مطالعه دینامیک کوانتومی جفت شدگی قوی تحت میدان کاواک پلاسمونی

کیمیا کارگر[۱،*]، زهرا جمشیدی[۲].

*۱ و *- نویسنده مسئول: دانشجو، شیمی فیزیک، شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شریف*
(kimiakargar2828@gmail.com)
۲- دانشیار، شیمی فیزیک، شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شریف (njamshidi@sharif.edu)

واژگان کلیدی: پلاریتون، حسگرهای کوانتومی، دینامیک کوانتومی، کاواک نانوپلاسمونی

۱- مقدمه

نانوذرات پلاسمونی با میدان الکترومغناطیسی کوانتیده زیرموج، بستر مفیدی برای دستیابی به رژیم جفت شدگی قوی بین نور و ماده میباشند. اخیرا ویژگی های نوری منحصر به فرد این ترکیبات زمینه کاربرد در حوزه تکنولوژی های کوانتومی را فراهم کرده است. کاواک نانوپلاسمونی می‌تواند تحت شرایط خاص با یک یا چند مولکول جفت شدگی قوی داشته و حالت‌های پلاریتونی نور- ماده که هیبریدی از سطوح انرژی ماده و نور میباشد را در دمای اتاق ایجاد کند.(2022,Fregoni) 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 و ۱و۴ دی فنیل ۱و۳ بوتادی ان تحت تاثیر کاواک پلاسمونی نقره، مدل هامیلتونین هرمیتی برای کاواک نانوپلاسمونی با تعداد ۲۰ اتم نقره طراحی شده است. این محاسبات در چارچوب دینامیک کوانتومی با رویکرد هارتری وابسته به زمان چند پیکربندی (MCTDH) انجام گرفته است.(2000,Beck) پارامترهای مورد نیاز هامیلتونین به کمک محاسبات کوانتومی آغازین باز تولید شده است. در نهایت تاثیر قدرت جفت شدگی کاواک نقره با مولکول پیرازین بر میزان انتقالات فروپاشی غیرتابشی و طیف الکترونی پیرازین مورد ارزیابی قرار میگیرد.

۲- روش

هامیلتونی الکترونی-ارتعاشی شامل جملات مرتبه اول و دوم در ارتباط با مدهای ارتعاشی و سطوح مختلف الکترونی است که به شکل ترکیبی از هامیلتونی پایه و اثرات جفت‌شدگی الکترونی-ارتعاشی توصیف می‌شود. به طور کلی، این هامیلتونی با اضافه کردن جملات جفت‌شدگی برای انتقالات الکترونی بین حالت‌های مختلف انرژی و جملات مربوط به مدهای ارتعاشی مولکول تعریف شده است.(2023,Jamshidi) ارتعاشات و تغییرات مدها حول سطوح مختلف انرژی الکترونی توصیف می‌شود و برهم‌کنش بین ارتعاشات و حالت‌های الکترونی در این چارچوب مورد بررسی قرار می‌گیرد.

$$\widehat{H}_{Pl} = \sum_{\alpha=1}^{F} \frac{\hbar\omega_\alpha}{2}(\hat{P}_\alpha^2 + \hat{Q}_\alpha^2)1 + \sum_{n=1}^{N} E_n |n><n| \sum_{\alpha,n=1}^{F,N} \kappa_\alpha^{(n)} Q_\alpha |n><n| + \sum_{\alpha,n,m=1}^{F,N} \lambda_\alpha^{(n,m)} Q_\alpha |n><m| \quad (۱)$$

