

جفت‌شدگی پلاسمون-اکسایتون در نانوذرات پلکسایتونی دولایه‌ای

عمادالدین یاقوتی* و فریدون بابائی^۱

دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم، قم

پست الکترونیکی: e.yaghooti@stu.qom.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۳/۰۸/۱۴۰۳؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۱/۱۰/۱۴۰۳)

چکیده:

در این مقاله، برانگیختگی حالت‌های اپتیکی حاصل از جفت‌شدگی پلاسمون-اکسایتون در ساختار نانوذرات دولایه‌ای به روش تفاضل محدود در حوزه زمان، شبیه‌سازی و مطالعه شده است. خواص اپتیکی و شکافتگی رابی با تحلیل سطح مقطع خاموشی از نانوذرات تحقیق شده است. با توجه به حساسیت انرژی برانگیختگی مدهای پلاسمونی و اکسایتونی به پارامترهای ساختاری از جمله اندازه نانوذرات، از این ویژگی می‌توان به عنوان ابزاری برای تنظیم دقیق جفت‌شدگی و شکافتگی رابی میان مدهای اولیه و به دست آوردن حالات هیبریدی جدید بهینه، استفاده کرد. با توجه به خواص منحصر به فرد فلزات طلا و نقره در شکل‌گیری پلاسمون‌های سطحی جایگزیده و قدرت نوسانگری بالای مولکول‌های سیانین در برانگیختگی‌های اکسایتونی، جفت‌شدگی این مواد با هم مورد ارزیابی قرار گرفت. بررسی‌ها نشان داد از جفت‌شدگی فلزات طلا و نقره با سیانین می‌توان به حالت‌های جدید پلکسایتونی در نظام جفت‌شدگی قوی دست یافت. حاصل شدن مدهای چندگانه پلکسایتونی در طیف‌های اپتیکی می‌تواند کاربردهای گسترده‌ای در حسگرهای فوتونیک و سوئیچ‌های نوری و پردازش اطلاعات کوانتومی داشته باشد.

واژه‌های کلیدی: پلاسمون، اکسایتون، شکافتگی رابی، پلکسایتون

۱. مقدمه

ایجاد می‌شود. عموماً فلزاتی همچون طلا و نقره که در محدوده بسامد نور مرئی تشدید پلاسمونی یافته و پراکندگی الکترونی و اتلاف نوری کمی دارند، انتخاب مناسبی برای نیل به اهداف پلاسمونی هستند [۳].

از برخورد فوتون با انرژی مناسب به یک ماده نیمه‌رسانا نیز می‌توان جفت مقید الکترون-حفره را، که با نیروی کولنی در کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند، ایجاد کرد. این حالت اکسایتون نامیده می‌شود. برای گذار اکسایتونی، فوتونی با انرژی کمتر از گاف نواری ماده مربوطه لازم است؛ زیرا مقداری از انرژی صرف پیوند بین الکترون و حفره می‌شود [۴].

با این توصیف، شبه‌ذرات پلکسایتونی همان حالت‌های آمیخته حاصل از مدهای اولیه اپتیکی پلاسمونی و اکسایتونی هستند

در سال‌های اخیر مطالعه برهم‌کنش شبه‌ذرات پلاسمونی و اکسایتونی به دلیل پتانسیل بالای آنها در حوزه‌های مختلف فناوری از جمله پردازش اطلاعات و تراشه‌های کوانتومی، سوئیچ‌های نوری، حسگرهای زیستی، کاتالیزورهای نوری و همچنین سلول‌های خورشیدی و بسیاری دیگر از کاربردها، به طور چشمگیر توسعه یافته و توجه بسیاری از پژوهشگران را بیش از پیش به خود جلب کرده است [۱ و ۲].

برانگیختگی پلاسمونی به عنوان نوسان همسان و منسجم الکترون‌های نوار رسانش در بستر یک ماده فلزی به وسیله تحریک نوری و تابش امواج الکترومغناطیسی در طول موج‌های مختلف

بین دو مد اولیه بوده و نانوذره گسیل خودبه‌خودی فزون یافته داشته باشد، سامانه در نظام جفت‌شدگی ضعیف و چنانچه نرخ اتلاف بسیار پایین‌تر از جفت‌شدگی باشد در نظام جفت‌شدگی قوی قرار خواهیم گرفت. اندازه‌گیری انرژی شکافتگی رابی می‌تواند پارامتر مناسبی برای بررسی وقوع نظام جفت‌شدگی قوی باشد. چنانچه سامانه انرژی شکافتگی رابی بزرگ‌تری داشته باشد تبادل پایدار انرژی بین مدهای اولیه صورت می‌پذیرد [۱۱].

در این مقاله، آمیختگی پلاسمون- اکسایتون در یک نانوذره دولایه‌ای دایروی قرص‌گونه بررسی شده است. قرص زیرلایه از جنس فلز طلا یا نقره (پلاسمون) و قرص فوقانی از جنس مولکول‌های سیانین با انباشت z (اکسایتون) انتخاب شد. نانوذرات طلا و نقره با رسانایی بالای الکتریکی مناسب برای برانگیختگی پلاسمونی خواهند بود، ولی مدهای اپتیکی ایجاد شده توسط این فلزات طول عمر پایین‌تر (چند ده فمتوثانیه) و پهنای خط زیاد دارند که بیانگر میرایی بالای این حالت‌ها است [۱۱]. در این بین استفاده از مولکول‌های آلی سیانین با انباشت z که در دسته اکسایتون‌های فرنکل بوده و قدرت نوسانگری بالا و پهنای خط باریک در ناحیه مرئی دارند، می‌تواند زمینه‌ساز برانگیختگی پلاسمون در ساختار فلز باشند و حالت‌های هیبریدی پلکسایتونی با پهنای خطی و طول عمر بهبود یافته از این طریق به وجود بیاید [۱۲]. در چنین سامانه مرکبی که تحت تابش امواج الکترومغناطیسی قرار می‌گیرد با تنظیم و کنترل پارامترهای ساختاری از جمله ابعاد زیرلایه و لایه فوقانی به حالت‌هایی با نظام جفت‌شدگی مختلف دست پیدا می‌کنیم.

در مطالعات پیشین، ساخت و طراحی نانو ساختارهای متنوعی از جمله ساختارهای چندلایه‌ای و ساختارهای دوبعدی، نانوسیم‌ها، نانوذرات آرایه‌ای و نانوذرات هسته-پوسته مورد تحلیل و بررسی قرار گرفته و با این وجود کمتر به نانوذرات دولایه‌ای پرداخته شده است [۱۳-۱۷].

