

مطالعه دینامیک کوانتومی جفت‌شدگی قوی تحت میدان کاواک پلاسمونی

کیما کارگر و زهرا جمشیدی*

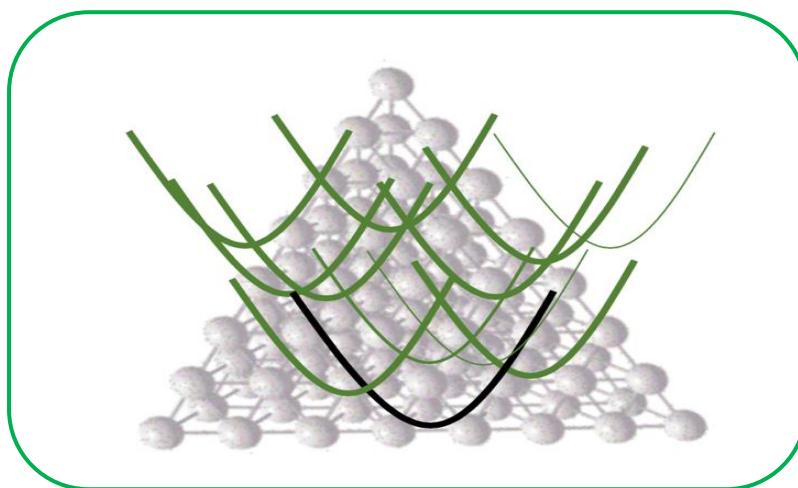
دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شریف، خیابان آزادی، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۳۱ فروردین، ۱۴۰۳

تاریخ دریافت: ۸ بهمن، ۱۴۰۲

چکیده: نانوذرات پلاسمونی با میدان الکترومغناطیسی کوانتیده زیرموج، بستر مفیدی برای دستیابی به رژیم جفت‌شدگی قوی بین نور و ماده می‌باشند. اخیراً ویژگی‌های نوری منحصر به فرد این ترکیبات زمینه کاربرد در حوزه فناوری‌های کوانتومی را فراهم کرده است. کاواک نانوپلاسمونی می‌تواند تحت شرایط خاص با یک یا چند مولکول جفت‌شدگی قوی داشته و حالت‌های پلاریتونی نور- ماده که هیبریدی از سطوح انرژی ماده و نور می‌باشد را در دمای اتاق ایجاد کند. این سطوح جدید با فراهم کردن امکان انتقال انرژی و بار بین سطوح مختلف ماده و نور بستری مناسب برای مهندسی مسیر واکنش می‌شوند. در این تحقیق با هدف بررسی خواص فتوفیزیکی و انتقالات الکترونی مولکول پیرازین تحت تاثیر کاواک پلاسمونی نقره، مدل هامیلتونین هرمیتی برای کاواک نانوپلاسمونی با تعداد ۱۲۰ اتم نقره طراحی شده است. این محاسبات در چارچوب دینامیک کوانتومی با رویکرد هارتری وابسته به زمان چند پیکربندی (MCTDH) انجام گرفته است. پارامترهای مورد نیاز هامیلتونین به کمک محاسبات کوانتومی آغازین بازتولید شده است. در نهایت تاثیر قدرت جفت‌شدگی کاواک نقره با مولکول پیرازین بر میزان انتقالات فروپاشی غیرتابشی و طیف الکترونی پیرازین مورد ارزیابی قرار می‌گیرد.

کلید واژه: پلاریتون، حسگرهای کوانتومی، دینامیک کوانتومی، کاواک نانوپلاسمونی، هارتری وابسته به زمان چند پیکربندی



۱- مقدمه

و ثابت دی‌الکتریک نانوذره و محیط اطراف آن، رزونانس الکترون‌های آزاد در نانوذرات در محدوده خاصی از طول موج‌های الکترومغناطیسی تقویت می‌شود؛ در نتیجه، هرگونه تغییر در شرایط فوق یا برهم‌کنش نانوذرات با مولکول‌های دیگر ممکن است منجر به تغییر در انرژی انتقالات پلاسمونی شود [۳ و ۴]. از جمله موادی که دارای خاصیت پلاسمونی هستند

در سال‌های اخیر مطالعات گسترده‌ای روی موادی که خاصیت پلاسمونی دارند صورت گرفته است [۱]. در مواد رسانا مانند نانوذرات فلزی، به نوسان دسته جمعی الکترون‌های لایه ظرفیتی پلاسمون گفته می‌شود [۲]. بسته به نوع ماده، ساختار

بالقوه منجر به تغییرات قابل توجهی در فتوفیزیک و فتوشیمی سیستم‌های جفت شده می‌شوند [۱۴]. یکی از عناصر کلیدی در تعامل کارآمد نور و ماده، انرژی فوتون‌های به‌دام افتاده است که به انتقال انرژی یک مولکول یا (گروهی از مولکول‌ها) مربوط می‌شود. این پدیده منجر به تشکیل سطوح پلاریتونی بالا و پایین، با انرژی کمتر و بیشتر شده که هیبریدی از خاصیت سطوح انرژی مولکول و فوتون را به ارث می‌برند [۱۵]. از نمونه‌هایی که در این زمینه مورد مطالعه قرار می‌گیرند می‌توان به اصلاح مکانیسم واکنش، مدولاسیون خواص فتوشیمیایی، تغییر قوانین انتخاب فتوشیمیایی و تسهیل انتقال سریع انرژی در فواصل دور اشاره کرد. مطالعه انواع کاواک‌ها از دسته مواردی است که به بررسی برهم‌کنش نور و ماده می‌پردازد. ساده‌ترین نوع کاواک، کاواک فابری پرو بوده که یک تداخل‌سنج نوری است و از دو آینه موازی منعکس کننده تشکیل شده است و اغلب به‌عنوان یک طیف‌سنج نوری با وضوح بالا استفاده می‌شود [۱۶]. از کاواک فابری پرو به‌طور گسترده در اپتیک کوانتومی برای کنترل نور یا اندازه‌گیری طول موج در شبکه‌های ارتباطی، لیزرها و طیف‌سنج‌ها استفاده می‌شود [۱۷]. نوع دیگری از کاواک‌های مورد مطالعه، کاواک دارای اتلاف می‌باشد که انرژی یا اطلاعاتی را از دست می‌دهد که قابل بازیابی نیست. از جمله کاربردهای این کاواک اغلب در زمینه مدارهای کوانتومی و نوسانگرهای ماکروویو می‌باشد. از جمله عوامل اتلاف در کاواک‌ها می‌توان به نشت فوتون، تلفات در دیواره و هم‌چنین جذب توسط محیط اشاره کرد. اتلاف در یک کاواک می‌تواند منجر به اتلاف انرژی در دیواره‌های کاواک یا جذب در خود کاواک شود که می‌تواند کارایی کاواک را کاهش داده و فرکانس تشدید و فاکتور کیفیت آن را تغییر دهد [۱۸ و ۱۹]. بنابراین به حداقل رساندن تلفات در یک کاواک برای بهبود عملکرد آن ضروری است. نوع دیگری از انواع کاواک‌های موجود، کاواک‌های نانوپلاسمونی هستند که از فلزاتی مانند طلا و نقره به‌دلیل خواص نوری متمایز خود، ساخته می‌شوند [۱۲]. از آنجایی که تلفات در این کاواک‌ها به‌صورت تلفات تابشی است، کارایی این کاواک‌ها نسبت به سایر کاواک‌ها بیشتر می‌باشد. تفاوتی که بین این نوع کاواک با کاواک فابری پرو وجود دارد در نحوه ایجاد جفت‌شدگی آن‌ها با ماده می‌باشد. کاواک فابری پرو به‌عنوان یک کاواک تک‌مد شناخته شده است و قدرت جفت‌شدگی در این کاواک به غلظت مولکول‌ها وابسته می‌باشد و برای ایجاد

