

BAB II DASAR TEORI

2.1 Nanopartikel dan *Nanohybrid*

Salah satu ilmu pengetahuan yang berkembang pesat saat ini adalah nanosains. Nanosains merupakan ilmu yang mempelajari berbagai fenomena yang berukuran nanometer. Aplikasi nanosains dalam berbagai bidang kehidupan didefinisikan sebagai nanoteknologi. Nanoteknologi merupakan pembuatan dan penggunaan materi berukuran yang sangat kecil antara 1 sampai 100 nanometer. Bahan yang digunakan untuk menyintesis suatu material nano disebut nanopartikel.

Salah satu struktur dasar nanopartikel yang banyak dikaji ialah SQD. Ketika cahaya mengenai SQD, SQD akan berinteraksi dengan cahaya sehingga terjadi eksitasi dan deeksitasi secara periodik. Proses ini dinamakan dengan osilasi Rabi (Nugroho and Arman, 2018). Selain osilasi Rabi, peristiwa yang dapat terjadi apabila SQD berinteraksi dengan cahaya adalah serapan energi (Elfriana *et al.*, 2018). Energi yang diserap SQD akan berbeda-beda pada setiap frekuensi cahaya yang diberikan. Spektrum serapan adalah gambaran dari energi cahaya yang diserap di setiap frekuensinya. Selain SQD, struktur dasar nanopartikel yang banyak dikaji ialah MNP. MNP yang terbuat dari logam mulia seperti emas dan perak sudah banyak dimanfaatkan untuk menghasilkan produk-produk berkualitas tinggi. MNP memiliki keunggulan berupa tingginya tampang lintang optik yang dapat merekayasa cahaya pada ukuran nanometer (Barkhouse *et al.*, 2015).

Beberapa dekade belakangan, struktur *nanohybrid* yang terdiri dari SQD dan MNP dengan jarak yang cukup dekat telah menyita banyak perhatian. Hal ini karena gabungan dari keduanya dapat memodifikasi eksitasi plasmon (Nugroho *et al.*, 2015). Sistem *hybrid* memberikan area penelitian yang sangat luas dalam memanipulasi dan mengkarakterisasi struktur nano (Ko *et al.*, 2018). Interaksi materi dengan cahaya pada SQD-MNP dapat dideskripsikan dengan kuantum dan klasik (He and Zhu, 2017).

Optik nonlinier melibatkan berbagai macam efek nonlinier yang terjadi pada interaksi antara cahaya yang berintensitas tinggi dengan materi (Zhang and Wang,

2017). SQD yang berinteraksi dengan MNP dapat meningkatkan respon optik nonlinier. Hal ini dapat dilakukan pada SQD yang di dekatkan dengan MNP. Ketika MNP didekatkan dengan SQD, MNP dapat menghasilkan medan yang kuat. Medan ini disebut sebagai medan plasmon (Cox *et al.*, 2013).

2.2 Formalisme *Density Matrix*

Pada mekanika kuantum, suatu sistem berada pada vektor keadaan $|\Psi\rangle$ dalam ruang Hilbert. Pada sistem tunggal dengan fungsi gelombang $|\Psi\rangle$, dapat ditentukan secara pasti dengan menggunakan persamaan Schrodinger. Untuk sistem yang dikaji pada penelitian ini, fungsi keadaan sistem tidak diketahui secara pasti karena adanya interaksi dengan lingkungan maka persamaan yang digunakan adalah formalisme *density matrix*.

Density matrix dapat menggambarkan kondisi pada mekanika kuantum yang fungsi keadaannya tidak diketahui secara pasti karena keadaan ini berada dalam *mixed state*. Sebuah sistem kuantum mekanik dalam keadaan tertentu dapat dituliskan oleh vektor ket. $|\Psi(r, t)\rangle$ adalah bentuk superposisi dari basis orthonormal $\{|\varphi_n\rangle\}$ sehingga $\langle\varphi_m|\varphi_n\rangle = \delta_{mn}$ (Nugroho, 2016)

$$|\Psi(r, t)\rangle = \sum_n c_n(t)|\varphi_n(r)\rangle \quad (2.1)$$

$$c_n(t) = \langle\varphi_n(r)|\Psi(r, t)\rangle \quad (2.2)$$

dengan r dan t adalah konstanta ruang dan waktu dari vektor keadaan sedangkan $c_n(t)$ adalah koefisien ekspansi yang bergantung waktu. $|c_n(t)|^2$ merupakan probabilitas untuk menemukan sistem di keadaan $|\varphi_n\rangle$. Kondisi normalisasi untuk vektor keadaan diekspresikan dengan $\langle\Psi(r, t)|\Psi(r, t)\rangle = \sum_n |c_n(t)|^2 = 1$.

