are to be evaluated, whereas the coordinate $\mathbf{r}'$ designates the location of the point source. Once we have determined G_0 we can state the particular solution for the vector potential in Eq. (3.12) as

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \mu_0 \mu \int_V \mathbf{j}(\mathbf{r}') G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \, dV'. \tag{3.16}$$

A similar equation holds for the scalar potential. Both solutions require the knowledge of the Green's function defined through Eq.(3.15). In free space the only physical solution of this equation is [21]

$$G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{e^{\pm ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{4\pi|\mathbf{r} - \mathbf{r}|} \tag{3.17}$$

The solution with the plus sign corresponds to a spherical wave propagating out of the origin while the solution with a minus sign denotes a wave that converges towards the origin. In all the following we retain only the outwards propagating wave. The scalar Green's function can be introduced into Eq. (3.16) and the vector potential can be calculated by integrating over the source volume, allowing for the calculation of the vector and the scalar potential for any current distribution $\mathbf{j}$ and charge distribution ρ. It must be noted that the Green's function of Eq. (3.17) applies only to a homogeneous three-dimensional space. The Green's function of a two-dimensional space or a half-space will have a different form.

So far, we have reduced the treatment of Green's functions to the potentials $\mathbf{A}$ and ϕ because it allows us to work with scalar equations. The formalism becomes more involved when one considers the electric and magnetic fields, since a source current in the x-direction leads to an electric and magnetic field with x- y-, and $z-$ components, while for the vector potential a source current in x only gives rise to a vector potential with an x-component. Therefore, in the case of the electric and magnetic fields, a Green's function is needed that relates all components of the source with all components of the fields, i.e. the Green's function must be a tensor. This type of Green's function is denoted as a dyadic Green's function and has been introduced in the previous section. To determine the dyadic Green's function we start with the wave equation for the electric field,

$$\nabla \times \mu^{-1} \nabla \times \mathbf{E} - k_0^2 \epsilon \mathbf{E} = i\omega\mu_0 \mathbf{j} \tag{3.18}$$

which in a homogeneous space reads as

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}) - k^2 \mathbf{E}(\mathbf{r}) = i\omega\mu_0\mu \mathbf{j}(\mathbf{r}). \tag{3.19}$$

For each component of the current distribution $\mathbf{j}$ a corresponding Green's function can be defined. For instance, for j_x we have

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{G}_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - k^2 \mathbf{G}_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\, \mathbf{n}_x, \tag{3.20}$$

where $\mathbf{n_x}$ is the unit vector in the x-direction. A similar equation can be formulated for a point source in the y- and z- directions. In order to account for all orientations we

can write the general definition of the dyadic Green's function for the electric field [22]

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - k^2 \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \mathbf{I}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \tag{3.21}$$

$\mathbf{I}$ being the unit dyad (unit tensor). The first column of the tensor $\mathbf{G}$ corresponds to the field due to a point source in the x-direction, the second column to the field due to a point source in the y-direction, and the third column corresponds to the field due to a source point in the x-direction. Thus a dyadic Green's function is just a compact notation for the three vectorial Green's functions.

The source current in Eq. (3.19) can be viewed as a superposition of point currents. Thus, if the Green's function $\mathbf{G}$ is known, a particular solution of Eq. (3.19) can be stated as

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = i\omega\mu\mu_0 \int_V \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\, \mathbf{j}(\mathbf{r}')\, dV' \tag{3.22}$$

The general solution for the electric field needs to add any homogeneous solution $\mathbf{E}_0$ turning out to be

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) + i\omega\mu\mu_0 \int_V \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\, \mathbf{j}(\mathbf{r}')\, dV' \tag{3.23}$$

while the corresponding general solution for the magnetic field is

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}) = \mathbf{H}_0(\mathbf{r}) + \int_V [\nabla \times \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')]\, \mathbf{j}(\mathbf{r}')\, dV' \tag{3.24}$$

These equations are denoted as *volume integral equations*. They are very important since they form the basis for various formalisms such as the "method of moments", the "Lippman-Schwinger equation", or the "coupled dipole method". In order to avoid the apparrent singularity of $\mathbf{G}$ at $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$ we have limited the validity of the volume integral equations to the space outside the source volume V, $(\mathbf{r} \notin V)$.

In order to solve Eqs (3.23) and (3.24) for a given distribution of currents we still

need to determine the explicit form of $\mathbf{G}$. Introducing the Lorentz gauge (3.11) into (3.8) leads to

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = i\omega \left[1 + \frac{1}{k^2}\nabla\nabla\cdot\right] \mathbf{A}(\mathbf{r}). \tag{3.25}$$

The first colummn vector of $\mathbf{G}$, i.e $\mathbf{G}_x$,defined in Eq. (3.20) is simply the electric field due to a point source current $\mathbf{j} = (i\omega\mu_0)^{-1}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\,\mathbf{n_x}$. The vector potential originating from this source current is, according to Eq.(3.16)

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = (i\omega)^{-1} G_0(\mathbf{r},\mathbf{r}')\,\mathbf{n_x} \tag{3.26}$$

Inserting this vector potential into Eq.(3.25) we find

$$\mathbf{G}_x(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \left[1 + \frac{1}{k^2}\nabla\nabla\cdot\right] G_0(\mathbf{r},\mathbf{r}')\,\mathbf{n_x}, \tag{3.27}$$

with similar expressions for $\mathbf{G}_y$ and $\mathbf{G}_z$. Tying the three solutions together to form a dyad is accomplished via the definition $\nabla\cdot[G_0\mathbf{I}] = \nabla G_0$. Thus the dyadic Green's function can be calculated from the scalar Green's function G_0 in Eq.(3.17) as

$$\mathbf{G}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \left[\mathbf{I} + \frac{1}{k^2}\nabla\nabla\right] G_0(\mathbf{r},\mathbf{r}'). \tag{3.28}$$

3.1 Volume integral methods

Small particles can often be approximated by dipolar cells as in the case of Rayleigh scattering. The induced dipole moment in such a particle is proportional to the local field at the dipole's position. As long as a single particle is considered, the local field corresponds to the illuminating incident field. However, if an ensemble of particles is considered, the local field is a superposition of the incident radiation and all the partial fields scattered by the surrounding particles. It then turns out that each particle is

dependent on all the other particles. To solve this problem, a formalism is needed for solving self-consistently the fields of an arbitrary number of coherently interacting particles.

The particles are not required to be spatially separated from each other. They can be joined together to form a macroscopic object. Indeed, the response of matter to incident radiation can be formulated as a collective response of individual dipoles each of them occupying a volume element. The superposition of elementary dipole fields (Green's functions) has to be done in a self-consistent way, i.e. the magnitude and the orientation of each individual dipole is a function of the local field defined by the excitation and other surrounding dipoles.

Methods based on this concept usually involve summations over all dipolar centers. In the limit, as the size of the dipolar centers goes to zero, the summations become volume integrals. Therefore these formalisms are denoted as *volume integral methods*.

Both a *microscopic* and a *macroscopic* point of view exist for basically the same formalism. While in the former, microscopic dipolar particles are joined to form a macroscopic ensemble the latter considers a macroscopic object that is divided into small homogeneous subunits. It will be shown in section 3.5 that the two types of formalism are physically and mathematically equivalent. The method following the microscopic point of view will be denoted the *coupled dipole method* (CDM) and the method following the macroscopic point of view as the *method of moments* (MOM).

Both the CDM as well as the MOM are well established methods for solving Maxwell's equations in various fields of study. The CDM is widely used in astrophysics for the investigation of interstellar grains, but it also finds applications in other fields such as meteorological optics or surface contamination control. The MOM has its origins in electromagnetic practice with special focus on antenna theory. However, the MOM also finds applications in biological investigations, in optical scattering or in near-

field optics. In the literature, the two methods very often bear different names. As an example, the CDM is also called the discrete dipole approximation (DDA) and the MOM is designated as the digitized Green's function method [23] or simply as the volume integral equation method [24]. Furthermore, because of the analogy to quantum mechanics, the volume integral method is denoted by some authors as the Lippmann-Schwinger equation.

Both the CDM and the MOM can be derived from the same volume integral equation. In the past, some authors compared inadequate forms of the two methods and stated that one method is superior to the other [25]. However, as shown by Lakhtakia [26] for bianisotropic scatterers in free space, the two methods are fully equivalent to each other. The main difference between the CDM and the MOM is the point of view. While the MOM involves the fields that are *actually* present at a given point $\mathbf{r}$, CDM considers the fields that arrive at the point $\mathbf{r}$ and thus *excite* the small region ΔV centered around $\mathbf{r}$. Lakhtakia distinguishes between *weak* and *strong* forms of the two methods and we shall adopt the same terminology.

3.2 The volume integral equation

Consider an arbitrary reference system, such as a planar layered interface, whose dielectric properties are sufficiently represented by a spatially inhomogeneous dielectric constant, $\epsilon_{ref}(\mathbf{r})$, $\mathbf{r}$ being the position vector. For simplicity, the reference frame is assumed to be non-magnetic $(\mu_{ref} = 1)$ and isotropic. All the fields are further assumed to be time harmonic. The dielectric constant of all space will be denoted as $\epsilon(\mathbf{r})$. Then, as long as the reference system is unperturbed (no other objects are present) ϵ is identical to ϵ_{ref}. In the presence of perturbing objects embedded in the reference system $[\epsilon(\mathbf{r}) - \epsilon_{ref}(\mathbf{r})]$ defines the dielectric response of the objects relative to the reference

system.

In the absence of any source currents and charges, Maxwell's curl equations read as

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}) = i\omega\mu_0 \mathbf{H}(\mathbf{r}), \tag{3.29}$$

$$\nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}) = -i\omega\epsilon_0\epsilon_{ref}(\mathbf{r})\mathbf{E}(\mathbf{r}) + \mathbf{j}_e(\mathbf{r}), \tag{3.30}$$

where $\mathbf{j}_e$ is the volume distribution of the induced electric current density

$$\mathbf{j}_e(\mathbf{r}) = -i\omega\epsilon_0 \left[\epsilon(\mathbf{r}) - \epsilon_{ref}(\mathbf{r})\right]\mathbf{E}(\mathbf{r}). \tag{3.31}$$

From Eqs.(3.29) and(3.30) it follows that $\mathbf{E}$ has to fulfill the inhomogeneous wave equation

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}) - k_0^2\epsilon_{ref}(\mathbf{r})\mathbf{E}(\mathbf{r}) = i\omega\mu_0\mathbf{j}_e(\mathbf{r}), \tag{3.32}$$

where the free space wavenumber k_0 is equal to ω/c. Using the definition of the dyadic Green's function of the previous section

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{G}(\mathbf{r},\mathbf{r}') - k_0^2\epsilon_{ref}(\mathbf{r})\mathbf{G}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \mathbf{I}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}'), \tag{3.33}$$

the electric field can be represented as

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) + \frac{i\omega}{\epsilon_0 c^2}\int_V \mathbf{G}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\mathbf{j}_e(\mathbf{r}')\,dV' \quad \mathbf{r} \notin V, \tag{3.34}$$

where the prime in V' indicates that the integration refers to $\mathbf{r}'$. While $\mathbf{E}_0$ denotes the homogeneous solution ($\mathbf{j}_e = 0$ everywhere), the term on the right side represents the particular solution. A similar procedure can be applied to obtain the magnetic field. One finds

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}) = \mathbf{H}_0(\mathbf{r}) + \int_V \left[\nabla \times \mathbf{G}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\right]\mathbf{j}_e(\mathbf{r}')\,dV' \quad \mathbf{r} \notin V, \tag{3.35}$$

Upon substitution of $\mathbf{j}_e$ into Eqs.(3.34) and (3.35) implicit integral equations (Fredholm equations of the second kind) are obtained for the fields $\mathbf{E}$ and $\mathbf{H}$. These equations are denoted as *the volume integral equations* for the electric and magnetic fields and form the basis for the MOM.

The current density of an electric dipole with moment $\mathbf{P}_0$ located at $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0$ is

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = -i\omega \mathbf{P}_0 \delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0), \tag{3.36}$$

where the delta function has the units m^{-3}. Inserting this current into Eqs.(3.34) and (3.35) and assuming the homogeneous solution is zero (no external excitation), the electomagnetic fields can be expressed in terms of $\mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ as

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{\omega}{\epsilon_0 c^2} \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) \boldsymbol{P}_0, \tag{3.37}$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}) = -i\omega \left[\nabla \times \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0)\right] \boldsymbol{P}_0. \tag{3.38}$$

Thus, the $\mathbf{E}$ field of a dipole with orientation $\boldsymbol{P}_0 = |\boldsymbol{P}|\mathbf{n}_x$ located at $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0$ corresponds to the first column of $\mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0)$. Similarly, the $\mathbf{E}$ field of a y-oriented (z-oriented) dipole corresponds to the second (third) column of $\mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0)$. In other words, the columns of $\mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0)$ render the $\mathbf{E}$ vectors for the three major components of the dipole. The same relationship holds for the $\mathbf{H}$ field and $[\nabla \times \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0)]$. The electromagnetic field of an arbitrarily oriented dipole can therefore simply be represented in terms of $\mathbf{G}$ and $[\nabla \times \mathbf{G}]$.

For later purposes it will be convenient to split $\mathbf{G}$ into two separate contributions

$$\mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) = \mathbf{G}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) + \mathbf{G}_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0). \tag{3.39}$$

$\mathbf{G}_s$ is the scattering part of the Green's function and accounts for the electromagnetic

field, i.e. the field that is reflected from or transmitted through inhomogeneities in the environment. Similarly, $\mathbf{G}_0$ is the primary part of the Green's function [Eq. (3.40)] and determines the direct dipole field. While $\mathbf{G}_0$ is singular at its origin $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$, the scattering part behaves regularly. $\mathbf{G}_0$ will only contribute to the field in the (sub)domain in which it is located. $\mathbf{G}_0$ corresponds to the Green's dyadic in free space and can be determined in closed analytical form from the scalar Green's function according to the previous section

$$\mathbf{G}_0\left(\mathbf{r},\mathbf{r}'\right) = \left[\mathbf{I} + \frac{1}{k^2}\nabla\nabla\right] G_0\left(\mathbf{r},\mathbf{r}'\right) \tag{3.40}$$

where $G_0\left(\mathbf{r},\mathbf{r}'\right)$ is a solution of

$$\nabla^2 G_0\left(\mathbf{r},\mathbf{r}'\right) + k^2 G_0\left(\mathbf{r},\mathbf{r}'\right) = -\delta\left(\mathbf{r}-\mathbf{r}'\right) \tag{3.41}$$

The solution of this equation is

$$G_0\left(\mathbf{r},\mathbf{r}'\right) = \frac{e^{\pm ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}|} \tag{3.42}$$

where the plus sign corresponds to an outgoing wave and the minus sign to an incoming wave.

So far, the field $\mathbf{E}$ has been derived for points outside the scattering objects ($\mathbf{r} \notin V$). However, if the fields within the *source volume* ($\mathbf{r} \in V$) are to be evaluated, a *principal volume* V_δ must be introduced to exclude the singularity of $\mathbf{G}_0$ at $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$. In this case the solution of (3.32) reads

$$\begin{aligned}\mathbf{E}\left(\mathbf{r}\right) =& \mathbf{E}_0\left(\mathbf{r}\right) + \frac{i\omega}{\epsilon_0 c^2}\int_V \mathbf{G}_s\left(\mathbf{r},\mathbf{r}'\right)\mathbf{j}_e\left(\mathbf{r}'\right)dV' \\ & \frac{i\omega}{\epsilon_0 c^2}\int_{V-V_\delta} \mathbf{G}_0\left(\mathbf{r},\mathbf{r}'\right)\mathbf{j}_e\left(\mathbf{r}'\right)dV' + \frac{\mathbf{L}\mathbf{j}_e\left(\mathbf{r}\right)}{i\omega\epsilon_0\epsilon_{ref}\left(\mathbf{r}\right)} \quad \mathbf{r} \in V.\end{aligned} \tag{3.43}$$

A similar expression can be found for the magnetic field $\mathbf{H}$. In the limit as the

maximum length of the integration area δ approaches zero, the exclusion volume V_δ becomes infinitely small. For arbitrary exclusion volumes V_δ and time harmonic fields, the source term $\mathbf{L}$ can be interpreted physically as a generalized depolarizing dyadic and turns out to depend entirely on the geometry of the principal volume [27]

$$\mathbf{L} = \frac{1}{4\pi} \int_{S_\delta} \frac{\mathbf{n}(\mathbf{r}')(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} dS'. \tag{3.44}$$

The limit as $\delta \to 0$ is omitted in the expression for $\mathbf{L}$ because the surface depends only on the geometry of V_δ. For cubic or spherical principal volumes the source dyadic turns out to be $\mathbf{L} = (1/3)\,\mathbf{I}$.

Eq.(3.43) is known as the (electric) volume integral equation. It can be represented by the simpler equation (3.34) if the Green's function is written in the symbolic form

$$\mathbf{G}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = P.V.\left[\mathbf{G}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\right] - \frac{\mathbf{L}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}{k_0^2 \epsilon_{ref}(\mathbf{r}')} \tag{3.45}$$

The symbol $P.V.$ denotes the principal value and was introduced by van Bladel [28]. A volume integral over $P.V\left[\mathbf{G}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\right]$ acting on a current $\mathbf{j}(\mathbf{r}')$ implies that an infinitesimal exclusion volume at $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$ must be taken into account. In other words

$$\int_V P.V\left[\mathbf{G}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\right]\mathbf{j}_e(\mathbf{r}')\,dV' = \lim_{\delta\to 0}\int_{V-V_\delta} \mathbf{G}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\,\mathbf{j}_e(\mathbf{r}')\,dV' + \frac{\mathbf{L}\mathbf{j}_e(\mathbf{r})}{k_0^2\epsilon_{ref}(\mathbf{r})}. \tag{3.46}$$

In the usual notation the symbol $P.V.$ is taken out of the integral. The principal volume notation is only stated here for completeness and will not be used in the following. The source volume V can be split into N volume elements ΔV_n such that

$$V = \sum_{n=1}^{N} \Delta V_n \tag{3.47}$$

It is assumed that the individual volume elements are sufficiently small, such that the current density $\mathbf{j}_e$ can be regarded as constant over the dimensions of ΔV_n

$$\mathbf{j}_e(\mathbf{r}) = \mathbf{j}_e(\mathbf{r}_n) \quad \mathbf{r} \in \Delta V_n, \tag{3.48}$$

where $\mathbf{r}_n$ is an arbitrary point inside ΔV_n. In this case, the solution for the field $\mathbf{E}$ can be written as

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) + \sum_{n=1}^{N} \Delta\mathbf{E}_n^0(\mathbf{r}) + \sum_{n=1}^{N} \Delta\mathbf{E}_n^s(\mathbf{r}), \tag{3.49}$$

where $\Delta\mathbf{E}_n^0$ is the primary field generated by the current in the subvolume ΔV_n, and $\Delta\mathbf{E}_n^s$ is the corresponding scattered field. $\Delta\mathbf{E}_n^0$ and $\Delta\mathbf{E}_n^s$ are determined by

$$\Delta\mathbf{E}_n^0(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{i\omega}{\epsilon_0 c^2}\left[\int_{\Delta V_n} \mathbf{G}_0(\mathbf{r},\mathbf{r}')\,dV'\right]\mathbf{j}_e(\mathbf{r}_n) & \mathbf{r} \notin \Delta V_n \\ \\ \frac{i\omega}{\epsilon_0 c^2}\left[\lim_{\delta\to 0}\int_{\Delta V_n - V_\delta} \mathbf{G}_0(\mathbf{r},\mathbf{r}')\,dV' - \frac{\mathbf{L}}{k_0^2\epsilon_{ref}(\mathbf{r})}\right]\mathbf{j}_e(\mathbf{r}_n) & \mathbf{r} \in \Delta V_n \end{cases} \tag{3.50}$$

$$\Delta\mathbf{E}_n^s(\mathbf{r}) = \frac{i\omega}{\epsilon_0 c^2}\left[\int_{\Delta V_n} \mathbf{G}_s(\mathbf{r},\mathbf{r}')\,dV'\right]\mathbf{j}_e(\mathbf{r}_n). \tag{3.51}$$

Due to the smooth behavior of $\mathbf{G}_0$ at $\mathbf{r} \neq \mathbf{r}'$,the integral in the expression for $\mathbf{r} \notin \Delta V_n$ can be approximated by $\Delta V_n \mathbf{G}_0(\mathbf{r},\mathbf{r}')$. This approximation cannot be applied for $\mathbf{r} \in \Delta V_n$ because of the strong variation of $\mathbf{G}_0$ near $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$. Instead, the volume integral has to be carried out explicitly for a given geometry of the principal volume V_δ. Since $\mathbf{G}_s$ is well behaved for all $\mathbf{r}$, the integration of $\mathbf{G}_s$ can be replaced by $\Delta V_n \mathbf{G}_s(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ everywhere. For later convinience the remaining integral will be denoted as

$$\mathbf{M} = \lim_{\delta\to 0}\int_{\Delta V_n - V_\delta} \mathbf{G}_0(\mathbf{r},\mathbf{r}')\,dV'. \tag{3.52}$$

After inserting Eqs.(3.50) and (3.51) into Eq.(3.49) and evaluating the field $\mathbf{E}$ at the

positions $\mathbf{r}_k = \mathbf{r}_n$, the following N vectors are obtained:

$$\begin{aligned}\mathbf{E}(\mathbf{r}_k) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_k) \quad &+ \frac{i\omega}{\epsilon_0 c^2}\left[\mathbf{M}(\mathbf{r}_k) - \frac{\mathbf{L}(\mathbf{r}_k)}{k_0^2 \epsilon_{ref}(\mathbf{r}_k)} + \Delta V_k \mathbf{G}_s(\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_k)\right]\mathbf{j}_e(\mathbf{r}_k) \\ &+ \frac{i\omega}{\epsilon_0 c^2} \sum_{\substack{n=1 \\ n \neq k}}^{N} \mathbf{G}(\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_n)\,\mathbf{j}_e(\mathbf{r}_n)\,\Delta V_n, \quad k = 1, \ldots, N.\end{aligned} \tag{3.53}$$

These N equations are the basis for both the MOM and the CDM. The dyadics $\mathbf{L}$ and $\mathbf{M}$ are given by Eqs. (3.44) and (3.52) respectively. $\mathbf{G}$ is the Green's function and $\mathbf{G}_s$ denotes its scattering part. Note that the term in brackets, containing $\mathbf{M}$, $\mathbf{L}$ and $\mathbf{G}_s$, defines the interaction of the subvolume element ΔV_k with itself, whereas the sum in the second row accounts for interactions with other dipolar subunits.

The dyadics $\mathbf{L}$ and $\mathbf{M}$ can be evaluated for a specific geometry of V_δ,but their symbolic representation will be maintained for general validity. It can be shown that $\mathbf{M}(\mathbf{r}_n)$ approaches zero as the subvolume ΔV_n is reduced arbitrarily. Therefore, in the limit $\Delta V_n \to 0$ the contribution of $\mathbf{M}(\mathbf{r}_n)$ can be ignored. The dyadic $\mathbf{L}(\mathbf{r}_n)$, on the other hand, does not vanish in the limit $\Delta V_n \to 0$. This dyadic accounts for the self-depolarization and its incorporation is absolutely necessary in a self consistent formalism.

Since Eq. (3.53) considers both $\mathbf{M}$ and $\mathbf{L}$, the equation represents a so-called *strong* form. The *weak* form is obtained if $\mathbf{M}$ is ignored and only $\mathbf{L}$ is considered. According to Lakhtakia [26], only comparisons between strong forms *or* weak forms are appropriate. A comparison between the strong form of the MOM and the weak form of the CDM will show the same inconsistency as a comparison between the strong and weak forms of the same method.

3.3 The Method of moments (MOM)

The method of moments considers the fields that are actually present at a given point $\mathbf{r}$. These fields are directly represented by Eq. (3.53). In order to arrive at a solvable system of equations, the electric current density

$$\mathbf{j}_e(\mathbf{r}) = -i\omega\epsilon_0\left[\epsilon(\mathbf{r}) - \epsilon_{ref}(\mathbf{r})\right]\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -i\omega\epsilon_0\Delta\epsilon(\mathbf{r})\mathbf{E}(\mathbf{r}) \tag{3.54}$$

is introduced into Eq.(3.53). This leads to the following system of equations

$$\mathbf{E}_0(\mathbf{r}_k) = \sum_{n=1}^{N}\mathbf{A}_{kn}\mathbf{E}(\mathbf{r}_n) \tag{3.55}$$

where the submatrices $\mathbf{A}_{kn}$ are given by

$$\begin{aligned}\mathbf{A}_{kn} = &\left[\mathbf{I} - \left[k_0^2\mathbf{M}(\mathbf{r}_k) - \frac{\mathbf{L}(\mathbf{r}_k)}{\epsilon_{ref}(\mathbf{r}_k)} + \Delta V_k k_0^2\mathbf{G}_s(\mathbf{r}_k,\mathbf{r}_k)\right]\Delta\epsilon(\mathbf{r}_k)\right]\delta_{kn} \\ &- \left[\Delta V_n k_0^2\mathbf{G}(\mathbf{r}_k,\mathbf{r}_n)\Delta\epsilon(\mathbf{r}_k)\right](1-\delta_{kn})\end{aligned} \tag{3.56}$$

Since Eq. (3.55) is a vector matrix equation, $\mathbf{A}_{kn}$ is a $3N \times 3N$ submatrix. Different computational schemes, such as the conjugate gradient method, serve to solve the system of equations. It is probably the most difficult task of the MOM to find an efficient and reliable algorithm for solving Eq. (3.55). Because the resulting matrices usually have low conditions, a direct solution might become numerically unstable for large systems. To overcome this problem Martin *et al.* introduced an iterative procedure that is based in Dyson's equation [29].

The current $\mathbf{j}_k$ given by Eq.(3.54) can also be inserted into Eq.(3.34) or Eq.(3.43) in order to obtain an integral formulation of Eq.(3.53). Furthermore it should be noted that the formalism is not restricted to isotropic scatterers. Eq.(3.55) remains unaffected if $\epsilon(\mathbf{r})$ is assumed to be a tensor. The extension to bianisotropic scatterers can be found

in [26].

3.4 The coupled dipole method (CDM)

Contrary to the MOM, the CDM cosiders the field $\mathbf{E}_{exc}$ that excites a given volume element. This field is different from the field in Eq.(3.53). In order to obtain the field $\mathbf{E}_{exc}$, the "self-field" associated with $\mathbf{M}$ and $\mathbf{L}$ have to be subtracted from the actual field $\mathbf{E}$ to yield

$$\begin{aligned}\mathbf{E}_{exc}\left(\mathbf{r}_k\right) = \mathbf{E}_0\left(\mathbf{r}_k\right) &+ \frac{i\omega}{\epsilon_0 c^2}\mathbf{G}_s\left(\mathbf{r}_k,\mathbf{r}_k\right)\mathbf{j_e}\left(\mathbf{r}_k\right)\Delta V_k \\ &+ \frac{i\omega}{\epsilon_0 c^2}\sum_{\substack{n=1\\ n\neq k}}^{N}\mathbf{G}\left(\mathbf{r}_k,\mathbf{r}_n\right)\mathbf{j_e}\left(\mathbf{r}_n\right)\Delta V_n, \quad k=1,\ldots,N\end{aligned} \tag{3.57}$$

while the dyadics $\mathbf{M}$ and $\mathbf{L}$ define the *direct* interaction, the term containing $\mathbf{G}_s$ accounts for the *indirect* interaction. The field associated with $\mathbf{G}_s\left(\mathbf{r}_k,\mathbf{r}_k\right)$ is the field that was emitted at $\mathbf{r}=\mathbf{r}_k$ at former times and now arrives back to $\mathbf{r}=\mathbf{r}_k$ after having been scattered in the environment. Therefore, this field also contributes to the exterior excitation of the volume element at ΔV_k and hence must be included in Eq. (3.57).