در چنین ساختارهایی تعامل میان پلاسمون‌های طلا و اکسایتون‌های مولکول‌های سیانین به علت هندسه خاص آنها افزایش یافته و جذب نور به طور مؤثرتری توسط لایه بالایی اکسایتونی انجام می‌پذیرد. همچنین نانوذرات دولایه‌ای نسبت

که می‌توانند در کنار هم علاوه بر دستیابی توأم به مزایا و ویژگی‌های منحصر به فرد این حالات، محدودیت‌ها و معایب هر یک از این شبه‌ذرات را به طور قابل توجهی بهبود بخشیده و کاهش دهند.

به طور کلی، درون مایه این مطالعات بررسی برهم‌کنش نور و ماده در ذیل ساختارهای مختلف لایه نازک و نانوذرات است که به صورت فنی برای هر کاربرد خاص می‌توان با انتخاب مناسب هر یک از این ساختارها به خواص فوق‌العاده حاصل از تعامل نور و ماده دست یافت [۵ و ۶].

یکی از مزایای استفاده از نانوذرات پلکسایتونی نسبت به ساختارهای لایه نازک، تحریک این مدهای نوری بدون نیاز به پرداختن به پیکربندی‌هایی مثل کرشمن، اوتو و شبکه‌های پراش است [۷]. به این ترتیب پرهیز از پیچیدگی‌های تجربی مثل تنظیم زاویه تابش نور فرودی و بهره‌گیری از ابزارهای متنوع اپتیکی برای تحریک نوری، زمینه را برای استفاده از این نانوذرات در محیط‌ها و کاربردهای متنوع‌تر فراهم می‌کند.

این نانوذرات پلکسایتونی قادرند با توجه به هندسه خود، میدان‌های الکترومغناطیسی را به صورت موضعی و در مقیاس نانومتر (زیر حد پراش) متمرکز و تقویت کنند. همچنین حساسیت بسامد تشدید آنها به ضریب شکست محیط فرصت مناسبی برای ساخت حسگرهای شیمیایی خواهد بود. این حالت‌ها نسبت به ناکاملی‌ها و نوفه محیط مقاوم هستند. همچنین به عنوان یک مزیت قابل توجه در این ساختارها، می‌توان به قابلیت تنظیم ویژگی‌های نوری به دلیل حساسیت بالای مدهای اپتیکی آنها به پارامترهای ساختاری همچون شکل و اندازه اشاره کرد که می‌تواند محدوده وسیعی از طول موج‌ها را برای کاربردهای مختلف شامل شود [۸-۱۰].

طبیعت پلکسایتون‌ها با جفت‌شدگی بین مؤلفه‌های اکسایتونی و پلاسمونی‌اش مشخص می‌شود. این جفت‌شدگی، g، که تعیین کننده بسیاری از پارامترهای ثانویه توصیف کننده سامانه است، در سه نظام ضعیف، میانی و قوی قابل مطالعه بوده و هر کدام کاربردهای بالقوه‌ای را در فناوری‌های اپتیکی مختلف رقم خواهد زد. در تعامل دو مد نوسانی پلاسمون و اکسایتون، چنانچه آهنگ اتلاف انرژی بیش از آهنگ انرژی مبادله شده

جسم و فتر قابل بررسی است [۲۳].

در دیدگاه کوانتومی به طور معادل با سامانه کاواک و تابشگر از الکتروپدینامیک کوانتومی کاواک استفاده می‌شود که بیانگر خصوصیات یک میدان الکترومغناطیسی کوانتیده و یک سامانه جفت‌شده اتمی است. یک مدل ساده در این محاسبات شامل یک اتم دوترازه در حال برهم‌کنش با یک تک مد میدان الکترومغناطیسی است. در این حالت، سامانه با هامیلتونی خوش تعریف جینز-کامینگز توصیف می‌شود که سه بخش مربوط به میدان الکترومغناطیسی، مولکول‌ها و برهم‌کنش مولکول-میدان در تقریب چارچوب چرخان دارد:

$$\hat{H}_{jc} = \hat{H}_{mol} + \hat{H}_{cav} + \hat{H}_{int} \quad (۱)$$

در نهایت برای توصیف کمی برهم‌کنش سامانه‌ای شامل دو مد پلاسمونی و اکسایتونی از معادله ویژه مقداری زیر:

$$\begin{pmatrix} E_{pl} - i\Gamma_{pl}/2 & g \\ g & E_x - i\Gamma_x/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \quad (۲)$$

استفاده می‌شود. E_x ، E_{pl} به ترتیب انرژی تشدید حالت پلاسمونی و اکسایتونی بوده (رأس قله‌ها) و Γ_x ، Γ_{pl} بیانگر نرخ‌های اتلاف در حالت‌های اولیه پلاسمونی و اکسایتونی هستند و با اندازه‌گیری پهنا در نصف ارتفاع (FWHM) قله‌های مربوطه در طیف خاموشی اندازه‌گیری می‌شوند. g بیانگر جفت‌شدگی بین حالات پلاسمونی و اکسایتونی است [۲۴].

این هامیلتونی برای وضعیتی که مدهای بیشتری در طیف خاموشی هر کدام از ذرات مشاهده شود، قابل بازنویسی است، به ترتیبی که عناصر قطری انرژی مدهای اولیه و عناصر غیرقطری جفت‌شدگی بین دو مد متناظر را نشان دهد. با قطری‌سازی و به دست آوردن ویژه مقادیر این هامیلتونی، محل رأس قله‌های طیف حالت آمیخته‌ها به دست خواهد آمد:

$$E_{\pm} = \frac{1}{2}(E_{pl} + E_x) - \frac{i}{4}(\Gamma_{pl} + \Gamma_x) \pm \sqrt{g^2 + \frac{1}{4}(\delta - \frac{i}{4}(\Gamma_{pl} - \Gamma_x))^2} \quad (۳)$$

که δ بسامد واکوکی (اختلاف انرژی حالت پلاسمونی و اکسایتونی) است. α و β مربوط به هر ویژه مقدار با عنوان ضرایب هاپفیلد شناخته شده و می‌توانند سهم هر حالت اولیه را در شکل‌گیری حالت‌های جفت‌شده، بیان کنند.

همچنین انرژی شکافتگی رابی برای چنین سامانه‌ای از رابطه

$$\hbar\omega_R = E_+ - E_- = \sqrt{4g^2 + (\delta - \frac{i}{4}(\Gamma_{pl} - \Gamma_x))^2} \quad (۴)$$

به ساختارهای هسته-پوسته با روش‌های ساده‌تر و کم هزینه‌تری امکان ساخت داشته و مشکلات فرایندهای پیچیده هسته‌سازی و پوشش‌گذاری را پیش رو نخواهند داشت [۱۸]. بنابراین امکان کنترل جفت‌شدگی و طراحی دقیق‌تر و تنظیم اندازه زیرلایه و لایه بالای به خوبی فراهم شده و حالت‌های آمیخته پلکسایتونی متمایز و قابل مقایسه از لحاظ پهنا و شدت به دست خواهند آمد.