Fungsi gelombang pada atom yang dimodelkan sebagai *two-level system* dapat dituliskan dengan amplitudo c_1 dan c_2 . Nilai modulus kuadrat dari c_1 dan c_2 dapat menggambarkan probabilitas sistem yang berada pada keadaan dasar dan keadaan eksitasi.

$$|\Psi(r, t)\rangle = c_1(t)|1\rangle + c_2(t)|2\rangle \quad (2.3)$$

Bentuk operator *density matrix* adalah $\rho = |\Psi\rangle\langle\Psi|$ dan elemen *matrix* dari ρ dapat dituliskan dalam bentuk $\rho_{ij} = \langle i|\rho|j\rangle$ yang hasilnya adalah

$$\rho_{11} = c_1 c_1^*$$

$$\rho_{12} = c_1 c_2^*$$

$$\rho_{21} = c_2 c_1^*$$

$$\rho_{22} = c_2 c_2^*$$

dalam notasi matrik operator *density matrix* dapat dituliskan.

$$\rho = \begin{bmatrix} c_1 c_1^* & c_1 c_2^* \\ c_2 c_1^* & c_2 c_2^* \end{bmatrix}$$

Jika vektor keadaan dari persamaan (2.1) diketahui, maka nilai ekspektasi dari observabel dapat dituliskan oleh operator \hat{O} .

$$\begin{aligned} \langle \hat{O} \rangle &= \langle \Psi(\vec{r}, t) | \hat{O} | \Psi(\vec{r}, t) \rangle \\ &= \left(\langle \varphi_m(\hat{r}) | \sum_m c_m^*(t) \right) \hat{O} \left(\sum_n c_n(t) | \varphi_n(\hat{r}) \rangle \right) \\ &= \sum_n \sum_m c_m^*(t) \langle \varphi_m(\hat{r}) | c_n(t) \hat{O} | \varphi_n(\hat{r}) \rangle \\ &= \sum_{m,n} c_m^*(t) c_n(t) \langle \varphi_m(\hat{r}) | \hat{O} | \varphi_n(\hat{r}) \rangle \\ &= \sum_{m,n} c_m^*(t) c_n(t) O_{mn} \end{aligned} \quad (2.4)$$

Namun, jika sistem berada dalam *mixed state* dan fungsi keadaan sistem tidak dapat diketahui secara pasti $|\Psi^s\rangle = |\Psi^1\rangle, |\Psi^2\rangle, |\Psi^3\rangle, \dots, |\Psi^N\rangle$ dengan probabilitas $p_s = p_1, p_2, p_3, \dots, p_N$, nilai ekspektasi didefinisikan sebagai rata-rata dari ensemble yang dapat diperoleh dari persamaan (2.4),

$$\langle \bar{\hat{O}} \rangle = \sum_{m,n} \sum_{s=1}^N p_s c_m^{s*}(t) c_n^s(t) O_{mn} = \sum_{m,n} \rho_{nm} O_{mn} \quad (2.5)$$

$\langle \bar{\hat{O}} \rangle$ merupakan nilai ekspektasi rata-rata dari operator $\bar{\hat{O}}$ pada ensemble fungsi keadaan dan ρ_{nm} dapat dituliskan

$$\rho_{nm} = \sum_s p_s c_m^{s*}(t) c_n^s(t) O_{mn} = \overline{c_m^*(t) c_n(t)} \quad (2.6)$$

m dan n merupakan tingkat keadaan eigen dari sistem. ρ_{nm} mendefinisikan elemen *matrix* dari operator *density* $\hat{\rho}$

$$\hat{\rho} = \sum_{s=1}^N p_s |\Psi(\vec{r}, t)\rangle \langle \Psi(\vec{r}, t)| \quad (2.7)$$

