

بررسی جفت شدگی مولکول-نانوذره با ارائه مدل برهمکنشی دوقطبی-دوقطبی

مریم السادات حسینی بهارانچی، فاطمه خلیلی، زهرا جمشیدی

۱- کارشناسی ارشد، شیمی فیزیک، دانشکده شیمی و دانشگاه صنعتی شریف، mrym.hosseini78@sharif.edu

۲- دکتری فیزیک، اتمی مولکولی، دانشکده شیمی و دانشگاه صنعتی شریف

۳- دانشیار، شیمی فیزیک، دانشکده شیمی و دانشگاه صنعتی شریف، njamshidi@sharif.edu

واژگان کلیدی: نشردهنده کوانتومی، جفت شدگی، برهمکنش دوقطبی-دوقطبی

۱- مقدمه

مطالعه نظری برهمکنش‌های نور-ماده در مقیاس نانو در بین محققین این حوزه، از اهمیت بالایی برخوردار است. جفت شدگی نور با انتقالات اتمی و مولکولی در کاواک، بستری مناسب برای افزایش درک از خواص شیمیایی ماده فراهم می‌سازد. نانوکاوک‌های پلاسمونی در شرایط دمایی اتاق می‌توانند با سطوح انرژی مولکول جفت شوند و بصورت بالقوه توانایی محصورسازی نور را دارا هستند. در طول سال‌های گذشته، حالت‌های کوانتومی نور در میکرو و نانوکاوک‌های پلاسمونی به صورت تجربی مشاهده شده است. اخیراً علاقه‌ی بیشتری به مطالعه سیستم‌های هیبریدی در جفت شدگی قوی وجود دارد که در آن، حالت برانگیخته‌ی یک یا چند نشردهنده (مولکول) با کاواک پلاسمونی برای تولید حالت‌های جدید (پلاریتون‌ها) ترکیب می‌شوند^(۱). مطالعات جفت شدگی قوی در دهه اخیر بسیار مورد توجه محققین در حوزه شیمی فیزیک بوده و در طیف گسترده‌ای از کاربردها نظیر پردازش اطلاعات کوانتومی، حسگرهای کوانتومی و منابع تک فوتونی از اهمیت بسزایی برخوردار است.^(۲) لذا در پژوهش حاضر به ارائه مدل برهمکنشی بین مولکول‌ها به عنوان نشردهنده‌های نانوکاوک‌های کوانتوم پلاسمونی و بررسی جفت شدگی آن‌ها در فواصل مختلف پرداخته شده است.

۲- روش

محاسبات حالت برانگیخته برای مولکول مورد مطالعه بیس (۴-پیریدیل) استیلین با استفاده از روش نظریه چگالی وابسته به زمان (TD-DFT) و انتخاب مجموعه پایه def۲-TZVP و تابع PBE۰ با استفاده از نرم افزار ORCA انجام شده است. در این مقاله از مدل برهمکنشی دوقطبی-دوقطبی برای محاسبه جفت شدگی بین مولکول‌ها استفاده شده است که مطابق فرمول (۱) محاسبه می‌شود.^(۴)

$$\hat{H}_{int} = \frac{1}{R^3} [\hat{\mu}_{0,1}^L \cdot \hat{\mu}_{0,1}^R - 3(\hat{\mu}_{0,1}^L \cdot \vec{u})(\hat{\mu}_{0,1}^R \cdot \vec{u})] \quad (1)$$

که در آن، R فاصله‌ی دو تک مولکول از یکدیگر و $\hat{\mu}_{0,1}^L$ و $\hat{\mu}_{0,1}^R$ به ترتیب ممان دوقطبی تک مولکول راست و چپ است که از محاسبات TD-DFT بدست آمده است. همچنین $\vec{u}$ برداری یکه است که در راستای مرکز جرم دو تک مولکول تعریف می‌شود. پس از محاسبه‌ی ترم برهمکنشی (E_{int})، اختلاف انرژی از تقریب دو قطبی (مدل نوسانگر جفت شده) و قطری سازی ماتریس زیر بدست می‌آید^(۵):

$$\begin{bmatrix} E^L & E_{int}^{L-R} \\ E_{int}^{L-R} & E^R \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \psi_{up} \\ \psi_{lp} \end{bmatrix} = E_{\pm} \begin{bmatrix} \psi_{up} \\ \psi_{lp} \end{bmatrix} \quad (2)$$

که در آن، E_{int} از فرمول (۱) محاسبه می‌شود و E^L و E^R به ترتیب انرژی مولکول‌های راست و چپ می‌باشد. در تقریب دو قطبی، هر مولکول همانند یک نوسانگر هماهنگ در نظر گرفته می‌شود.