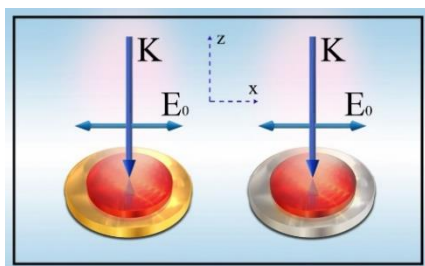
بخشی از نور فرودی به نانوذره در جهات مختلف پراکنده می‌شود و بخشی از آن توسط نانوذره جذب می‌شود و مابقی به عنوان نور عبوری خواهد بود. در بررسی و تحلیل خواص نوری نانوذرات، مجموع سطح مقطع پراکندگی و سطح مقطع جذب نانوذره با عنوان سطح مقطع خاموشی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این پژوهش، تعداد مدهای اپتیکی و انرژی‌های مربوطه و نرخ اتلاف انرژی در هر یک از آنها به کمک مطالعه سطح مقطع خاموشی نانوذره بر حسب طول موج نور فرودی اندازه‌گیری و بررسی می‌شود.

۲. مبانی نظری

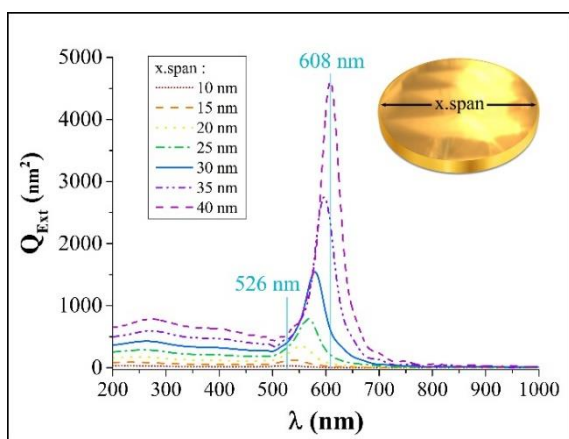
تمامی پدیده‌های منتسب به جفت‌شدگی پلاسمون به طور کلی با نظریه مربوط به جفت‌شدگی کاواک (پلاسمون) و سامانه دو تراز تابشگر (اکسایتون) در اپتیک کوانتومی همسان هستند؛ بنابراین نتایج و راه حل این مسائل به شکل عمومی در دیدگاه کلاسیک و کوانتومی قابل تعمیم هستند [۱۹].

مبانی توصیف هیبریدهای نور-ماده از رویکردی تبعیت می‌کند که در آن معادلات ماکسول برای تعریف پاسخ دی‌الکتریک سامانه استفاده می‌شود. تابع دی‌الکتریک $\epsilon(\omega)$ اشاره به تحلیل ذخیره‌سازی و اتلاف انرژی یک سامانه در پاسخ به میدان‌های اپتیکی دارد و توصیفگر برهم‌کنش میدان‌های الکتریکی و مغناطیسی در ماده مورد مطالعه است [۲۰]. این پارامتر به صورت تجربی برای بسیاری از مواد در دسترس بوده و به وسیله روش‌هایی نظیر الپسومتري (بیضی سنجی) به دست آمده است که در این پژوهش نیز برای معرفی مواد در شبیه‌سازی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲۱ و ۲۲].

در دیدگاه کلاسیک، مدهای نوسانی پلاسمونی و اکسایتونی به مثابه نوسانگر هماهنگ جفت‌شده بوده و به کمک یک سامانه



شکل ۱. طرحی از نانوذرات قرصی دولایه‌ای پلکسایتونی.



شکل ۲. طیف خاموشی از یک نانوذره طلا با اندازه‌های متفاوت.

همانطور که در شکل ۳. الف مشاهده می‌شود روند جابه‌جایی قله‌های پلاسمونی با تغییر ابعاد نانوذره بسیار خطی بوده و این مهم می‌تواند زمینه را برای پیش‌بینی رفتار پلاسمونی این نانوذرات بسیار مساعد سازد.

پس این پارامتر، انتخاب مناسبی برای تنظیم جفت‌شدگی پلاسمون‌ها و سایر مدهای اپتیکی، به ویژه اکسایتون‌ها، خواهد بود. همچنین در شکل ۳. ب لگاریتم توان دوم اندازه میدان الکتریکی مربوط به یک نانوذره طلا با قطر ۳۰ نانومتر نشان داده شده است. بر انگیزش میدان الکتریکی در لبه‌های نانوذره طلا نشان دهنده تحریک پلاسمون‌های سطحی جایگزیده هم‌راستا با میدان الکتریکی نور تابیده شده به نانوذره است. شدت بالای میدان الکتریکی درست در لبه‌های فلز و ایجاد دوقطبی الکتریکی به عنوان یکی از خواص منحصر به فرد پلاسمون‌های سطحی جایگزیده، فرصت مناسبی را برای جفت‌شدگی با ساختار اکسایتونی فراهم می‌کند. در شکل ۳. ج با نمایش چگالی بار الکتریکی درون نانوذره‌ای مشابه، می‌توان محل قرار گرفتن بارهای مثبت و منفی را به خوبی مشاهده کرده و یک گشتاور دوقطبی الکتریکی P در خلاف جهت x

قابل تعریف و محاسبه خواهد بود. در نهایت شرط واقع شدن در نظام جفت‌شدگی قوی از رابطه $\frac{1}{4}(\Gamma_{pl} + \Gamma_x) > 2g$ و جفت‌شدگی ضعیف از رابطه $\Gamma_{pl}, \Gamma_x \gg g$ بررسی می‌شود [۲۵] و [۲۶].