Using the microscopic polarizability α_k, the dipole moment $\boldsymbol{P}_k$ induced in the volume element ΔV_k can be related to the field $\mathbf{E}_{exc}\left(\mathbf{r}_k\right)$ by

$$\boldsymbol{P}_k = \alpha_k \mathbf{E}_{exc}. \tag{3.58}$$

This relationship can be introduced in Eq. (3.57) after expressing the current density

in terms of the dipole moment

$$\mathbf{j}_e\left(\mathbf{r}_k\right) = -\frac{i\omega}{\Delta V_k}\boldsymbol{P}_k. \tag{3.59}$$

The resulting system of equations in matrix form reads as

$$\mathbf{E}_0\left(\mathbf{r}_k\right) = \sum_{n=1}^{N}\mathbf{B}_{kn}\mathbf{E}_{exc}\left(\mathbf{r}_n\right), \quad k = 1, \ldots, N, \tag{3.60}$$

where the submatrices $\mathbf{B}_{kn}$ are given by

$$\mathbf{B}_{kn} = \left[\mathbf{I} - \frac{\omega^2}{\epsilon_0 c^2}\mathbf{G}_s\left(\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_k\right)\alpha_k\right]\delta_{kn} - \left[\mathbf{G}\left(\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_n\right)\alpha_n\right]\left(1 - \delta_{kn}\right). \tag{3.61}$$

If Eq. (3.60) is multiplied by α_k on both sides, a system of equations is obtained for the dipole moments

$$\alpha_k\mathbf{E}_0\left(\mathbf{r}_k\right) = \sum_{n=1}^{N}\mathbf{C}_{kn}\boldsymbol{P}_n, \quad k = 1, \ldots, N, \tag{3.62}$$

where the submatrices $\mathbf{C}_{kn}$ are given by

$$\mathbf{C}_{kn} = \left[\mathbf{I} - \frac{\omega^2}{\epsilon_0 c^2}\alpha_k\mathbf{G}_s\left(\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_k\right)\right]\delta_{kn} - \left[\frac{\omega^2}{\epsilon_0 c^2}\alpha_n\mathbf{G}\left(\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_n\right)\right]\left(1 - \delta_{kn}\right). \tag{3.63}$$

Once the dipole moments are determined, the field can easily be calculated everywhere in space. It has to be emphasized once more that $\mathbf{E}_{exc}$ is identical with $\mathbf{E}$ only outside the scatterer occupied by the volume V. Inside V the two fields are different. In order to obtain the actual field inside V from $\mathbf{E}_{exc}$, the “self-dyad" associated with $\mathbf{L}$ and $\mathbf{M}$ has to be added to every interior point. However, outside the volume V the field due to the N induced dipoles reads as

$$\mathbf{E}\left(\mathbf{r}\right) = \mathbf{E}_0\left(\mathbf{r}\right) + \frac{\omega^2}{\epsilon_0 c^2}\sum_{n=1}^{N}\mathbf{G}\left(\mathbf{r}, \mathbf{r}'\right)\boldsymbol{P}_n \quad \mathbf{r} \notin V. \tag{3.64}$$

In order to compare the CDM and the MOM, the polarizabilities α_k have to be expressed in terms of $\mathbf{L}(\mathbf{r}_k)$,$\mathbf{M}(\mathbf{r}_k)$ and $\epsilon(\mathbf{r}_k)$. The requirement for the CDM to be identical with the MOM leads to

$$\alpha_k = \Delta V_k \epsilon_0 \Delta\epsilon(\mathbf{r}_k) \left[\mathbf{I} - \left[k_0^2 \mathbf{M}(\mathbf{r}_k) - \frac{\mathbf{L}(\mathbf{r}_k)}{\epsilon_{ref}(\mathbf{r}_k)}\right] \Delta\epsilon(\mathbf{r}_k)\right]^{-1}. \tag{3.65}$$

This relation follows from the equality of the current density in Eq. (3.54) in the MOM and the current density Eqs. (3.58) and (3.59) in the CDA. The exciting field $\mathbf{E}_{exc}$ has further to be expressed in terms of the actual field $\mathbf{E}$ according to

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_{exc}(\mathbf{r}_k) &= \mathbf{E}(\mathbf{r}_k) - \frac{i\omega}{\epsilon_0 c^2}\left[\mathbf{M}(\mathbf{r}_k) - \frac{\mathbf{L}(\mathbf{r}_k)}{k_0^2 \epsilon_{ref}(\mathbf{r}_k)}\right] \mathbf{j}_e(\mathbf{r}_k) \\ &= \left[\mathbf{I} - \left[k_0^2 \mathbf{M}(\mathbf{r}_k) - \frac{\mathbf{L}(\mathbf{r}_k)}{\epsilon_{ref}(\mathbf{r}_k)}\right] \Delta\epsilon(\mathbf{r}_k)\right] \mathbf{E}(\mathbf{r}_k), \end{aligned} \tag{3.66}$$

which follows from Eqs. (3.53), (3.54), (3.57). It remains to be shown that Eq.(3.65) reduces to the known forms for the polarizability.

3.5 Equivalence of the MOM and the CDM

In the weak forms of the MOM and the CDM, the contribution of the dyadic $\mathbf{M}$ is ingored. In this case, Eq.(3.65) can be expressed as

$$\alpha_k = 3\epsilon_0 \epsilon_{ref}(\mathbf{r}_k) \Delta V_k \frac{\epsilon(\mathbf{r}_k) - \epsilon_{ref}(\mathbf{r}_k)}{\epsilon(\mathbf{r}_k) + 2\epsilon_{ref}(\mathbf{r}_k)} \mathbf{I}, \tag{3.67}$$

where the explicit value of $\mathbf{L} = (1/3)\mathbf{I}$ was used. Eq. (3.67) is recognized as the quasi-static polarizability of an electrically small sphere. Thus, the MOM and the CDM turn out to be identical in their weak forms. Furthermore, since Eq. (3.66) relates the exciting field $\mathbf{E}_{exc}$ to the actual field $\mathbf{E}$, it can be shown that the field inside the

subvolume ΔV_k is

$$\mathbf{E}\left(\mathbf{r}_k\right) = \frac{3\epsilon_{ref}\left(\mathbf{r}_k\right)}{\epsilon\left(\mathbf{r}_k\right) + 2\epsilon_{ref}\left(\mathbf{r}_k\right)}\mathbf{E}_{ext}\left(\mathbf{r}_k\right). \tag{3.68}$$

This relationship is consistent with the corresponding expression obtained for a small sphere in a homogeneous external field.

In order to compare the strong forms of the MOM and the CDM, an explicit value for the dyadic $\mathbf{M}$ has to be determined. The calculation is most easily performed for a spherical principal volume V_δ. In this case, the integral in Eq.(3.52) can be determined and the expression for $\mathbf{M}$ reads as [28]

$$\mathbf{M}\left(\mathbf{r}_k\right) = \frac{2}{3}\frac{1}{k_{ref}^2\left(\mathbf{r}_k\right)}\left[\left[1 - ik_{ref}\left(\mathbf{r}_k\right)R_k\right]\mathrm{e}^{ik_{ref}\left(\mathbf{r}_k\right)R_k} - 1\right]\mathbf{I}. \tag{3.69}$$

In this expression, R_k is the radius of the spherical subvolume $\Delta V_k = (4\pi/3)\,R_k^3$ and k_{ref} is given by $k_{ref}^2 = k_0^2\epsilon_{ref}$. As expected, $\mathbf{M}$ equals zero for $R_k \to 0$. Inserting Eq.(3.69) into the expression for the polarizability (3.65) and using $\mathbf{L} = (1/3)\,\mathbf{I}$ one obtains

$$\alpha_k = \left[3\epsilon_0\epsilon_{ref}\left(\mathbf{r}_k\right)\frac{\Delta\epsilon\left(\mathbf{r}_k\right)\Delta V_k}{\epsilon\left(\mathbf{r}_k\right) + 2\epsilon_{ref}\left(\mathbf{r}_k\right)}\right]\left[\mathbf{I} - \frac{3k_{ref}^2\left(\mathbf{r}_k\right)\Delta\epsilon\left(\mathbf{r}_k\right)}{\epsilon\left(\mathbf{r}_k\right) + 2\epsilon_{ref}\left(\mathbf{r}_k\right)}\mathbf{M}\right]^{-1}. \tag{3.70}$$

The first factor is recognized as the weak form of the polarizability, whereas the second expression defines a correction term that accounts for the finite subvolume V_δ. For $\Delta V_k \to 0$ this term equals $\mathbf{I}$. The polarizability α_k was first determined by Lathtakia [26], and it is *this form* that must be considered in comparison with the strong form of the MOM. It therefore turns out that the strong forms of the MOM and the CDM are also equivalent. Since the strong forms account for the finite size of the subvolumes, they generally lead to faster convergence than the weak forms.

It has been shown by several authors that the electrostatic polarizability given by

Eq.(3.67) fulfills neither energy conservation nor the optical theorem for particles modelled by a single dipole [30, 31]. According to the equivalence of the MOM and the CDM neither does the weak form of the MOM provides physical solutions for single dipolar scatterers. Therefore, the dyadic $\mathbf{M}$ is significant even for very small particles. In order to achieve physical solutions, various other forms of the CDM were proposed but all of them modify the weak form of the CDM to include higher-terms in $k_{ref}\left(\mathbf{r}_k R_k\right)$.

It is repeated here that the main difference between the MOM and the CDM is the point of view. While the CDM considers the field incident on a subvolume(exciting field), the MOM deals with the field that is actually present in the subvolume. Therefore, the field of the CDM only represents the solution for the fields outside the scatterer, whereas inside the scatterer the relation between the exciting field $\mathbf{E}_{exc}$ and actual filed $\mathbf{E}$ is given by Eq.(3.66).

3.6 Effective polarizability

The effective polarizability α_{eff} is often introduced in order to account for the interaction of a single dipolar particle with its environment. The interaction originates from the fact that part of the field emitted by the dipole at previous times is reflected back and influences the dipole's properties. The dipole moment $\boldsymbol{P}$ of a polarizable particle located at $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0$ with polarizability $\alpha\left(\omega\right)$ is related to the local exciting field $\mathbf{E}_{local} = \mathbf{E}_{exc}\left(\mathbf{r} = \mathbf{r}_0\right)$ by

$$\boldsymbol{P} = \alpha\left(\omega\right)\mathbf{E}_{local} \tag{3.71}$$

where the polarizability is given by Eq. (3.65). Note that $\mathbf{E}_{local}$ is the field that excites the particle and is thus not equal to the actual field at $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0$. $\mathbf{E}_{local}$ can be split into two contributions

$$\mathbf{E}_{local} = \mathbf{E}_0\left(\mathbf{r}_0\right) + \mathbf{E}_s\left(\mathbf{r}_0\right), \tag{3.72}$$

where $\mathbf{E}_0$ is the exciting field and $\mathbf{E}_s$ is the dipole's field that is reflected back to its position (scattered field). The latter can be written as

$$\mathbf{E}_s(\mathbf{r}_0) = \frac{\omega^2}{\epsilon_0 c^2}\mathbf{G}_s(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0)\boldsymbol{P}. \tag{3.73}$$

Note that $\mathbf{G}_s$, unlike $\mathbf{G}_0$, has no singularity and hence may be evaluated at its origin. With Eqs. (3.71)-(3.73), it follows that

$$\boldsymbol{P} - \frac{\omega^2}{\epsilon_0 c^2}\alpha(\omega)\mathbf{G}_s(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0)\boldsymbol{P} = \alpha(\omega)\mathbf{E}_0(\mathbf{r}_0) \tag{3.74}$$

This equation is identical to Eq (3.62) of the CDM if a single particle is considered. The right hand is simply the primary dipole moment $\boldsymbol{P}_0$ i.e. the dipole moment induced by the exciting field $\mathbf{E}_0$. Thus Eq. (3.74) can be rewritten as

$$\boldsymbol{P} - \frac{\omega^2}{\epsilon_0 c^2}\alpha(\omega)\mathbf{G}_s(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0)\boldsymbol{P} = \boldsymbol{P}_0 \tag{3.75}$$

which can be solved for $\boldsymbol{P}$. The self-consistent dipole moment $\boldsymbol{P}$ is determined by $\mathbf{G}_s$, containing the information of the optical properties of the environment and by α, describing the properties of the particle itself. From Eq. (3.73) an effective polarizability, α_{eff}, can be calculated as

$$\boldsymbol{P} = \alpha_{eff}(\omega)\mathbf{E}_0(\mathbf{r}_0). \tag{3.76}$$

In free space α_{eff} is equal to α. Inhomogeneities in the environment change the polarizability from α to α_{eff}. These changes are due to the dipole's interaction with the environment. If α represents a molecule or atom with well-defined transition energies, then the interaction with environment leads to resonance shifts and alterations of the decay rates.

3.7 The Total Green's function

The entire electromagnetic information of a system consisting of an arbitrary number of particles can be represented by a single dyadic function. This function is denoted as $\mathbf{G}_t$ where the index t stands for "total". The term "particle" represents any dipolar center, whether spatially isolated from others or merged together with others to form a macroscopic medium. Consider an arbitrary number of particles embedded in an inhomogeneous reference system, such as a planar layered structure. It is assumed that the Green's function $\mathbf{G}$ accounts for the inhomogeneous reference system. According to Eq.(3.66), the actual field $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ outside of all the particles in the system is equal to the exciting field $\mathbf{E}_{exc}$ because $\mathbf{r}$ is an exterior point. For $\mu = 1$ this field is given by Eqs.(3.60) and (3.61) and reads

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) + \frac{\omega^2}{\epsilon_0 c^2} \sum_{n=1}^{N} \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_n) \alpha_n \mathbf{E}(\mathbf{r}_n) \tag{3.77}$$

where $\mathbf{E}_0$ is the field in the absence of the particles. For the present purpose, $\mathbf{E}_0$ is the field of an exciting dipole at $\mathbf{r} = \mathbf{r}_k$ with the dipole moment $\boldsymbol{P}_k$. According to Eq. (3.37) the dipole field can be expressed in terms of the Green's function as

$$\mathbf{E}_0(\mathbf{r}) = \frac{\omega^2}{\epsilon_0 c^2} \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_k) \boldsymbol{P}_k. \tag{3.78}$$

The combination of both equations leads to

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{\omega^2}{\epsilon_0 c^2} \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_k) \boldsymbol{P}_k + \frac{\omega^2}{\epsilon_0 c^2} \sum_{n=1}^{N} \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_n) \alpha_n \mathbf{E}(\mathbf{r}_n). \tag{3.79}$$

If the Green's function of the entire system were known, the field at $\mathbf{r}$ could simply be calculated from

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{\omega^2}{\epsilon_0 c^2} \mathbf{G}_t(\mathbf{r}, \mathbf{r}_k) \boldsymbol{P}_k. \tag{3.80}$$

Here, $\mathbf{G}_t$ not only accounts for the inhomogeneous reference system, but also for the particles. The field in Eq. (3.80) can be substituted for the fields $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ and $\mathbf{E}(\mathbf{r}_n)$ in Eq.(3.79) to obtain

$$\mathbf{G}_t(\mathbf{r}, \mathbf{r}_k) \boldsymbol{P}_k = \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_k) \boldsymbol{P}_k + \frac{\omega^2}{\epsilon_0 c^2} \sum_{n=1}^{N} \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_n) \alpha_n(\omega) \mathbf{G}_t(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}_k) \boldsymbol{P}_k. \tag{3.81}$$

This equation can be post-multiplied by $\boldsymbol{P}_k / |\boldsymbol{P}_k|^2$ to give

$$\mathbf{G}_t(\mathbf{r}, \mathbf{r}_k) = \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_k) + \omega^2 \mu_0 \sum_{n=1}^{N} \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_n) \alpha_n(\omega) \mathbf{G}_t(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}_k). \tag{3.82}$$

This is the discrete form of Dyson's equation [32] and was first derived in quantum mechanics. In the present approach it was assumed that only exterior points are considered. The derivation for interior points follows the same steps but with a slightly more complicated expression for Eq.(3.77) including the scattering part of $\mathbf{G}$. Eq.(3.82) incorporates all information about the environment. Once $\mathbf{G}_t$ is known, the field of a dipole placed at an arbitrary location $\mathbf{r}_k$ is readily calculated using Eq.(3.80). The formalism of Dyson's equation is elaborated in more detail by Martin *et al.* for van der Waals interactions and for electromagnetic scattering [33]. In the former, $\mathbf{G}_t$ is denoted as the "field susceptibility", whereas for the latter, it bears the name "generalized field propagator".

Chapter 4

A Multiple-Scattering Polaritonic-Operator Method for Hybrid Arrays of Metal Nanoparticles and Quantum Emitters

4.1 Introduction

Surface plasmons (SPs) are electromagnetic (EM) waves coupled to the collective charge oscillations at an interface between two media with permittivities of opposite sign, typically a dielectric or air and a metal. Localized SPs, also called particle plasmons, are plasma oscillations occurring at the surface of a finite metallic object of nanometer-scale dimensions, i.e., a nanosphere or a nanorod. One of the most important features of metallic nanostructures supporting SPs is their ability to restrict light in subwavelength volumes, i.e., regions in space that are much smaller than the wavelength, a feature which makes them as ideal components in miniaturized photonic circuitry. The strong

localization of the EM field within subwavelength volumes results in enormous values of the electric field and strong modification of the spontaneous emission, boosting the interaction of light with quantum systems near plasmonic nanostructures and leading to significantly modified (mainly enhanced) optical phenomena at the nanoscale. Some of the effects that have been studied in this research area are Fano effects in energy absorption [34–37], ultrafast switching and controlled population transfer [38–45], gain without inversion [46–49], quantum-coherence-enhanced surface plasmon amplification [50], controlled optical bistability and multistability [51–53], strongly modified four-wave mixing [54–57], enhanced second-harmonic generation [58,59] and nonlinear optical rectification [60], single [61] and double [62] optical transparency accompanied by slow light, phase control of absorption and dispersion [63], strongly enhanced Kerr nonlinearity [64–67], and controlled Goos-Hänchen shift [68]. These phenomena have various potential applications in nanophotonics and quantum nanotechnology, such as in ultra-sensitive sensing, in quantum-information processing, in ultra-fast switching, to name a few.

Of particular interest are nanoscale setups involving quantum emitters (QEs) (dyes, quantum dots, atoms, etc) intermixed with one or several metallic nanoparticles (NPs). In this case, the optical response of the QEs is influenced by the presence of the localized SP excitations of the NPs. In the weak-coupling regime, the optical response of the QEs is altered only in terms of the spontaneous emission rate which is, via the Purcell effect, directly proportional to the imaginary part of the Green's tensor of the metallic NPs. In the strong-coupling regime however, i.e., when the resonance frequencies of the QEs are not too spectrally distinct from the SP resonances of the metallic NPs, apart from the modification of the spontaneous emission rate, the energy levels of the QEs are themselves altered, giving rise to new levels and corresponding modes which are closely liaised with the SP modes of the NPs. If the QEs are semiconducting quantum dots

wherein the optical resonances are of exciton origin, these newly proclaimed modes of the strong-coupling regime are called plasmon-exciton polaritons or *plexcitons* [1–9].

The basic features of the experimental spectra probing the plexciton resonances of hybrid QEs-NPs systems can be interpreted under the prism of a (classical) coupled-oscillator model [6, 7, 10, 11]. However, finer quantum phenomena such as superradiance [12] or quenching of fluorescence [69] cannot be captured unless the quantum mechanics of the QE-NP hybrid comes to play [70–74]. Perhaps, the most complete description of the light interactions among one or more QEs and a structured photonic enviroment is that based on a multiple-scattering polaritonic-operator technique [75], as applied to the case of a single NP [69, 76].

In this chapter, we present a new method for the treatment of hybrid collections consisting of nanoparticles and quantum emitters. The method is a combination of the multiple-scattering polaritonic method of [69, 75], with the standard EM coupled-dipole method [30,31,77–79]. Namely, we incorporate the coupled-dipole method within the multiple-scattering polaritonic-operator technique [75] via the calculation of the Green's tensor dyadic which enables us to study hybrid systems containing collections of *many* nanoparticles and quantum emitters. At the same time, the presented formalism can be extended to treat cases of a single non-spherical object (nanorod, nanocube, nano-pyramid, etc) interacting with collections of quantum emitters, in which case the nanoparticles, treated as point scatterers, are merged together so as to form a single nano-object (the variant of the coupled-dipole method for single objects called discrete-dipole approximation).

4.2 Theory

Our method consists of two major components. The first is the coupled-dipole method which: (a) solves the problem of light scattering by a finite collection of nanoparticles and (b) provides the classical EM Green's tensor dyadic, again, for a finite collection of nanoparticles. The second major component is a multiple-scattering technique for polaritonic operators which treats the interaction of light with a finite collection of arbitrary quantum emitters and nanoparticles.

During the first step of the following method, a collection of nanoparticles is initialy assumed to be embedded inside a material, while the quantum emitters are assumed to be inserted *á posteríori*. This initial "bare" system (NPs+dielectric) is described in terms of the coupled dipole method (CDA) wherein the metallic nanoparticles are modelled as point dipoles and quantum emitters are modelled as fictitious point dipoles with zero polarizability. This allows for the calculation of the (local) electric field $\mathbf{E}(\mathbf{r};\omega)$, that excites a fictitious dipole located at $\mathbf{r}$ as the sum of the directly incident field on the (fictitious) dipole plus the field scattered by all other dipoles (corresponding to the NPs of the bare system) incoming to the specific dipole. Via the same scheme, one may calculate the EM Green's tensor dyadic $\mathbf{G}(\mathbf{r},\mathbf{r}';\omega)$ where $\mathbf{r}$, $\mathbf{r}'$ are positions of fictitious dipoles both for $\mathbf{r}=\mathbf{r}'$ and $\mathbf{r}\neq\mathbf{r}'$. Namely, $\mathbf{G}(\mathbf{r},\mathbf{r}';\omega)$ of a collection of M NPs (where $\mathbf{r}$,$\mathbf{r}'$ are two position vectors in space outside the NP collection) is calculated in the following manner. In order to calculate $\mathbf{G}$ for $\mathbf{r}=\mathbf{r}'$, $M+1$ dipoles are constructed, where the first M correspond to the NPs of the above collection (with polarizabilities as described in the following section) while the last one corresponds to a fictitious dipole (at $\mathbf{r}=\mathbf{r}'$) with polarizability set to zero. Similarly, in order to calculate $\mathbf{G}$ for $\mathbf{r}\neq\mathbf{r}'$, $M+2$ dipoles are constructed and the last two polarizabilities are set to zero, corresponding to two fictitious dipoles (located at $\mathbf{r}$ and $\mathbf{r}'$).

During the second step of the method, the quantum emitters are assumed to be in-

serted into the bare system. The resulting emitter-dressed system (QEs+NPs+dielectric) is then described by means of a multiple-scattering formalism involving polaritonic operators that takes into account all scattering effects due to the presence of the QEs. This joint formalism can then be employed to describe the quantum optical properties of light propagating and being scattered through a hybrid system of QEs-NPs embedded in a material.

4.2.1 Coupled Dipole Method

In this section we follow closely the work of *Martin et al* [80] that introduced a fully vectorial formalism for the investigation of electromagnetic scattering in polarizable backgrounds and apply it to the coupled dipole method (or DDA). Let us consider a scattering system described by a dielectric function $\epsilon(\mathbf{r})$ embedded in an infinte homogeneous background medium ϵ_B. We shall assume nonmagnetic materials and an $e^{-i\omega t}$ time dependence for the fields. The scattering system does not need to be homogeneous and can be composed by several distinct bodies embedded in the infinite background. When the background medium is not vacuum ($\epsilon_B \neq 1$) the scatterers may have a lower permittivity $\epsilon(\mathbf{r})$ than ϵ_B. Finally, realistic metals can be considered by using a complex value dielectric functions.

When this system is illuminated by an incident field $\mathbf{E}^{inc}(\mathbf{r})$ propagating in the background medium, the total electric field (incident field plus scattered field) is a solution of the vectorial wave equation

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}) - k_0^2 \epsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}) = 0, \tag{4.1}$$

where $k_0 = \frac{\omega}{c}$ For the sake of simplicity the discussion is limited to scalar dielectric functions although the following formalism can handle anisotropic scatterers described

by a tensorial dielectric function.

Introducing the dielectric contrast

$$\Delta\epsilon(\mathbf{r}) = \epsilon(\mathbf{r}) - \epsilon_B, \tag{4.2}$$

we can rewrite Eq. (4.1) as an inhomogeneous equation,

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}) - k_0^2 \epsilon_B \mathbf{E}(\mathbf{r}) = k_0^2 \Delta\epsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}) \tag{4.3}$$

where the incident field $\mathbf{E}^{inc}(\mathbf{r})$ must be a solution of the corresponding homogeneous solution

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}^{inc}(\mathbf{r}) - k_0^2 \epsilon_B \mathbf{E}^{inc}(\mathbf{r}) = 0 \tag{4.4}$$

To compute the total field $\mathbf{E}(\mathbf{r})$, let us introduce the Green's tensor $\mathbf{G}^B(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ associated with the infinite background ϵ_B. This dyadic is the solution of the vector wave equation (4.4) with a point source term.

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{G}^B(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - k_0^2 \epsilon_B \mathbf{G}^B(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \mathbf{I}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \tag{4.5}$$

where $\mathbf{I}$ is the unit dyad. $\mathbf{G}^B(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ for an infinite homogeneous background is readily obtained from [81]

$$\mathbf{G}^B(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left(\mathbf{I} + \frac{\nabla\nabla}{k_B^2} \right) g_{3D}^B(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \tag{4.6}$$

where

$$g_{3D}^B(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{exp(ik_B R)}{4\pi R} \tag{4.7}$$

is the scalar Green's function associated with the background, $R = |\mathbf{R}| = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ the relative distance between source and observation points, and k_B is the wave number

in the background medium:

$$k_B^2 = \frac{\omega^2}{c^2}\epsilon_B \tag{4.8}$$

Introducing Eq.(4.7) into Eq.(4.6) leads to the explicit form of $\mathbf{G}^B(\mathbf{r},\mathbf{r}')$:

$$\mathbf{G}^B(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \left[\left(1 + \frac{ik_BR - 1}{k_B^2R^2}\right)\mathbf{I} + \frac{3 - 3ik_BR - k_B^2R^2}{k_B^2R^2}\hat{\mathbf{R}}\otimes\hat{\mathbf{R}}\right]\frac{exp(ik_BR)}{4\pi R}, \tag{4.9}$$

where $\hat{\mathbf{R}} = \mathbf{R}/|\mathbf{R}|$. Now, by introducing Eq.(4.5) into Eq. (4.3) it is a simple matter to find that the total field $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ is given by

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}^{inc}(\mathbf{r}) + \int_V d\mathbf{r}'\mathbf{G}^B(\mathbf{r},\mathbf{r}')k_0^2\Delta\epsilon(\mathbf{r}')\mathbf{E}(\mathbf{r}') \tag{4.10}$$

where the integration runs over the entire scatterer volume V

We can see that $\mathbf{G}^B(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ diverges for $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$. Therefore, whenever both $\mathbf{r}$ and $\mathbf{r}'$ are inside the scatterer V, the principal value must be taken for the integral in Eq.(4.10), and the singularity of the Green's tensor must be treated separately. This is emphasized by rewriting Eq.(4.10) as

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}^{inc}(\mathbf{r}) + \lim_{\delta V\to 0}\int_{V-\delta V} dV'\mathbf{G}^B(\mathbf{r},\mathbf{r}')k_0^2\Delta\epsilon(\mathbf{r})\mathbf{E}(\mathbf{r}) - \mathbf{L}\cdot\frac{\Delta\epsilon(\mathbf{r})}{\epsilon_B}\mathbf{E}(\mathbf{r}) \tag{4.11}$$

where the infinitesimal volume δV centered at the point $\mathbf{r}$ is used to exclude the singularity. The source dyadic $\mathbf{L}$ depends on the shape of the exclusion δV. Its derivation is given with much detail by Yaghjian [27]. Note the important factor ϵ_B in the $\mathbf{L}$ term of Eq.(4.11). This factor does not appear in the work of Yaghjian as the author only considers scattering in vacuum. When the observation point $\mathbf{r}$ is located outside the scatterer, no singularity shows up since the integration in Eq. (4.10) is limited to the scatterer volume.

To solve Eq.(4.11) numerically, let us define a grid with D meshes over the system.