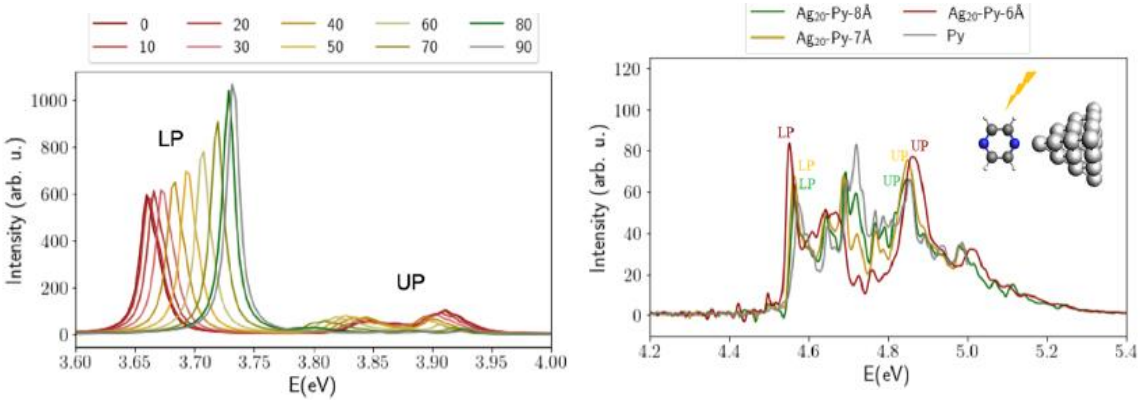
در معادله (۱) ω_α فرکانس ارتعاشی و $\hat{Q}_\alpha$ نرمال مد ارتعاشی بوده و n و m سطوح برانگیخته مورد نظر می باشند. همچنین پارامتر E_n در این عبارت نشان دهنده انرژی های برانگیختگی سیستم بوده و دو پارامتر κ_α^n و $\lambda_\alpha^{n,m}$ جفت شدگی درون سطوحی و بین سطوحی می باشند که به ترتیب عناصر قطری و غیرقطری ماتریس هامیلتونی را تشکیل می دهند.

۳- بحث

در پژوهش حاضر، دو مولکول پیرازین و ۱و۴ دی فنیل ۱و۳ بوتادی ان (DPB) در کنار کلاستر ۲۰تایی نقره قرار گرفته و تاثیر تغییر جهت گیری و فاصله بر روی جفت شدگی کاواک نانوپلاسمونی و مولکول مورد بررسی قرار گرفته است. ساختار سیستم های مورد مطالعه در شکل ۱ نمایش داده شده است.

شکل ۱: نحوه قرارگیری دو مولکول پیرازین و ۱و۴ دی فنیل ۱و۳ بوتادی ان در کنار کلاستر ۲۰تایی نقره

جهت پیشبرد محاسبات دینامیک کوانتومی بر روی نانوذره فلزی با هدف باز تولید طیف TD-DFT و بررسی دینامیک سطوح برانگیخته فلزی نرم افزارMCTDH استفاده شده است. با توجه به نتایج بدست آمده در حالتی که مولکول DPB تحت زاویه ۹۰درجه نسبت به کاواک نانوپلاسمونی قرار گیرد، برهمکنشی ایجاد نشده و در طیف مربوطه تنها یک پیک ظاهر می شود که مربوط به مولکول است. همچنین نتایج مربوط به طیف مولکول پیرازین در فواصل مختلف نسبت به کلاستر فلزی در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲: طیف حاصل از دو مولکول پیرازین و ۱و۴ دی فنیل ۱و۳ بوتادی ان در کنار کلاستر ۲۰تایی نقره

۴- نتیجه گیری

در این کار با هدف بررسی مدل هامیلتونی پیشنهادی و نیز مطالعه ماهیت کاواک نانوپلاسمونی، با در نظر گرفتن میرایی یا نشتی کاواک نانوپلاسمونی، محاسبات دینامیک کوانتومی با روش MCTDH مورد بررسی قرار گرفت. همچنین به کمک مدل هامیلتونی پیشنهادی ویژگی غیرتابشی بودن مولکول پیرازین و دینامیک انتقال بار تحت تاثیر کاواک نانوپلاسمونی بررسی شد.

منابع و مراجع

[1] Fregoni, J., Garcia-Vidal, F. J., & Feist, J. **(2022)**. Theoretical Challenges in Polaritonic Chemistry. ACS Photonics. 9(4), 1096-1107.
[2] Beck, M. H., Jäckle, A., Worth, G.A., & Meyer, H.-D. **(2000).** The multiconfiguration time-dependent Hartree (MCTDH) method: a highly efficient algorithm for propagating wavepackets. Physics Reports. 324(1), 1-105.
[3] Jamshidi, Z., Kargar, K., Mendive-Tapia, D., & Vendrell, O. **(2023)**. Coupling Molecular Systems with Plasmonic Nanocavities: A Quantum Dynamics Approach. J. Phys. Chem. Lett. 14(50), 11367-11375.