می‌توان به فلزات نجیب مانند طلا، نقره و مس اشاره کرد. الکترون‌های آزاد لایه ظرفیت این فلزات، توانایی حرکت مستقل از یون‌های زمینه مثبت را داشته که باعث ایجاد بردار دوقطبی انتقالی با اندازه‌ای بزرگ‌تر از انتقالات مولکولی در سطوح نانوذرات شده و منجر به انتقالات شدید پلاسمونی در محدوده انرژی ناحیه مرئی و فرابنفش می‌شود. طیف نوری انتقالات پلاسمونی به‌راحتی قابل شناسایی بوده و عواملی مانند اندازه نانوذرات، ساختار هندسی و ترکیب آلیاژی، بر انرژی و شدت این انتقال‌ها تأثیر می‌گذارند. انتقالات پلاسمونی به‌طور معمول گشتاور دوقطبی الکتریکی با اندازه بزرگ دارند. این انتقالات منجر به ایجاد میدان الکترومغناطیسی قوی شده که در فواصل نزدیک به نانوذرات رفتار کوانتیده دارند. مطالعات نظری انتقالات پلاسمونی با رویکرد کوانتومی و ترکیب آن با اپتیک کوانتومی امکان دست‌کاری و کنترل این میدان الکترومغناطیسی ناشی از انتقالات پلاسمونی را فراهم می‌کند [۵ و ۶]. یکی از زمینه‌های در حال رشد، پلاسمونیک کوانتومی بوده که ویژگی‌های کوانتومی انتقالات پلاسمونی و نحوه تعامل آن با ماده، در مقیاس نانو را بررسی می‌کند [۷ و ۸]. در این راستا، محققان در حال بررسی خواص کوانتومی مانند دوگانگی موج-ذره، تونل‌زنی و درهم‌تنیدگی کوانتومی هستند که درجات آزادی جدیدی را برای مدیریت سیستم‌های کوانتومی ارائه می‌دهد [۹ و ۱۰]. از طرفی مطالعات نظری و تجربی بر روی خواص پلاسمونیک کوانتومی و کاربردهای بالقوه آن‌ها در اپتوالکترونیک، اپتومکانیک و تصویربرداری مولکولی متمرکز شده‌اند [۶ و ۱۱]. در سال‌های اخیر، شیمی پلاریتونی به‌عنوان شاخه جدید در حوزه شیمی نظری و محاسباتی مورد توجه قرار گرفته است [۱۲]. در این شاخه خواص استاتیکی و دینامیکی سیستم‌های مولکولی از طریق برهم‌کنش نور و ماده (بین مولکول و میدان الکترومغناطیسی کوانتیده) مورد بررسی قرار می‌گیرد. در این حالت برهم‌کنش بین حالت‌های کوانتومی نور و انتقالات مولکولی به حدی افزایش می‌یابد که به اصطلاح وارد رژیم جفت‌شدگی قوی شده و سطوح برانگیخته سیستم به ترکیبی از نور و ماده تبدیل می‌شود. به‌طور کلی پلاریتون برهم‌کنش قوی فوتون با ماده می‌باشد که در سال ۱۹۵۸ توسط هافیلد بیان شد [۱۳]. این تعامل منجر به ایجاد سطوح انرژی الکترونی و ارتعاشی با ویژگی‌های نور و ماده می‌شود و هم‌چنین به‌دلیل ماهیت ترکیبی خود، خواص جدیدی دارند که به‌طور

دینامیک مولکولی کوانتومی، تکامل زمانی سیستم شیمیایی را در سطح اتمی با حل مستقیم معادله شرودینگر توصیف می‌کند. روش‌های وابسته به زمان، که نمونه‌ای از انتشار بسته‌های موج است، در حال حاضر به‌حدی توسعه یافته‌اند که بینش مهمی در مورد مکانیسم بسیاری از فرآیندهای اساسی را ارائه می‌دهند [۲۴]. ساده‌ترین نقطه شروع برای حل معادله وابسته به زمان شرودینگر استفاده از روش استاندارد بوده که تابع موج در این روش به‌صورت حاصل ضرب توابع پایه نوشته می‌شود. این روش به‌دلیل هزینه بالایی که دارد از روش جایگزین هارتری وابسته به زمان استفاده می‌شود. در این روش به‌دلیل وابستگی ضرایب به زمان، ساده‌سازی زیادی نسبت به روش استاندارد ایجاد می‌شود. اما این روش به‌دلیل در نظر نگرفتن همبستگی بین درجات آزادی، قادر به توصیف دقیق فیزیک مسئله نبوده و نیاز به روشی است که پیکربندی‌های متفاوت را لحاظ کند [۲۵]. یکی از کارآمدترین روش‌هایی که پیکربندی‌های متفاوت را در نظر می‌گیرد، روش هارتری وابسته به زمان چندپیکربندی (MCTDH) می‌باشد که در این روش، محاسبات روی سیستم‌هایی با حداکثر ۲۴ حرکت هسته انجام می‌شود. در مقابل، روش‌های استاندارد به‌ندرت می‌توانند برای سیستم‌هایی با ۴ تا ۶ درجه آزادی به‌کار گرفته شوند. از آنجایی که عمل‌کرد روش هارتری وابسته به زمان اغلب نسبتاً ضعیف است، در سال ۱۹۹۰ روش MCTDH توسط Meyer و همکارانش به‌عنوان یک الگوریتم قدرتمند برای حل معادله شرودینگر وابسته به زمان معرفی شد [۲۶].