Each mesh i is centered at position $\mathbf{r}_i$ and has a volume V_i, $i = 1, ..., N$ (for 2D systems V_i represents the area of the mesh). A regular mesh with constant volume V_i is not mandatory and a higher mesh refinement can be used where a precise knowledge of the field is required or the dielectric constant $\Delta\epsilon(\mathbf{r})$ is large.

Introducing the discretized field $\mathbf{E}_i = \mathbf{E}(\mathbf{r}_i)$, the discretized dielectric constant $\Delta\epsilon_i = \Delta\epsilon(\mathbf{r}_i)$ and the discretized Green's tensor $\mathbf{G}^B_{ij} = \mathbf{G}^B(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ we can rewrite Eq.(4.11) as a dense system of linear equations:

$$\mathbf{E}_i = \mathbf{E}_i^{inc} + \sum_{j=1, j\neq i}^{D} \mathbf{G}^B_{ij} k_B^2 \frac{\Delta\epsilon_j}{\epsilon_B} \mathbf{E}_j V_j + \mathbf{M}_i \cdot k_B^2 \frac{\Delta\epsilon_i}{\epsilon_B} \mathbf{E}_i - \mathbf{L}_i \cdot \frac{\Delta\epsilon_i}{\epsilon_B} \mathbf{E}_i, \quad i = 1, ..., N, \tag{4.12}$$

with $k_B^2 = k_0^2 \epsilon_B$ and

$$\mathbf{M}_i = \lim_{\delta V \to 0} \int_{V_i - \delta V} dV' \mathbf{G}^B(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}') \tag{4.13}$$

a correction term that arises as a direct consequence of the discretization process and is associated with the finite size of the exclusion volume. Kahnert [82] distinguished the CDM from the MoM by the fact that the MoM solves directly Eq. (4.12) for unknown $\mathbf{E}_i$, while the CDM seeks not the total, but the exciting electric field, i.e the field that excites volume cell V_i, because it consists of the incident field and the contributions originating from all other cells. This becomes apparent by the following equations:

$$\mathbf{E}_i^{exc} = \left(\mathbf{I} + (\mathbf{L}_i - k_B^2 \mathbf{M}_i) \frac{\Delta\epsilon_i}{\epsilon_B} \right) \mathbf{E}_i = \mathbf{E}_i - \mathbf{E}_i^{self} \tag{4.14}$$

Where $\mathbf{E}_i^{self}$ the field induced by the subvolume on itself i.e.:

$$\mathbf{E}_i^{self} = (k_B^2 \mathbf{M}_i - \mathbf{L}_i) \frac{\Delta\epsilon_i}{\epsilon_B} \mathbf{E}_i \tag{4.15}$$

By introducing the polarizability tensor

$$\boldsymbol{\alpha_i} = V_i \Delta\epsilon_i \left(\mathbf{I} + (\mathbf{L}_i - k_B^2 \mathbf{M}_i) \frac{\Delta\epsilon_i}{\epsilon_B} \right)^{-1}, \tag{4.16}$$

Eq. (4.12) can be expressed in terms of the exciting field

$$\mathbf{E}_i^{inc} = \mathbf{E}_i^{exc} - k_0^2 \sum_{j \neq i}^{D} \mathbf{G}_{ij}^B \boldsymbol{\alpha_j} \mathbf{E}_j^{exc} \tag{4.17}$$

The above equation,in its present form, illustrates that the effect of the exciting field can be interpreted as inducing a dipole moment on each discrete volume cell ($\mathbf{P}_i = a_i \mathbf{E}_i^{exc}$). This is the origin of the term discrete dipole approximation. Furthermore, this allows us to recast Eq.(4.17) into a more computationally suitable form involving the dipole moments, which is the main equation of the CDM.

$$\mathbf{E}_i^{inc} = \mathbf{P}_i \boldsymbol{\alpha_i}^{-1} - k_0^2 \sum_{j \neq i}^{D} \mathbf{G}_{ij}^B \mathbf{P}_j \tag{4.18}$$

Before inserting the scatterers (MNPs) and the fictitious dipoles (QEs), we introduce some conventions regarding notation. For all fields and tensors of Eq.(4.16-Eq.(4.18) we move from the purely vectorial formalism presented so far and explicitly state the angular frequency dependence (ω) useful for the numerical studies that take place. Furthermore, for Eqs.[(4.21)-(4.23)] we denote $\mathbf{G}_{ij}^B(\omega) \equiv \mathbf{G}^B(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j; \omega)$ as the Green's tensor for an infinite homogeneous 3D background medium between the i-th and j-th point dipoles, of a collection of M point dipoles, corresponding to the (metallic, in the present work) nanoparticles located at $\mathbf{r}_i$, $\mathbf{r}_j$ respectively. In addition, $\mathbf{G}_{nj}^B(\omega) \equiv \mathbf{G}^B(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}_j; \omega)$ is the Green's tensor for an infinite homogeneous 3D background medium between the n-th fictitious dipole of a collection of N fictitious dipoles, (corresponding to the respective quantum emitter located at $\mathbf{r}_n$), and the j-th point dipole, of a collection

of M point dipoles, (corresponding to the respective (metallic) nanoparticle located at $\mathbf{r}_j$. A similar notation is applied to the classical EM Green's tensor dyadic $\mathbf{G}$ introduced in Eq.(4.24). Eqs.[(4.25)-(4.26)] follow a slightly different notation for reasons that will become apparent.

We now introduce a collection of M spherical metallic nanoparticles in the homogeneous system ϵ_B using an accurate formula for the polarizability of the $i-th$ metallic nanoparticle, so as to account for radiation-reaction effect [27, 30, 80],

$$\alpha_i(\omega) = \frac{\alpha^0(\omega)}{1 - \frac{i\alpha^0(\omega)\omega^3\sqrt{\epsilon_B}}{6\pi c^3}}. \tag{4.19}$$

Here, $\alpha^0(\omega)$ is the bare polarizability, given by the Clausius-Mossoti relation, typical for small spherical nanoparticles of radius S, with relative dielectric permittivity ϵ_m embedded in a material of relative dielectric permittivity ϵ_B

$$\alpha^0(\omega) = 4\pi\epsilon_B S^3 \frac{\epsilon_m(\omega) - \epsilon_B}{\epsilon_m(\omega) + 2\epsilon_B}. \tag{4.20}$$

The local electric field $\mathbf{E}_i$ at the position of the i-th NP can be obtained through [78, 79]

$$\mathbf{E}_i(\omega) = \mathbf{E}_i^{inc}(\omega) + k_0^2 \sum_{j\neq i}^{M} \mathbf{G}_{ij}^B(\omega) \cdot \alpha_j(\omega) \cdot \mathbf{E}_j(\omega) \tag{4.21}$$

As shown before, within the CDM the dipole moment $\mathbf{P}_i(\omega)$ $[= \alpha_i(\omega)\mathbf{E}_i(\omega)]$ at each NP can be initially calculated via the following system of $3M$ equations [78]

$$\mathbf{P}_i(\omega) = \alpha_i(\omega) \left[\mathbf{E}_i^{inc}(\omega) + k_0^2 \sum_{j\neq i}^{M} \mathbf{G}_{ij}^B(\omega) \cdot \mathbf{P}_j(\omega) \right], \tag{4.22}$$

where M is the number of the NPs and $\mathbf{E}_i^{inc}$ is the incident field at the position of the i-th metallic nanoparticle. Having calculated the dipole moments of the nanoparticles,

one can afterwards evaluate the (local) field at the position of each fictitious dipole of a collection of $N+M$ dipoles where N correspond to fictitious ones with zero polarizability (N quantum emitters to be inserted) and M correspond to metallic nanoparticles again via Eq.(4.21),

$$\mathbf{E}_n(\omega) = \mathbf{E}_n^{inc}(\omega) + k_0^2 \sum_j^M \mathbf{G}_{nj}^B(\omega) \cdot \mathbf{P}_j(\omega). \tag{4.23}$$

Here however, n always concerns the n-th fictitious dipole while j runs through the *entire* collection of the M dipoles corresponding to the nanoparticles of the bare system.

In the context of fluctuational electrodynamics [83], one may also calculate the classical EM Green's tensor dyadic of a collection of M nanoparticles within the framework of CDA, via the following linear system of $3M$ equations,

$$\sum_k^M \left[\delta_{ik} - k_0^2 \alpha_k(\omega) \cdot \mathbf{G}_{ik}^B(\omega)\right] \cdot \mathbf{G}_{kj}(\omega) = \mathbf{G}_{ij}^B(\omega). \tag{4.24}$$

In order to proceed with the second part of the method, i.e. the formulation of the multiple scattering formalism, one needs to determine only $\mathbf{G}_{nn}(\omega) \equiv \mathbf{G}(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}_n; \omega)$, $\mathbf{G}_{mn}(\omega) \equiv \mathbf{G}(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_n; \omega)$, $\mathbf{G}_{dn}(\omega) \equiv \mathbf{G}(\mathbf{r}_d, \mathbf{r}_n; \omega) \equiv \mathbf{G}(\mathbf{R}, \mathbf{r}_n; \omega)$, where the subscripts n,m concern positions of each of the N quantum emitters, and $r_d \equiv R$ concerns the position of the detector. All of the above are assumed to be inserted at the second step of the method, and at this point, can be modelled as an ensemble of $F = N + 1$ fictitious point dipoles with zero polarizability (which we generally assume located at positions $\mathbf{r}_f$ outside the MNP collection). Namely, N fictitious dipoles corresponding to each of the quantum emitters located at $\mathbf{r}_n$ plus one corresponding to the position of the detector $\mathbf{r}_d$. In the following two equations, subscripts i, j, k are not limited to dipoles corresponding to NPs but may include fictitious dipoles as well.

Implementing the scheme mentioned in the beginning of this section, one may

obtain $\mathbf{G}_{nn}(\omega)$ via solving the following linear system of $3(M+1)$ equations

$$\sum_{k}^{M+1} \left[\delta_{ik} - k_0^2 \alpha_k(\omega) \cdot \mathbf{G}_{ik}^B(\omega)\right] \cdot \mathbf{G}_{kj}(\omega) = \mathbf{G}_{ij}^B(\omega), \tag{4.25}$$

N times, once for each fictitious dipole [the additional $(M+1)$-th dipole in the above sum correspond to each of the N quantum emitters].

Similarly, in order to obtain $\mathbf{G}_{mn}(\omega)$, and $\mathbf{G}_{dn}(\omega)$ (in general $\mathbf{G}_{ff'}$) one needs to solve the following linear system of $3(M+2)$ equations

$$\sum_{k}^{M+2} \left[\delta_{ik} - k_0^2 \alpha_k(\omega) \cdot \mathbf{G}_{ik}^B(\omega)\right] \cdot \mathbf{G}_{kj}(\omega) = \mathbf{G}_{ij}^B(\omega), \tag{4.26}$$

$F(F-1) = (N+1)N$ times, once for each pair of (non identical) fictitious dipoles [the additional $(M+1)$-th, and $(M+2)$-th dipoles in the above sum, correspond to each such pair among the collection of F fictitious dipoles].

4.2.2 QED Hamiltonian-Multiple scattering formalism

The macroscopic QED formalism [84, 85] is based on a Hopfield model for the material (nanoparticles and dielectric), interacting with light in second quantization and a bath of harmonic oscillators accounting for losses. The following procedure relies on the following diagonalized minimal-coupling Hamiltonian

$$\mathcal{H} = \int d^3\mathbf{r} \int_0^\infty d\omega_f \hbar\omega_f \hat{\mathbf{f}}^\dagger(\mathbf{r}, \omega_f; t) \cdot \hat{\mathbf{f}}(\mathbf{r}, \omega_f; t) + \sum_{n=1}^{N} \frac{\hbar}{2} \Omega_n \hat{\sigma}_n^z(t)$$
$$- \sum_{n=1}^{N} \left[\hat{\sigma}_n^+(t) + \hat{\sigma}_n^-(t)\right] \mathbf{P}_n \cdot \hat{\mathbf{F}}(\mathbf{r}_n; t). \tag{4.27}$$

The first term of the Hamiltonian involves the polaritonic vector field operators $\hat{\mathbf{f}}(\mathbf{r}, \omega_f; t)$, and represents the elementary excitations of the light-matter system. The quantum

emitters are introduced as point dipoles with dipole moment $\mathbf{P}_n$ and natural frequency Ω_n through the Pauli operators $\hat{\sigma}_n$ in the second term of the Hamiltonian. The third term represents the coupling between the ensemble of quantum emitters and the bare system (nanoparticles and dielectric). This is achieved through the electric field operator $\hat{\mathbf{F}}(\mathbf{r};t)$ (at the position of the quantum emitters), which is written as

$$\hat{\mathbf{F}}(\mathbf{r};t) = \hat{\mathbf{F}}^{(+)}(\mathbf{r};t) + \hat{\mathbf{F}}^{(-)}(\mathbf{r};t) \tag{4.28}$$

$$\hat{\mathbf{F}}^{(+)}(\mathbf{r};t) = \int_0^\infty d\omega_f \underline{\hat{\mathbf{F}}}(\mathbf{r},\omega_f;t) \tag{4.29}$$

$$\underline{\hat{\mathbf{F}}}(\mathbf{r},\omega_f;t) = i\sqrt{\frac{\hbar}{\pi\epsilon_0}}\frac{\omega_f^2}{c^2}\int d^3\mathbf{r}'\sqrt{\Im m\left[\epsilon_m(\mathbf{r}',\omega_f)\right]}\mathbf{G}(\mathbf{r},\mathbf{r}',\omega_f)\cdot\hat{\mathbf{f}}(\mathbf{r}',\omega_f;t). \tag{4.30}$$

$\mathbf{G}(\mathbf{r},\mathbf{r}';\omega_f)$ is the dyadic Green's function of the bare system (nanoparticles and surrounding dielectric), which, as shown above, can be calculated within the framework of the coupled-dipole method. $\Im m[\epsilon_m(\mathbf{r},\omega)]$ is the imaginary part of the dielectric function of the nanoparticles.

From the above Hamiltonian (Eq.4.27), one may follow the procedure presented in [75] also used in [69], [86], . We write the equations of motion for the operators $i\hbar\partial\hat{O}/\partial t = \left[\hat{O},\hat{H}\right]$ and perform the Laplace transform $\hat{O}(\omega) = \int_0^\infty \hat{O}(t)e^{i\omega t}dt$ to get [1]

$$\hat{\mathbf{f}}(\mathbf{r},\omega_f;\omega) = \hat{\mathbf{f}}^0(\mathbf{r},\omega_f;\omega) + \sqrt{\frac{\Im m[\epsilon_m(\mathbf{r},\omega_f)]}{\pi\hbar\epsilon_0}}\frac{\omega_f^2}{c^2}\sum_{n=1}^{N}\mathbf{P}_n\cdot\mathbf{G}^*(\mathbf{r}_n,\mathbf{r};\omega_f)\frac{i\left[\hat{\sigma}_n^+(\omega)+\hat{\sigma}_n^-(\omega)\right]}{\omega-\omega_f} \tag{4.31}$$

$$\hat{\mathbf{f}}^\dagger(\mathbf{r},\omega_f;\omega) = \left(\hat{\mathbf{f}}^0\right)^\dagger(\mathbf{r},\omega_f;\omega) + \sqrt{\frac{\Im m[\epsilon_m(\mathbf{r},\omega_f)]}{\pi\hbar\epsilon_0}}\frac{\omega_f^2}{c^2}\sum_{n=1}^{N}\mathbf{P}_n\cdot\mathbf{G}(\mathbf{r}_n,\mathbf{r};\omega_f)\frac{i\left[\hat{\sigma}_n^+(\omega)+\hat{\sigma}_n^-(\omega)\right]}{\omega+\omega_f} \tag{4.32}$$

[1] Note that $\int_0^\infty dte^{i\omega t}\dot{O}_i(t) = -i\omega O_i(\omega) - O_i(t=0)$.

$$\hat{\sigma}_n^-(\omega) = \frac{i\hat{\sigma}_n^-(t=0)}{\omega - \Omega_n} + \frac{\mathbf{P}_n \cdot \mathbf{F}(\mathbf{r}_n;\omega) * \hat{\sigma}_n^z(\omega)}{\hbar\,(\omega - \Omega_n)} \tag{4.33}$$

$$\hat{\sigma}_n^+(\omega) = \frac{i\hat{\sigma}_n^+(t=0)}{\omega + \Omega_n^*} - \frac{\mathbf{P}_n \cdot \mathbf{F}(\mathbf{r}_n;\omega) * \hat{\sigma}_n^z(\omega)}{\hbar\,(\omega + \Omega_n^*)} \tag{4.34}$$

$$\hat{\sigma}_n^z(\omega) = \frac{i\hat{\sigma}_n^z(t=0)}{\omega} - \frac{2\mathbf{P}_n \cdot \mathbf{F}(\mathbf{r}_n;\omega) * [\hat{\sigma}_n^+(\omega) - \hat{\sigma}_n^-(\omega)]}{\hbar\omega} \tag{4.35}$$

where $*$ stands for the convolution product. The Laplace transformed operators verify $\hat{O}(\omega)^\dagger = \hat{O}(-\omega)$. $\hat{\mathbf{f}}^0(\mathbf{r},\omega_f;\omega)$ are the polaritonic operators of the free field without quantum emitters and are eigenfunctions of the bare system: $\hat{\mathbf{f}}^0(\mathbf{r},\omega_f;\omega) = \hat{\mathbf{f}}^0(\mathbf{r},\omega_f;0)e^{-i\omega_f t}$. Note that the quantum emitters frequencies Ω_n were chosen to be complex in order to account for the internal non-radiative decay rate γ_{QE} ($\Omega_n = \omega_0 - i\gamma_{QE}/2$). The induced non hermiticity of the Hamiltonian was forced back by imposing $[\hat{\sigma}_n^-(t)]^\dagger = \hat{\sigma}_n^+(t)$, i.e. by replacing Ω_n by Ω_n^* in Eq.(4.34). This ansatz, simpler than the more general introduction of a stochastic noise term in the Heisenberg equations of motion, is equivalent to include losses *a posteriori*, as in [86].

The low excitation hypothesis can then be applied to perform the bosonization $*\sigma_n^z \to -1$. While this is exact in one excitation subspace, in this approach it is only approximate because the rotating wave approximation was not performed. Eqs.[(4.33)-(4.34)] are then reduced to

$$\hat{\sigma}_n^-(\omega) = \frac{i\hat{\sigma}_n^-(t=0)}{\omega - \Omega_n} - \frac{\mathbf{P}_n \cdot \mathbf{F}(\mathbf{r}_n;\omega)}{\hbar\,(\omega - \Omega_n)} \tag{4.36}$$

$$\hat{\sigma}_n^+(\omega) = \frac{i\hat{\sigma}_n^+(t=0)}{\omega + \Omega_n^*} + \frac{\mathbf{P}_n \cdot \mathbf{F}(\mathbf{r}_n;\omega)}{\hbar\,(\omega + \Omega_n^*)} \tag{4.37}$$

Afterwards, via the identity $\Im m G_{kl}(\mathbf{r},\mathbf{r}',\omega) = \sum_j \int d^3\mathbf{s}\frac{\omega^2}{c^2}\Im m[\epsilon_m(\mathbf{s},\omega)]G_{kj}(\mathbf{r},\mathbf{s},\omega)G_{lj}^*(\mathbf{r}',s,\omega)$,

one may trace out the QE operators from Eqs.[(4.31)-(4.37)] and obtain a Lippman-Schwinger equation for the field operator $\hat{\mathbf{F}}$, where the quantum emitters appear as point scatterers and quantum source operators.

$$\hat{\mathbf{F}}(\mathbf{r};\omega) = \hat{\mathbf{E}}^0(\mathbf{r},\omega) + \sum_{n=1}^{N} \mathbf{K}(\mathbf{r},\mathbf{r}_n,\omega)\cdot\left(\hat{\mathbf{S}}_n(\omega) + \mathbf{V}_n(\omega)\cdot\hat{\mathbf{F}}(\mathbf{r}_n;\omega)\right). \tag{4.38}$$

In the above Lippman-Schwinger equation the quantum emitters are seen as quantum sources through the operators $\hat{\mathbf{S}}_n$

$$\hat{\mathbf{S}}_n(\omega) = i\frac{\omega^2}{\epsilon_0 c^2}\left(\frac{\hat{\sigma}_n^-(t=0)}{\omega-\Omega_n} + \frac{\hat{\sigma}_n^+(t=0)}{\omega+\Omega_n^*}\right)\cdot\mathbf{P}_n, \tag{4.39}$$

$\mathbf{V}_n$ are the scattering potentials

$$\mathbf{V}_n(\omega) = -\frac{\omega^2}{\hbar\epsilon_0 c^2}\frac{2\Re e\left[\Omega_n\right]}{\left(\omega^2 - 2i\omega\Im m\left[\Omega_n\right] - |\Omega_n|^2\right)}\mathbf{P}_n\cdot\mathbf{P}_n, \tag{4.40}$$

and finally a generalized dyadic Green's function of the emitter-dressed system $\mathbf{K}$,

$$\mathbf{K}(\mathbf{r},\mathbf{r}_n;\omega) = \int_0^\infty d\omega_f \frac{2\omega_f^3}{\pi\omega^2}\frac{\Im m\left[\mathbf{G}(\mathbf{r},\mathbf{r}_n;\omega_f)\right]}{\omega^2-\omega_f^2} \tag{4.41}$$

which is related with the Green function of the bare system (nanoparticles embedded in dielectric), through Kramers-Kronig relations

$$\mathbf{K}(\mathbf{r},\mathbf{r}';\omega) = \mathbf{G}(\mathbf{r},\mathbf{r}';\omega) - \frac{c^2\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}{\omega^2\epsilon(\mathbf{r})}. \tag{4.42}$$

It should be noted that the emergence of the generalized dyadic Green's function $\mathbf{K}$ instead of $\mathbf{G}$ depends on whether a quantum emitter couples with the displacement field $\mathbf{D}$ (as is the former case due to the multi-scattering approach of the formalism) or the electric field $\mathbf{E}$ (in the latter). In cases of lossless systems (i.e. $\Im m[\epsilon_B] = 0$)

as ours, one can see that $\Im m\,[\mathbf{G}] = \Im m\,[\mathbf{K}]$, so calculation of quantities such as the photonic LDOS is not affected within this formalism. The only difference between $\mathbf{K}$ and $\mathbf{G}$ lies in the contribution of the real part of $\mathbf{K}$ which merely displaces the diagonal elements of $\mathbf{G}$, by inducing a (small) frequency shift (which depends on the background permittivity in which the quantum emitters are embedded) to quantities of interest such as the spontaneous emission spectrum. In the following, $\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_n$ are position vectors of the quantum emitters, and $\mathbf{R}$ is the position vector of a detector in the far-field region.

Using standard multiple scattering techniques, Eq (4.38) can be recast as

$$\hat{\mathbf{F}}(\mathbf{r};\omega) = \hat{\mathbf{F}}_i(\mathbf{r};\omega) + \sum_{m,n=1}^{N} \mathbf{K}(\mathbf{r},\mathbf{r}_m;\omega)\cdot\mathbf{T}^{(N)}_{mn}(\omega)\cdot\hat{\mathbf{F}}_i(\mathbf{r}_n;\omega). \tag{4.43}$$

$\hat{\mathbf{F}}_i(\mathbf{r};\omega)$ is the direct incident field, and $\hat{\mathbf{E}}^0(\mathbf{r}_n;\omega)$ is the total field operator of the bare nanoparticles, including incident and scattered fields (calculated classically)

$$\hat{\mathbf{F}}_i(\mathbf{r};\omega) = \hat{\mathbf{E}}^0(\mathbf{r};\omega) + \sum_{n=1}^{N} \mathbf{K}(\mathbf{r},\mathbf{r}_n;\omega)\cdot\hat{\mathbf{S}}_n(\omega). \tag{4.44}$$

$\mathbf{T}^N_{mn}(\omega)$ is the scattering T-matrix that accounts for the infinite scattering events created by a a collection of N quantum emitters,

$$\mathbf{T}^N_{mn}(\omega) = \hat{\mathbf{P}}_m T_m(\omega) M^{-1}_{mn}\hat{\mathbf{P}}_n \tag{4.45}$$

$$M_{mn}(\omega) = \delta_{mn} - (1-\delta_{mn})\hat{\mathbf{P}}_m\cdot\mathbf{G}(\mathbf{r}_m,\mathbf{r}_n;\omega)\cdot\hat{\mathbf{P}}_n T_n(\omega) \tag{4.46}$$

$$T_m(\omega) = \frac{V_m(\omega)}{1-\hat{\mathbf{P}}_m\cdot\mathbf{K}(\mathbf{r}_m,\mathbf{r}_m;\omega)\cdot\hat{\mathbf{P}}_m V_m(\omega)}. \tag{4.47}$$

$T_m(\omega)$ represents the self-scattering potential for the m-th dipole. With all of the above definitions we can identify the N-scattered field operator and the source field operator

as

$$\hat{\mathbf{F}}_{scat}(\mathbf{r};\omega) = \sum_{m,n=1}^{N} \mathbf{K}(\mathbf{r},\mathbf{r}_m;\omega)\cdot\mathbf{T}_{mn}^{(N)}(\omega)\cdot\hat{\mathbf{E}}^0(\mathbf{r}_n;\omega) = \sum_{n=1}^{N} \mathbf{G}_{scatt}^{(N)}(\mathbf{r},\mathbf{r}_n;\omega)\cdot\hat{\mathbf{E}}^0(\mathbf{r}_n;\omega), \quad (4.48)$$

$$\hat{\mathbf{F}}_{source}(\mathbf{r};\omega) = \sum_{n=1}^{N}\left[\mathbf{K}(\mathbf{r},\mathbf{r}_n;\omega) + \sum_{m,p=1}^{N}\mathbf{K}(\mathbf{r},\mathbf{r}_m;\omega)\cdot\mathbf{T}_{mp}^{(N)}\cdot\mathbf{K}(\mathbf{r}_p,\mathbf{r}_n;\omega)\right]\cdot\hat{\mathbf{S}}_n(\omega)$$

$$= \sum_{n=1}^{(N)} \mathbf{G}_{source}^{(N)}(\mathbf{r},\mathbf{r}_n;\omega)\cdot\hat{\mathbf{S}}_n(\omega), \quad (4.49)$$

allowing for the definition of two "dressed" dyadic green functions, namely the N-scattering dressed Green's tensor relevant for the scattering problem

$$\mathbf{G}_{scatt}^{(N)}(\mathbf{r},\mathbf{r}_n;\omega) = \sum_{m=1}^{N}\mathbf{K}(\mathbf{r},\mathbf{r}_m;\omega)\cdot\mathbf{T}_{mn}^{(N)}(\omega), \quad (4.50)$$

and the N-scattering Green's tensor associated with the fluorescence of the quantum emitters

$$\mathbf{G}_{source}^{(N)}(\mathbf{r},\mathbf{r}_n;\omega) = \mathbf{K}(\mathbf{r},\mathbf{r}_n;\omega) + \sum_{m,p=1}^{N}\mathbf{K}(\mathbf{r},\mathbf{r}_m,\omega)\cdot\mathbf{T}_{mp}^{(N)}(\omega)\cdot\mathbf{K}(\mathbf{r}_p,\mathbf{r}_n;\omega). \quad (4.51)$$

The physical quantity of experimental relevance is the light spectrum related to the signal output of a detector placed at $\mathbf{r} = \mathbf{R}$,

$$S(\mathbf{R},\omega) = \int_0^\infty dt_1 \int_0^\infty dt_2 e^{i\omega(t_1-t_2)}\left\langle\hat{\mathbf{F}}^-(\mathbf{R},t_1)\cdot\hat{\mathbf{F}}^+(\mathbf{R},t_2)\right\rangle \quad (4.52)$$

$$S(\mathbf{R},\omega) = \left\langle\left(\int_0^\infty dt e^{i\omega t}\hat{\mathbf{F}}^+(\mathbf{R},t)\right)^\dagger\cdot\left(\int_0^\infty dt e^{i\omega t}\hat{\mathbf{F}}^+(\mathbf{R},t)\right)\right\rangle \quad (4.53)$$