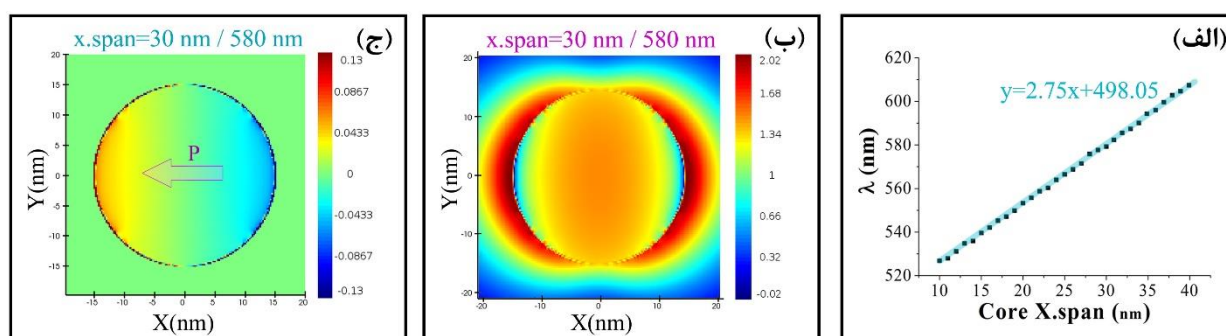
۳. روش محاسباتی

برای حل معادلات ماکسول و اندازه‌گیری میدان‌های الکتریکی و مغناطیسی در زمان‌های مختلف از روش شبیه‌سازی المان محدود در حوزه زمان (FDTD) در سه بعد استفاده شده و محاسبات از طریق بسته نرم افزاری لومریکال انجام شد. در شبیه‌سازی صورت گرفته ساختار با گام‌های ۰/۲۵ نانومتر در راستای x ، ۰/۲۵ نانومتر در راستای y و ۰/۵ نانومتر در راستای z مش‌بندی شد. همچنین برای مطالعه دقیق اثرات برهم‌کنش نور و ماده در ساختار نانوذره در فضای اطراف، شرط مرز جاذب (PML) برقرار شده است.

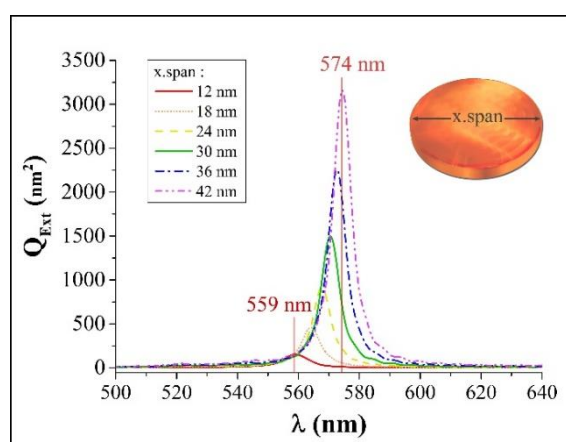
به منظور لحاظ کردن تقریب شبه‌استاتیک، قطر نانوذرات زیر ۱۰۰ نانومتر انتخاب شده و بررسی‌ها برای ذراتی با اندازه بزرگ‌تر از ۳ نانومتر (حد کوانتومی مسئله) است. در این پژوهش، نانوذرات دولایه‌ای قرص‌گونه به ترتیبی شبیه‌سازی شده‌اند که ارتفاع قرص زیرلایه ۵ نانومتر و ارتفاع قرص بالایی نیز ۵ نانومتر تنظیم شد. همچنین همواره قطر قرص بالایی ۶ نانومتر کمتر از زیرلایه در نظر گرفته می‌شود. این نانوذرات در صفحه x - y واقع بوده و تحت تابش نور فرودی به شکل موج تخت در محدوده طول موجی ۲۰۰ تا ۱۰۰۰ (نانومتر) و در جهت منفی محور z قرار گرفته است. به این ترتیب بر اساس قطبش تعیین شده، میدان الکتریکی در راستای محور ایکس نانوذره را تحت تأثیر قرار می‌دهد (شکل ۱).

۴. نتایج و بحث

در شکل ۲، نتایج مربوط به سطح مقطع خاموشی یک نانوذره طلا با اندازه‌های متفاوت به تصویر کشیده شده است. مطابق این نمودار با افزایش قطر طلا از ۱۰ تا ۴۰ نانومتر طول موج تشدید پلاسمونی از ۵۲۶ نانومتر تا ۶۰۸ نانومتر تغییر یافته و شاهد جابه‌جایی قرمز در این طیف هستیم. همچنین با افزایش اندازه نانوذره، شدت قله‌ها افزایش یافته و پهنای آنها کاهش پیدا کرده است.



شکل ۳. (الف) روند خطی تغییرات طول موج تشدید پلاسمونی بر حسب قطر نانوذره، (ب) میدان الکتریکی ناشی از یک نانوذره طلا با قطر ۳۰ نانومتر در طول موج تشدید پلاسمونی (۵۸۰ نانومتر) و (ج) چگالی بار الکتریکی برای یک نانوذره طلا با قطر ۳۰ نانومتر در طول موج ۵۸۰ نانومتر و شکل‌گیری گشتاور دوقطبی الکتریکی P.



شکل ۴. طیف خاموشی نانوذره سیانین با اندازه‌های متفاوت.

را به خوبی نشان می‌دهد.

به این حالت نسبت بدهیم.

همچنین در شکل ۵. ج گشتاور دوقطبی قوی حاصل از قطبیدگی مولکول‌های سیانین به عنوان نیمه‌رساناهای آلی در راستای میدان الکتریکی ناشی از نور تابشی مشاهده می‌شود. شبیه‌سازی و اندازه‌گیری انرژی مربوط به حالت‌های اولیه و مطالعه انرژی مدهای آمیخته پلکسایتونی حاصل از نانوذرات قرصی دولایه‌ای می‌تواند به اندازه‌گیری شکافتگی رابی در اثر جفت‌شدن مد پلاسمونی قرص طلا و مد اکسایتونی باند Z در قرص بالایی پرداخت (شکل ۶).

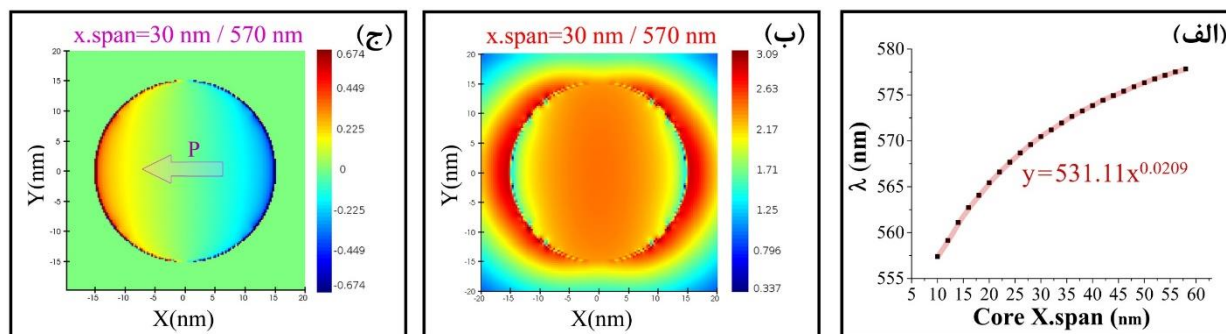
با توجه به رابطه (۴) که پیش از این توضیح داده شد، جفت‌شدگی برای بسامد واکوکی صفر به صورت زیر خواهد بود:

$$g = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(E_+ - E_-)^2 - \left(\frac{i}{\gamma} (\Gamma_{pl} - \Gamma_x)\right)^2} \quad (5)$$