$\hat{\rho}$ bersifat Hermitian $\rho_{nm} = \rho_{nm}^*$. Elemen diagonal *matrix* $\rho_{nn} = \overline{c_n^*(t)c_n(t)}$ disebut sebagai populasi yang menunjukkan probabilitas untuk menentukan sistem di keadaan n . $\sum_n \rho_{nn} = 1$ adalah konsekuensi dari kondisi normalisasi vektor keadaan. Elemen dari *off-diagonal matrix* $\rho_{mn} = \overline{c_m^*(t)c_n(t)}$ menunjukkan koherensi antara level m dan n .

Untuk mendeskripsikan nilai ekspektasi terhadap perubahan waktu, dibutuhkan evolusi waktu dari *density matrix*. Dinamika keadaan sistem pada suatu ensembel ditunjukkan oleh persamaan Schrodinger.

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial |\Psi^s(\vec{r}, t)\rangle}{\partial t} &= \hat{H} |\Psi^s(\vec{r}, t)\rangle \\ \frac{\partial |\Psi^s(\vec{r}, t)\rangle}{\partial t} &= -i \frac{\hat{H} |\Psi^s(\vec{r}, t)\rangle}{\hbar} \end{aligned} \quad (2.8)$$

\hat{H} adalah Hamiltonian dari sistem. Evolusi waktu *density matrix* dapat diperoleh dari persamaan (2.7) yang diturunkan terhadap waktu.

$$\dot{\hat{\rho}} = \sum_s p_s \left(\frac{\partial |\Psi^s(\vec{r}, t)\rangle}{\partial t} \langle \Psi^s(\vec{r}, t)| + |\Psi^s(\vec{r}, t)\rangle \frac{\partial \langle \Psi^s(\vec{r}, t)|}{\partial t} \right) \quad (2.9)$$

Persamaan (2.8) disubstitusikan ke persamaan (2.9) akan menghasilkan

$$\begin{aligned} \dot{\hat{\rho}} &= \sum_s p_s \left(-i \frac{\hat{H} |\Psi^s(\vec{r}, t)\rangle}{\hbar} \langle \Psi^s(\vec{r}, t)| + |\Psi^s(\vec{r}, t)\rangle -i \frac{\hat{H} \langle \Psi^s(\vec{r}, t)|}{\hbar} \right) \\ &= -\frac{i}{\hbar} \sum_s p_s (\hat{H} |\Psi^s(\vec{r}, t)\rangle \langle \Psi^s(\vec{r}, t)| - |\Psi^s(\vec{r}, t)\rangle \hat{H} \langle \Psi^s(\vec{r}, t)|) \\ &= -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}] \end{aligned} \quad (2.10)$$

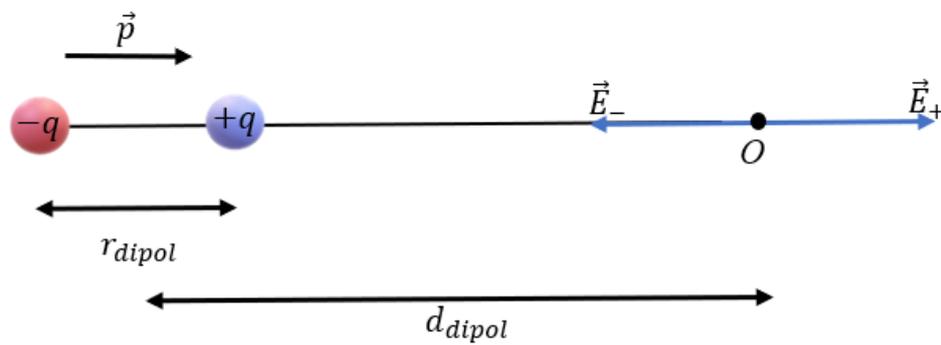
tanda kurung persegi menotasikan komutator sebagai $[\hat{H}, \hat{\rho}] = \hat{H}\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{H}$ dan persamaan (2.10) dikenal sebagai persamaan Liouville-von Neumann. Dengan menambahkan efek *damping*, persamaan umum *density matrix* menjadi,

$$\dot{\rho}_{mn} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}]_{mn} - \gamma_{mn} (\rho_{mn} - \rho_{mn}^{eq}) \quad (2.11)$$

γ_{mn} adalah konstanta *damping* yang memberikan relaksasi dari semua elemen *density matrix* $\rho_{mn}(t)$. $\rho_{mn}^{eq} = 0$ untuk $n \neq m$.