۳- بحث

نخستین گام در مطالعه جفت شدگی تک مولکول‌ها باهم، در نظر گرفتن دایمر آن‌هاست. لذا با در نظر گرفتن دایمر مولکول بیس (۴-پیریدیل) استیلن با دوقطبی انتقالی بزرگ، به بررسی مدل برهمکنشی (معادله (۱)) در فواصل مختلف مولکول‌ها از هم (R)، پرداخته شده است. تک مولکول همانند یک سیستم دوحالته (حالت پایه و حالت برانگیخته با بزرگترین ممان دوقطبی) در نظر گرفته شده است. پس از محاسبه جفت شدگی مولکول‌ها در ساختار دایمر، اختلاف انرژی ترازهای ساختار جفت شده با استفاده از تقریب دوقطبی (رابطه ۲) بدست آمده است. جهت بررسی صحت مدل برهمکنشی، نتایج حاصل با نتایج حاصل از TD-DFT مقایسه شده است. بدین منظور محاسبات حالت برانگیخته برای دایمر در فواصل مختلف انجام شده است. ممان دوقطبی قوی تک مولکول‌ها می‌تواند در سامانه جفت شده دایمر به صورت موازی و یا خلاف جهت هم، با یکدیگر جفت شوند و حالت‌های روشن و تاریک را ایجاد کنند. این حالت‌های روشن و تاریک برای دایمر با بررسی چگالی‌های گذار حالات برانگیخته بدست آمده و سپس اختلاف انرژی بدست آمده از این حالات با مدل برهمکنشی دوقطبی-دوقطبی مقایسه شده است.

جدول ۱: مقایسه اختلاف انرژی در تقریب دو قطبی با TD-DFT			
R: (Å)	E _{int} (eV)	ΔE Dipolar (eV)	ΔE TDDFT (eV)
۱۲	۰,۰۴۷	۰,۰۹۴	۰,۱۸۹
۱۳	۰,۰۳۷	۰,۰۷۴	۰,۱۱۸
۱۴	۰,۰۲۹	۰,۰۵۸	۰,۰۸۶
۱۵	۰,۰۲۴	۰,۰۴۸	۰,۰۶۰
۱۶	۰,۰۲۰	۰,۰۴۰	۰,۰۵۱
۱۷	۰,۰۱۶	۰,۰۳۲	۰,۰۴۱
۳۰	۰,۰۰۳	۰,۰۰۶	۰,۰۰۶
۴۰	۰,۰۰۱	۰,۰۰۲	۰,۰۰۲

۴- نتیجه گیری

از نتایج جدول ۱، مشاهده می‌شود که اختلاف انرژی بدست آمده برای دایمر در هر دو روش محاسباتی (تقریب دوقطبی و TD-DFT) با افزایش فاصله تک مولکول‌ها از هم کاهش می‌یابد و نتایج حاصل از مدل برهمکنشی در فواصل دورتر با تقریب خوبی نتایج محاسبات TD-DFT را بازتولید می‌کند. بنابراین مدل برهمکنشی دوقطبی-دوقطبی در فواصل $R < ۱۷$ آنگستروم برای جفت شدگی مولکول‌ها مناسب می‌باشد. در فواصل نزدیک به دلیل همپوشانی توابع موج و اهمیت به شمار آوردن اثرات انتقال بار، لازم است مرتبه‌های دیگر تقریب چندقطبی‌ها در نظر گرفته شود.

منابع و مراجع

- [1] Bitton, O., & Haran, G. (2022). Plasmonic cavities and individual quantum emitters in the strong coupling limit. *Accounts of chemical research*, 55(12), 1659-1668.
- [2] Törmä, P., & Barnes, W. L. (2014). Strong coupling between surface plasmon polaritons and emitters: a review. *Reports on Progress in Physics*, 78(1), 013901.
- [3] Monroe, C. (2002). Quantum information processing with atoms and photons. *Nature*, 416(6877), 238-246.
- [4] Jamshidi, Z., Kargar, K., Mendive-Tapia, D., & Vendrell, O. (2023). Coupling molecular systems with plasmonic nanocavities: A quantum dynamics approach. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 14(50), 11367-11375.