به‌طور کلی هدف، حل معادله وابسته به زمان شرودینگر به فرم معادله ۱ می‌باشد.

$$i\hbar\psi = \hat{H}\psi \quad \text{معادله (۱)}$$

مستقیم‌ترین راه برای حل معادله (۱)، به‌کار گرفتن توابع پایه تک‌بعدی می‌باشد. به‌طور کلی برای سیستمی با f درجه آزادی، تابع موج MCTDH به‌صورت معادله ۲ تعریف می‌شود:

$$\Psi(q_1, q_2, \dots, q_f, t) = \sum_{j_1=1}^{n_1} \dots \sum_{j_f=1}^{n_f} C_{j_1 \dots j_f}(t) \prod_{k=1}^f \varphi_{j_k}^{(k)}(q_k, t) = \sum_J C_J \Phi_J \quad \text{معادله (۲)}$$

در اینجا C ضریب وابسته به زمان، $n_1 \dots n_f$ تعداد پیکربندی‌ها، $\varphi_{j_k}^{(k)}(q_k, t)$ تابع تک‌ذره‌ای، q_1, q_2, \dots, q_f مختصات هسته‌ها و K تعداد درجات آزادی می‌باشد. در این رویکرد، تابع موج برحسب حاصل ضرب توابع تک‌ذره‌ای (که به

جفت‌شدگی قوی به تعداد زیادی مولکول نیاز می‌باشد [۲۰]. کاواک نانوپلاسمونی یک کاواک چندمدی با میدان الکترومغناطیس قوی و موضعی در حجم کم بوده و با یک یا تعداد اندکی مولکول توانایی ایجاد جفت‌شدگی قوی دارد. از دیگر ویژگی‌های مثبت کاواک‌های نانوپلاسمونی داشتن گشتاور دوقطبی انتقالی بزرگ بوده که این خاصیت می‌تواند حتی در دمای اتاق باعث ایجاد یک میدان قوی اطراف مولکول شود. از طرفی در کاواک نانوپلاسمونی تعداد زیاد درجات آزادی هسته و انتقال انرژی از طریق ارتعاشات با اختلاف انرژی کم باعث ناپایدار شدن کاواک و نیز از بین رفتن فوتون شده که این موضوع به‌عنوان نشتی کاواک نانوپلاسمونی در نظر گرفته می‌شود [۲۱]. از آنجایی که کاواک‌های نانوپلاسمونی در شرایط دمایی اتاق می‌توانند با سطوح انرژی ماده جفت شوند، این پتانسیل را دارند که در زمینه‌های مختلف از جمله حسگرهای کوانتومی مورد استفاده قرار گیرند [۲۲]. عمل‌کرد برهم‌کنش نور- ماده به‌شدت به شرایط تجربی، مانند بازده کوانتومی کاواک نانوپلاسمونی، خواص فتوفیزیکی ساطع‌کننده‌ها، فاصله نسبی و جهت‌گیری بین تابشگر و نانوکاواک بستگی دارد. با این حال، برای روشن شدن مشاهدات تجربی، محاسبات نظری که ماهیت کوانتیده داشته و تلفات میدان الکترومغناطیسی و دینامیک کانال‌های تابشی و غیرتابشی را در مقیاس‌های اتمی و مولکولی در نظر می‌گیرند، ضروری است. اثرات کوانتومی نانوذرات پلاسمونی را می‌توان با محاسبات ساختار اتمی به‌دقت محاسبه کرد، هر چند که بهبود کارایی این روش‌ها (با افزایش اندازه) هنوز یک چالش می‌باشد [۲۳]. برای توصیف دینامیک پلاریتون‌ها، نیاز به حل هامیلتونی می‌باشد که به درجه آزادی الکترون، هسته و فوتون بستگی دارد و مطالعات مختلف، براساس میزان اهمیت و در نظر گرفتن این درجات آزادی دسته‌بندی می‌شوند. در نهایت به‌منظور پیشبرد و بررسی جامع‌تر فرآیندهای فتوشیمیایی، در این کار با هدف طراحی و معرفی کاواک نانوپلاسمونی نقره، محاسبات دینامیک کوانتومی را برای ساختار Ag₁₂₀ انجام داده و دینامیک جمعیت حالت برانگیخته را با استفاده از رویکرد هارتری وابسته به زمان چند پیکربندی، مورد بررسی قرار می‌دهیم.

۲- بخش محاسباتی

۲-۱- مبانی نظری

معادله (۸)

$$\Psi_l^{(\kappa)} = \left\langle \varphi_l^{(\kappa)} \middle| \Psi \right\rangle = \sum_j^{\kappa} A_{jl}^{\kappa} \prod_{\kappa' \neq \kappa} \varphi_j^{(\kappa')}$$

در رابطه ۸ تابع $\Psi_l^{(\kappa)}$ با نام تابع تک‌حفره‌ای معرفی می‌شود که در واقع از ترکیب خطی (ضرب هارتری) توابع تک‌ذره‌ای حاصل می‌شود. تابع تک‌حفره‌ای این امکان را می‌دهد که تابع موج کل برای κ درجه آزادی به فرم معادله ۹ تعریف شود:

$$\Psi = \sum_l^{n_{\kappa}} \varphi_l^{(\kappa)} \Psi_l^{(\kappa)} \quad \text{معادله (۹)}$$

در نهایت با معرفی سه پارامتر میدان میانگین، ماتریس چگالی و عملگر تصویر در معادلات ۱۰-۱۲، با اعمال روش وردشی دیراک-فرنکل بر روی معادله ۲ و استفاده از پارامترهای تعریف شده نهایتاً به دو معادله حرکت MCTDH ۱۳ و ۱۴ می‌رسیم.

$$\langle H \rangle_{jl}^{(\kappa)} = \left\langle \Psi_j^{(\kappa)} \middle| \hat{H} \middle| \Psi_l^{(\kappa)} \right\rangle \quad \text{معادله (۱۰)}$$

$$\rho_{kl}^{(\kappa)} = \left\langle \Psi_l^{(\kappa)} \middle| \Psi_j^{(\kappa)} \right\rangle \quad \text{معادله (۱۱)}$$

$$P^{(\kappa)} = \sum_{j=1}^{n_{\kappa}} \left| \varphi_j^{(\kappa)} \right\rangle \left\langle \varphi_j^{(\kappa)} \right| \quad \text{معادله (۱۲)}$$

$$i\dot{A}_j = \sum_L \langle \phi_j | \hat{H} | \phi_L \rangle A_L \quad \text{معادله (۱۳)}$$

معادله (۱۴)

$$i\dot{\varphi}^{(\kappa)} = (1 - P^{(\kappa)}) (\rho^{(\kappa)})^{-1} \langle \hat{H} \rangle^{(\kappa)} \varphi^{(\kappa)}$$

هم‌چنین نمایش برداری برای توابع تک‌ذره‌ای به صورت رابطه ۱۵ تعریف می‌شود:

$$\varphi^{(\kappa)} = (\varphi_1^{(\kappa)}, \dots, \varphi_{n_{\kappa}}^{(\kappa)})^T \quad \text{معادله (۱۵)}$$

با توجه به موارد گفته شده، در معادلات MCTDH پایستگی اندازه تابع موج و میانگین انرژی برقرار می‌باشد که این پایستگی به‌طور مستقیم از روش وردشی به‌دست می‌آید. هم‌چنین در حالتی که $n_{\kappa} = 1$ باشد، معادلات MCTDH به معادلات TDH ساده می‌شود. از طرفی با افزایش n_{κ} همبستگی بیشتری بین درجات آزادی لحاظ شده و نهایتاً در حالتی که $n_{\kappa} = N_{\kappa}$ باشد، معادلات استاندارد حاصل می‌شود.