2.3 Medan Listrik Akibat Dipol Listrik

Medan listrik dipol merupakan medan yang dihasilkan oleh dua muatan listrik yang memiliki besaran sama namun arah yang berlawanan (muatan positif $+q$ dan muatan negatif $-q$) yang terpisah sejauh jarak r_{dipol} (Young and Freedman, 2012).



Gambar 2.1 Dipol listrik dan gambar yang dihasilkannya.

Gambar 2.1 menunjukkan vektor medan listrik yang ditimbulkan oleh masing-masing muatan pada titik O . Medan listrik pada muatan $+q$ adalah E_+ dan medan listrik pada muatan $-q$ adalah E_- . Arah medan E_+ positif (ke kanan) pada sumbu x sedangkan arah medan E_- negatif (ke kiri) pada sumbu x .

Medan listrik akibat muatan listrik positif dan negatif dalam hukum Coulomb dapat dituliskan.

$$E_+ = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q}{r_{dipol+}^2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q}{\left(d_{dipol} - \frac{r_{dipol}}{2}\right)^2} \quad (2.12)$$

$$E_- = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q}{r_{dipol-}^2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q}{\left(d_{dipol} + \frac{r_{dipol}}{2}\right)^2} \quad (2.13)$$

Medan listrik yang berada di sepanjang sumbu yang sama tetapi berlawanan arah nilainya adalah

$$E = E_+ - E_-$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q}{\left(d_{dipol} - \frac{r_{dipol}}{2}\right)^2} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q}{\left(d_{dipol} + \frac{r_{dipol}}{2}\right)^2} \\
&= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{2qd_{dipol}r_{dipol}}{d_{dipol}^4 - 2d_{dipol}^2 \frac{r_{dipol}^2}{4} + \frac{r_{dipol}^4}{16}} \right] \quad (2.14)
\end{aligned}$$

dengan momen dipol $p = qr_{dipol}$, maka

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{d_{dipol}^4} \left[\frac{2pd_{dipol}}{\left(1 - \left(\frac{r_{dipol}}{2d_{dipol}}\right)^2\right)^2} \right] \quad (2.15)$$

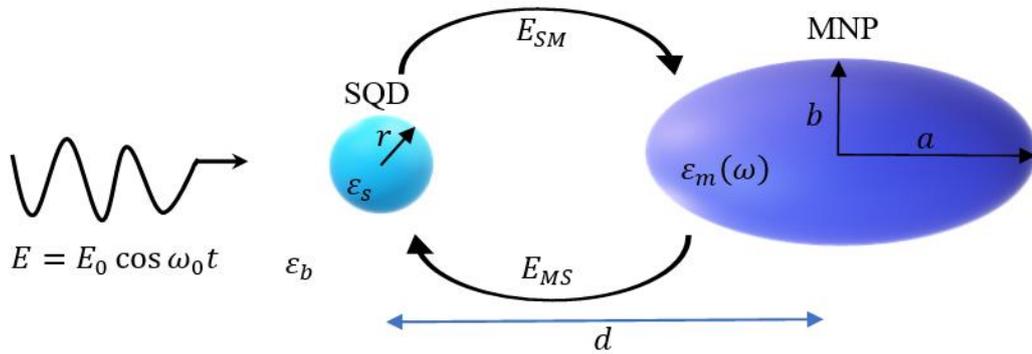
Jika $r_{dipol} \gg d_{dipol}$, maka $\left(\frac{r_{dipol}}{2d_{dipol}}\right)^2$ dapat diabaikan yang artinya nilainya hampir mendekati 0. Medan yang dihasilkan oleh dipol ialah

$$\begin{aligned}
E &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2p}{d_{dipol}^3} \\
&= \frac{p}{2\pi\epsilon_0 d_{dipol}^3} \quad (2.16)
\end{aligned}$$

Persamaan (2.16) menunjukkan besar medan listrik yang dirasakan pada suatu sistem dengan jarak d_{dipol} . Medan listrik akan semakin kecil jika jaraknya diperbesar.