Examining the first term in Eq.(4.53),

$$\int_0^\infty dt e^{i\omega t}\hat{\mathbf{F}}^+(\mathbf{R},t) = \int_0^\infty dt e^{i\omega t}\left[\frac{1}{2\pi}\int_0^\infty d\omega' e^{-i\omega' t}\hat{\mathbf{F}}(\mathbf{R},\omega')\right]$$
$$= \frac{1}{2\pi}\int_0^\infty d\omega'\hat{\mathbf{F}}(\mathbf{R},\omega')\int_0^\infty dt e^{i(\omega-\omega')t}$$
$$= \frac{1}{2\pi}\int_0^\infty d\omega'\hat{\mathbf{F}}(\mathbf{R},\omega')\left[iP.V.\left[\frac{1}{\omega-\omega'}\right]+\pi\delta(\omega-\omega')\right] \tag{4.54}$$

where we have used the relation $\int_0^\infty dt e^{i(\omega-\omega')t} = iP.V.\left(\frac{1}{\omega-\omega'}\right)+\pi\delta(\omega-\omega')$ [87]. The principal value can be evaluated directly using Cauchy's integral formula as $P.V.\left(\frac{1}{\omega-\omega'}\right) = -i\pi$ giving

$$\int_0^\infty dt e^{i\omega t}\hat{\mathbf{F}}^+(\mathbf{R},t) = \hat{\mathbf{F}}(\mathbf{R},\omega) \tag{4.55}$$

which reduces Eq.(4.54) to

$$S(\mathbf{R},\omega) = \left\langle\left[\hat{\mathbf{F}}(\mathbf{R},\omega)\right]^\dagger\cdot\left[\hat{\mathbf{F}}(\mathbf{R},\omega)\right]\right\rangle. \tag{4.56}$$

We define the initial wavefunction of the system by considering a single QE excitation (the n_0-th out of N QEs of the ensemble), i.e. $|\psi_0\rangle = |e_{n_0},0\rangle$, meaning that $\left\langle\hat{\sigma}^+_{n_0}(t=0)\hat{\sigma}^-_{n_0}(t=0)\right\rangle = 1$. To mimic typical experimental setups where the QEs are incoherently pumped at high energies, the light spectrum for the n_0-th QE being initially excited is calculated separately

$$S_{n_0}(\mathbf{R},\omega) = \langle e_{n_0},0|\left[\hat{\mathbf{F}}(\mathbf{R},\omega)\right]^\dagger\cdot\hat{\mathbf{F}}(\mathbf{R},\omega)|e_{n_0},0\rangle \tag{4.57}$$

$$S_{n_0}(\mathbf{R},\omega) = \sum_n\left|\frac{\omega^2}{\epsilon_0 c^2}\mathbf{G}^{(N)}_{source}(\mathbf{R},\mathbf{r}_n;\omega)\cdot\mathbf{P}_n\right|^2\left(\frac{\delta_{n,n_0}}{|\omega-\Omega_n|^2}+\frac{1-\delta_{n,n_0}}{|\omega+\Omega_n|^2}+\frac{\delta_{n,n_0}}{|\omega+\Omega_n|^2}\right). \tag{4.58}$$

Eq.(4.58) is not further reduced to illustrate that the third term directly comes from the bosonization process: more than one excitation can be put in the QEs (see Suppl. Mat.

of [69]). It is then summed incoherently over n_0 in order to obtain the light spectrum stemming from all quantum emitters measured at the position of the detector,

$$S(\mathbf{R},\omega) = \sum_{n_0}^{N} |b_{n_0}|^2 \, S_{n_0}(\mathbf{R},\omega), \tag{4.59}$$

with $b_{n_0} = \mathbf{P}_{n_0} \cdot \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_{n_0},\omega)$. $\mathbf{E}_0$ is the (classical) E-field amplitude of an incoming plane wave scattered by the nanoparticles (evaluated at the positions of the QEs), and can be calculated via the procedure discussed through Eqs.[(4.21)-(4.23)] for an incident plane wave that excites the QE-MNP collection. To evaluate $\mathbf{G}^{(N)}_{source}(\mathbf{R},\mathbf{r}_n;\omega)$, one needs to obtain $\mathbf{G}\left(\mathbf{r}_n,\mathbf{r}_n;\omega\right)$, $\mathbf{G}\left(\mathbf{r}_n,\mathbf{r}_m;\omega\right)$, $\mathbf{G}\left(\mathbf{R},\mathbf{r}_m;\omega\right)$, all of which can be calculated by means of the procedure discussed through Eqs.[(4.25)-(4.26)].

4.3 Results and discussion

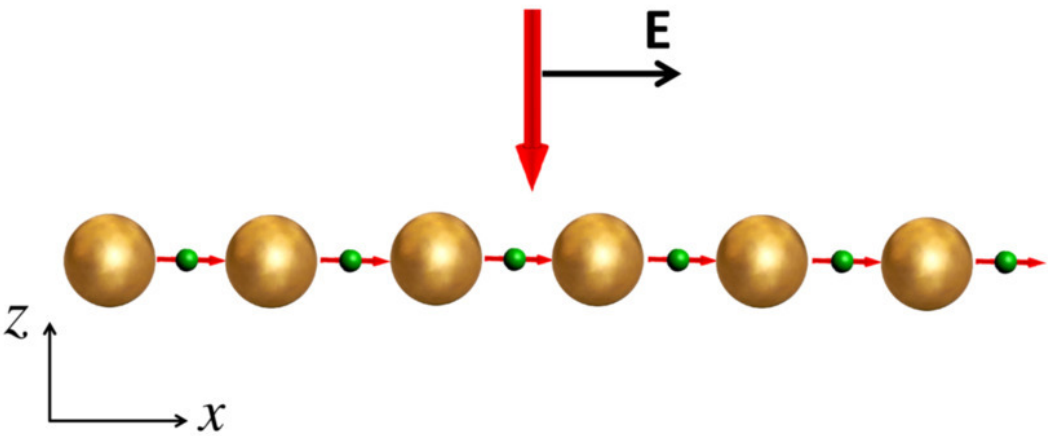


Figure 4.1: Calculation setup: A linear binary chain consisting of alternating metallic NPs and QEs. The structure is illuminated by normally incident light while the electric field is polarized along the chain axis. The metallic NPs are made of silver while the QEs are organic molecules.

The presented method is applied (via a programming code developed in Fortran 90) to the case of linear binary arrays (chains) of metallic NPs and QEs, (see Fig. 4.1). The

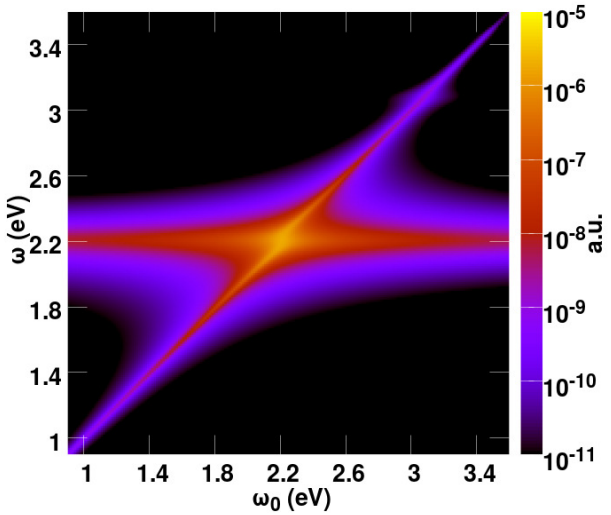


Figure 4.2: Light spectra [as obtained by Eq. (4.59)] for binary linear chains of NP-QE dimers with $N = 3$. The material and geometrical characteristics of the NPs and QEs are provided in the text. The surface-to-surface distance between two NPs is 2 nm while each QE is placed in the middle of the above distance.

QEs are chosen to be placed in the middle of the distance between two consecutive NPs. We study arrays with a finite number of N QE-NP dimers. The NPs have a radius of 7 nm while the array is embedded within a host medium of dielectric constant $\epsilon_B = 2.13$ corresponding to the experiment reported in [88] .The NPs are assumed to be made of silver in which case the dielectric function is provided by the Drude model

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + \mathrm{i}\gamma_p)} \tag{4.60}$$

with parameters $\epsilon_\infty = 4.6, \omega_p = 9eV, \gamma_p = 0.1eV$ taken from tables [89]. The QEs are modelled as point-like two-level systems with transition frequency ω_0 (to be parametrically varied in what follows), internal nonradiative decay rate $\gamma_{qe} = 15meV$ and transition dipole moment $\mu = 0.19e \cdot nm$ which are typical values for organic molecules [90].

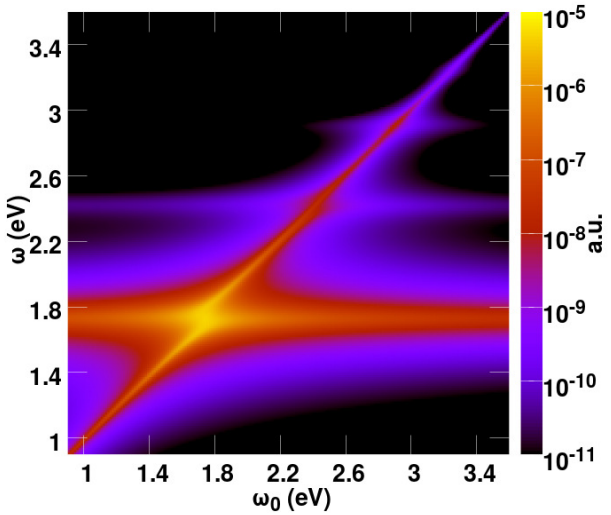


Figure 4.3: The same as Fig. 4.2 but for $N = 6$.

The entire chain is illuminated by a plane wave which is incident normally on the chain and the corresponding electric field is parallel with the chain axis, i.e.,

$$\mathbf{E_0^{inc}} = E_0^{inc} e^{-ik\cdot z}\hat{x}, \quad k = \omega\sqrt{\epsilon_B}/c \tag{4.61}$$

The transition dipole moments of the organic molecules (QEs) are also assumed to be parallel with the chain axis (see Fig.4.1). Firstly, we assume that the surface-to-surface distance between two neighboring NPs is 2 nm while, as stated above, the QE stands in the middle of the NP separation. The light spectrum as calculated by Eq. (4.59) is obtained at (theoretically) infinite distance from the edge and along the chain axis (practically at a large distance) so as to capture only the far-field components of light. For these calculations we have chosen a discretization of 201 steps in the frequency domain (ω). Since ω_0 is also parametrically varied, this corresponds to a discretization mesh of 201$\times$201 steps.

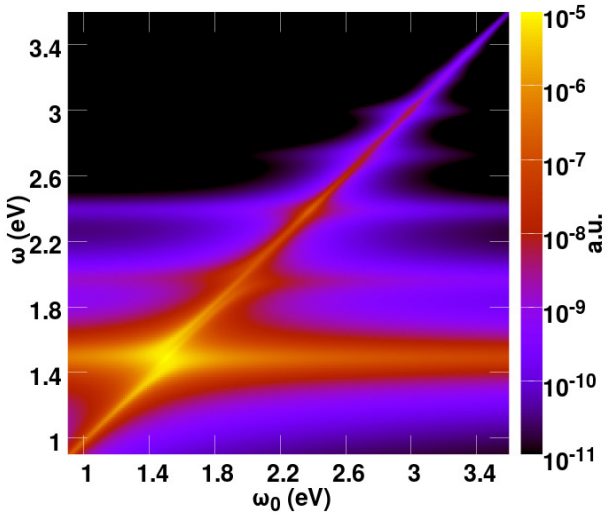


Figure 4.4: The same as Fig. 4.2 but for $N = 10$.

In Figs. 4.2, 4.3, 4.4 we show the light spectrum (in arbitrary units) for chains of different numbers $N = 3, 6, 10$ of QE-NP dimers for the same surface-to-surface distance between two neighboring NPs (2 nm). The most characteristic feature from all diagrams of light spectra, is the presence of the *avoided crossing* of the excitonic resonance of the QE (organic molecule in our case) with the SP resonances of the silver NP. The energy separation in the avoided crossing area defines the so-called *Rabi splitting* and it is a typical property of the interaction between two coupled (classical or quantum) harmonic oscillators [10]. In our case, the Rabi splitting is of the order of 0.1 eV. The EM mode structure within the avoided-crossing area possesses characteristics of both the SP and exciton resonances which justifies the name of the plexciton mode described in the introduction [10]. Away from this spectral area, the mode structure has the characteristics of the resonance of each individual component of the QE-NP dimer.

Evidently, there are more than one avoided crossings present with their number

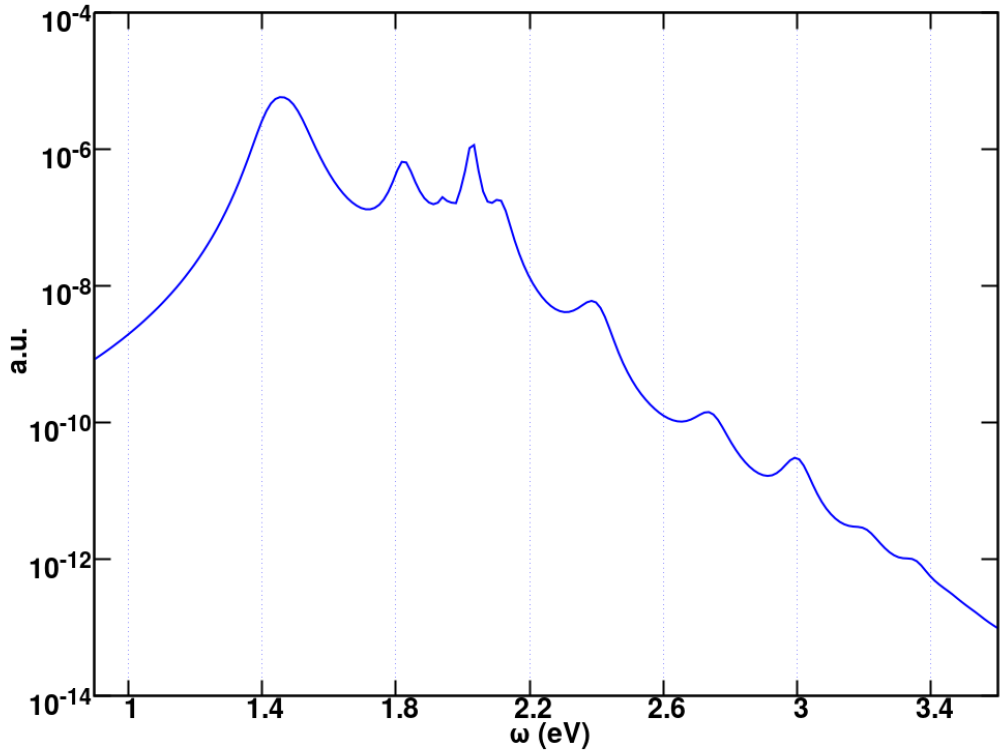


Figure 4.5: Light spectrum for the case of $N = 10$ (Fig. 4.4) and for $\hbar\omega_0 = 1.98\ eV$.

increasing with the number of QE-NP dimers in the chain. To the best of our knowledge, this is the first manifestation of a multiplet of plexciton states and stems from the arrangement of the QE-NP dimers in a linear chain. Namely, the EM mode structure of the linear chain is a result of the hybridization of the individual plexciton modes centered at each QE-NP dimer. In a manner similar to the tight-binding description of localized electrons in insulating solids, the plexciton mode at each dimer overlaps with the corresponding modes of its neighbouring dimers (for a linear chain with its left and right neighbours) resulting in a plexcitonic hopping mechanism which, for a finite chain of dimers, generates a multiplet of plexciton resonances within a finite spectral area. These plexciton resonances manifest themselves as a series of avoided-crossing regions in the corresponding light spectra. The number of the hybridized plexciton resonances is equal to the number of dimers. This can be also observed in Fig. 4.5 which shows

the light spectrum for a particular QE resonance frequency, i.e., $\hbar\omega_0 = 1.98$ eV of the contour plot of Fig. 4.4. Evidently, the number of observable peaks (ten) is the same as the number of QE-NP dimers. We must stress, however, that one cannot easily enumerate the different plexciton resonances from the light spectra of Figs. 4.2-4.4 as it is often the case where two avoided-crossing areas overlap, see, e.g., Fig. 4.4 around $\hbar\omega = \hbar\omega_0 \simeq 1.5$ eV. For an infinitely periodic array of QE-NP dimers, one expects the formation a plexciton frequency band.

In Fig. 4.6 we show the light spectra for linear chains of 10 QE-NP dimers, for different NP-NP separations [2 nm (top),4 nm (middle) and 6 nm (bottom)]. We remind that the QEs stand in the middle of the NP-NP separation. We observe that as the separation between the NP increases, the effective area within which the plexciton avoided-crossings appear more compact and the corresponding plexciton resonances are located within a narrower spectral region. This is more or less expected since the interaction (overlap) of neighboring plexcitons becomes weaker as the distance between the dimers increases. In an actual experiment, in order to enumerate the different plexcitonic resonances, the corresponding Rabi splitting should be larger than the linewidths of the SP and exciton states [10].

4.4 Conclusions

In this chapter, we have introduced a new theoretical method for assessing the interaction of light with hybrid collections of metallic nanoparticles and quantum emitters. The method is based on a multiple-scattering polaritonic-operator formalism in conjunction with an electromagnetic coupled-dipole method. The developed method has been applied to the case of a linear chain consisting of dimers of quantum emitters and metallic nanospheres. We have found, in particular, that such a system supports

a multiplet of plexcitonic resonances as a result of a hybridization process among the plexciton resonances of each individual dimer. The method can be extended to treat the interaction of quantum emitters with a single non-spherical object to be treated as a collection of point-like scatterers.

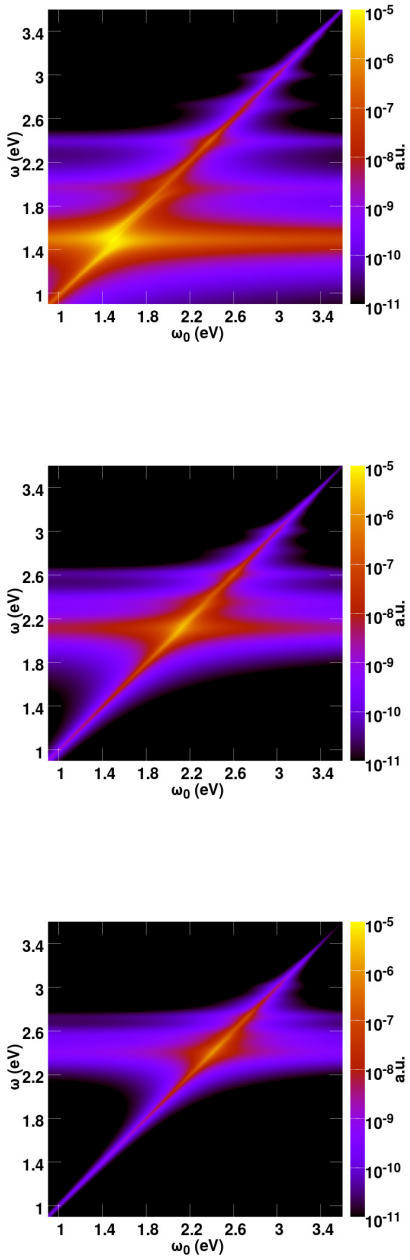


Figure 4.6: Light spectra [as obtained by Eq. (4.59)] for binary linear chains of $N = 10$ dimers of NP-QEs, for different surface-to-surface distances between two NPs (2 nm: top, 4 nm: middle, 6 nm: bottom). The material and geometrical characteristics of the NPs and QEs are provided in the text.

Chapter 5

Systematics of Plexciton Formation in Linear Chains of Quantum Emitters and Metal Nanoparticles

5.1 Introduction

The subject of light propagation in linear chains of metal nanoparticles (NPs) has attracted a lot of research efforts [91–102]. Metal NP chains, with an interparticle separation less than approximately 2.5 times the particle diameter, are able to accommodate the propagation of light as a result of near field interactions between NPs that occur due to the overlap of their respective electromagnetic fields [103–105]. Thus, the prospect of using metal NP chains as waveguides is promising with regards to integrated optics applications, since it can lead to optical processing circuitry of small dimensions [106], that cannot be realised with conventional integrated optics techniques, due to the diffraction limit. The extent of potential applications such as the merging of electronic circuits to photonic devices [107], the realization of biological nanosensors [108] and

subwavelength imaging [109], to name a few, illustrates the growing interest of investigating mode propagation in metal NP chains [110].

Of further interest, is the interaction of optical modes in structured electromagnetic environments, such as metal nanoparticle chains, with the photons emitted by quantum emitters (molecules, semiconducting quantum dots, or organic dyes etc), in the regime where plasmons can confine light to small volumes that largely overcome the diffraction limit. This strong-coupling regime, i.e the regime of enhanced light-matter interactions, is characterized by Rabi oscillations of the emitter occupation and hybrid optical states of mixed light-matter nature [1–3, 111, 112]. If the resonance frequencies of the QEs are not too spectrally distinct from the surface plasmon (SP) resonances of the metallic NPs, the energy levels of the QEs are themselves altered, giving rise to new levels and corresponding modes which are closely liaised with the modes of the MNPs. In the case where the QEs are semiconducting quantum dots, such a coupling results in the formation of plasmon-exciton polaritons, the so called *plexcitons* [1, 4–8, 113]. The resulting plexciton resonances of such hybrid systems display quantum phenomena that cannot be captured unless the quantum mechanics of the QE-NP hybrid comes to play [70–74].

In the previous chapter (section 4.2) we incorporated the electromagnetic (EM) coupled-dipole theory [30, 31, 77–79] within the theoretical framework of a multiple-scattering polaritonic operator technique [75], as applied to the case of a single NP [69, 76] via the calculation of the Green's tensor dyadic by means of the coupled-dipole method. The resulting joint formalism enables the study of hybrid systems comprised of *many* NPs and QEs, enabling the study of light-matter interaction in the strong-coupling regime. The method was implemented to the case of a linear array of dimers of QEs and metallic NPs wherein all corresponding parameters were chosen so as to ensure strong coupling interaction between the metallic NP and the QE, revealing a

multitude of plexciton modes equal to the number of the dimers in each chain, resulting from the hybridization of the plexciton resonances of each individual dimer.

In the present chapter we present extensive numerical calculations of the plexcitonic properties of chains of QE - NP dimers. Namely, we model the redshift of the main plexcitonic resonances (MPR) (i.e with the strongest output signal in the light spectrum) in chains comprised of up to 10 dimers. Specifically the plasmon redshift of each MPR was modelled after an exponential empirical formula that accurately describes the frequency shift of chains up to 20 dimers similar to the case of chains comprised solely of MNPs [110], and allows for the determination of an asymptotic minimum resonance at a length of approximately 20 dimers, in accordance with calculations obtained through our numerical code. The numerics can then be mapped to a simple Hamiltonian that reveals that the Rabi splitting of a MPR scales proportionally to $\sqrt{N}$ where N is the number of dimers contributing in the chain.

5.2 Results and Discussion

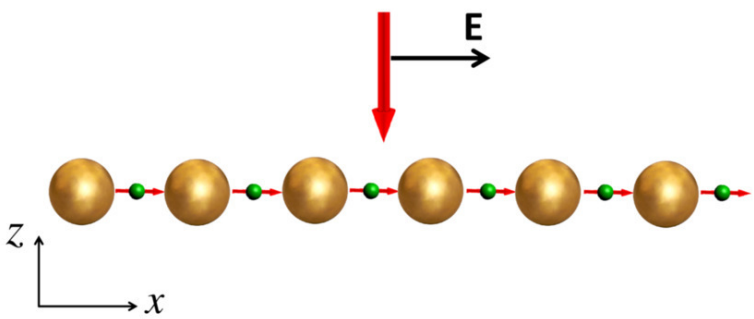


Figure 5.1: System under study: A linear binary chain of metallic NPs (yellow) - QE (green) dimers, illuminated by normally incident light. The corresponding electric field is polarized along the chain axis, while the transition dipole moments of the QEs are assumed parallel to the chain axis.

The developed method is applied to the case of linear binary arrays (chains) of

metallic NPs and QEs that consist of a finite number of N QE - NP dimers. The QEs are chosen to be placed in the middle (1 nm) of the distance between two consecutive NPs (2 nm). The NPs have a radius of 7 , while the array is embedded within a host medium of dielectric constant $\epsilon_B = 2.13$ corresponding to the experiment reported in [88] . The NPs are made of silver in which case the dielectric function is provided by the Drude model of Eq. (4.60) of chapter 4, with $\epsilon_\infty = 4.6, \omega_p = 9$ eV, $\gamma_p = 0.1$ eV. The QEs (organic molecules) are modelled as point-like two-level systems with transition frequency ω_0 (which is parametrically varied in what follows), internal nonradiative decay rate $\gamma_{qe} = 15$ meV and transition dipole moment $P = 0.19\ e{\cdot}$nm. The transition dipole moments of the QEs are assumed parallel with the chain axis. The entire chain is illuminated by an plane wave which is incident normally on the chain and the corresponding electric field is parallel with the chain axis (Fig.5.1), i.e.,

$$\mathbf{E}_0^{inc} = E_0^{inc} e^{-ik\cdot z}\hat{x}, \quad k = \omega\sqrt{\epsilon_B}/c \tag{5.1}$$

The light spectrum as calculated by Eq. (4.59) is obtained at (theoretically) infinite distance from the edge and along the chain axis (practically at a large distance) so as to capture only the far-field components of light.

The light spectra have been calculated via a programming code implementing the method described in Sect.4.2 for a number of binary chains ranging from 1-10 dimers using a discretization of 201 steps for the frequency domain, corresponding to a mesh of 201×201 frequencies. The calculations were initially in the frequency range of 0.1-9 eV in order to draw qualitative conclusions about a broad frequency range so as to evaluate our proposed method. Results for chains that consist of 3,6, and 9 dimers are presented in Figs. 5.2. Inspection of the light spectra reveals the formation of a multiplet of plexcitonic resonances manifested as a series of avoided crossings within a finite spectral area, equal to the number of dimers that form each chain [114]. In

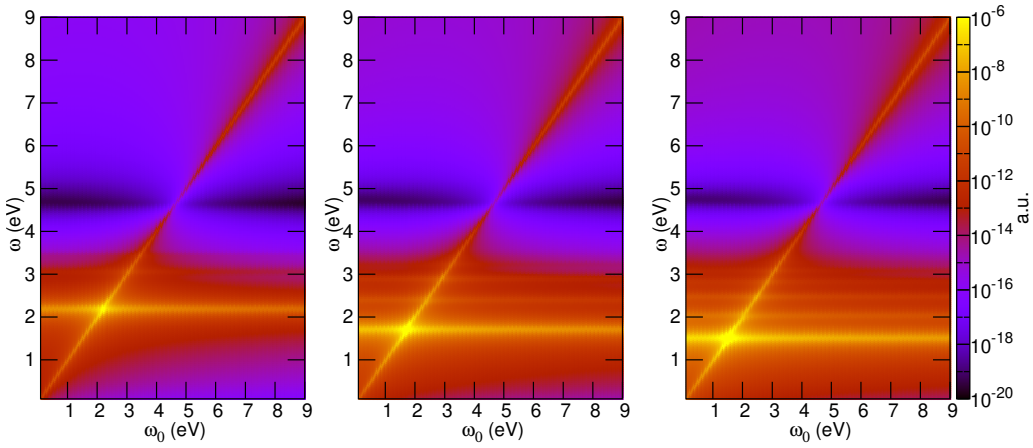


Figure 5.2: Calculated light spectra in arbitrary units for binary chains comprised of 3 (Left), 6 (Middle), and 9 (Right) dimers. A multiplet of plexcitonic resonances manifests with increasing chain length, with the MPR being significantly stronger than the lesser ones. It should also be noted that there is a spectral area (4.7 - 4.8 eV) where the light spectrum is significantly weak.

each figure, one also notes that the value of the light spectrum of the most redshifted plexcitonic resonance of each chain [which will, from here on out, be referred to as the main plexcitonic resonance (MPR)] is many orders of magnitude larger than the rest, a fact that could be utilized in experimental configurations in order to model and predict the emergence of the MPRs for a hybrid MNP-QE chain consisting a large number of dimers. The second common characteristic all figures share, is a spectral area located approximately between 4.7-4.8 eV wherein the light spectrum presents a significant dip by many orders of magnitude. The latter remark could indicate a cut-off frequency, which by extension can be traced back to the asymptotic wavelength of an infinitely long chain as is the case in studies of NP chains [110].