۲-۲- هامیلتونی الکترونی-ارتعاشی

هامیلتونی الکترونی-ارتعاشی به‌صورت ماتریسی از عناصر قطری، سطوح پتانسیل دیاباتیکی و عناصر غیرقطری حالت‌های مختلف جفت‌شدگی بین سطوح مختلف الکترونی نوشته می‌شود. به‌طور کلی هامیلتونی الکترونی-ارتعاشی حاصل جمع هامیلتونی مرتبه صفر و مجموعه‌ای از ماتریس‌های جفت‌شدگی

آن‌ها Single Particle Function می‌گویند) بسط داده می‌شود. هم‌چنین توابع تک‌ذره‌ای، خود برحسب حاصل ضرب توابع پایه اولیه مستقل از زمان، $\chi_{i_{\kappa}}^{(\kappa)}(q_{\kappa})$ ، برای هر درجه آزادی بیان می‌شوند. در این روش توابع پایه اولیه براساس دو تابع، نمایش متغیر گسسته (DVR) و نمایش پایه محدود (FBR) نشان داده می‌شوند. توابع تک‌ذره‌ای به‌صورت معادله ۳ تعریف می‌شوند:

$$\varphi_{jk}^{(\kappa)}(q_{\kappa}, t) = \quad \text{معادله (۳)}$$

$$\sum_{i_{\kappa}=1}^{N_{\kappa}} c_{i_{\kappa}}^{(\kappa, j_{\kappa})}(t) \chi_{i_{\kappa}}^{(\kappa)}(q_{\kappa})$$

در این معادله $c_i(t)$ ضرایب بسط و N_{κ} تعداد پیکربندی‌های متفاوت می‌باشد. معادله حرکت برای ضرایب $C_{j_1 \dots j_f}(t)$ از روش وردشی دیراک-فرنکل [۲۷] طبق معادله ۴ به‌دست می‌آید:

$$\left\langle \delta \Psi \middle| \hat{H} - i \frac{\partial}{\partial t} \middle| \Psi \right\rangle = 0 \quad \text{معادله (۴)}$$

این رابطه منجر به معادله حرکت برای ضرایب شده و به‌صورت معادله ۵ تعریف می‌شود. در این معادله H_{JL} نمایش ماتریسی هامیلتونی بوده و برحسب ضرایب مجموعه پایه به این فرم نوشته می‌شود.

$$i\dot{C}_J = \sum_L H_{JL} C_L \quad \text{معادله (۵)}$$

از آن‌جایی که ضرایب و توابع تک‌ذره‌ای موجود در معادله (۲) وابسته به زمان هستند، بنابراین نمایش تابع موج در این معادله منحصر به‌فرد نیست و نیاز به اعمال محدودیت‌هایی بر روی توابع تک‌ذره‌ای دارد.

این محدودیت‌ها به‌صورت معادلات ۶ و ۷ تعریف می‌شوند:

$$\left\langle \varphi_j^{(\kappa)}(0) \middle| \varphi_l^{(\kappa)}(0) \right\rangle = \delta_{jl} \quad \text{معادله (۶)}$$

معادله (۷)

$$\left\langle \varphi_j^{(\kappa)}(t) \middle| \dot{\varphi}_l^{(\kappa)}(t) \right\rangle = -i \left\langle \varphi_j^{(\kappa)}(t) \middle| g^{(\kappa)} \middle| \varphi_l^{(\kappa)}(t) \right\rangle$$

در اینجا عملگر هرمیتی محدودکننده $g^{(\kappa)}$ می‌تواند فرم نهایی معادله حرکت را به فرم ساده یا پیچیده که جزئیات دینامیک را لحاظ می‌کند تغییر دهد. معادلات ۶ و ۷ نشان می‌دهند که توابع تک‌ذره‌ای که از ابتدا ارتونرمال بوده‌اند، در تمام زمان‌ها ارتونرمال باقی می‌مانند. برای به‌دست آوردن معادله حرکت از روی توابع تک‌ذره‌ای نیاز به تعریف توابع تک‌حفره‌ای (Single-hole function) داریم که به شکل معادله ۸ تعریف می‌شود:

معادله (۲۳)

$$\hat{H}_{Pl} = \sum_{\alpha=1}^F \frac{\hbar\omega_{\alpha}}{2} (\hat{P}_{\alpha}^2 + \hat{Q}_{\alpha}^2) 1 + \sum_{n=1}^N E_n |n\rangle\langle n| + \sum_{\alpha,n=1}^{F,N} \kappa_{\alpha}^{(n)} Q_{\alpha} |n\rangle\langle n| + \sum_{\alpha,n,m=1}^{F,N} \lambda_{\alpha}^{(n,m)} Q_{\alpha} |n\rangle\langle m|$$

ω_{α} فرکانس ارتعاشی و \hat{Q}_{α} مد نرمال ارتعاشی بوده و n و m سطوح برانگیخته مورد نظر می‌باشند. هم‌چنین پارامتر E_n در این عبارت نشان دهنده انرژی‌های برانگیختگی سیستم بوده و دو پارامتر κ_{α}^n و $\lambda_{\alpha}^{n,m}$ جفت‌شدگی درون سطوحی و بین سطوحی می‌باشند و همان‌طور که در قسمت قبل گفته شد به ترتیب عناصر قطری و غیرقطری ماتریس هامیلتونی را تشکیل می‌دهند که در معادلات ۲۰ و ۲۱ تعریف شد. از آنجایی که مولکول مورد مطالعه در این کار پیرازین می‌باشد، در این قسمت به توصیف هامیلتونی این مولکول نیز می‌پردازیم.

مولکول پیرازین به‌عنوان یک مدل سه حالته شامل حالت پایه الکترونی، S_0 و دو حالت برانگیخته S_1 و S_2 می‌باشد. با در نظر گرفتن رفتار غیرآدیاباتیکی، برای این مولکول ۴ مد ارتعاشی شامل ν_{10a} ، ν_{9a} ، ν_1 ، ν_{6a} در محاسبات در نظر گرفته می‌شود. بنابراین هامیلتونی k ام مولکول پیرازین به‌صورت رابطه ۲۴ تعریف می‌شود.

معادله (۲۴)

$$\hat{H}_{mol}^{(k)} = \hat{T}_{mol}^{(k)} + \sum_{i,j=1}^k |i_k\rangle W_{ij} (q^{(k)}) \langle j_k|$$

در این رابطه پارامتر $\hat{T}_{mol}^{(k)}$ انرژی جنبشی مولکول و W_{ij} بسط تیلور پتانسیل بوده و k نشان دهنده هامیلتونی برای مولکول k ام می‌باشد.

آخرین پارامتر موجود در معادله ۲۲ مربوط به جفت‌شدگی بین مولکول پیرازین با کاواک نانوپلاسمونی می‌باشد که از بسط برهم‌کنش دوقطبی-دوقطبی به‌صورت معادله ۲۵ به‌دست می‌آید.