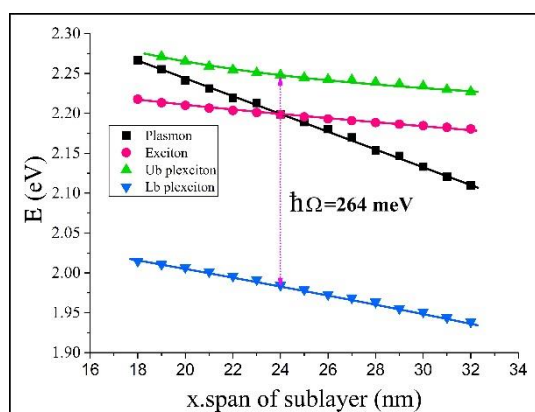
در نانوذرات مورد بررسی، بسامد واکوکی صفر در اندازه زیرلایه ۲۴ نانومتر رخ می‌دهد و همانطور که اشاره شد همواره اندازه قرص

شکل ۴ نمایش دهنده طیف خاموشی یک نانوذره سیانین با قطر ۱۲ تا ۴۲ نانومتر به طور نمونه است. چنان که از نمودار مشخص است قله بسیار باریک و قابل توجه مربوط به باند Z نشان دهنده یک حالت نوسانی با قدرت نوسانگری بسیار بالا است. با افزایش قطر نانوذره، روند افزایش شدت قله‌ها و همچنین کاهش پهنای هر قله به همراه یک جابه‌جایی قرمز از ۵۵۹ نانومتر به ۵۷۴ نانومتر کاملاً مشهود است. با توجه به تغییرات محل رأس قله‌ها در مقایسه با طیف خاموشی یک نانوذره طلا شاهد حساسیت کمتر انرژی برانگیختگی اکسایتونی به ابعاد نانوذره هستیم.

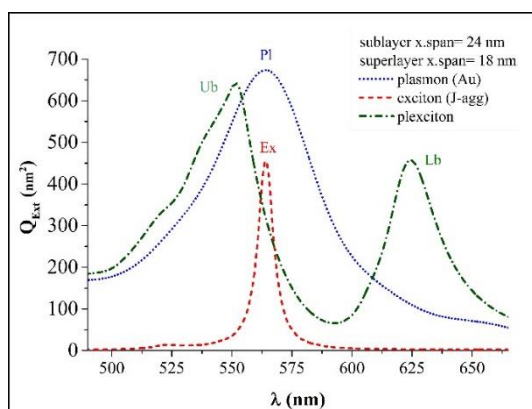
در شکل ۵. الف، روند غیرخطی تغییرات محل رأس قله‌های اکسایتونی با تغییر اندازه نانوذره با یک تابع نمایی برازش داده شده است و لگاریتم توان دوم میدان الکتریکی نیز در شکل ۵. ب، برانگیختگی میدان الکتریکی به ویژه در لبه‌های این نانوذره



شکل ۵. (الف) منحنی تغییرات طول موج تشدید پلاسمونی بر حسب قطر نانوذره، (ب) میدان الکتریکی ناشی از یک نانوذره قرصی سیانین با قطر ۳۰ نانومتر در طول موج برانگیختگی اکسایتونی (۵۷۰ نانومتر) و (ج) چگالی بار الکتریکی برای یک نانوذره سیانین با قطر ۳۰ نانومتر در طول موج ۵۷۰ نانومتر و شکل‌گیری گشاور دوقطبی الکتریکی P.



شکل ۶. جفت‌شدگی بین مدهای اولیه پلاسمون-اکسایتون و شکل‌گیری رفتار غیرمقاطع در اندازه ۲۴ نانومتر. سطح انرژی مدهای اولیه در بین شاخه بالایی و شاخه پایینی واقع می‌شود.



شکل ۷. مقایسه تطبیقی سطح مقطع خاموشی مربوط به قرص طلا با قطر ۲۴ نانومتر (نقطه چین) و قرص سیانین با قطر ۱۸ نانومتر (خط چین) به صورت منفرد و در حالت جفت‌شده (خط نقطه).

بالایی ۶ نانومتر کمتر از زیرلایه خواهد بود (۱۸ نانومتر). در این حالت، مطابق شکل ۵ مقدار شکافتگی رابی برابر با ۲۶۴ میلی الکترون ولت است.

در این صورت با اندازه‌گیری پهنای قله پلاسمونی که برابر با ۰/۲ الکترون ولت و پهنای قله اکسایتونی که برابر با ۰/۳ الکترون ولت است و با توجه به رابطه (۵)، مقدار جفت‌شدگی برابر با ۱۳۸ میلی الکترون ولت به دست آمد.

با محقق شدن شرط نظام جفت‌شدگی قوی در برهم‌کنش یعنی، $2g > \frac{1}{2}(\Gamma_{pl} + \Gamma_x)$ ، مقادیر به دست آمده بیانگر وقوع این نظام بین حالت‌های پلاسمونی و اکسایتونی است.

همانطور که در شکل ۷ دیده می‌شود نیز قله اکسایتونی پهنای بسیار کمتری نسبت به قله پلاسمونی داشته و با در نظر گرفتن بسامد واکوکی صفر بین دو قله پلاسمونی و اکسایتونی در اندازه ۲۴ نانومتر برای زیرلایه، دو قله کاملاً مشهود و قابل مقایسه از لحاظ شدت و نیز متفاوت از حالت‌های اولیه شکل گرفته است، که بیانگر مدهای آمیخته پلکسایتونی است. در این شکل فاصله بین قله‌های پلکسایتونی معیاری از جفت‌شدگی خواهد بود.