In [110] the light scattering properties of linear chains of gold NPs with up to six NPs and an interparticle spacing of 1 nm were studied. An exponential model was applied to the experimental data allowing the determination of an asymptotic maximum resonance at a chain length of 10-12 particles. Specifically, the experimentally observed red shift of the longitudinal coupled mode was found to follow an exponential trend in

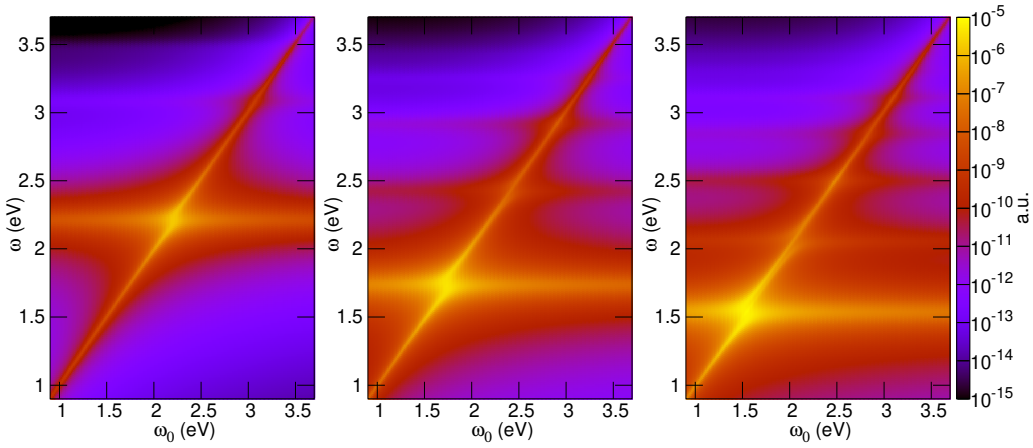


Figure 5.3: Calculated light spectra in arbitrary units for binary chains comprised of 3 (Left), 6 (Middle), and 9 (Right) dimers for the narrower frequency band mentioned in text. The multiplet of plexcitonic resonances are more clearly identified.

accordance with the theoretical models of Maier et al. [115] and Fung et al. [116], that plateaus at a chain length of approximately 10, in accordance with theoretical predictions concerning NP chains at small interparticle separations ($<$ 5 nm) using rigorous approaches [106, 117–119]. The exponential model used in [110] was

$$\lambda = \lambda_0 + (\lambda_\infty - \lambda_0)\left(1 - e^{-\tau/N}\right), \tag{5.2}$$

where λ_0 is the measured single particle surface plasmon wavelength in the corresponding experimental conditions, λ_∞ is the predicted asymptotic wavelength of an infinitely long chain, N is the chain length, an τ is the fitted parameter. We have implemented a similar approach for the hybrid MNP-QE chain, where an exponential model to describe the plasmon redshift of the MPRs (Fig.5.5) was derived by analogy to that of Eq.(5.2) albeit in the frequency domain (eV),

$$\omega^N_{MPR} \equiv \omega_{MPR}(N) = \omega^S_{MPR} - \left(\omega_c - \omega^S_{MPR}\right)\left(1 - e^{-\tau N}\right) \tag{5.3}$$

Here, ω^S_{MPR} is the plasmon frequency of the (single) MPR corresponding to one

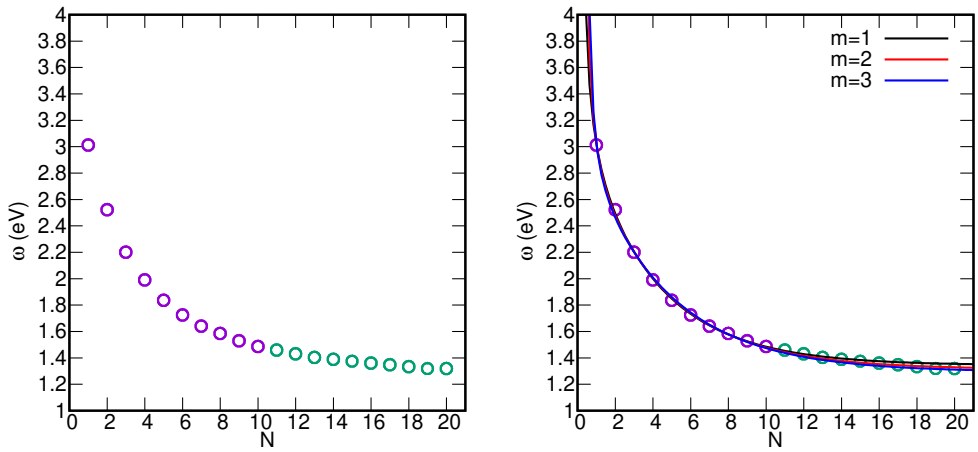


Figure 5.4: (Left) Frequency ω of the light spectrum corresponding to the main plexcitonic resonance of each binary chain with respect to the number of its dimers, in the frequency range of 0.9 - 3.6 eV. The corresponding values for chains comprised of 1-10 dimers (purple) were used in the fitting procedure, while the values corresponding to chains of 11 - 20 dimers (cyan) were used as a testbed of the fit. (Right) Fitting of the frequencies of the MPRs of dimer chains of variable length (1-10) (purple circles) via Eq.(5.4). (Black) Fit with $m = 1$ and optimal parameters $\omega_c = 4.68$ eV, $\tau_1 = 0.249$ and $\tau_2 = 0.254$, (Red) Fit with $m = 2$ and optimal parameters $\omega_c = 4.71$ eV, $\tau_1 = 0.234$ and $\tau_2 = 0.12$.(Blue) Fit with $m = 3$ and optimal parameters $\omega_c = 4.73$ eV, $\tau_1 = 0.225$ and $\tau_2 = 0.077$.

dimer, which for the hybrid system under study is ω^S_{MPR} ≈3.01 eV (see Fig.5.5). ω_c is a critical frequency that is related to the asymptotic frequency of the plasmon of a MPR corresponding to an infinitely long hybrid chain by $\omega^{N\to\infty}_{MPR} = 2\omega^S_{MPR} - \omega_c$, N is the number of dimers in the chain, and τ is, again, a fitting parameter. We stress, again, that Eq.(5.3) was derived by analogy to that of Eq.(5.2), and the exact exponential plasmon redshift may not necessarily scale as $e^{-\tau N}$, due to the fact that this is not a MNP chain but a chain comprised of QE-MNP dimers. Therefore the modelled plasmon frequencies participate in the formation of plexcitons (MPR), a fact that one expects to be reflected in any proposed model.

The light spectra for binary chains with lengths of 1-10 dimers where recalculated in the frequency domain where the plexcitonic hybridizations take place (approximately

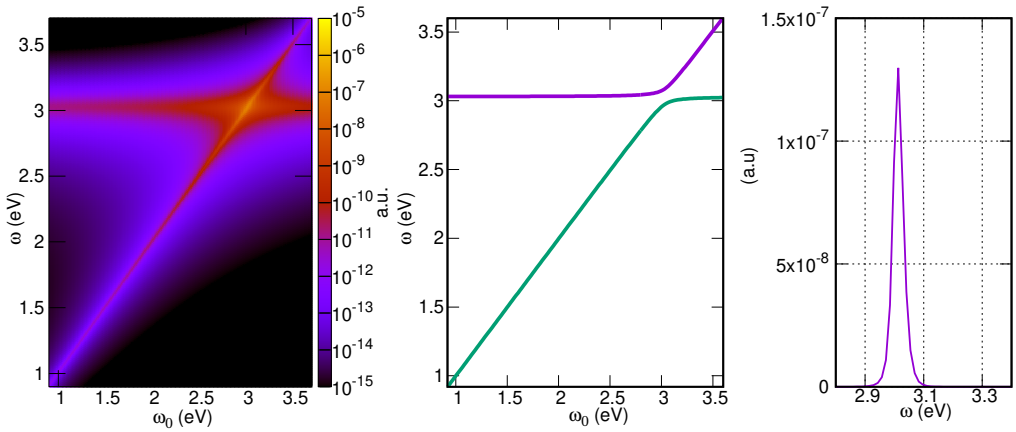


Figure 5.5: (Left) Light spectrum of a chain consisted of a single dimer. (Middle) Corresponding plot of the real parts of the eigenvalues of Eq.(5.5). (Right) Corresponding light spectrum calculated for a fixed value ($\hbar\omega_0 \approx 3.013$ eV) of QE natural frequency corresponding to the maximum of the light spectrum observed in the contour plot (MPR). The Rabi splitting in this case is $\approx$ 0.04 eV (FWHM).

0.9 - 3.6 eV), using the same frequency mesh as before, with the intention of identifying the frequencies of the MPRs as accurately as possible, and fitting them to Eq.(5.3). Light spectra for binary chains with > 10 dimers were also calculated using the same frequency range in order to test the fitting procedure. Fig.5.3 presents the light spectra for chains comprised of 3, 6, and 9 dimers in the new narrower frequency region, while Fig.(5.4) illustrates the exponential trend of the redshift. The fit was performed in the above range for up to a maximum length of 10 dimers, and was found to improve significantly with the introduction of a correction in the exponential the form of $\tau_2 \sum \left(\frac{1}{N}\right)^m$ where m is the number of the correction terms,

$$\omega_{MPR}^{N} = \omega_{MPR}^{S} - \left(\omega_c - \omega_{MPR}^{S}\right)\left(1 - e^{-\tau_1 N + \tau_2 \sum\left(\frac{1}{N}\right)^m}\right). \tag{5.4}$$

Fig.5.4 shows the behaviour of the fitting model for 1, 2, and 3 correction orders, and the corresponding optimal parameters. It is evident that the modelled redshift in the chain length we chose to fit does not change significantly with the introduction

of these extra terms, but instead it is the asymptotic behaviour that is better probed with these corrections. One should note that, regardless of the correction order, ω_c is within the spectral region 4.68 eV - 4.73 eV (see Fig.5.2), justifying our intuition about a cuttoff frequency in that region. The predicted asymptotic frequency $\omega_{MPR}^{N\to\infty}$ is then approximately expected to be in the region between 1.3 and 1.35 eV. As observed in Fig.5.4, calculating the light spectra of hybrid chains that include up to 10 QE-MNP dimers (via the joint CDA-multiple scattering formalism discussed in Sect.4.2), suffices to qualitatively capture the exponential redshift of the MPR plasmons. However, in order to obtain meaningful quantitative predictions for the emergence of MPRs in longer chains, as well their corresponding asymptotic frequency, while ensuring that the proposed scheme is of practical use to experiment (i.e. calculating the minimum necessary light spectra to obtain the MPRs to be fitted), one needs to include the correction terms in Eq.(5.4). A parameter for the choice of m, since the light spectra are calculated numerically via Eq.4.59, is the refinement of the frequency mesh. For all the above calculations, where we used a 201 x 201 discretization mesh in the frequency domain, we found that the introduction of two correction terms in Eq.(5.4) suffices to adequately capture the asymptotic behaviour of the redshift.

A simple model Hamiltonian can be employed to emulate the behaviour of the MPRs of each individual chain.

$$\mathcal{H}_N = \begin{bmatrix} \omega_{MPR}(N) - i\gamma_p/2 & g\sqrt{N} \\ g\sqrt{N} & \omega_0 - i\gamma_{qe}/2 \end{bmatrix}. \tag{5.5}$$

Here $\omega_{MPR}(N)$ is the plasmon frequency corresponding to the main plexcitonic resonance of each chain that consists of N QE-MNP dimers, derived from Eq.(5.4) where we have chosen the optimized parameters of $m = 2$ ($\omega_c = 4.71$ eV, $\tau_1 = 0.234$ and $\tau_2 = 0.12$)), ω_0 is the exciton frequency of the QEs and g is the plasmon-exciton cou-

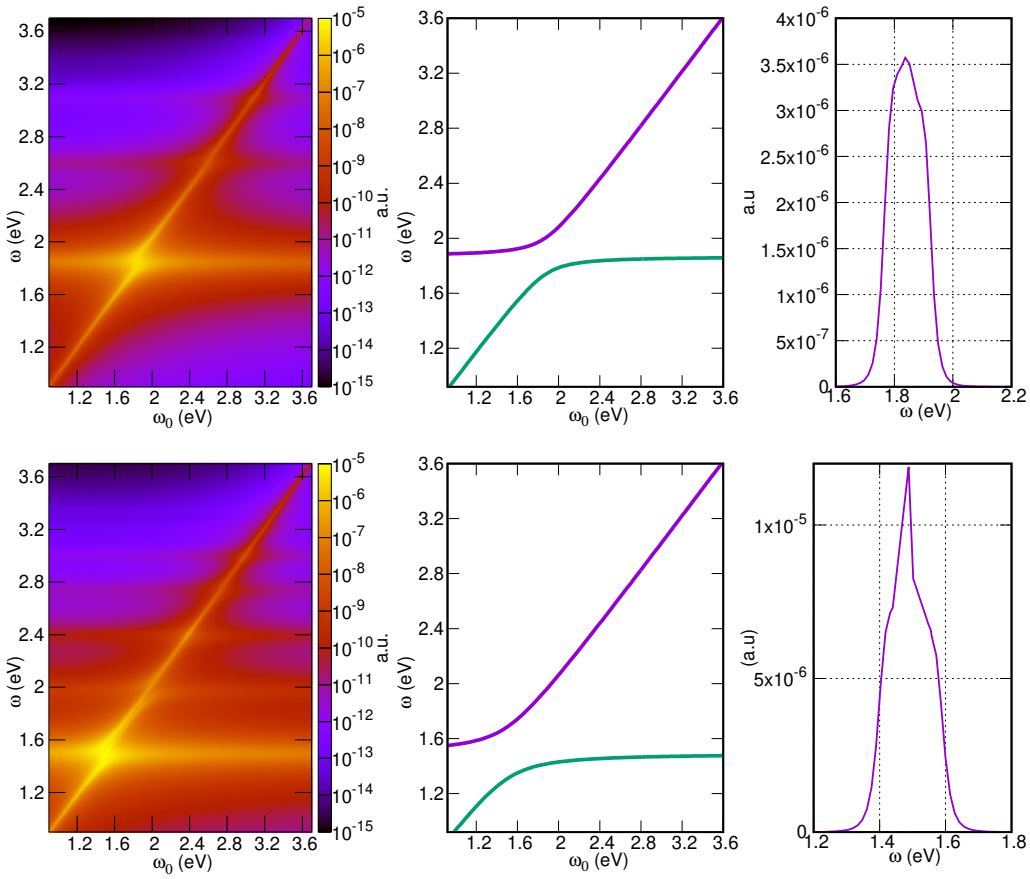


Figure 5.6: (Above). (Left) Light spectrum of a 5 dimer chain, (Middle) plot of the real parts of the eigenvalues of the MPR model Hamiltonian. (Right) Corresponding Rabi splitting (FWHM) $\Delta\omega \approx 0.16$ eV at the MPR. The coupling constant of Eq.(5.5) in this instance is $g\sqrt{5}$ corresponding to a Rabi splitting [Eq.(5.8)] $\Delta\omega \approx 0.13$ eV. (Below) The same for a chain comprised of 10 dimers. Here $g\sqrt{10}$ corresponds to a Rabi splitting $\Delta\omega \approx 0.18$ eV while the Rabi splitting observed at the MPR (FWHM) is $\Delta\omega \approx$ 0.19 eV.

pling constant derived from the Rabi splitting obtained from the energy seperation in the avoided crossing area of the one dimer chain. As shown in Fig.5.5, in this case, the Rabi splitting is ≈0.04 eV (FWHM). g can be determined near resonance via [10]

$$\omega_{\pm} = \omega_0 - i\frac{\gamma_p}{4} - i\frac{\gamma_{qe}}{4} \pm \frac{1}{2}\sqrt{A - \left(\frac{\gamma_p}{2} - \frac{\gamma_{qe}}{2}\right)^2} \tag{5.6}$$

and

$$\Delta\omega = \sqrt{A - \left(\frac{\gamma_p}{2} - \frac{\gamma_{qe}}{2}\right)^2}, \tag{5.7}$$

$$g^2 \equiv A = (\Delta\omega)^2 + \left(\frac{\gamma_p}{2} - \frac{\gamma_{qe}}{2}\right)^2, \tag{5.8}$$

yielding $g \approx 0.06$ eV. In Fig.5.6 we present results for the case of chains with 5 and 10 dimers. One can see that the energy separation in the area of the avoided crossing of the MPRs scales reasonably well as $\sqrt{N}$ (Fig.5.6), a fact well reported in studies of single NP - many QEs systems in the strong coupling regime [10] where the splitting on resonance scales as $\sqrt{N/V}$. However, in the latter case, N is the number of the contributing QEs of the hybrid system, while in our study N is the number of QE - NP dimers. By inspecting Fig.5.7, it is evident that as the number of dimers participating in the chain increases, the increasing number of redshifted plexcitons is located within a narrower frequency region inducing an overlap between neighbouring plexciton modes. This overlap between consecutive avoided crossing regions is reflected in the upper plexctiton branch of the model Hamiltonian (Fig.5.7 (Middle)), where comparison with the respective plexciton branch of the corresponding light spectra (Fig.5.7 (Left)) reveals a relative displacement between the two, due to the progressive crowding of contributing plexcitons in the frequency region the MPRs are located, with increasing chain length. Thus the lower plexciton branch of the model Hamiltonian serves as a guide for the spectral location of the MPR of a hybrid binary chain of arbitrary (QE-MNP dimer) length while the upper branch serves as a measure of the overlapping plexciton modes in the vicinity of the MPR with increasing chain length.

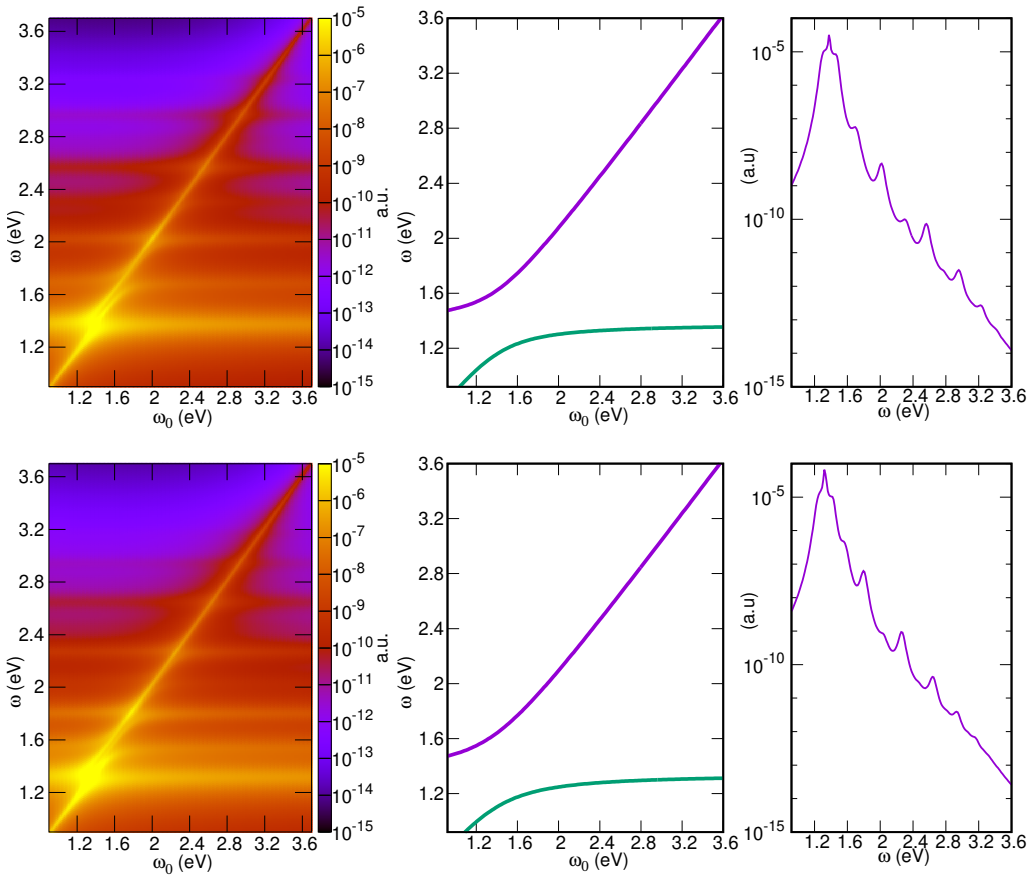


Figure 5.7: (Left) Light spectra and (Middle) mapping of their corresponding MSR to Eq.(5.5), for the cases of chains comprised of (Above) 15 and (Below) 20 dimers. Eq.(5.5) cannot entirely capture the MPR Rabi splitting due to its overlap with neighbouring plexcitonic resonances as the chain length increases. This is further evident by (Right) the light spectra obtained for fixed ω_0 corresponding to each MPR.

5.3 Conclusions

In conclusion, we have applied a theoretical method based on a multiple-scattering polaritonic-operator formalism in conjunction with an electromagnetic coupled-dipole method to assess the interaction of light with hybrid collections of metallic NPs and QEs presented in chapter 4, to a linear chain consisting of a finite number of MNP-QE dimers. The light spectra of the above hybrid QE-MNP systems were calculated within the context of the above formalism. A method was then presented to describe and

predict the main plexcitonic resonance of such an (experimentally feasible) configuration, whose corresponding value in the light spectrum is many orders of magnitude larger than the secondary plexcitonic resonances, thus most likely to be experimentally observable. First, an empirical formula was derived to describe the redshift of the plasmons participating in the main plexcitonic resonances of each chain, in a manner similar to that applied in (plasmonic) chains consisting solely of NPs, which serves to predict reasonably well the frequencies of the MPR of a hybrid chain of arbitrary length, and reveals an asymptotic behaviour at twice the length expected in NP chains [110]. A model Hamiltonian was then introduced that serves to approximately predict the energy splitting defined by the avoided crossing area of the MPR, found to scale reasonably well as $\sqrt{N}$ where N is the number of *QE-MNP dimers* and assess the overlapping secondary plexciton modes in the vicinity of the MPR. The presented method may serve, in conjunction with the technique presented in chapter 4, supplementary to experiments as a guide for an approximation of the spectral location of the MPR and a reasonable estimation of the energy region of its corresponding avoided crossing area.

We should note that in chapters 4 and 5 we considered chains of NP-QE dimers. In all cases, the corresponding light spectra where calculated with the detector placed at theoretically infinite (practically, very large) distance along the chain axis with respect to dimer chain length in order to capture only the *far-field* components of light. As future work, one could investigate the effect of the detector position to the optical properties of such hybrid systems, especially in the near-field region. Furthermore, in this region, as opposed to the light spectrum at the position of the detector that we used in the present thesis, a more suitable quantity to calculate would be the polarization spectrum of each QE which corresponds to the light spectrum at the position of each QE.

Chapter 6

Strong electromagnetic coupling in dimers of topological-insulator nanoparticles and quantum emitters

6.1 Introduction

In condensed matter physics, classifying distinct phases of matter has been traditionally understood in terms of the spontaneous breaking of underlying symmetries [120] of the relevant systems. A notable exception regarding this classification paradigm is the quantum spin Hall effect [121] introducing the notion of topological order [122, 123] i.e. the fact these states of matter do not spontaneously break any symmetries, yet define a topological phase in the sense that certain fundamental properties of such states remain unaffected with respect to smooth changes in material parameters. Recently, a new class of materials has emerged, namely, that of topological insulators (TI) [124], attracting a lot of attention in the field of solid state physics [125]. Topological insulators are electronic materials that have a bulk band gap like an ordinary insulator but have

protected conducting states on their edge or surface. Such states are possible due to the combination of spin-orbit interactions and time-reversal symmetry [126, 127]. They have been experimentally observed in mercury telluride quantum wells [128, 129], bismuth antimony alloys [130, 131] and Bi_2Te_3 and Bi_2Se_3 bulk crystals [132–135], while further studies have been performed in spherical [136–138] and cylindrical [139–141] geometries as well as bulk TIs terminated at an arbitrary crystal face [142] and thin films [143].

Recently, the impact of such topologically protected (surface) states in the optical properties of topological insulator nanoparticles (TINPs) was investigated [18], illustrating that under the influence of light, a single electron in such a state creates a surface charge density similar to a plasmon in a metallic nanoparticle. Furthermore such an electron can act as a screening layer, effectively suppressing absorption inside the particle and can couple phonons and light, giving rise to a previously unreported topological particle polariton mode.

In the present chapter, we theoretically investigate the behaviour of this surface topological particle (SToP) mode in the case where the TINP interacts strongly with a single quantum emitter (QE), by means of calculation of the light spectrum of the system. We find, in particular, that the SToP mode couples strongly with the resonance of the QE giving rise to a novel hybrid mode the signal output of which, as well its spectral location can be primarily tuned by controlling the TINP size. This result could prove useful in enhanced light-matter interactions in the THz range where the systems under study are QE-TINP arrays (for instance binary chains) and calls for more investigation. The calculations were performed by implementing the multiple-scattering polaritonic-operator formalism in conjunction with the EM coupled-dipole method, as described in chapter 4.

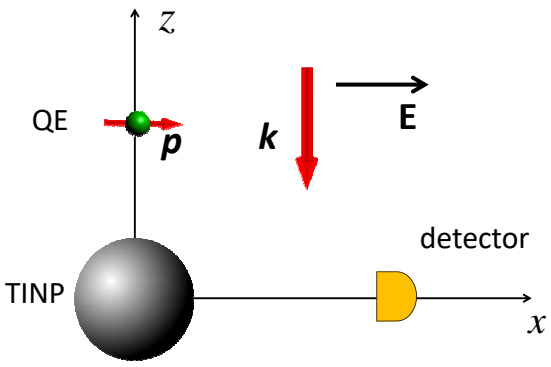


Figure 6.1: Calculation (of light spectrum) setup: A Bi_2Se_3 TINP-QE dimer is illuminated by a normally incident field ($\mathbf{k} \parallel \mathbf{z}$). The corresponding electric field is polarized along the x-axis while the dipole moment of the QE is assumed to be parallel with the former. The detector is placed at a theoretically infinite distance, (practically at a very large distance) so as to capture only the far-field components of light. The absorption cross-section (see main text) is calculated for the TINP in the abscence of QE.