معادله (۲۵)

$$\hat{H}_{int}^{(k)} = \frac{1}{R_k^3} [\hat{\mu}_{pl} \cdot \hat{\mu}_{mol}^{(k)} - 3(\hat{\mu}_{pl} \cdot \vec{u}_R^{(k)})(\hat{\mu}_{mol}^{(k)} \cdot \vec{u}_R^{(k)})]$$

در این رابطه $\hat{\mu}_{pl}$ بردار اپراتور گشتاور دوقطبی انتقالی سیستم پلاسمونی، $\hat{\mu}_{mol}^{(k)}$ بردار اپراتور گشتاور دو قطبی انتقال برای مولکول k ام، R فاصله بین مرکز جرم مولکول تا مرکز جرم پلاسمون و \vec{u} بردار واحد از سمت پلاسمون به مولکول می‌باشد.

دیاباتیکی مرتبه اول و دوم حول مدهای نرمال می‌باشد (معادله ۱۶).

$$H = H^{(0)} 1 + W^{(0)} + W^{(1)} + \dots \quad (16)$$

هامیلتونی مرتبه صفر همان هامیلتونی حالت پایه در تقریب نوسانگر هماهنگ بوده و طبق معادله ۱۷ تعریف می‌شود.

$$H^{(0)} = \sum_{\alpha} \frac{\omega_{\alpha}}{2} (\frac{\partial^2}{\partial Q_{\alpha}^2} + Q_{\alpha}^2) \quad (17)$$

در این رابطه ω_{α} فرکانس ارتعاشی می‌باشد.

جمله‌های مرتبه اول هامیلتونی الکترونی-ارتعاشی شامل

ماتریس جفت‌شدگی مرتبه اول بوده و بر حسب $W_{ij}^{(1)}$ و $W_{ii}^{(1)}$ در قالب معادلات ۱۸ و ۱۹ بیان می‌شود.

$$W_{ii}^{(1)} = \sum_{\alpha} \kappa_{\alpha}^{(i)} Q_{\alpha} \quad (18)$$

$$W_{ij}^{(1)} = \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha}^{(i,j)} Q_{\alpha} \quad i \neq j \quad (19)$$

دو پارامتر $\kappa_{\alpha}^{(i)}$ و $\lambda_{\alpha}^{(i,j)}$ به ترتیب ضرایب بسط قطری و غیرقطری بوده که از مشتق پتانسیل آدیاباتیکی و غیرآدیاباتیکی نسبت به مختصات نرمال مد به‌دست آمده و به‌صورت معادلات ۲۰ و ۲۱ تعریف شده است.

$$\kappa_{\alpha}^{(i)} = \left\langle \phi_i \left| \frac{\partial H_{el}}{\partial Q_{\alpha}} \right| \phi_i \right\rangle \quad (20)$$

$$\lambda_{\alpha}^{(i,j)} = \left\langle \phi_i \left| \frac{\partial H_{el}}{\partial Q_{\alpha}} \right| \phi_j \right\rangle \quad (21)$$

H_{el} هامیلتونی الکترونی و ϕ_i تابع موج الکترونی آدیاباتیکی می‌باشد. علاوه بر پارامترهای گفته شده کمیت‌های دیگری از جمله عناصر ماتریسی درجه دوم و نیز ضرایب بسط قطری و غیرقطری مربوط به آن‌ها نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد که در اینجا آورده نشده است. در اینجا از هامیلتونی الکترونی-ارتعاشی خطی برای توصیف کاواک پلاسمونی و مولکول استفاده شده و با روش دینامیک کوانتومی جفت‌شدگی کاواک پلاسمونی با مولکول پیرازین با استفاده از رویکرد هارتری وابسته به زمان چند پیکربندی (MCTDH) بررسی شده و در این قسمت به روابط مورد نیاز آن‌ها پرداخته می‌شود.

با توجه به معادله (۲۲)، \hat{H}_{mol} هامیلتونی مولکول، \hat{H}_{Pl}

هامیلتونی کاواک و \hat{H}_{int} هامیلتونی برهم‌کنش بین مولکول و کاواک می‌باشد. هامیلتونی مولکولی شامل درجات آزادی الکترونی و هسته‌ای است و برای هر گونه مولکولی در ادامه مشخص می‌شود.

$$\hat{H} = \hat{H}_{Pl} + \sum_{k=1}^K [\hat{H}_{mol}^{(k)} + \hat{H}_{int}^{(k)}] \quad (22)$$

هامیلتونین کاواک پلاسمونی نیز به‌صورت معادله ۲۳ تعریف می‌شود.

هندسه‌ای ایده‌ال برای مشاهده انتقالات شبه پلاسمونی می‌باشد [۳۳]. همچنین ساختار چهاروجهی می‌تواند خواص نوری نانوذرات پلاسمونی را به‌طور قابل توجهی تحت تاثیر قرار دهد. به‌عنوان مثال نانوذرات نقره با ساختار چهاروجهی، انتقالات پلاسمونی قوی در طول موج‌های مرئی و نزدیک به زیرقرمز نشان می‌دهند. این امر به دلیل تقارن بالا و آرایش منظم اتم‌ها در ساختار چهاروجهی است که منجر به انتقالات دسته جمعی با گشتاور دوقطبی انتقالی بزرگ سطحی می‌شود. از آنجایی که کاواک‌های نانوپلاسمونی به‌طور ذاتی دارای نشتی یا اتلاف هستند [۱۲]، نیاز به در نظر گرفتن پارامترهای جفت‌شدگی بین سطوحی داریم. محاسبه این پارامتر برای خوشه فلزی Ag_{120} هزینه بالایی دارد و در این قسمت برای محاسبه این پارامتر از خوشه فلزی Ag_{10} و Ag_{20} به دلیل ساختار مشابه و اندازه کوچک‌تر نسبت به خوشه فلزی مورد مطالعه، استفاده شده است. به‌منظور محاسبه این پارامتر لازم است گرادیان حالت برانگیخته محاسبه شود. با افزایش اندازه خوشه‌ها از ۲۰ به ۱۲۰، تعداد سطوح برانگیخته افزایش قابل توجهی دارند. به‌عنوان مثال در محدوده ۱/۰ الکترون‌ولت، تعداد سطوح برانگیخته از ۳۰ به ۷۶۰ افزایش می‌یابد. لذا محاسبه گرادیان سطوح برانگیخته برای خوشه بزرگ‌تر هزینه‌بر می‌باشد.