بررسی جفت‌شدگی بین پلاسمون‌های تحریک شده در فلز و مولکول‌های سیانین می‌تواند برای سایر فلزات نیز نتایج قابل توجهی را رقم بزند. از این رو با وجود پایداری شیمیایی پایین‌تر فلز نقره نسبت به طلا و اکسید شدن آن، این فلز نیز در طول موج مرئی خواص پلاسمونی بسیار خوبی را از خود نمایش می‌دهد و با ضریب میرایی کمتری نسبت به طلا، موجب پلاسمون‌های تیزتر

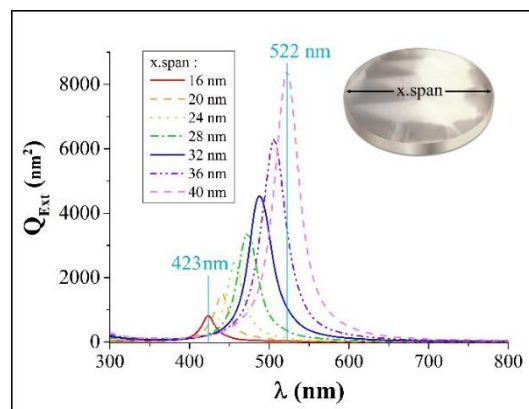
واکوکی مدهای اولیه صفر خواهد بود و حوالی این ابعاد با شبیه‌سازی نانوذرات آمیخته می‌توانیم به مطالعه شکافتگی رابی پردازیم (شکل ۱۰). این رفتار غیر متقاطع در حوالی بسامد واکوکی صفر بیانگر وقوع جفت‌شدگی قابل توجه میان مدهای اولیه پلاسمونی نقره و مدهای اکسایتونی سیانین است.

نکته بسیار مهم دیگر در جفت‌شدگی میان نقره و ساختار سیانین، حضور قابل توجه دو قله اکسایتونی فرعی در آمیختگی پلاسمون و اکسایتون است که دو شاخه مهم پلکسایتونی جدید را پدید آورده است. در واقع با کمی دقت در طیف خاموشی قرص سیانین مشخص می‌شود که در انرژی‌های بالاتر از قله اکسایتونی اصلی دو قله فرعی با شدت بسیار پایین وجود دارند که این مدها در تابع دی‌الکتریک سیانین نیز قابل رویت هستند و به علت قدرت نوسانگری بالای مد پلاسمونی فلز نقره، با وجود شدت پایین، این قله‌ها تقویت شده و نسبت به محل اولیه خود جابه‌جایی قابل توجهی دارند.

باید دقت داشت که چنین مدهایی در جفت‌شدگی طلا و سیانین نیز دیده می‌شود که به طور مثال در شکل ۷ در طول موج‌های حدود ۵۲۱ نانومتر و ۵۴۱ نانومتر انحنایی را در سمت چپ شاخه بالایی ایجاد کرده‌اند و به علت پهنای زیاد و جابه‌جایی بسیار جزئی نسبت به مدهای اولیه خود از مطالعه آنها چشم‌پوشی شده بود؛ لکن همانطور که در شکل ۱۱ دیده می‌شود، نمی‌توان این قله‌های فرعی اکسایتونی و شاخه‌های پلکسایتونی حاصل از آنها و همچنین جفت‌شدگی آن با مد پلاسمونی نقره را نادیده گرفت.

برای این منظور، محدوده بزرگ‌تری از ابعاد نانوذره را برای مطالعه رفتار غیر متقاطع طیف‌های آمیخته در بسامد واکوکی صفر نسبت به هر یک از سه قله اکسایتونی موجود، شبیه‌سازی و بررسی کردیم.

به این ترتیب رأس قله پلاسمونی برای اندازه زیرلایه ۴۰ نانومتر درست منطبق بر قله اکسایتونی اول بوده و مطابق شکل ۱۰، شکافتگی رابی به اندازه $\hbar\Omega_p = 131\text{ meV}$ پدید می‌آید. همچنین در اندازه ۴۶ نانومتری برای قطر زیرلایه، قله نقره منطبق بر قله دوم اکسایتونی است و شکافتگی رابی ناشی از آن برابر $\hbar\Omega_p = 77\text{ meV}$ است. در نهایت برای اندازه ۵۴ نانومتری فلز نقره

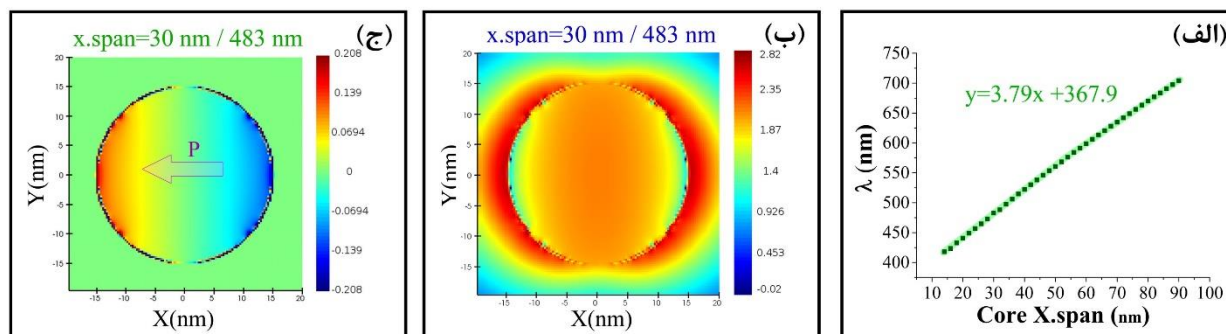


شکل ۸. طیف خاموشی از یک نانوذره نقره با اندازه‌های متفاوت.

و قوی‌تر خواهد شد. به این ترتیب انتظار می‌رود جفت‌شدگی این فلز با مولکول‌های آلی سیانین قوی‌تر از طلا باشد [۲۷]. برای این منظور در شکل ۸ طیف خاموشی نقره برای اندازه‌های ۱۶ تا ۴۰ نانومتر به نمایش در آمده است.

همانطور که مشاهده می‌شود قله‌های پلاسمونی نقره در طول موج‌های پایین‌تری نسبت به طلا رخ داده و پهنای کمتری دارند. در این شکل، جابه‌جایی قرمز قله‌های پلاسمونی نقره از ۴۲۳ نانومتر تا ۵۲۲ نانومتر به خوبی دیده می‌شود. همچنین با افزایش اندازه قطر نانوذره، شدت قله‌ها افزایش یافته است.