6.2 Results and Discussion

The spherical insulator nanoparticle (INP) under study is made of Bi_2Se_3 in which case the bulk dielectric function is modelled by

$$\epsilon_{inp}(\omega) = \sum_{j=\alpha,\beta,f} \frac{\omega_{pj}^2}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega} \tag{6.1}$$

and includes contributions from α and β transverse phonons, and free charge carriers (f) arising from the bulk defects. The parameters for the three terms present in Eq.(6.1) are taken from a fit to experimental data [144] on bulk Bi_2Se_3. In [18] the surface states were found using a low energy Hamiltonian valid close to the Dirac point [141, 145]. Specifically, time-dependent perturbation theory was employed to the analytical model of a spherical TINP of [141] which, for small radii, yields a discretized Dirac cone on a spherical surface. The effect of the topologically protected surface states is then reflected on the dielectric function of Eq.(6.1) via inclusion of a TINP radius-dependent

term δ_R [18],

$$\delta_R = \frac{e^2}{6\pi\epsilon_0}\left(\frac{1}{2A - \hbar\omega R} + \frac{1}{2A + \hbar\omega R}\right). \tag{6.2}$$

Here, R is the TINP radius, ω is the angular frequency of the incident light, and $A = 0.3$ $eV{\cdot}nm$, is a constant obtained from DFT calculations [145], related to the equally spaced surface states of the TINP that stem from spin-orbit coupling [see the supplemental material of Ref. [18]]. Introducing this term results in the modified dielectric function for a TINP,

$$\epsilon_{tinp} = \epsilon_{inp} + \delta_R. \tag{6.3}$$

In Fig.6.2 we present results of the absorption cross-section of a single Bi_2Se_3 TINP (which for the following calculations is modelled as a point dipole) of varying radius embedded in vacuum ($\epsilon_B = 1$) in order to probe the two main features reported in Ref. [18], namely the surface topological particle mode (SToP) and the point of zero absorption, via

$$C_{abs} = \frac{4\pi k}{|E_0^{inc}|^2}\sum_{i=1}^{M}\left[\Im m\left(\mathbf{P}_i \cdot \mathbf{E}_i^*\right) - \frac{2}{3}k^3\left|\mathbf{P}_i\right|^2\right] \tag{6.4}$$

where E_i, P_i are the local electric field at the position of each point dipole and its corresponding dipole moment, both calculated within the CDM. The TINP is illuminated by a normally incidented plane wave ($\mathbf{k} \parallel \mathbf{z}$),

$$\mathbf{E}_0^{inc} = E_0^{inc} e^{-ik\cdot z}\hat{x} \tag{6.5}$$

For TINP radii in the range of 40-90 nm, the SToP mode lies in the frequency range between the Bi_2Se_3 LSPP mode located at 1 THz and the β phonon located at 3.72 THz. For the above range, aside from the presence of the SToP mode, it is evident that the zero in absorption is present at frequencies obeying $2A = \hbar\omega R$ [18]. Of note,

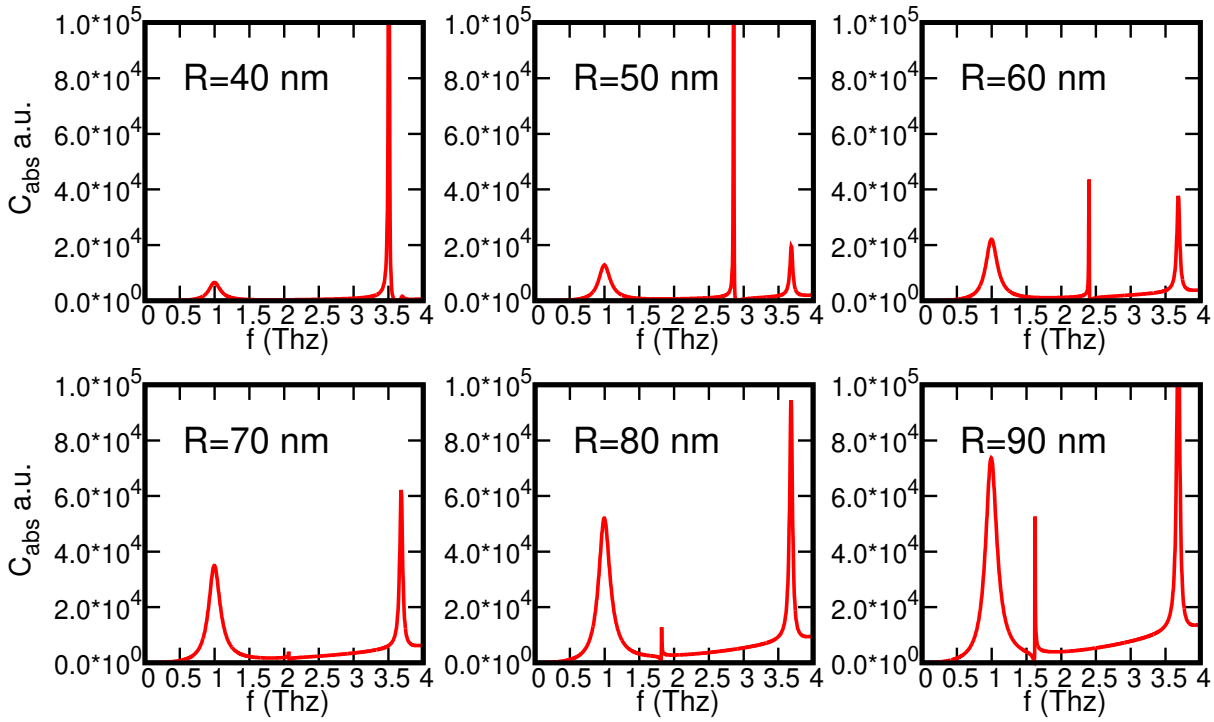


Figure 6.2: Absorption cross section of a single Bi_2Se_3 TINP embedded in vacuum of varying radius as discussed in main text. The key features are the emergence of the SToP mode accompanied by a zero in absorption. With increasing TINP radius bulk effects become more prominent reflected in the progressively stronger LSPP and β phonon peaks. The SToP mode peak is significantly weaker in the vicinity of the α phonon hinting at the coupling of the surface topological plasmon with the former.

is the fact that the SToP mode diminishes with increasing particle size as the former approaches the frequency of the α phonon of Bi_2Se_3 located at $2\ THz$, hinting at one of the conclusions of [18], namely, that the mode arises due to the interaction of the electrons in the surface states with the bulk α phonon. For a TINP size of $R \approx 73.8$ nm, the SToP mode is located directly at the location of the α phonon, thus nearly fully suppressed, yielding an absorption cross-section that differs from the corresponding of an ordinary insulator nanoparticle only by the zero in absorption (Fig.6.3).

In all the following we calculate the light spectra (in arbitrary units) of TINP-QE hybrid systems with respect to incident light angular frequency (ω) as described by Eq.4.59 and the method discussed in chapter 4, wherein the QE transition angular

frequency (ω_0) is parametrically varied. The light spectra have been calculated via a programming code implementing the above method using a discretization of 201 steps for the frequency domain, corresponding to a mesh of 201×201 frequencies. The results in all subsequent figures are presented in terms of incident light frequency (f) and QE transition frequency (f_0). For the first set of calculations we choose a TINP of $R = 50$ nm. Namely we calculate the light spectrum of a hybrid nanostructure comprised of a single TINP interacting with a two-level quantum emitter (QE) placed 1 nm above it, to ensure strong interaction between the TINP and QE. The system, as with the previous calculations, is assumed to be embedded in vacuum and illuminated by a normally incident plane wave with an electric field polarized along the x axis. The transition dipole moment of the quantum emitter is set to $\mathbf{P} = 0.2\ e \cdot nm$, parallel with the electric field. The light spectrum is obtained at (theoretically) infinite distance along the x axis (practically at a large distance) so as to capture only the far-field components of light. Fig.6.4, illustrates the importance of the value of the internal nonradiative decay rate γ_{qe}, to the coupling of the SToP polariton with the QE resonance. Corresponding light spectra are presented respectively for the case of a QE with a slow decay rate, $\gamma_{qe} = 15\ meV$ (e.g., an organic molecule) and a fast decay rate, $\gamma_{qe} = 0.8\ \mu eV$, (e.g., a QD [146, 147]). For the slow decay rate (left panel of Fig. 6.4), the light spectrum is almost featureless. For the fast decay rate (middle and right panel of Fig. 6.4), it is evident that there is an avoided crossing area in the region of the SToP mode corresponding to the coupling between the QE resonance and the surface topological particle polariton, giving rise to a novel mode. The mode, as can be seen in Fig.6.4 (right panel) wherein the coupling strength was tuned at fivefold to accurately capture the features of the coupling, presents a bottleneck below the avoided crossing area that stems from the spectral vicinity of the SToP mode with the zero in the absorption cross-section of the TINP (Fig.6.2). We must stress here that, by assuming a QE with

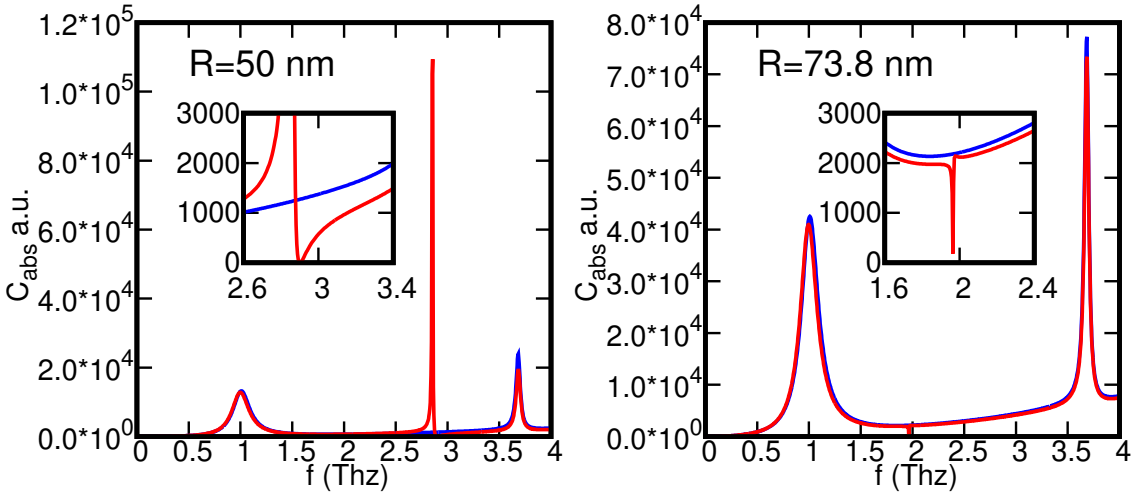


Figure 6.3: Absorption cross section of a single Bi_2Se_3 TINP (red) embedded in vacuum juxtaposed with the absorption cross section of an ordinary INP (blue) of the same radius. For $R = 50\ nm$ (left panel) the zero in absorption is accompanied by the (prominent) SToP mode. For $R = 73.8\ nm$ (right panel) the SToP mode is tuned to frequency of the bulk α phonon, rendering it nearly nonexistent with the zero in absorption remaining the only discernible difference with the absorption cross-section of an ordinary insulator nanoparticle of the same radius.

fast decay rate ($\gamma_{qe} = 0.8\ \mu eV$) means considering the exciton resonance of a quantum dot which might reach the size of 10 nm. In that case, our formalism which treats QEs as point objects, cannot account for possible size-effects that may occur and can be taken into account by classical EM treatments of the excitons [7–9]. However, finer quantum phenomena such as superradiance or quenching of fluorescence cannot be captured unless the quantum mechanics of the QE-NP hybrid comes to play [70–74].

In all the following calculations we assume a TINP-QE system with $\gamma_{qe} = 0.8\ \mu eV$ embedded in vacuum ($\epsilon_B = 1$) with QE transition dipole moment set at $\mathbf{P} = 0.2\ e \cdot nm$. In Fig.6.5, we present the light spectra for the hybrid system under study for various TINP radii $R < 50$ nm, up to the lower threshold the TINP model presented in Ref. [18] remains valid, ensuring that there is enough bulk material to support the surface states. We observe that he hybrid mode is blueshifted, and characterized by wider

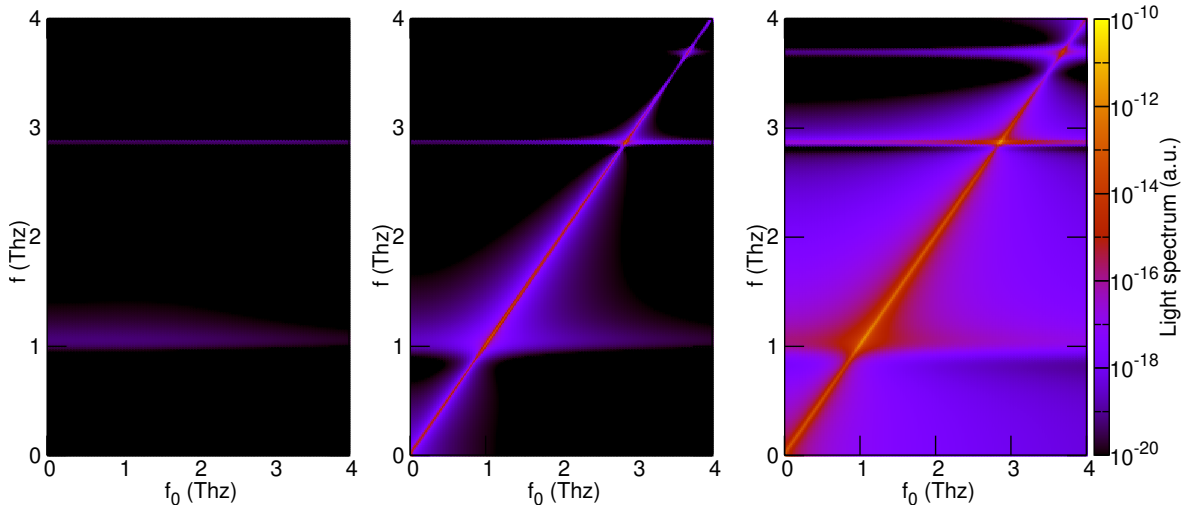


Figure 6.4: Light spectra of the hybrid system under study for the case for $\gamma_{qe} = 15$ meV (left panel) and for $\gamma_{qe} = 0.8$ μeV (middle and right panel). It can be seen that the QE resonance couples with the SToP polariton giving rise to a previously unreported mode. The right panel is the same as the middle one, but for a five times larger value of the dipole moment, in order to clearly discern the characteristics of the coupling.

avoided crossing areas, i.e. stronger coupling. Of note is the fact that no bottleneck regions are present in the spectral vicinity of the (more well defined) avoided crossing area, hinting at the progressively diminishing effect of the zero in the absorption cross-section of the TINP.

In Fig.6.6, we present the light spectra for the hybrid system under study as a function of single frequency. Specifically we keep the quantum emitter transition frequency f_0 fixed at the value corresponding to each crossing point observed in Fig.6.5, and present the corresponding light spectrum as a function of incident light frequency (f). In all cases, one can observe the formation of two spectrally distinct peaks due to the coupling of the SToP polariton and the QE resonance which become more pronounced with decreasing TINP size. In Fig.6.7 we extract a value for the corresponding Rabi splitting of the above cases. We note that, in an actual experiment, for this hybrid system to be in the *strong coupling* regime, the energy separation corresponding to the avoided crossing area, the Rabi splitting, should be larger than the linewidths of the

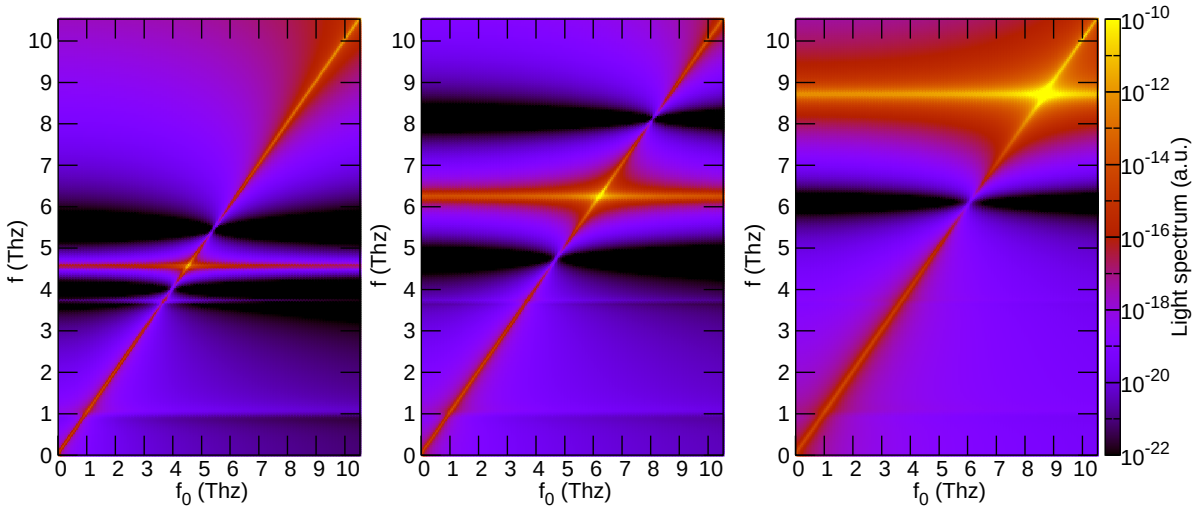


Figure 6.5: Light spectra of the hybrid system under study for TINP radius $R = 30\ nm$ (left panel), $R = 20\ nm$ (middle panel), $R = 10\ nm$ (right panel). The coupling between the SToP polariton and the QE resonance grows stronger and blueshifts as the TINP size decreases. The output signal of the coupling (middle of the avoided crossing area) as well as its spectral location can be tuned simply by controlling the TINP size (in all cases the system is assumed to be embedded in air).

surface topological particle polariton and QE resonance states [10].

Fig.6.8 illustrates the dependence of the hybrid mode with respect to the QE-TINP distance, for a fixed TINP radius, $R = 20\ nm$. As expected, decreasing the separation between the TINP and the QE results in stronger coupling between the two, reflected in the progressively more well defined avoided crossing area in the spectral region of the SToP mode corresponding to a TINP of the above radius.

Fig.6.9 presents, for completeness, the light spectra of the system under study wherein the TINP radius is set at $R > 50$ nm, illustrating the diminishing effect of the SToP mode (and by extension the hybrid mode due to the presence of the quantum emitter) with increasing TINP size, as well as an almost complete abscence of the SToP mode in the case where the TINP size is tuned so that the former coincides with the bulk α phonon of Bi_2Se_3. Here, we must stress that in all our calculations, the TINP is treated as point dipole which is justified by the small sphere radii compared to

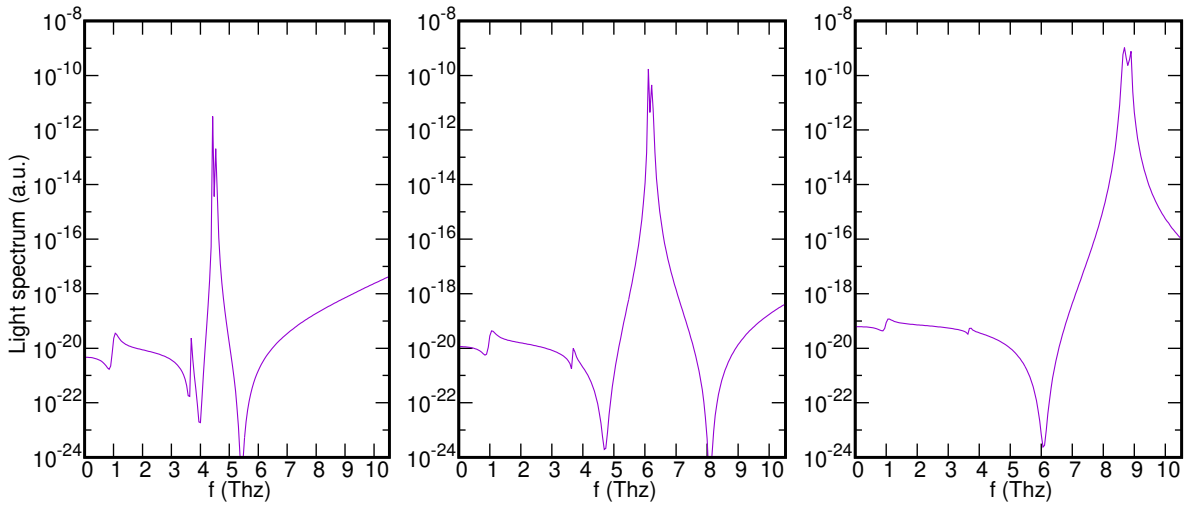


Figure 6.6: (Left panel) Line plots of the light spectra of the hybrid system under study for a TINP radius (left panel) $R = 30\ nm$, (middle panel) $R = 20\ nm$, (right panel) $R = 10\ nm$, with respect to incident light frequency (f) wherein the quantum emitter resonance (f_0) is kept fixed at (left panel) $f_0 = 4.4\ THz$, (middle panel) $f_0 = 6.1\ THz$, (right panel) $f_0 = 8.8\ THz$, corresponding to the middle of each avoided crossing area depicted in Fig.6.5. For the case where the TINP radius is $R = 30\ nm$ and $R = 20\ nm$, there is evidence of two distinguishable peaks forming in the spectral region of the corresponding avoided crossing points. For the case where the TINP radius is $R = 10\ nm$, the two peaks are more pronounced.

the wavelength (the THz regime is an ultra-subwavelength regime for the sphere radii considered here - up to $100\ nm$). However, for much larger nanoparticle radii, the multiple-scattering polaritonic operator formalism employed here can readily provide a discrete-dipole-approximation (DDA) calculation for the TINP, as it can treat collections of an arbitrary number of point dipoles. It can thus simulate more realistically a TINP by considering it as a collection of point dipoles in the spirit of DDA. However, as explained above, due to much longer wavelength of incident radiation (THz regime) compared to the TINP sizes, a DDA correction would rather be an unnecessary calculation complexity to our study.

Lastly, we should note that the hybrid TINP-QE mode is of similar nature with respect to the modes emerging when a plasmonic nanoparticle interacts strongly with

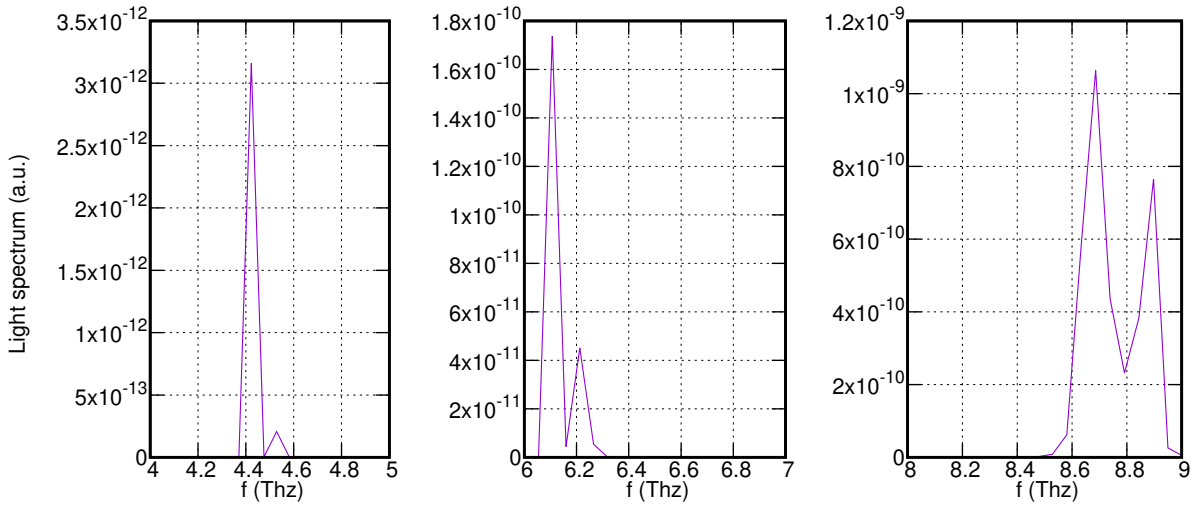


Figure 6.7: Light spectra of Fig.6.6 in a narrower frequency range to assess the magnitude of the Rabi splitting. A Rabi splitting of aproximately $f_R \approx 0.1\ THz$ can be extracted for the case where the TINP radius is $R = 30\ nm$ (left panel). For a TINP radius of $R = 20\ nm$ (middle panel) the Rabi splitting is slightly larger ($f_R \approx 0.11\ THz$). Finally, a larger Rabi splitting of approximately $f_R \approx 0.22\ THz$ is observed for the case where the TINP radius is $R = 10\ nm$ (right panel).

a QE. [114] However, in the case of the present work, i.e., the TINP-QE interaction, all phenomena manifest themselves much more dramatically due to the lower amount of inherent losses of the TINP in the region around the SToP resonance. This results in more pronounced peaks in the corresponding spectra, larger Rabi splittings (relative to the resonance frequency), wider avoided-crossing areas, etc. Moreover, the current mode lies in the THz regime which is unreachable with ordinary plasmonic materials while, at the same time, allows for easier tuning of the resonance frequency with TINP size.

6.3 Conclusions

In summary, we have theoretically investigated the interaction between a spherical topological insulator nanoparticle and a single quantum emitter. Namely, we calcu-

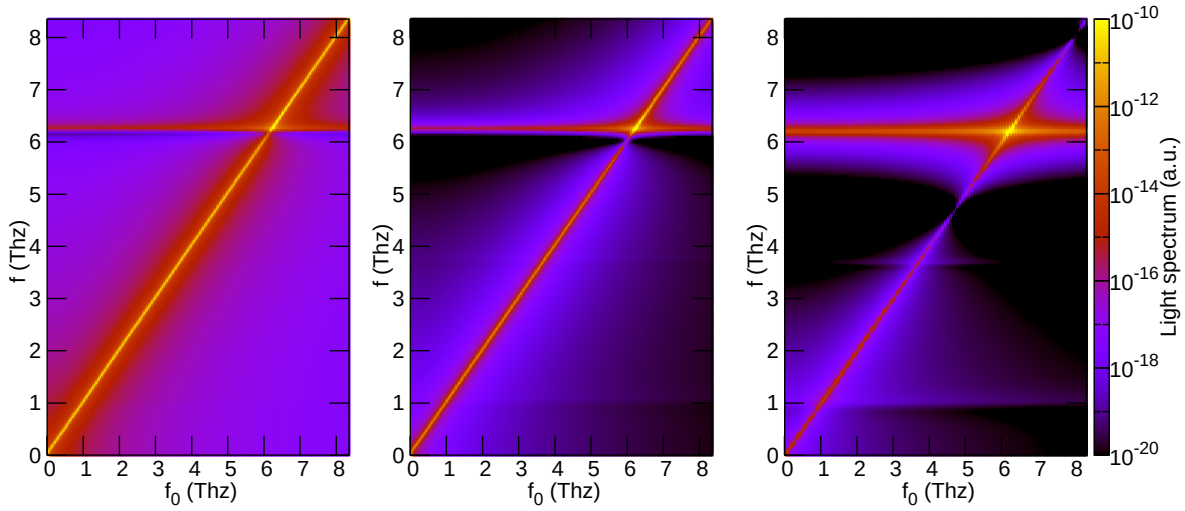


Figure 6.8: Light spectra of the hybrid system under study for TINP radius $R = 20\ nm$ wherein the QE distance (d) from the surface of the TINP is set at $d = 10\ nm$ (left panel), $d = 5\ nm$ (middle panel) and $d = 1\ nm$ (right panel). It is evident that the SToP polariton- QE resonance coupling becomes stronger with decreasing interparticle distance.

lated the light spectrum of a single TINP-QE dimer via the method presented in chapter 4, suitable to treat the interaction of light with hybrid collections of QEs-NPs . The TINP was modelled via a radius-dependent correction in the ordinary insulator nanoparticle dielectric function so as to take into account the effect of the topologically protected surface states on the optical properties of the TINP [18]. We found that, under suitable conditions, the surface topological particle polariton of the former can couple strongly with the resonance state of the QE giving rise to a previously unreported mode. Furthermore the wavelength shift of this novel mode can be controlled simply via tuning the TINP size circumventing the need to alter the surrounding dielectric material as is the norm in hybrid systems of metallic nanoparticles and quantum emitters. Investigating the conditions under which TINP-QE systems enter the strong coupling regime should prove useful in applications to lasers, waveguides and sensors in the THz range [148, 149]. The case examined in the present work is the simplest one, i.e. that of a single dimer, in order to provide a first glimpse of the underlying physics of

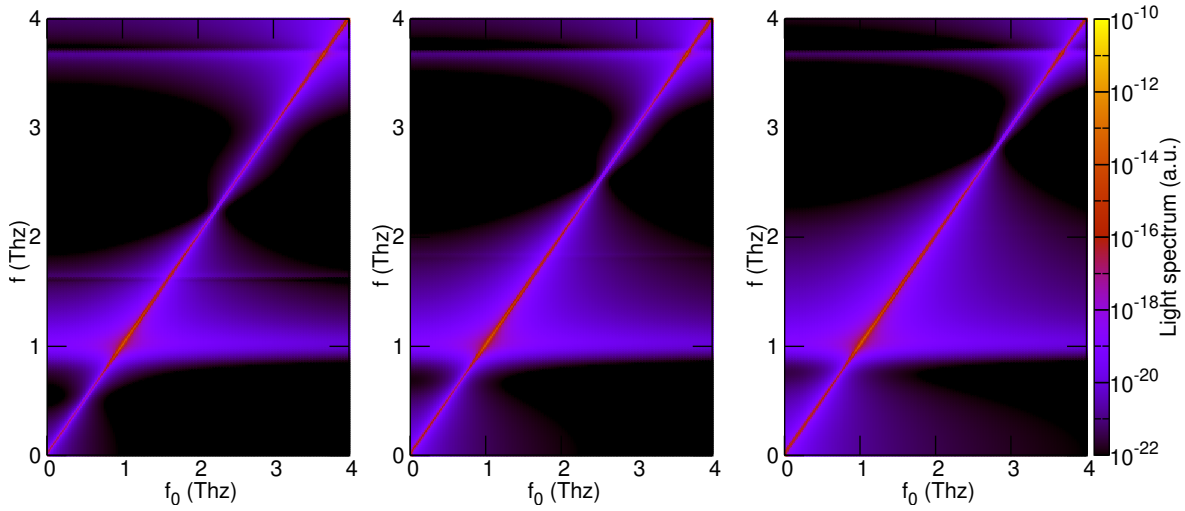


Figure 6.9: Light spectra of the hybrid system under study for TINP radius $R = 90\ nm$ (left panel), $R = 80\ nm$ (middle panel), $R = 70\ nm$ (right panel).

such novel hybrid structures before moving on to (in general, more complex) arrays of *many* TINPs-QEs via methods such as the one presented in chapter 4.