2.4 Interaksi Dipol-Dipol SQD-MNP

SQD dan MNP diasumsikan sebagai dipol-dipol. Saat sistem disinari cahaya, SQD akan terpolarisasi dan menghasilkan medan listrik yang akan dirasakan oleh MNP (E_{SM}). Selain itu, MNP juga akan terpolarisasi akibat adanya E_{SM} dan menghasilkan medan listrik yang dirasakan oleh SQD (E_{MS}) (Artuso *et al.*, 2011). Ilustrasi interaksi antara SQD-MNP ditunjukkan seperti pada Gambar 2.2.



Gambar 2.2 Skematik interaksi dipol-dipol pada SQD-MNP.

Gambar 2.2 menunjukkan interaksi antara SQD dengan MNP. SQD dan MNP terpisah sejauh jarak d yang berada pada konstanta dielektrik ϵ_b . MNP akan terpolarisasi dan menghasilkan medan yang dirasakan oleh SQD yang menyebabkan SQD memiliki medan *feedback*.

Dari persamaan (2.16), medan listrik dirasakan oleh MNP dapat dituliskan dalam bentuk (Nugroho et al., 2013).

$$E_{SM} = \frac{p_{SQD}}{2\pi\epsilon_0\epsilon_b d^3} \quad (2.17)$$

Medan yang dihasilkan oleh MNP yang dirasakan SQD (E_{MS}) memiliki bentuk yang sama seperti persamaan (2.17) dan p_{SQD} diganti menjadi p_{MNP} . Momen dipol yang diinduksi dapat dituliskan dengan bentuk $p = \epsilon_0\epsilon_b\alpha(\omega)E$ dan momen dipol pada MNP ditentukan oleh medan total $E = E_0 + E_{SM}$.

$$\begin{aligned} p_{MNP} &= \epsilon_0\epsilon_b\alpha(\omega) \left(E_0 + \frac{p_{SQD}}{2\pi\epsilon_0\epsilon_b d^3} \right) \\ &= \epsilon_0\epsilon_b\alpha(\omega)E_0 + \frac{\alpha(\omega)p_{SQD}}{2\pi d^3} \end{aligned} \quad (2.18)$$

Dari persamaan (2.18), maka diperoleh persamaan medan yang dihasilkan oleh MNP yang dirasakan SQD adalah

$$\begin{aligned} E_{MS} &= \frac{p_{MNP}}{2\pi\epsilon_0\epsilon_b d^3} \\ &= \frac{\epsilon_0\epsilon_b\alpha(\omega)E_0}{2\pi\epsilon_0\epsilon_b d^3} + \frac{\alpha(\omega)p_{SQD}}{2\pi\epsilon_0\epsilon_b d^3} \end{aligned}$$

$$= \frac{\alpha(\omega)E_0}{2\pi d^3} + \frac{\alpha(\omega)p_{SQD}}{4\pi^2 \varepsilon_0 \varepsilon_b d^6} \quad (2.19)$$

Namun, medan total yang dirasakan oleh SQD ini ternormalisasi oleh konstanta dielektrik efektif SQD ε'_s yang persamaannya dapat dituliskan sebagai berikut

$$\begin{aligned} E_{SQD} &= \frac{1}{\varepsilon'_s} (E_0 + E_{MS}) \\ &= \frac{1}{\varepsilon'_s} \left(E_0 + \left[\frac{\alpha(\omega)E_0}{2\pi d^3} + \frac{\alpha(\omega)p_{SQD}}{4\pi^2 \varepsilon_0 \varepsilon_b d^6} \right] \right) \\ &= \frac{1}{\varepsilon'_s} \left(\left[1 + \frac{\alpha(\omega)}{2\pi d^3} \right] E_0 + \frac{\alpha(\omega)p_{SQD}}{4\pi^2 \varepsilon_0 \varepsilon_b d^6} \right) \\ &= \frac{1}{\varepsilon'_s} \left(\left[1 + \frac{\alpha(\omega)}{2\pi d^3} \right] E_0 + \frac{\alpha(\omega)p_{SQD}}{4\pi^2 \varepsilon_0 \varepsilon_b \varepsilon'_s d^6} \right) \end{aligned} \quad (2.20)$$