در شکل ۹. الف روند خطی تغییرات طول موج پلاسمونی نقره بر حسب تغییرات اندازه قطر نانوذره قرصی ترسیم شده است. همانطور که مشاهده می‌شود شیب تغییرات نقره نسبت به طلا بیشتر بوده و نانوذره نقره حساسیت بیشتری نسبت به طلا از خود نشان می‌دهد. شکل ۹. ب نمایش دهنده لگاریتم توان دوم اندازه میدان الکتریکی برای نانوذره طلا به قطر ۳۰ نانومتر در طول موج ۴۸۳ نانومتر است؛ همچون طلا برانگیختگی میدان الکتریکی در لبه‌های نانوذره بسیار قابل توجه بوده و شدت میدان در این نواحی بسیار زیاد و متمرکز است. در شکل ۹. ج، چگالی بار بر روی سطح نانوذره نقره به تصویر کشیده شده است. با مقایسه شکل ۹. ج و شکل ۳. ج مشخص می‌شود که گشتاور دوقطبی الکتریکی حاصل از نانوذره نقره قوی‌تر از نانوذره طلا با اندازه مشابه است. چنانچه قطر قرص بالایی سیانین همواره ۶ نانومتر کوچک‌تر از قطر قرص زیرلایه نقره باشد از مقایسه و کنار هم قرار دادن طول موج برانگیختگی قله‌های پلاسمونی و اکسایتونی مشخص می‌شود که در اندازه زیرلایه ۵۴ نانومتر و قرص بالایی ۴۸ نانومتر، بسامد



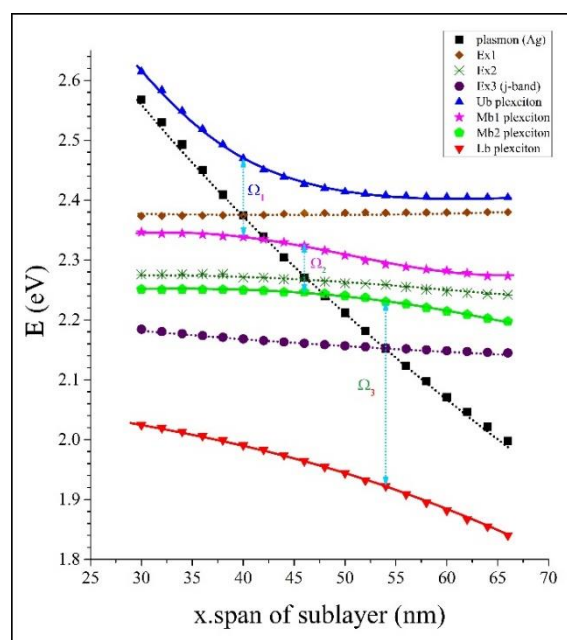
شکل ۹. (الف) منحنی تغییرات طول موج تشدید پلاسمونی بر حسب قطر نانوذره، (ب) میدان الکتریکی ناشی از یک نانوذره قرصی نقره با قطر ۳۰ نانومتر در طول موج برانگیختگی اکسایتونی (۴۸۳ نانومتر) و (ج) چگالی بار الکتریکی برای یک نانوذره نقره با قطر ۳۰ نانومتر در طول موج ۴۸۳ نانومتر و شکل‌گیری گشتاور دوقطبی الکتریکی P.

شکافتگی در این اندازه نیز $2/230 \text{ eV}$ و $1/922 \text{ eV}$ است. بنابراین با توجه به رابطه (۵) می‌توان جفت‌شدگی متناظر با این شکافتگی را، $\hbar\Omega_p = 308 \text{ meV}$ را برابر با 157 meV اندازه‌گیری کرد. با توجه به شرط جفت‌شدگی قوی

$(150 + 25) > \frac{1}{2} \times 157$ ، این جفت‌شدگی نیز در نظام جفت‌شدگی قوی قرار خواهد گرفت که می‌توان از مزایا و کاربردهای بالقوه این حالت بهره‌مند شد. از جمله این مزایا، افزایش بقای حالت‌های آمیخته برانگیخته و همچنین سرعت بالای انتقال انرژی میان حالت‌های جفت‌شده در سامانه خواهد بود.

همانطور که در شکل ۱۱ به خوبی دیده می‌شود با تنظیم ابعاد زیرلایه و لایه بالایی محل قله پلاسمونی به خوبی بر قله اکسایتونی اصلی منطبق شده و با توجه به پهنای قله پلاسمونی نقره، قله‌های اکسایتونی فرعی نیز تحت تأثیر نوسان مد پلاسمونی قرار گرفته و چهار شاخه پلکسایتونی بالا، میانی اول، میانی دوم و پایینی را شکل داده است؛ به ترتیبی که محل رأس قله‌های پلکسایتونی آمیخته، نسبت به تمام قله‌های اولیه متفاوت است و این مهم بیانگر بروز جفت‌شدگی در سامانه است.

در شکل ۱۲، روند تغییرات طیف خاموشی حالت‌های جفت‌شده پلکسایتونی به تصویر کشیده شده است. همانطور که در این شکل مشخص است چهار شاخه بالایی، میانی اول، میانی دوم و پایینی به ترتیب از چپ به راست به طور متمایز دیده می‌شوند. با توجه به این که قله پلاسمونی در اندازه‌های کوچک‌تر زیرلایه، در طول



شکل ۱۰. نمودار هشت شاخه‌ای حاصل از جفت‌شدگی سه مد اولیه اکسایتونی و مد پلاسمونی فلز نقره که سه شکافتگی را به وجود آورده است.

و متناظراً ۴۸ نانومتری قرص بالایی سیانین، بسامد واکوکی قله‌های پلاسمونی و قله باند z اکسایتونی صفر بوده و شکافتگی را به برابر با $\hbar\Omega_p = 308 \text{ meV}$ اندازه‌گیری شد.

این مقدار همانطور که انتظار می‌رفت در مقایسه با شکافتگی را به حاصل از جفت‌شدگی قله پلاسمونی طلا با اکسایتون باند z، بزرگ‌تر است. با در نظر گرفتن اندازه زیرلایه ۵۴ نانومتری، مقدار پهنای قله‌های اولیه پلاسمونی برابر با 0.15 eV و قله اکسایتونی برابر با 0.25 eV است. انرژی شاخه‌های بالا و پایین مربوط به

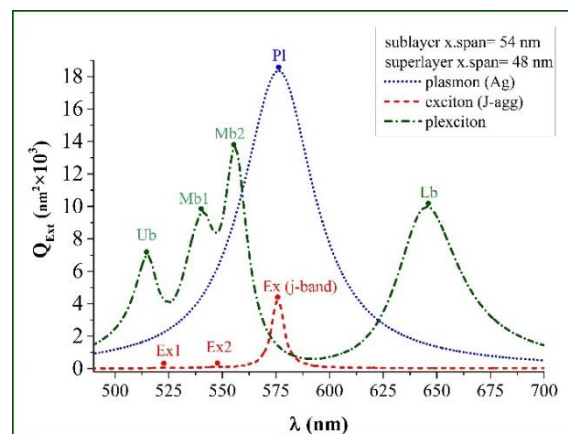
۵. نتیجه‌گیری

در این پژوهش، برهم‌کنش حالت‌های پلاسمونی مربوط به فلزات طلا و نقره با حالت‌های اکسایتونی در مولکول‌های آلی سیانین در قالب نانوذرات دولایه‌ای و با روش شبیه‌سازی المان محدود حوزه زمانی، مورد مطالعه قرار گرفت.