Chapter 7

Hybrid Spherical Nanoclusters Containing Quantum Emitters and Metallic Nanoparticles

7.1 Introduction

In the present chapter, we study the optical response of hybrid clusters containing metallic NPs and QEs which are usually realized via DNA-assisted self-assembly [150–155]. Namely, we consider a nanocluster containing randomly positioned, almost touching particles which may either be metallic NPs or QEs. Our aim is to study the interaction of the SPs supported by the metallic NPs with the excitonic resonances of the QEs, as well as how this interaction is tracked in experimentally observable quantities such as the absorption cross section of the nanocluster.

The QEs are assumed to be two-level quantum systems and the metallic NPs to be made of gold, a noble metal supporting SPs in the visible regime. The optical response of the QEs is based on calculating the electric susceptibility of the QE by means of the

density-matrix methodology. At this point, we take into account the modification of the spontaneous-emission rate of each QE separately, due to the presence of the metallic NPs in the hybrid nanocluster. This is achieved by calculating the corresponding electromagnetic (EM) Green's tensor for the metallic NPs of the cluster based on the coupled-dipole method. This distinguishes the present study from previous works in this area, where the spontaneous emission rate of collections of QEs is taken to have the same value everywhere in the cluster. The coupled-dipole method is then applied to determine the absorption spectrum of the hybrid cluster by taking into account the polarizabilities of the QEs and the metallic NPs. We find that the absorption spectrum of the hybrid cluster is distinctively different when the spontaneous decay rates of the emitters are different in each position, from the case where they all have the same value. In addition, from the analysis of corresponding absorption spectra of the hybrid cluster, we examine a spectral region where plexcitonic EM modes exist, which can modify drastically the typical SP absorption profile of a purely plasmonic cluster, even for small concentrations of the QEs within the nanocluster.

The chapter is structured as follows. In the next section we present the theory for the calculation of the electric susceptibility of the QEs and provide the methodology for the EM Green's tensor of the nanocluster using the coupled-dipole method. In addition, we provide a methodology for the calculation of the scattering, extinction and absorption cross sections of the nanocluster. In Section 7.3, we present numerical results for the spontaneous decay rates of the QEs and the absorption spectra of the nanocluster of metallic NPs and QEs and show the influence of the different decay rates of the QEs on the absorption spectra and also the emergence of plexitonic modes. Finally, in Section 7.4 our work is summarised.

7.2 Theory

7.2.1 Calculation of the electric susceptibility of the QEs

The QEs studied in this work are described a two-level quantum system with lower level $|1\rangle$ and upper state $|2\rangle$. We assume that a single QE interacts with an EM wave of electric-field amplitude E_0 and angular frequency ω. This is the local field at the position of the QE and consists of the direct incident laser field as well as that scattered off the other QEs and metallic NPs of the cluster (see below). This local field couples the state $|1\rangle$ with state $|2\rangle$.

The density matrix equations of the two-level system, assuming a Markovian response and under the rotating wave approximation, are given by:

$$\dot{\sigma}(t) = (i\delta - \gamma)\,\sigma(t) + i\Omega\Delta(t)\,, \tag{7.1}$$

$$\dot{\Delta}(t) = -2\gamma\,[\Delta(t) - 1] + 2i\Omega^*\sigma(t) - 2i\Omega\sigma^*(t)\,, \tag{7.2}$$

with $\Delta(t) = \rho_{11}(t) - \rho_{22}(t)$, $\sigma(t) = \rho_{21}(t)e^{i\omega t}$, where $\rho_{11}(t), \rho_{22}(t), \rho_{21}(t)$ are the density matrix elements, $\Omega = \mu E_0/\hbar$ is the Rabi frequency, with μ being the electric dipole matrix element and $\delta = \omega - \omega_0$ is the field detuning from resonance, with $\hbar\omega_0$ being the energy of the exciton resonance. The decay rate γ is provided by [156, 157]

$$\gamma(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0 \mu^2 {\omega_0}^2}{\hbar}\hat{\varepsilon} \cdot \mathrm{Im}\mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \omega_0) \cdot \hat{\varepsilon}\,. \tag{7.3}$$

Here, $\mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \omega_0)$ is the dyadic EM Green's tensor, where $\mathbf{r}$ refers to the position of the QE, $\hat{\varepsilon}$ is a unit vector along the direction of the transition dipole moment μ, and μ_0 is the permeability of vacuum.

The absorption and dispersion properties of the system for a weak laser field is

determined by the linear electric susceptibility that is given by [158]

$$\chi^{(1)}(\omega;\mathbf{r}) = \frac{N\mu}{\varepsilon_0 E_0}\sigma^{(1)} = \frac{N\mu^2}{\varepsilon_0\hbar}\frac{\omega_0-\omega+i\gamma(\mathbf{r})}{(\omega_0-\omega)^2+\gamma^2(\mathbf{r})}\,, \tag{7.4}$$

where N is the atomic density. We note that in the above formula, the decay rate $\gamma(\mathbf{r})$ as provided by Eq. (7.3) depends on the position of the QE in space and, as such, it provides a spatially varying dielectric function of the emitter, i.e., $\epsilon(\omega;\mathbf{r}) = 1+\chi^{(1)}(\omega;\mathbf{r})$. The decay rate at the position of each QE of the cluster is calculated by a Green's tensor formalism, based on the coupled-dipole method (see chapter 4).

7.2.2 Scattering of light by a collection of QEs and metallic NPs

We assume a collection of both metallic NPs and QEs embedded in vacuum ($\epsilon_B = 1$). The collection is excited by an incident field $\mathbf{E}_{inc}$. The (local) electric field $\mathbf{E}_i$ at the position $\mathbf{r}_i$ of the i-th dipole (being either a NP or emitter), within the coupled-dipole method, is provided by solving [78, 79]

$$\mathbf{E}_i(\omega) = \left(\mathbf{E}_{inc,i}(\omega) + k^2\sum_{j\neq i}\mathbf{G}^0_{ij}(\omega)\cdot\alpha_j(\omega)\cdot\mathbf{E}_j(\omega)\right), \tag{7.5}$$

where $\mathbf{G}^0_{ij}(\omega)$ is the free space Green's tensor and $k = \frac{\omega}{c}$. Specifically, given that $\mathbf{P}_i(\omega) = \alpha_i(\omega)\cdot\mathbf{E}_i(\omega)$, where α_i is the polarizability tensor of the i-th dipole (emitter or NP, and $\mathbf{P}_i$ the corresponding dipole moment), the dipole moment for each dipole can be calculated at first via the following system of $3N$ equations

$$\sum_{j}^{M}\left[\delta_{ij} - k^2\alpha_i(\omega)\cdot\mathbf{G}^0_{ij}(\omega)\right]\cdot\mathbf{P}_j(\omega) = \alpha_i(\omega)\cdot\mathbf{E}_{inc,i}(\omega), \tag{7.6}$$

where M is the total number of QEs and NPs; $\mathbf{E}_{inc,i}$ is the incident field at the position of the i-th dipole (emitter or NP). We note here that Eq. (7.5) contains all types of dipole

interactions, e.g., among NPs, among QEs and NP-QEs.

Having determined the dipole moment $\mathbf{P}_i$ at each point dipole, one can calculate quantities such as the scattering, extinction and absorption cross sections, i.e.,

$$C_{sc} = \frac{4\pi k}{|E_{inc}|^2} \sum_{i=1}^{N} \left[\frac{2}{3} k^3 |\mathbf{P}_i|^2 - \Im m(\mathbf{P}_i \cdot \mathbf{E}^*_{self,i}) \right] \tag{7.7}$$

$$C_{ext} = \frac{4\pi k}{|E_{inc}|^2} \sum_{i=1}^{N} \Im m(\mathbf{P}_i \cdot \mathbf{E}^*_{inc,i}) \tag{7.8}$$

$$C_{abs} = \frac{4\pi k}{|E_{inc}|^2} \sum_{i=1}^{N} \left[\Im m(\mathbf{P}_i \cdot \mathbf{E}^*_i) - \frac{2}{3} k^3 |\mathbf{P}_i|^2 \right] \tag{7.9}$$

where $\mathbf{E}_{self,i} = \mathbf{E}_i - \mathbf{E}_{inc,i}$. Evidently, $C_{ext} = C_{sc} + C_{abs}$.

7.3 Results and discussion

Next, we apply the theory developed above to the case of a spherical cluster containing both metallic NPs and QEs (quantum dots or molecules). A characteristic cluster is depicted in Fig. 7.1. It consists of 170 particles in total (either NPs or emitters). The percentage (concentration) of emitters in the cluster is denoted by f. The metallic NPs have a 20 nm radius and are made of gold, the corresponding dielectric function is taken from experiment [159], corrected for the finite size effects of the NPs (electron scattering at the boundary of the spherical NP, see Eq. (2) of Ref. [160]). In our calculations $\epsilon_B = 1$. The QEs are considered much smaller, namely, of $1\ \mathrm{nm}^3$ volume. In this case, the density N appearing in Eq. (7.4) is $N = 1\ \mathrm{nm}^{-3}$. The entire nanocluster is of almost spherical shape and its average radius about 160 nm. The parameters of the QEs are taken as the dipole moment $\mu = 0.19\ \mathrm{e} \cdot \mathrm{nm}$, the decay rate in vacumm $\hbar\gamma_0 = 0.015$ eV which are typical values for organic molecules [90]. The angular frequency ω_0 is taken as a varying parameter.

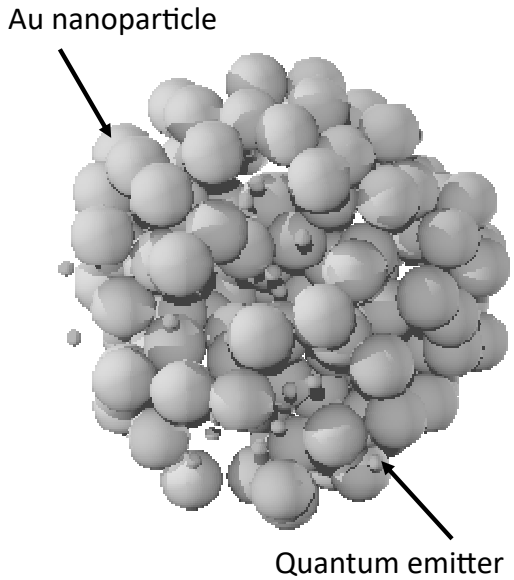


Figure 7.1: A hybrid nanocluster of gold NPs and QEs.

As explained above, each QE in the cluster 'feels' a different optical environment from the rest of the emitters of the cluster, a fact which is reflected in the spontaneous emission decay rate γ. The value of the decay rate γ is dictated by the EM Green's tensor, which, in our case, is calculated by the procedure analyzed in section 4. In order to demonstrate the importance of taking into account the *correct* decay rate, i.e., not the vacuum one, when QEs and plasmonic nanostructures interact with each other and with incident light, in Fig. 7.2, we show the values of the decay rate γ for various QEs placed within a hybrid nanocluster, with concentration $f = 0.1$, for $\lambda = 472$ nm. We note, here, that Fig. 7.2 depicts the orientational average of the decay rate defined as $\gamma = (\gamma_x + \gamma_y + \gamma_z)/3$. Evidently, we observe a significant variation in the values of the decay rate γ, which, depend on the position of the QE inside the cluster. Namely, γ ranges from γ_0 (decay rate in vacuum) to about 7 times larger than γ_0. This demonstrates that in typical calculations of the interaction of QEs and NPs/ nanostructures, under arbitrary illumination conditions, the modification of the spontaneous-emission

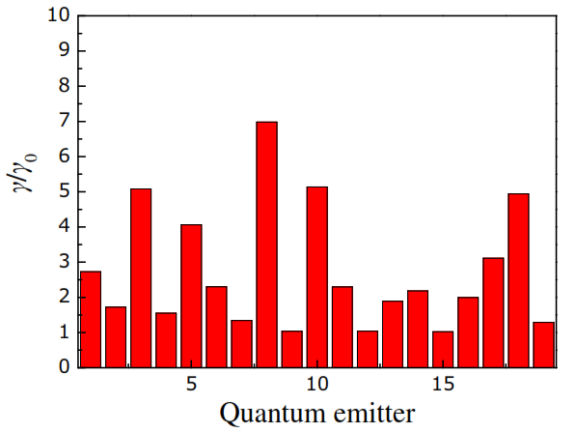


Figure 7.2: A sample of the relative (to vacuum) decay rates $\gamma(\mathbf{r})/\gamma_0$ of the QEs at $\lambda = 472$ nm, lying within a nanocluster of 10% emitters and 90% gold NPs ($f = 0.1$). The gold NPs have a 20 nm radius while for the QEs $\hbar\omega_0 = 2.25$ eV.

rate for the atomic transitions involved must be taken into account via calculations of the EM Green's tensor. Such a correction is not taken into account when solving simultaneously the time-dependent rate equations of the density matrix in conjunction with Maxwell's equations, usually in the formulation of the finite-difference time-domain scheme.

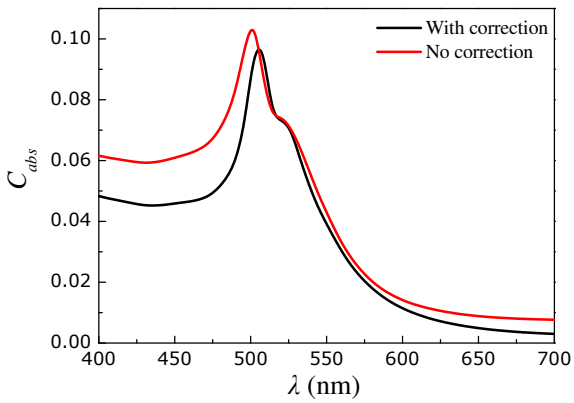


Figure 7.3: Absorption spectrum for nanocluster of QEs and gold NPs, for $f = 0.1$ concentration of QEs. The gold NPs have a 20 nm radius while for the QEs, $\hbar\omega_0 = 2.25$ eV.

Having taken into account the modification of the decay rate for each QE of the

nanocluster, which enters the formula of electric susceptibility of Eq. (7.4), we may proceed to the calculation of the absorption cross section of the entire cluster, as outlined in section 7.2.2. Namely, in Fig. 7.3, we show the spectrum of the absorption cross section C_{abs} for a cluster with concentration $f = 0.1$ of QEs. The red curve corresponds to the absorption spectrum where for all the QEs we have assumed that the decay rate is the same, equal to the natural rate in free space, i.e., $\hbar\gamma_0 = 0.015$ eV. The black curve corresponds to the absorption spectrum where the local correction (via the EM Green's tensor) to the decay rate for each QE has been taken into account in the manner of the previous discussion and Fig. 7.2. Evidently, the modification of the spontaneous emission decay rate due to the local photonic environment (presence of a plasmonic nanostructure) for each QE provides a noticeably different absorption spectrum and must be taken into account.

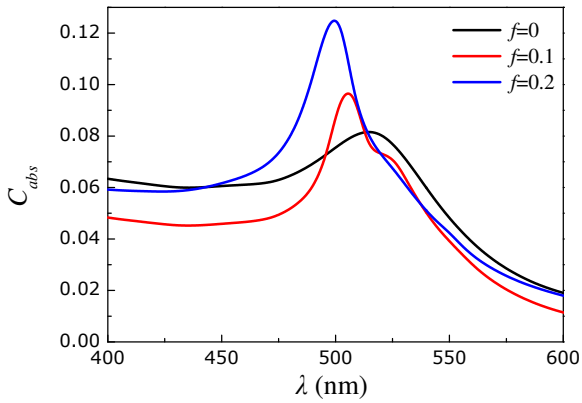


Figure 7.4: Absorption spectrum for nanocluster of QEs and gold NPs, for different values of the percentage f of QEs. The gold NPs have a 20 nm radius while for the QEs $\hbar\omega_0 = 2.25$ eV.

In Fig. 7.4, we show the spectrum of the absorption cross section C_{abs} for clusters of different concentrations of QEs, i.e., for $f = 0, 0.1, 0.2$ (obviously, $f = 0$ corresponds to the case of a cluster of purely gold NPs). For $f = 0$, the absorption spectrum possesses a typical peak structure which stems from the excitation of the surface

plasmon resonance of the cluster which is the result of the interaction of the surface plasmons of the individual NPs comprising the cluster. As such, its width is larger that the width of the surface plasmon peak of an individual 20 nm gold NP. For $f = 0.1, 0.2$, we observe very clearly that, the introduction of QEs in the cluster, even in small proportions, modifies significantly the surface-plasmon-dictated spectrum of the absorption cross section of the cluster. Namely, we observe that the absorption peak becomes narrower and higher as the percentage of QEs within the cluster increases. At the same time, the total amount of absorption (total area below the absorption spectrum) is decreased relative to the purely plasmonic nanocluster ($f = 0$). All these are natural consequences of the fact that as f increases, the EM interaction among the gold NPs becomes weaker since the average interparticle increases resulting in a narrower plasmon peak. In the opposite direction, the stronger the interaction among the NPs means the flatter is main plasmon resonance.

The most important feature is the presence of a double-peaked structure not present in the purely plasmonic nanocluster ($f = 0$). This structure is very clear for $f = 0.1$ whilst it is much less prominent for $f = 0.2$. The introduction of this double-peaked structure stems from the surface-plasmon resonance of the gold NPs and the exciton resonance of the QEs. When the exciton resonance approaches the surface-plasmon peak located at around 515 nm, a strong interaction between these two modes occurs which leads to the emergence of new type of EM modes; these modes do not resemble the pure modes of either the metallic NP or the emitter, and are known in literature as *plexcitons*. [1–9] The basic features of the experimental spectra probing the plexciton resonances of hybrid NP-emitter systems can be interpreted under the prism of a (classical) coupled-oscillator model [6, 7, 10, 11] which predicts a double-peak structure in corresponding light spectra.

7.4 Summary

We have presented a theoretical formalism for the study of the optical response of hybrid clusters of spherical metallic NPs and two-level type QEs. By taking into account the modification of the decay rate of each QE due to the presence of the metallic NPs in the nanocluster, we placed the polarizabilities of the QEs and those of the metallic NPs into a coupled-dipole formalism in order to obtain the light absorption spectra of the entire cluster. There, we identify a double-peaked structure stemming from the individual resonances (surface plasmons and excitons) of both types of particles, which, in a narrow spectral range combine to yield composite plasmon-exciton (plexciton) modes. The presented formalism can be applied to numerous cases of hybrid clusters of metallic NPs and QEs which are usually realized by DNA-assisted self-assembly. [150–155] Such application is plausible provided that the exact positions of the QEs and the NPs are given by experiment or by numerical simulations (Monte Carlo, molecular dynamics, etc) of the self-organization process of hybrid clusters.

We note here that the presented formalism is applicable in the weak coupling regime and, as such, it cannot treat hybrid systems where the QEs are very close to the surface of the nanoparticles and/ or the incident field assumes high values. For such cases we must resort to the multiple-scattering polaritonic-operator method of chapter 4. However, the presented technique can be trivially extended to multilevel quantum emitters (three-level V- or lambda-type, ladder systems, etc). At the same time, the presented method allows the calculation of the scattering T-matrix of the hybrid cluster which means that one would in principle be able to calculate the response of collections of many hybrid clusters or even the response of two-dimensional and three-dimensional periodic metamaterials consisting of hybrid clusters. Finally, the computer time required for conducting numerical calculations with the present formalism is a very small fraction of the time required with the multiple-scattering polaritonic-operator technique

of chapter 4 for the same collection of emitters and nanoparticles.

Chapter 8

Concluding remarks and outlook

In the current thesis we presented a new technique for the study of hybrid collections of quantum emitters (atoms, molecules, quantum dots) with nanoparticles. The technique, introduced in chapter 4, is based on a multiple-scattering polaritonic-operator formalism in conjunction with an electromagnetic coupled dipole method. Apart from collections of quantum emitters and nanoparticles, the method can equally treat the interaction of a collection of quantum emitters with a single nano-object of arbitrary shape in which case the nano-object is treated as a finite three-dimensional lattice of point scatterers. We have applied our method to the case of linear array (chain) of dimers of quantum emitters and metallic nanoparticles wherein the corresponding (geometrical and physical) parameters of the dimers are chosen so as the interaction between the emitter and the nanoparticle lies in the strong-coupling regime in order to enable the formation of plexciton states in the dimer. In particular, for a linear chain of dimers, we have shown that the corresponding light spectra reveal a multitude of plexciton modes resulting from the hybridization of the plexciton resonances of each individual dimer in a manner similar to the tight-binding description of electrons in solids. As future work one could investigate the emergence of plexciton modes for more

complex configurations such as 2D or 3D arrays of MNP-QE collections.

In chapter 5 we presented systematic numerical calculations of plexcitonic properties for the configuration of chapter 4, namely that of a linear chain comprised of quantum emitters - metal nanoparticle dimers interacting in the strong coupling regime. Specifically, we calculated the two main features corresponding to the formation of plexcitonic chain modes: the primary plexcitonic resonance as well as the corresponding Rabi splitting associated with the generation of an avoided-crossing area. We applied an exponential model to the numerical results obtained via the above technique to describe the plexciton redshift induced with increasing chain length. We also identified an asymptotic plexciton frequency at a chain length of approximately 20 dimers. A model Hamiltonian was employed to assess the energy splitting defined by the avoided crossing area of the main plexciton resonance which was found to scale as $\sqrt{N}$ where N is the number of dimers in the chain.

In chapter 6 we theoretically investigated the optical properties of a topological-insulator nanoparticle–quantum emitter dimer interacting in the strong-coupling regime. We calculated the light spectrum of the above dimer and found the emergence of a mode that stems from the coupling of the surface topological particle polariton of the topological insulator with the resonance state of the quantum emitter.

In chapter 7 we studied theoretically the optical response of a hybrid spherical cluster containing quantum emitters and metallic nanoparticles. The quantum emitters were modeled as two-level quantum systems whose dielectric function is obtained via a density matrix approach wherein the modified spontaneous emission decay rate at the position of each quantum emitter is calculated via the electromagnetic Green's tensor. The problem of light scattering off the hybrid cluster was solved by employing the coupled-dipole method. We found, in particular, that the presence of the quantum emitters in the cluster, even in small fractions, can significantly alter the absorption

spectra of the sole cluster of the metallic nanoparticles, where the corresponding electromagnetic modes can have a weak plexcitonic character under suitable conditions.

Hybrid systems of metallic (plasmonic) or topological (polaritonic) nanoparticles combined with quantum emitters (atoms/molecules/quantum dots) are in the forefront of modern physics research, mainly due to the direct applications in quantum technology. As a general trend, the presence of plasmonic/ polaritonic entities increases the potential of the mutual interaction among quantum emitters. Furthermore, as also discussed in the current thesis, it creates new states of light (plexcitons) with features that can be of particular use to the quantum technology. The theoretical tool presented in the current thesis enables the study of various hybrid systems apart from those considered here. This can be accomplished by tuning the physical parameters of the system [i.e. the background material (ϵ_B) that hosts the hybrid collection, the material, size and shape (polarizability) of the NPs, as well the QE characteristics (i.e. non-radiative decay rate, transition dipole moment)] in conjuction with its geometric parameters (distance between QEs-NPs, detector position etc.). This tuning of parameters enables the optimization of the configuration under study for use in specific applications, illustrating its practical value to guide and supplement experiments.

To further discuss future outlook, we start from the last chapter where we have employed only one pillar of the presented method (the coupled-dipole method) due to the large number of nanoparticles. Namely, one potential application would be the study of the role of nanoparticle size in the formation of plexciton modes in a metallic NP - QE dimer. In particular, the calculations presented in the current thesis involve metallic NPs which have a macroscopically large radius. Practically this means that the NPs have a radius of 2nm and above. However, for dimensions smaller than 2nm, the nanoparticle can hardly be treated as a macroscopic object in terms of macroscopic classical electrodynamics since its *atomic* nature becomes much more important.

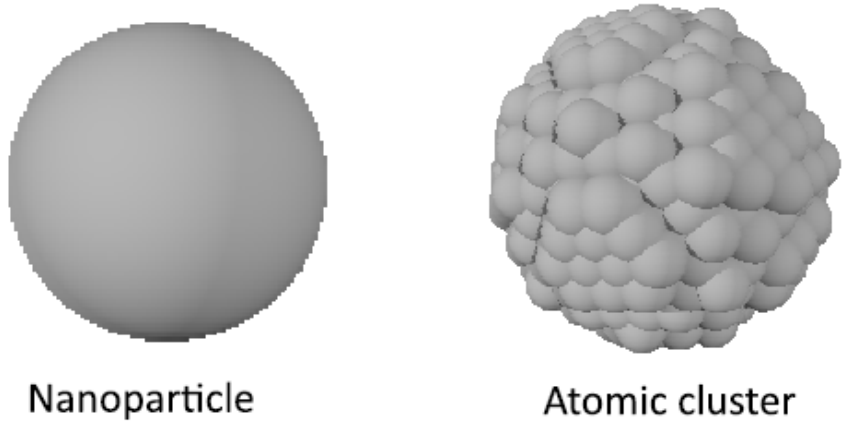


Figure 8.1: Classical EM (left) and atomistic EM (right) models for a metallic nanoparticle. In the atomistic EM model, a metallic NP is viewed a BCC atomic cluster. The picture is taken from Ref. [161].

For very small nanoparticles, the treatment of the particle as a homogeneous sphere made of the same macroscopic material (EM model of Fig. 8.1) reaches its limits as the atomic structure of the particle becomes significant, especially if a hypothetical QE is placed in close proximity to its surface. In reality, the nanoparticle should be treated as an atomic cluster rather than a homogeneous sphere (see right panel of Fig. 8.1). Usually, the EM modelling of a single NP of that size (below 2 nm) requires atomistic calculations [162–172] for the study of their optical response.

However, since we are interested in modelling hybrid collections of metallic NPs and QEs, wherein the NPs are in the quantum-size regime (below 2nm), a fully quantum-mechanical treatment of the optical properties of each NP is a formidable task due to the large number of electrons involved. Due to this, fully quantum-mechanical calculations have been restricted to very small nanospheres [162, 163] consisting of a few thousand conduction electrons while typical plasmonic systems of interest may contain millions or even billions of electrons. To this end, alternative approaches have been proposed which are based on macroscopic Maxwell's equations, in principle, but contain corrections to account for quantum-mechanical effects. Such an atomistic-

electrodynamics approach has been proposed wherein a NP is treated as an atomic cluster whose optical response results from the mutual EM interactions of the atomic polarizabilities of each individual atom [161, 173]. Essentially, it is an atomistic variant of the coupled-dipole method examined in the current thesis. The advantage of this atomistic coupled-dipole method is the much lesser computing time needed to simulate the EM response of a single metallic NP which makes it far more easier to model collections of *many* NPs treated as atomic clusters. And, obviously, it is far more easier to model a hybrid nanocluster containing quantum-sized NPs and QEs (such as those of chapter 7) with an atomistic coupled-dipole method than with purely quantum-mechanical techniques.