اولین آنالیز مورد بررسی حالتی است که کاواک نانوپلاسمونی Ag_{120} به‌صورت تک بوده و مولکولی در کنار آن قرار نگرفته است. در این قسمت طیف جذبی خوشه فلزی Ag_{120} که با استفاده از معادله ۲۳ به‌دست آمده است را برای دو مجموعه حالت الکترونی برانگیخته شامل ۳۳ و ۷۹ سطح برانگیخته مربوط به سطوح الکترونی کاواک، تحت عنوان حالت برانگیخته کوچک $ES(S)$ و بزرگ $ES(L)$ با در نظر گرفتن دو پارامتر جفت‌شدگی درون سطوحی و بین سطوحی نشان داده شده است. طیف مربوطه (شکل ۱) با توجه به مطالعات قبلی با روش $TD-DFT$ و $TD-DFT+TB$ به‌دست آمده و هدف بازتولید طیف پلاسمونی جدید با مدل هامیلتونین الکترونی-ارتعاشی خطی معرفی شده در معادله ۲۲ می‌باشد. طیف به‌دست آمده تعداد ۱۰۰ حالت برانگیخته را در محدوده $3/65$ تا $3/85$ الکترون ولت نشان می‌دهد [۵].

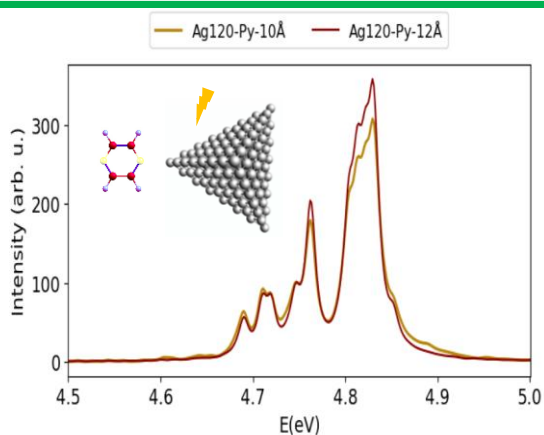
به‌طور کلی یکی از اهداف این مقاله بررسی فروپاشی غیرتابشی مولکول پیرازین ناشی از برانگیختگی نوری در کاواک نانوپلاسمونی نقره می‌باشد. مولکول پیرازین دارای یک حالت

در این کار با هدف بررسی نظری و محاسباتی خواص کاواک نانوپلاسمونی در چارچوب دینامیک کوانتومی به مطالعه برهم‌کنش کاواک نانوپلاسمونی و مولکول پرداخته می‌شود. همچنین مدل هامیلتونی هرمیتی برای کاواک نانوپلاسمونی که میدان الکترومغناطیسی کوانتیده و نیز میرایی یا نشتی کاواک را در نظر به‌گیرد ارائه می‌شود. در اینجا منظور از نشتی یا میرایی، انتقال انرژی غیرتابشی از طریق جفت‌شدگی سطوح الکترونی در راستای مدهای ارتعاشی می‌باشد که این امر منجر به کاهش مدت زمان جفت‌شدگی کاواک با مولکول می‌شود. در واقع در حالتی که پارامتر جفت‌شدگی بین سطوحی به معادله ۲۳ اضافه شود، جمعیت بار سطوح فلزی کاواک با زمان کاهش می‌یابد. این پدیده هم‌چنین می‌تواند میزان جفت‌شدگی را از ناحیه قوی به سمت ناحیه ضعیف منتقل کند.

بدین منظور جهت بررسی طیف جذبی و خواص دینامیکی سیستم پلاسمونی مورد مطالعه، از محاسبات $TD-DFT$ [۲۹] و $TD-DFT+TB$ [۳۰] با هدف استخراج پارامترهای هامیلتونی استفاده شده است. جهت انجام محاسبات حالت پایه و فرکانس از روش BP86 و مجموعه پایه def2-TZVP استفاده شده است. هم‌چنین برای به‌دست آوردن انرژی و گرادیان حالت برانگیخته روش PBE0 و مجموعه پایه def2-TZVP مورد استفاده قرار گرفته که این محاسبات توسط نرم‌افزار ORCA [۳۱] به انجام رسیده است. هم‌چنین تاثیر انتخاب سطح محاسباتی در مطالعات قبلی مورد بررسی قرار گرفته و سطح محاسباتی استفاده شده بهترین هم‌خوانی را با نتایج تجربی دارد [۵]. ضمناً جهت پیش‌برد محاسبات دینامیک کوانتومی بر روی نانوذره فلزی با هدف باز تولید طیف $TD-DFT$ و بررسی دینامیک سطوح برانگیخته فلزی نرم‌افزار MCTDH [۲۶ و ۳۲] مورد استفاده قرار گرفته شد.

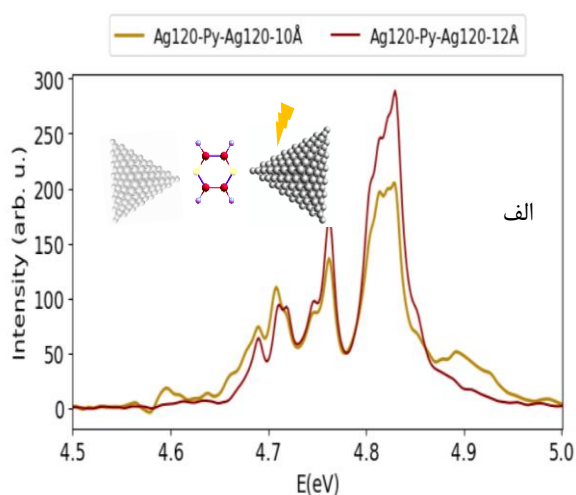
۳- نتایج و بحث

در این قسمت به نتایج حاصل از محاسبات دینامیک کوانتومی کاواک نانوپلاسمونی نقره ۱۲۰تایی با استفاده از رویکرد هارتری وابسته به زمان چند پیکربندی می‌پردازیم. در اینجا کاواک نانوپلاسمونی نقره شامل تک خوشه و دو خوشه ۱۲۰تایی نقره با ساختار هرمی و تقارن T_h می‌باشد. مطالعات قبلی نانوخوشه‌های نقره نشان می‌دهد که در ساختارهای کوچک (تعداد اتم نقره کمتر از ۶۰) ساختار چهاروجهی،



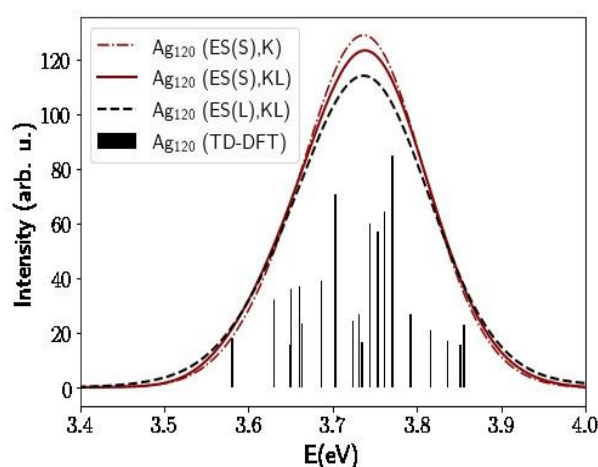
شکل ۲: طیف UV خوشه فلزی Ag_{120} در حضور مولکول پیرازین در دو فاصله 10 \AA و 12 \AA

طیف UV حاصل از جفت‌شدگی مولکول پیرازین با دو خوشه نقره در بازه انرژی $4/5$ تا $5/0$ الکترون ولت در شکل ۳ نشان داده شده است. شکل الف حالتی را نشان می‌دهد که نور در برخورد با سیستم پلاسمونی بوده و در حالت ب برانگیختگی مولکول پیرازین مشاهده می‌شود. با توجه به شکل ۳ الف در حالتی که مولکول پیرازین در فاصله 12 \AA از خوشه قرار گیرد شدت طیف حاصل بیشتر بوده و مشابه با حالتی است که تنها یک خوشه حضور دارد. اما همان‌طور که در شکل ۳ ب مشاهده می‌شود زمانی که نور ورودی در رزونانس با مولکول پیرازین باشد، شدت طیف کاهش یافته و میزان شکافتگی افزایش می‌یابد که در توافق با مطالعات قبلی می‌باشد [۲۸].