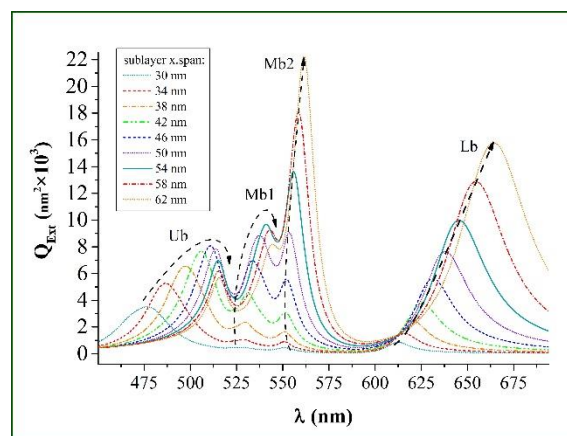
نتایج نشان داد که ساختارهای دولایه‌ای می‌توانند زمینه‌ساز دستیابی به نظام جفت‌شدگی قوی در برهم‌کنش نور و ماده باشند. همچنین انرژی برانگیختگی پلاسمونی و اکسایتونی به پارامترهای ساختاری به ویژه اندازه نانوذره وابستگی شدید نشان داد و با افزایش اندازه نانوذرات عموماً جابه‌جایی قرمز در قله‌های مربوطه دیده شد و این ویژگی به عنوان ابزاری کارآمد برای کنترل دقیق بر هم‌کنش میان پلاسمون و اکسایتون استفاده شد. نتایج حاکی از آن بود که با نزدیک شدن قله پلاسمونی به هر یک از قله‌های اکسایتونی، حالت آمیخته متناظر که سهم اکسایتونی مورد نظر در آن بیشتر است، شدت یافته و برانگیختگی قابل توجهی را تجربه می‌کند.

نانوذرات دولایه با زیرلایه از جنس طلا و لایه بالایی از جنس سیانین منجر به ایجاد دو شاخه پلاریتونی در انرژی‌های جدید بود که شکافتگی رابی قابل توجهی را رقم زده و جفت‌شدگی قوی را میان مدهای اولیه فراهم کرد.

در نانوذرات دولایه‌ای با زیر لایه نقره به توجه به قدرت نوسانگری بالاتر فلز نقره نسبت به طلا و قله‌های پلاسمونی باریک‌تر آن شاهد برانگیختگی قله‌های بسیار ضعیف‌تر اکسایتونی و به‌وجود آمدن چهار شاخه پلاریتونی بودیم. شکافتگی رابی چندگانه به واسطه کاربردهای بالقوه‌ای که در سوئیچینگ الکترونی و نوری، نانولیزرها و حسگرهای بیولوژیکی و اپتیکی دارد، می‌تواند کانون توجه پژوهشگران این حوزه باشد.



شکل ۱۱. نمودار سطح مقطع خاموشی مربوط به قرص نقره با قطر ۵۴ نانومتر (نقطه چین) و قرص سیانین با قطر ۴۸ نانومتر (خط چین) به صورت منفرد و در حالت جفت‌شده (خط نقطه).



شکل ۱۲. نمودار سطح مقطع خاموشی نانوذره دولایه‌ای بر حسب طول موج نور فرودی در اندازه‌های ۳۰ تا ۶۲ نانومتر.

موج‌های پایین‌تر واقع می‌شود و با افزایش اندازه جابه‌جایی قرمز تجربه می‌کند، این قله در اندازه‌های کوچک‌تر در حوالی قله اکسایتونی فرعی اول است و شدت شاخه بالایی، که در شکل‌گیری آن سهم پلاسمون و اکسایتون اول بیشتر است، بیش از سایر شاخه‌ها است. به همین ترتیب در اندازه‌های حدود ۵۰ نانومتر شاخه میانی اول شدت بیشتری داشته و در اندازه‌های بزرگ‌تر شاخه میانی دوم شدت سطح مقطع خاموشی بزرگ‌تری را به نمایش می‌گذارد.

مراجع

1. J Sun, et al., *Nanoscale* **13**, 8 (2021) 4408.
2. E Cao, et al., *Nanophotonics* **7**, 1 (2018) 145.
3. S A Maier, "Plasmonics: Fundamentals and Applications", New York:Springer **1** (2007) 245.

4. S A E Moskalenko, S A Moskalenko, and D W Snoke, "*Bose-Einstein Condensation of Excitons and iexcitons*", Cambridge University Press (2000).
5. D G Baranov, et al., *ACS Photonics* **5**, 1(2018) 24.
6. Y Chen and M Sun, *Nanoscale* (2023) 11834.
7. F Babaei and M Rostami, *Opt. Commun.* **439** (2019) 8.
8. R Yu, et al., *Chem. Soc. Rev.* **46**, 22 (2017) 6710.
9. F Babaei, M Javidnasab, and A Rezaei, *Plasmonics* **13** (2018) 1491.
10. F Babaei, M Javidnasab, and A Rezaei, *Plasmonics* **14** (2019) 285.
11. S Balci, *ACS Photonics* **3**, 11 (2016) 2010.
12. K Takatori, et al., *Opt. Lett.* **42**, 19 (2017) 3876.
13. K Khurana and N Jaggi, *Plasmonics* **16**, 4 (2021) 981.
14. B Dastmalchi, et al., *Adv. Opt. Mater.* **4**, 1 (2016) 177.
15. T J Davis and D E Gómez, *Revi. Modern Phys.* **89**, 1 (2017) 011003.
16. A Agrawal, et al., *Chem. Rev.* **118**, 6 (2018) 3121.
17. J Zhao, et al., *Chem. Soc. Rev.* **50**, 21(2021) 12070.
18. A P Manuel, et al., *J. Mater. Chem. C* **7**, 7 (2019) 1821.
19. M S Tame, et al., *Nature Physics* **9**, 6 (2013) 329.
20. A Delgado, et al., *J. Chem. Educ.* **80**, 9 (2003) 1062.
21. P B Johnson and R W Christy, *Phys. Rev. B* **6**, 12 (1972) 4370.
22. E D Palik (Ed.), "*Handbook of Optical Constants of Solids III*", Academic Press (1998).
23. L Novotny, *Am. J. Phys.* **78**, 11 (2010).
24. M Hertzog, et al., *Chem. Soc. Rev.* **48**, 3 (2019) 937-961.
25. H Wei, et al., *Adv. Funct. Mater.* **31**, 51 (2021) 2100889.
26. Y M Lee, S E Kim, and J E Park, *Nano Converg.* **10**, 1 (2023) 34.
27. J Dey, A Virdi, and M Chandra, *J. Phys. Chem. Lett.* **15**, 30 (2024) 7674