A further extension of the method employed in the sixth chapter would be to consider multi-level quantum emitters, i.e., three- or four-level quantum systems. This would be achieved by calculating the susceptibilities of multi-level quantum emitters by standard techniques such as the density-matrix approach considered here in the framework of the rotating-wave and Markovian approximations. The extension of the method to multi-level quantum emitters would open the window to a plethora of exciting phenomena in quantum optics such as quantum interference, self-induced transparency, slow light, non-linear optical rectification, quantum correlations, etc which have not been studied in such complex systems (hybrid nanoclusters of metallic nanoparticles and quantum emitters). One can also extend the full multiple-scattering polaritonic-operator method so that it can deal with multi-level QEs. In this case, one has to extend the formulae of Eqs. (4.39) and (4.40) for multi-level quantum systems.

Apart from extending the formalism itself, one can apply the method to different experimental setups. In Fig. 8.2 we show a very characteristic example of a gold nanoparticle coated with CdS quantum dots which act as QEs. The method developed here is ideally suited for numerical study and comparison with experiment of this particular

system.

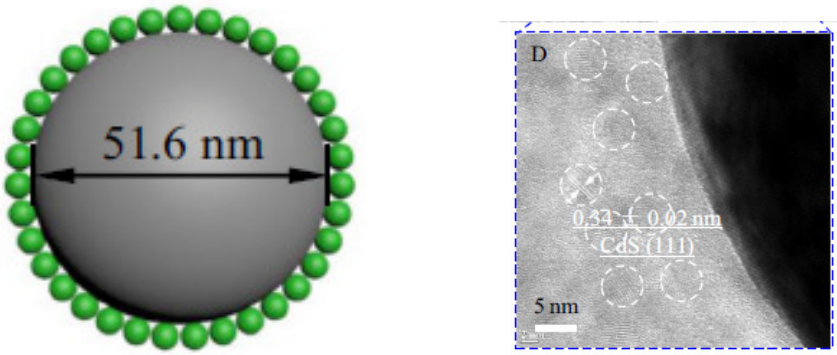


Figure 8.2: Left panel: Schematic illustration of a gold nanoparticle with a corona of quantum emitters. Right panel: Experimental TEM image of a gold NP coated with CdS quantum dots. The picture is taken from Ref. [174].

Finally, the method presented in this thesis can be extended in the direction of treating non-spherical NPs. In Fig. 8.3 we show DNA-based gold-QE nanocluster. In principle, this structure can be readily modelled with the multiple-scattering polaritonic-operator method since the number of QEs and NPs is not very high. However, the method needs to be extended so as to treat non-spherical NPs in order to account for the DNA strands (cylindrical NPs) which form the scaffold supporting the gold-QE nanocluster. Namely, for non-spherical objects, one has to discritize each object into a certain number of point dipole and employ the coupled-dipole method for each non-spherical NP. Luckily, for small non-spherical objects one can employ semi-analytical formulae for the polarizability [175] in order to model them as point dipoles and thus save a significant amount of computing time. However, not all non-spherical nanoparticles can be described by a single analytic formula for the polarizability and one needs to resort to the full coupled-dipole method in order to model the response of nanoparticles such as the gold nanodendrites depicted in Fig. 8.4.

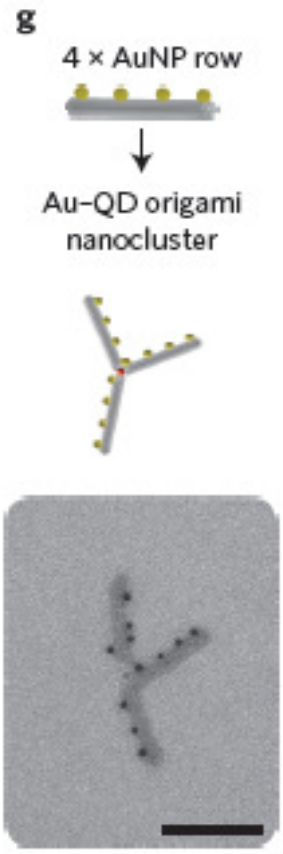


Figure 8.3: A gold-QD nanocluster made via a DNA origami scaffold. The QD is CdTeSe and lies at the center of the structure. The gold NPs are the yellow spheres whilst the grey cylinders depict the DNA strands which hold together the entire structure. The picture is taken from Ref. [155].

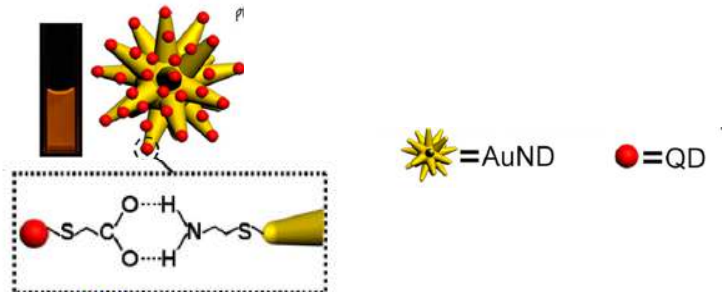


Figure 8.4: Schematic illustration of dendritic gold NPs coated with CdTe quantum dots. The picture is taken from Ref. [176].

Bibliography

[1] N. T. Fofang, T. -H.Park, N. A.Mirin, O.Neumann, P. Nordlander, N. J. Halas, *Nano Lett.* **8**, 3481 (2008).

[2] J. Dintinger, S. Klein, F. Bustos, W. L. Barnes, T. W. Ebbesen, *Phys. Rev. B* **71**, 035424 (2005).

[3] Y. Sugawara, T. A. Kelf, J. J. Baumberg, M. E. Abdelsalam, P. N. Bartlett, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 266808 (2006).

[4] G. Wurtz, P. Evans, W. Hendren, R. Atkinson, W. Dickson, R. Pollard, A. Zayats, W. Harrison, C. Bower, *Nano. Lett.* **7**, 1297 (2007).

[5] P. Vasa, R. Pomraenke, S. Schwieger, Y. I. Mazur, V. Kunets, P. Srinivasan, E. Johnson, J. E. Kihm, D. S. Kim, E. Runge, G. Salamo, and C. Lienau, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 116801 (2008).

[6] D. E. Gomez, K. C. Vernon, P. Mulvaney, T. J. Davis, *Nano Lett.* **10**, 274 (2010).

[7] A. E. Schlather, N. Large, A. S. Urban, P. Nordlander, N. J. Halas, *Nano Lett.* **13**, 3281 (2013).

[8] O. Pérez-González, J. Aizpurua, N. Zabala, *Opt. Express* **21**, 15847 (2013).

[9] D. E. Gómez, H. Giessen, T. J. Davis, *J. Phys. Chem. C* **118**, 23963 (2014).

[10] P. Törmä, W. L. Barnes, *Rep. Prog. Phys.* **78**, 013901 (2015).

[11] L. Hayati, C. Lane, B. Barbiellini, A. Bansil, M. Mosallaei, *Phys. Rev. B* **93**, 245411 (2016).

[12] V. N. Pustovit, T. V. Shahbazyan, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 077401 (2009).

[13] S. R. K. Rodriguez, J. Feist, M. A. Verschuuren, F. J. Garcia Vidal, J. G. Rivas, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 166802 (2013).

[14] R. J. Glauber, M. Lewenstein, *Phys. Rev. A* **93**, 467 (1991).

[15] L. Knöll, W. Vogel, D. -G. Welsch, *Phys. Rev. A* **36**, 3803 (1987).

[16] B. J. Dalton, E. S.Guerra, P. L. Knight, *Phys. Rev. A* **54**, 2292 (1996).

[17] R. H. Dicke, *Phys. Rev.* **93**, 99 (1954).

[18] G. Siroki, D. K. K. Lee, P. D. Haynes, and V. Giannini, *Nat. Commun.* **7**, 12375 (2016).

[19] L. Novotny, B. Hecht, *Principles of Nano-Optics*, (Cambridge University Press, New York, 2006).

[20] J. W. Gibbs, E. B. Wilson, *Vector Analysis 2. ed.*, (Scribner, New York, 1909, Dover reprint, New York, 1960).

[21] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, (New York, Wiley, 1975).

[22] C. T. Tai, *Dyadic Green's Functions in Electromagnetic Theory*, (New York, IEEE Press, 1993).

[23] G. H. Goedecke, S. G. O'Brien, *Appl. Opt.* **27**, 2431 (1989).

[24] M. F. Iskander, H. Y. Chen, J. E. Penner, *Appl. Opt.* **28**, 3083 (1989).

[25] J. I. Hage, M. Greenberg, *Astrophys. J.* **361**, 251 (1990).

[26] A. Lakhtakia, *J. Mod. Phys. C* **3**, 583 (1992).

[27] A. D. Yaghjian, *Proc. IEEE* **68**, 248 (1980).

[28] J. van Bladel, *IRE Trans. Antennas Propag.* **9**, 563 (1961).

[29] O. J. F. Martin, A. Dereux, C. Girard, *J. Opt. Soc. Am. A* **11**, 1073 (1994).

[30] B. T. Draine, *Astrophys. J.* **333**, 848 (1988).

[31] B. T. Draine, P. J. Flatau, *J. Opt. Soc. Am. A* **11**, 1491 (1994).

[32] E. N. Economou, *Green's Functions in Quantum Physics*, (Berlin, Springer, 1990).

[33] O. J. F. Martin, C. Girard, A. Dereux, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 526 (1995).

[34] W. Zhang, A. O. Govorov, G. W. Bryant, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 146804 (2006).

[35] R. D. Artuso, G. W.Bryant, *Phys. Rev. B* **82**, 195419 (2010).

[36] A. Hatef, D. G. Schindel, M. R. Singh, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 181106 (2011).

[37] S. G. Kosionis, A. F. Terzis, V. Yannopapas, E. Paspalakis, *J. Phys. Chem. C* **116**, 23663 (2012).

[38] S. M. Sadeghi, *Nanotechnology* **20**, 225401 (2009).

[39] S. M. Sadeghi, *Nanotechnology* **21**, 355501 (2010).

[40] M. A. Antón, F. Carreño, S. Melle, O. G. Calderón, E. Cabrera-Granado, J. Cox, M. R. Singh, *Phys. Rev. B* **86**, 155305 (2012).

[41] A. Hatef, S. M. Sadeghi, M. R. Singh, *Nanotechnology* **23**, 205203 (2012).

[42] A. Hatef, S. M. Sadeghi, E. Boulais, M. Meunier, *Nanotechnology* **24**, 015502 (2013).

[43] M. A. Antón, F. Carreño, S. Melle, O. G. Calderón, E. Cabrera-Granado, M. R. Singh, *Phys. Rev. B* **87**, 195303 (2013).

[44] E. Paspalakis, S. Evangelou, A. F. Terzis, *Phys. Rev. B* **87**, 235302 (2013).

[45] W. -X. Yang, A. -X. Chen, Z. Huang, R. -K. Lee, *Opt. Express* **23**, 13032 (2015).

[46] S. M. Sadeghi, *Nanotechnology* **21**, 455401 (2010).

[47] S. G. Kosionis, A. F. Terzis, S. M Sadeghi, E. Paspalakis, *J. Phys.: Condens. Matter* **25**, 045304 (2013).

[48] S. M. Sadeghi, *Phys. Rev. A* **88**, 013831 (2013).

[49] D. Zhao, Y. Gu, J. Wu, J. Zhang, T. Zhang, B. D. Gerardot, Q. Gong, *Phys. Rev. B* **89**, 245433 (2014).

[50] K. E. Dorfman, P. K. Jha, D. V. Voronine, P. Genevet, F. Capasso, M. O. Scully, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 043601 (2013).

[51] A. V. Malyshev, *Phys. Rev. B* **84,** 035314 (2011).

[52] B. S. Nugroho, A. A. Iskandar, V. A. Malyshev, J. Knoester, *J. Chem. Phys.* **139**, 014303 (2013).

[53] S. H. Asadpour, H. R. Soleimani, *J. Appl. Phys.* **119**, 023102 (2016).

[54] J. -B. Li, N. -C. Kim, M. -T. Cheng, L. Zhou, Z. -H. Hao, Q. -Q. Wang, *Opt. Express* **20**, 1856 (2012).

[55] E. Paspalakis, S. Evangelou, S. G. Kosionis, A. F. Terzis, *J. Appl. Phys.* **115**, 083106 (2014).

[56] J. -J. Li, K. -D. Zhu, *Crit. Rev. Sol. State Mater. Sci.* **39**, 25 (2014).

[57] S. K. Singh, M. K. Abak, M. E. Tasgin, *Phys. Rev. B* **93**, 035410 (2016).

[58] M. R. Singh, *Nanotechnology* **24**, 125701 (2013).

[59] D. Turkpence, G. B. Akguc, A Bek, M. E. Tasgin, *J. Opt.* **16**, 105009 (2014).

[60] I. Thanopulos, E. Paspalakis, V. Yannopapas, *Phys. Rev. B* **85**, 035111 (2012).

[61] S. Evangelou, V. Yannopapas, E. Paspalakis, *Phys. Rev. A* **86**, 053811 (2012).

[62] L. Wang, Y. Gu, H. Chen, J. -Y. Zhang, Y. Cui, B. D. Gerardot, Q. -H. Gong, *Scient. Rep.* **3**, 2879 (2013).

[63] E. Paspalakis, S. Evangelou, V. Yannopapas, A. F. Terzis, *Phys. Rev. A* **88**, 053832 (2013).

[64] S. Evangelou, V. Yannopapas, E. Paspalakis, *J. Mod. Opt.* **61**, 1458 (2014).

[65] H. Chen, J. Ren, Y. Gu, D. -X. Zhao, J. Zhang, Q. Gong, *Sci. Rep.* **5**, 18315 (2015).

[66] J. Ren, H. Chen, Y. Gu, D. -X. Zhao, H. Zhou, J. Zhang, Q. Gong, *Nanotechnology* **27**, 425205 (2016).

[67] A. F. Terzis, S. G. Kosionis, J. Boviatsis, E. Paspalakis, *J. Mod. Opt.* **63**, 451 (2016).

[68] M. Jabbari, *Physica B* **13**, 488 (2016).

[69] A. Delga, J. Feist, J. Bravo-Abad, F. J. Garcia-Vidal, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 253601 (2014).

[70] A. Trügler, U. Hohenester *Phys. Rev. B* **77**, 115403 (2008).

[71] E. Waks, D. Sridharan, *Phys. Rev. A* **82**, 043845 (2010).

[72] C. V. Vlack, P. Yao, S. Hughes, *Phys. Rev. B* **83**, 245404 (2011).

[73] M. M. Dvoynenko, J. K. Wang, *Opt. Lett.* **38**, 760 (2013).

[74] K. V. Nerkararyan, S. I. Bozhevolnyi, *Opt. Lett.*, **39**, 1617 (2014).

[75] M. Wubs, L. G. Suttorp, A. Lagendijk, *Phys. Rev. A* **70**, 053823 (2004).

[76] A. Delga, J. Feist, J. Bravo-Abad, F. J. Garcia-Vidal, *J. Opt.* **16**, 114018 (2014).

[77] E. M. Purcell, C. R. Pennypacker, *Astrophys. J.* **186**, 705 (1973).

[78] M. A. Yurkin, A. G. Hoekstra, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **106**, 558-589 (2007).

[79] M. A. Yurkin, A. G. Hoekstra, Corrigendum to *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **106**, 558-589 (2007).

[80] O. J. F. Martin, N. B.Piller, *Phys. Rev. E* **58**, 3009 (1998).

[81] H. Levine, J. Schwinger, *Commun. Pure Appl. Math.* **3**, 355 (1950).

[82] F. M. Kahnert *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **79** 775-824 (2003).

[83] P. Ben-Abdallah, S. A. Biehs, K. Joulain, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 114301 (2011).

[84] B. Huttner, S. M. Barnett, *Phys. Rev. A* **46**, 4306 (1992).

[85] H. T. Dung, L. Knöll, D. -G. Welsch, *Phys. Rev. A* **65**, 053804 (2000).

[86] C. V.Van Vlack, P. T.Christensen, S.Hughes *Phys. Rev.B* **80**, *075303* (2012).

[87] H. J. Carmichael. *Statistical Methods in Quantum Optics*, (Springer-Verlag, 1999).

[88] M. Noginov, G. Zhu, A. M. Belgrave, R. Bakker, V. M. Shalev, E. E. Narimanov, S. Stout, E. Herz, T. Suutewong and U. Wiesner, *Nature (London)* **460**, 1110 (2009).

[89] E. P. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids* (Academic Press, New York,1998), Vol.3.

[90] T. Schwartz, J. A. Hutchinson, C. Genet, T. W. Ebbesen, *Phys. Rev. Let.* **106**, 196495 (2011).

[91] M. Quinten, A. Leitner, J. R. Krenn, F. R. Ausseneg, *Opt. Lett.* **23**, 1331-1333 (1998).

[92] M. L. Brongersma, J. W. Hartman, H. A. Atwater, *Phys. Rev. B* **62**, R16356 (2000).

[93] S. A. Maier, P. G. Kik, H. A. Atwater, *Phys. Rev. B* **67,** 205402 (2003).

[94] W. H. Weber, G. W. Ford *Phys. Rev. B* **70**, 125429 (2004).

[95] D. S. Citrin, *Nano Lett.* **4**, 1561-1565 (2004).

[96] R. A. Shore, A. D. Yaghjian,, *Electron. Lett.* **41**, 578-580 (2005).

[97] C. R. Simovski , A. J. Viitanen, S. A. Tretyakov, *Phys. Rev. E* **72**, 066606 (2005).

[98] D. S. Citrin, *Opt. Lett.* **31**, 98-100 (2006).

[99] A. F. Koenderink, A. Polman, *Phys. Rev. B* **74**, 033402 (2006).

[100] A. Alú, N. Engheta, *Phys. Rev. B* **74**, 205436 (2006).

[101] V. A. Markel, A. K. Sarychev, *Phys. Rev. B* **75**, 085426 (2007).

[102] A. A. Govyadinov, V. A. Markel, *Phys. Rev. B* **78**, 035403 (2008).

[103] S. A. Maier, P. G. Kik, H. A. Atwater, S. Meltzer, E. Harel, B. E. Koel, A. A. G. Requicha,*Nat. Mater.* **2**, 229-232 (2003).

[104] W. L. Barnes, A. Dereux, T. W. Ebbesen, *Nature* **424**, 824-830 (2003).

[105] N. J. Halas, *Nano Lett.* **10**, 3816-3822 (2010).

[106] L. A. Sweatlock, S. A. Maier, H. A. Atwater, J. J. Penninkhof, A. Polman, *Phys. Rev. B* **71**, 235408 (2005).

[107] E. Ozbay, *Science* **311**, 189-193 (2006).

[108] N. Anker, W., P. Hall, O Lyanders, N. C. Shan, J. Zhao, R. P. Van Duyne,*Nature Mater.* **7**, 442-453 (2008).

[109] N. Fang, H. Lee, C. Sun, X. Zhang, *Science* **308**, 534-537 (2005).

[110] S. J. Barrow, A., M. Funston, D. E. Gómez, T. J. Davis, P. Mulvaney, *Nano Lett.* **11**, **10**, 4280-4287 (2011).

[111] J Bellessa, C. Bonnand, J. C. Plenet, J. Mugnier, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 036404 (2004).

[112] A. González-Tudela, P. A. Huidobro, L. Martín-Moreno, C. Tejedor, F. J. García-Vidal, *Phys. Rev. Lett.* **110**,126801 (2013).

[113] D. E. Gómez, H. Giessen, T. J. Davis, *J. Phys. Chem. C* **118**, 23963 (2014).

[114] G. D. Chatzidakis, V. Yannopapas, *J. Mod. Opt.* **65,** 951 (2018).

[115] S. A. Maier, P. G. Kik, H. A. Atwater, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1714-1716 (2002).

[116] K. H. Fung, C. T. Chan, *Opt. Commun.* **281**, 855-864 (2008).

[117] N. Harris, M. D. Arnold, M. G. Blaber, M. Ford, *J. J. Phys. Chem. C* **113**, 2784-2791 (2009).

[118] D. S. Citrin, *Nano Lett.* **5**, 985-989 (2005).

[119] B. Willingham,S. Link, *S. Opt. Express*, **19**, 6450-6461 (2011).

[120] P. W. Anderson, *Basic Notions of Condensed Matter Physics*, (Westview Press, Boulder, 1997).

[121] C. L. Kane, E. J. Mele, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 226801 (2005).

[122] D. J. Thouless, M. Kohmoto, M. P. Nightingale, M. den Nijs, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 405-408 (1982).

[123] X. G. Wen, *Adv. Phys.* **44**, 405-473 (1995).

[124] J. E. Moore, *Nature* **44**, 194-198 (2010).

[125] X. L. Qi, S. C.Zhang, *Physics Today* **63**, 1, 33-38 (2010).

[126] M. Z. Hasan, C. L. Kane, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 3045-3067 (2010).

[127] X. -L. Qi, S. C. Zhang, *Rev. Mod. Phys.* **83**, 1057-1110, (2011).

[128] B. A. Bernevig, T. L. Hughes, S. -C. Zhang, *Science* **314**, 1757-1761 (2006).

[129] M. König, S. Wiedmann, C. Brüne, A. Roth, H. Buhmann, L. W. Molenkamp, X. -L. Qi, C. -L. Zhang, *Science* **318**, 766-770 (2007).

[130] L. Fu, C. L. Kane, *Phys. Rev. B* **76**, 045302, (2007).

[131] D. Hsieh, D. Qian, L. Wray, Y. Xia, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan, *Nature* **452**, 970-974 (2008).

[132] H. Zhang, C. -X. Liu, X. -L. Qi, X. Dai, Z. Fang and S. -C. Zhang, *Nat. Phys.* **5**, 438-442 (2009).

[133] Y. Xia, D. Qian, D. Hsieh, L. Wray, A. Pal, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan, *Nat. Phys.* **5**, 398-402 (2009).

[134] D. Hsieh, Y. Xia, L. Wray, D. Qian, A. Pal, J. H. Dil, J. Osterwalder, F. Meier, G. Bihlmayer, C. L. Kane, Y. S. Hor, R. J. Cava, M. Z. Hasan, *Science* **323**, 919-922 (2009).

[135] Y. L. Chen, J. G. Analytis, J. -H. Chu, Z. K. Liu, S. -K. Mo, X. L. Qi, H. J. Zhang, D. H. Lu, X. Dai, Z. Fang, S. C. Zhang, I. R. Fisher, Z. Hussain, Z. -X. Shen, *Science* **325**, 178-181 (2009).

[136] K. -I. Imura, Y. Yoshimura, Y. Takane, and T. Fukui, *Phys. Rev. B* **86**, 235119 (2012).

[137] V. Parente, P. Lucignano, P. Vitale, A. Tagliacozzo, and F. Guinea, *Phys. Rev. B* **83**, 075424 (2011).

[138] T. Neupert, S. Rachel, R. Thomale, and M. Greiter, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 017001 (2015).

[139] Y. Zhang, Y. Ran, and A. Vishwanath, *Phys. Rev. B* **79**, 245331 (2009).

[140] R. Egger, A. Zazunov, and A. L. Yeyati, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 136403 (2010).

[141] K. . Imura, Y. Takane, A. Tanaka, *Phys. Rev. B* **84**, 195406 (2011).

[142] F. Zhang, C. L. Kane, and E. J. Mele, *Phys. Rev. B* **86**, 081303 (2012).

[143] Y. Zhang, K. He, C. Z. Chang, C. -L. Song, L. -L. Wang, X. Chen, J.- F. Jia, Z. Fang, X. Dai, W. -Y. Shan, S. -Q. Shen, Q. Niu, X. -L, Qi, S. -C. Zhang, X. -C. Ma, and Q. -K. Xue, *Nat. Phys.* **6**, 584-588 (2010).

[144] N. P. Butch, K. Kirshenbaum, P. Syers, A. B. Sushkov, G. S. Jenkins, H. D. Drew, and J. Paglione, *Phys. Rev. B* **81**, 241301(R) (2010).

[145] C. -X. Liu, X. -L. Qi, H. Zhang, X. Dai, Z. Fang, and S. -C. Zhang, *Phys. Rev. B* **82**, 045122, (2010).

[146] P. Borri, W. Langbein, S. Schneider, U. Woggon, R. L. Sellin, D. Ouyang, and D. Bimberg, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 157401, (2001).

[147] S. Kako, M. Miyamura, K. Tachibana, K. Hoshino, and Y. Arakawa, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 984-986 (2003).

[148] S. Atakaramians, V. S. Afshar, T. M. Monro, and D. Abbott, *Adv. Opt. Photonics* **5**, 169 (2013).

[149] B. Ferguson, and X. C. Zhang, *Nat. Mater.* **1**, 26-33 (2002).

[150] A. Fu, C. M. Micheel, J. Cha, H. Chang, H. Yang, and A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 10832 (2004).

[151] P. W. K. Rothemund, *Nature* **440**, 297 (2006).

[152] S. M. Douglas, H. Dietz, T. Liedl, B. Högberg, F. Graf, and W. M. Shih, *Nature* **459**, 414 (2009).

[153] H. Bui, C. Onodera, C. Kidwell, Y. Tan, E. Graugnard, W. Kuang,J. Lee, W. B. Knowlton, B. Yurke, and W. L. Hughes, *Nano Lett.* **10**, 3367 (2010).

[154] G. P. Acuna, M. Bucher, I. H. Stein, C. Steihauer, A. Kuzyk, P. Holzmeister, R. Schreiber, A. Moroz, F. D. Stefani, T. Leidl, F. C. Simmel, and P. Tinnefeld, *ACS Nano* **6**, 3189 (2012).

[155] R. Schreiber, J. Do, E. M. Roller, T. Zhang, V. J. Schüller, P. C. Nickels, J. Feldmann, and T. Liedl, *Nat. Nanotechnol.* **9**, 74 (2014).

[156] V. Yannopapas, E. Paspalakis, N. V. Vitanov, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 063602 (2009).

[157] F. Carreño, M. A. Antón, V. Yannopapas, and E. Paspalakis, *Phys. Rev. A* **95**, 043825 (2017); Phys. Rev. B **95**, 195410 (2017).

[158] S. G. Kosionis, A. F. Terzis, V. Yannopapas, and E. Paspalakis, *J. Phys. Chem. C* **116**, 23663 (2012).

[159] R. B. Johnson and R. W. Christy, *Phys. Rev. B* **6**, 4370 (1972).

[160] Yannopapas, V.; Modinos, A.; Stefanou, N. *Opt. Quant. Elec* **34**, 227 (2002).

[161] V. Yannopapas, *Int. J. Mod. Phys. B* **30**, 1740001 (2006).

[162] J. Zuloaga, E. Prodan, P. Nordlander, *Nano Lett.* **9**, 887 (2009).

[163] L. Mao, Z. Li, B. Wu, H. Xu, *Appl. Phys. Lett.* **94** 243102 (2009).

[164] L. L. Jensen, L. Jensen, *J. Phys. Chem. C* **113**, 15182 (2009).

[165] Z. Jacob, V. M. Shalaev, *Science* **334** 463 (2011).

[166] P. Song, P. Nordlander, S. Gao, *J. Chem. Phys.* **134** 074701 (2011).

[167] N. J. Halas, S. Lal, W. S. Chang, S. Link, P. Nordlander, *Chem. Rev.* **111** 3913 (2011).

[168] J. A. Scholl, A. L. Koh, J. A. Dionne, *Nature (London)* **483** 421 (2012).

[169] J. L. Payton, S. M. Morton, J. .E. Moore, L. Jensen, *J. Chem. Phys.* **136**, 214103 (2012).

[170] L. Stella, P. Zhang, F. J. García-Vidal, A. Rubio, P. García-González, *J. Phys. Chem. C* **117**, 8941 (2013).

[171] J. L. Payton, S. M. Morton, J. E. Moore, L. Jensen, *Acc. Chem. Res.* **47**, 88 (2014).

[172] P. Zhang, J. Feist, A. Rubio, P. García-González, F. J. García-Vidal, *Phys. Rev. B* **90** 161407 (2014).

[173] X. Chen, J. E. Moore, M. Zekarias, L. Jensen, *Nat. Commun.* **6**, 8921 (2015).

[174] Y. Li, N. Chopra, *Gold Bull* **48**, 73 (2015).

[175] V. Klimov, *Nanoplasmonics*, (CRC Press, Boca Raton, 2013).

[176] H. Chen, Y. Xia, *Anal. Chem.* **86**, 11062 (2014).