الف

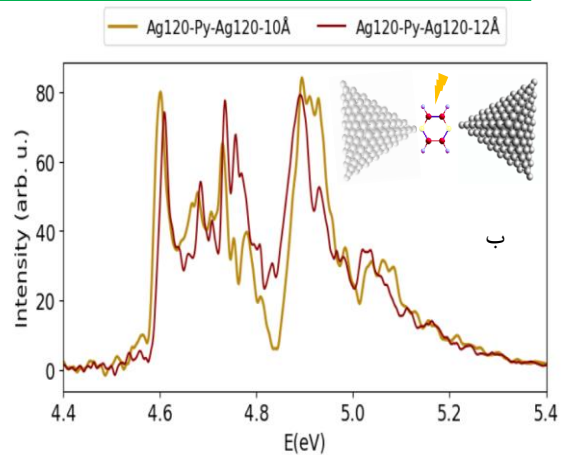
پایه S_0 و دو حالت برانگیخته S_1 (تاریک) و S_2 (روشن) بوده و انتقال از S_1 به S_0 در این مولکول غیر مجاز است. زمانی که مولکول پیرازین در رزونانس با کاواک نانوپلاسمونی نقره قرار گیرد، تحت این شرایط با ایجاد سطوح جدید پلاریتون، دینامیک جمعیت انتقالات سطح S_1 نسبت به حالتی که مولکول تحت تاثیر کاواک نمی‌باشد دست‌خوش تغییر می‌شود. در اینجا به‌منظور مشاهده تاثیر جفت‌شدگی روی طیف جذبی و بررسی دینامیک جمعیت انتقال بار، فرض شده که مولکول در فاصله 10 و 12 آنگستروم از مرکز جرم نانوذره قرار گرفته است.



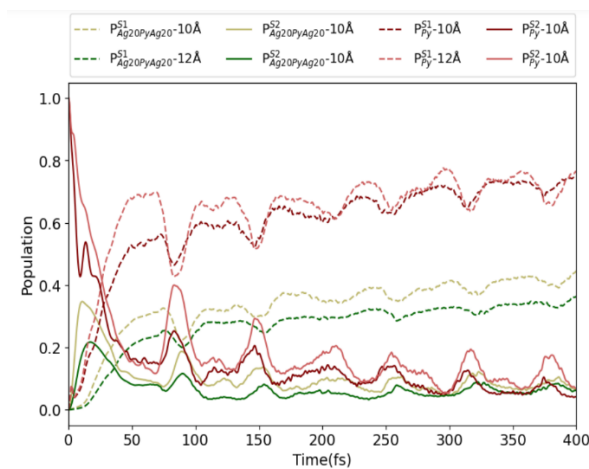
شکل ۱: طیف UV خوشه فلزی Ag_{120} در حضور دو پارامتر جفت‌شدگی درون سطوحی (K) و بین سطوحی (L) برای دو مجموعه الکترونی کوچک (ES(S)) و بزرگ (ES(L))

شکل ۲ مقایسه طیف UV خوشه فلزی در حضور مولکول پیرازین را در دو فاصله مختلف نشان می‌دهد. هم‌چنین این حالت مربوط به جفت‌شدگی مولکول پیرازین با یک خوشه بوده و حالتی را نشان می‌دهد که نور در رزونانس با خوشه نقره است.

جهت بررسی تفاوت در دینامیک جمعیت سطوح S2 و S1 در حالتی که نور برانگیخته در رزونانس با خوشه فلزی یا مولکول باشد، نمودار پر و خالی شدن این حالات در شکل ۵ نشان داده شده است. با توجه به شکل زمانی که نور در رزونانس با مولکول بوده و در فاصله 10 \AA قرار دارد ($P_{Py}^{S2} - 10 \text{ \AA}$)، بیشترین سرعت در فروپاشی سطح S2 مشاهده می‌شود. هم‌چنین این حالت ($P_{Py}^{S2} - 10 \text{ \AA}$) نسبت به زمانی که نور در رزونانس با خوشه فلزی است، ($P_{Ag20PyAg20}^{S2} - 10 \text{ \AA}$) دارای دینامیک سریع‌تری می‌باشد.



شکل ۳. الف. طیف UV خوشه فلزی Ag_{120} در فاصله 10 \AA و 12 \AA از مولکول پیرازین و ب. طیف جذبی مولکول پیرازین در حضور دو خوشه فلزی Ag_{120}

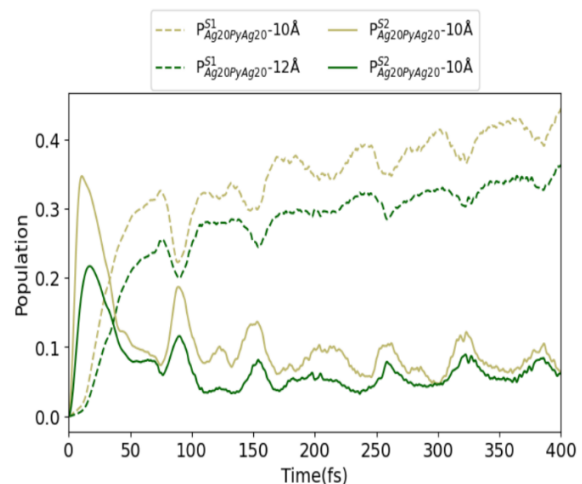


شکل ۵: مقایسه دینامیک جمعیت سطوح S1 و S2 در دو حالت برانگیختگی خوشه فلزی و برانگیختگی مولکول پیرازین

۴- نتیجه گیری

به‌طور خلاصه، در این تحقیق با هدف بررسی مدل هامیلتونی پیشنهادی و نیز مطالعه ماهیت کاواک نانوپلاسمونی Ag_{120} با در نظر گرفتن میدان الکترومغناطیسی کوانتیده و نیز در نظر گرفتن میرایی یا نشتی کاواک نانوپلاسمونی، محاسبات دینامیک کوانتومی با روش هارتری وابسته به زمان چند پیکربندی، مورد بررسی قرار گرفت. هم‌چنین در این کار پارامترهای هامیلتونی هرمیتی برای خوشه نقره از محاسبات TD-DFT استخراج شده است و محاسبات دینامیک کوانتومی (با نرم‌افزار MCTDH) با هدف بازتولید طیف الکترونی- ارتعاشی و بررسی دینامیک سطوح برانگیخته فلزی انجام شد. در این کار جفت‌شدگی مولکول پیرازین به‌عنوان یک سیستم سه ترازوی کاواک نانوپلاسمونی بررسی شد و از تقریب دوقطبی-دوقطبی استفاده شده است. هم‌چنین به‌کمک مدل