Persamaan (2.20) menunjukkan dua efek yang terjadi pada SQD. Suku pertama menunjukkan medan eksternal dan medan induksi dari MNP sedangkan suku kedua menunjukkan medan *feedback* dari SQD sendiri akibat keberadaan MNP, terlihat bahwa medan yang dirasakan oleh SQD mengandung momen dipolnya sendiri.

$\alpha(\omega)$ merupakan polarisabilitas dari MNP *ellipsoid* yang dapat dituliskan (Hatef *et al.*, 2012)

$$\alpha(\omega) = 4\pi ab^2 \frac{\varepsilon_m(\omega) - \varepsilon_b}{3\varepsilon_b + 3k(\varepsilon_m(\omega) - \varepsilon_b)} \quad (2.21)$$

k merupakan faktor depolarisasi yang mendeskripsikan pengaruh geometri MNP (Link and El-Sayed, 2005)

$$k = \frac{1 - e^2}{e^2} \left[\frac{1}{2e} \ln \left(1 + \frac{1 + e}{1 - e} \right) - 1 \right] \quad (2.22)$$

dengan $e = \sqrt{1 - 1/q^2}$, $q = a/b$, q merupakan aspek rasio dari MNP *ellipsoid*.

2.5 Spektrum Serapan

Ketika SQD atau MNP berinteraksi dengan cahaya, interaksi tersebut akan menghasilkan penyerapan cahaya. Nilai rata-rata dari energi yang diserap persatuan volume dari dipol yang diinduksi dalam komponen SQD atau MNP dapat dituliskan

$$Q_{SQD(MNP)} = \langle \vec{E}(t) \frac{\partial \vec{P}(t)}{\partial t} \rangle_{\text{waktu}} \quad (2.23)$$

tanda kurung sudut menotasikan nilai rata-rata terhadap waktu, $\vec{E}(t)$ dan $\vec{P}(t)$ berturut-turut adalah magnitudo yang bervariasi secara sinusoidal dari medan listrik dan polarisasi.

Polarisasi memiliki hubungan dengan medan listrik $\vec{P}(t) = \epsilon_0 \chi E(t)$, maka persamaan (2.23) menjadi.

$$Q_{SQD(MNP)} = \frac{1}{2} \omega \epsilon_0 \text{Im}(\chi_{SQD(MNP)}) |E|^2 \quad (2.24)$$

E adalah amplitudo kompleks dari medan listrik. χ adalah suseptibilitas listrik dan persamaan (2.24) merupakan perhitungan daya serapan memerlukan bagian imajiner dari suseptibilitas listrik.

2.6 Metode Runge-Kutta

Persamaan diferensial yang diselesaikan secara analitik sangat terbatas. Seperti persamaan diferensial linier dengan koefisien konstan dapat diselesaikan secara analitik, sedangkan persamaan diferensial nonlinier tidak dapat diselesaikan dengan metode analitik. Sehingga perhitungan persamaan diferensial nonlinier dapat diselesaikan dengan metode numerik. Metode numerik ini tidak ada batasan mengenai bentuk persamaan diferensial.

Salah satu metode penyelesaian persamaan diferensial secara numerik adalah Metode Runge-Kutta. Metode Runge-Kutta memiliki tingkat ketelitian yang relatif tinggi dan tidak memerlukan turunan dari fungsi dalam menyelesaikan persamaan diferensial biasa. Orde 4 dalam metode Runge-Kutta banyak digunakan karena memiliki ketelitian yang lebih tinggi daripada orde yang lebih rendah (Gusa, 2014).