آنالیز دیگر، بررسی دینامیک جمعیت برای اولین و دومین حالت برانگیخته مولکول پیرازین، در دو فاصله 10 \AA و 12 \AA از خوشه فلزی نقره در بازه زمانی 400 fs می‌باشد. با توجه به شکل ۴ خطوط خط‌چین و خطوط تیره به‌ترتیب دینامیک جمعیت حالت‌های الکترونی S1 و S2 را نشان می‌دهد. زمانی که از فاصله 12 \AA به فاصله 10 \AA می‌رویم، با قوی‌تر شدن میزان جفت‌شدگی، فروپاشی جمعیت بار سطح S2 با سرعت بیشتری انجام می‌شود. هم‌چنین زمانی که مولکول پیرازین در فاصله 10 \AA از خوشه قرار دارد، سطح S1 به‌میزان بیشتری نسبت به سطح S2 پر می‌شود.



شکل ۴: دینامیک جمعیت سطوح S1 و S2 بعد از برانگیختگی مولکول پیرازین در دو فاصله 10 \AA و 12 \AA

- [7] S. I. Martin-Moreno, L. Garcia-Vidal, F. Eds.; Springer Series in Solid-State Sciences; Springer International Publishing, (2017).
- [8] J. M. Fitzgerald, S. Azadi, V. Giannini, Phys. Rev. B, 95 (2017) 235414.
- [9] C. Monroe, Nature, 416 (2002) 238.
- [10] C. You, A. C. Nellikka, I. De Leon, O. S. Magaña-Loaiza, Nanophotonics, 9 (2020) 1243.
- [11] Z. Jamshidi, N. Asadi-Aghbolaghi, R. Morad, E. Mahmoudi, S. Sen, M. Maaza, L. Visscher, J. Chem. Phys., 156 (2022) 074102.
- [12] J. Fregoni, F. J. Garcia-Vidal, J. Feist, ACS Photonics, 9 (2022) 1096.
- [13] J. J. Hopfield, Phys. Rev., 112 (1958) 1555.
- [14] M. Sánchez-Barquilla, A. I. Fernández-Domínguez, J. Feist, F. J. García-Vidal, ACS Photonics, 9 (2022) 1830.
- [15] T. K. Hakala, H. T. Rekola, A. I. Väkeväinen, J. P. Martikainen, M. Nečada, A. J. Moilanen, P. Törmä, Nat. Commun., 8 (2017) 13687.
- [16] V. Kumar, A. W. Rossi, Z. R. Lawson, R. D. Neal, J. A. Hachtel, S. Neretina, D. J. Masiello, J. P. Camden, J. Phys. Chem. C, 127 (2023) 6777.
- [17] R. Liu, Z. -K. Zhou, Y. -C. Yu, T. Zhang, H. Wang, G. Liu, Y. Wei, H. Chen, X. -H. Wang, Phys. Rev. Lett., 118 (2017) 237401.
- [18] I. S. Ulusoy, O. Vendrell, J. Chem. Phys., 153 (2020) 044108.
- [19] F. Francica, S. Maniscalco, J. Piilo, F. Plastina, K. -A. Suominen, Phys. Rev. A, 79 (2009) 032310.
- [20] D. G. Lidzey, D. D. C. Bradley, T. Virgili, A. Armitage, M. S. Skolnick, S. Walker, Phys. Rev. Lett., 82 (1999) 3319.
- [28] Z. Jamshidi, K. Kargar, D. Mendive-Tapia, O. Vendrell, J. Phys. Chem. Lett., 14 (2023) 11367.
- [29] D. P. Chong, Ed.; Recent advances in computational chemistry; World Scientific: Singapore; River Edge, N.J, (1995).
- [30] R. Rüger, E. van Lenthe, T. Heine, L. Visscher, J. Chem. Phys., 144 (2016) 184103.
- [31] F. Neese, WIREs Comput. Mol. Sci., 2 (2012) 73.
- [32] H. -D. Meyer, U. Manthe, L. S. Cederbaum, Chem. Phys. Lett., 165 (1990) 73.
- [33] C. M. Aikens, S. Li, G. C. J. Phys. Chem. C, 112 (2008) 30.

هامیلتونی پیشنهادی ویژگی غیرتابشی بودن مولکول پیرازین بررسی شده و دینامیک انتقال بار از سطح S2 به S1 تحت تاثیر کاواک پلاسمونی بررسی شد. در نهایت، می توان نتیجه گرفت که مطالعه نظری عوامل موثر در نشتی و نیز دینامیک سطوح برانگیخته فلزی، نقش مهمی در طراحی و مهندسی انتقالات پلاسمونی داشته و در زمینه های مختلفی از جمله حسگرهای کوانتومی مورد استفاده قرار می گیرند.

*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، تهران، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده شیمی، تلفن: ۹۸۲۱۶۶۱۶۵۳۱۹

مراجع

- [1] W. L. Mochán, In Reference Module in Materials Science and Materials Engineering; Elsevier, (2016).
- [2] S. Bernadotte, F. Evers, C. R. Jacob, C. R, J. Phys. Chem. C, 117 (2013)1863.
- [3] T. Rossi, Simulating Electric Field Enhancement in Plasmonic Nanomaterials. Aalto University, Finland, (2013).
- [4] A. Agrawal, I. Kriegel, D. J. Milliron, J. Phys. Chem. C, 119 (2015) 6227.
- [5] N. Asadi-Aghbolaghi, R. Rüger, Z. Jamshidi, L. Visscher, J. Phys. Chem. C, 124 (2020) 7946.
- [6] M. S. Tame, K. R. McEnery, S. K. Özdemir, J. Lee, S. A. Maier, M. S. Kim, Nature Phys., 9 (2013) 329.
- [21] M. Kowalewski, K. Bennett, S. Mukamel, J. Phys. Chem. Lett., 7 (2016) 2050.
- [22] Y. Liu, Y. Ma, Front. Phys., 8 (2020) 312.
- [23] S. M. Morton, D. W. Silverstein, L. Jensen, Chem. Rev., 111 (2011) 3962.
- [24] H. -D. Meyer, G. A. Worth, Theor Chem Acc., 109 (2003) 251.
- [25] G. A. Worth, H. -D. Meyer, H. Köppel, L. S. Cederbaum, I. Burghardt, Int. Rev. Phys. Chem., 27 (2008) 569.
- [26] M. H. Beck, A. Jäckle, G.A. Worth, H.-D. Meyer, Physics Reports, 324 (2000) 1.
- [27] P. A. M. Dirac, Math. Proc. Camb. Phil. Soc., 26 (1930) 376.