Uzbek Journal of Physics
DOI: https//doi.org/10.52304/.v25i3.457

Письма в редколлегию

Энергетические зоны и эффекты спинового катализа

Б.Л. Оксенгендлер*, Б.Р. Кутлимуротов, Ш.К. Кучканов, С.Е. Максимов, Н.Н. Никифорова

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий имени У.А.Арифова АН РУз,ул. Дормон йўли, 33, 100125, Ташкент, Узбекистан

Получена 05.10.2022, revised 12.09.2023

*Corresponding author: e-mai oksengendlerbl@yandex.ru

В статье рассмотрено проявление зонного строения электронного спектра неметаллических твёрдых тел в ряде процессов спиновой химии радикалов. Показано, что при определённом взаимном расположении границ зон и электронных уровнейатомов распад триплетного состояния может идти по электронному либо атомному каналу. Выявлено, что участие в этих процессах фотона может увеличивать вероятность таких эффектов, включая процессы переворота спина (flip-flop).

Ключевые слова: спиновая химия, фотопоглощение, поверхность полупроводников, зонная структура, процесс flip-flop.

The article considers the manifestation of the band structure of the electronic spectrum of non-metallic solids in a number of processes of the spin chemistry of radicals. It is shown that for a certain mutual arrangement of the band boundaries and electronic levels of atoms, the decay of the triplet state can proceed along the electronic or atomic channel. It was found that the participation of a photon in these processes can increase the probability of such effects, including spin flip-flop processes.

Keywords: spin chemistry, photoabsorption, semiconductor surface, band structure, flip-flop process

I. Введение

В настоящее время одной из актуальных задач создания функциональных полупроводниковых субмикронных и наномасштабных структур является разработка возможностей управления протекающими реакциями на атомарном уровне. Перспективным направлением в данной области является применение методов спиновой химии [1, 2], когда эффективное управление реакциями возможно с помощью относительно малого по величине внешнего воздействия. Однако, несмотря на широкое развитие методов спиновой химии [2-5], проведённые до настоящего времени исследования практически не касались полупроводников; исключение здесь составляют работы [6, 7]. В связи с этим, весьма существенным представляется анализ некоторых важных эффектов спиновой химии, но с учетом зонных электронной и фононной структур полупроводников и других материалов.

II. Эффекты спиновой химии в полупроводниках

В соответствии с общими принципами квантовой механики, интерференция электронных волн, изначально центрированных на двух соседних протонах, в результате взаимодействия обязательно приводит к двум возможным состояниям, «связь» и «антисвязь». Первое из них устойчиво (с минимумом энергии), а второе неустойчиво. При этом состоянию «связи» соответствует пара антипараллельных спинов (синглет), а состоянию «антисвязи» – пара параллельных спинов (триплет). В соответствии с правилом отбора по спину (так называемая «задача двух спинов» [8]) это ведёт к наличию открытых и закрытых каналов химических реакций:

$$\begin{matrix} H^{\alpha} + H^{\alpha} - \text{ закрытый канал} \\ H^{\alpha} + H^{\beta} - \text{ открытый канал} \end{matrix}, \qquad (1)$$

где α и β – два значения спинового числа. В настоящее время в рамках задач спиновой химии [2] рассмотрен ряд обобщений («задача трёх спинов», «задача четырёх спинов»), которые были применены в органической химии. Совершенно очевидно, что «открыть» закрытый канал реакции можно весьма разнообразными способами, например, светом, магнитным импульсом, рассеянием сторонней частицы подходящим спином, обеспечивая процесс переворота спина (так называемый *flip-flop*) и т.д. – надо лишь только снять «запрет по спиновой симметрии».

Протекание базового процесса спинового катализа через механизм *flip-flop* в твердом теле, принципиальное отличие от других объектов которого – наличие электронных зон (как разрешенных, так и запрещенных) весьма радикально изменяют всю картину этого явления.

Для демонстрации различных аспектов этого явления мы используем простейшую, но особенно характерную модель – модель трех спинов.

1. Учет наличия чередующихся разрешенных и запрещенных зон.

Прежде всего, отметим, что главное в обычной спиновой химии – это схожесть образования из атомной (молекулярной) частицы и электрона, так что их суммарный спин стал равен $\pm 1/2s\hbar$.

В результате мы приходим к представлению о возможности реакции "распад↔образование" радикала, а именно

$$R^{(\alpha,\beta)} - e^{-} \leftrightarrow R^{(0)} + e^{-}_{(\alpha,\beta)} . \qquad (2)$$

Очевидно, распад в спонтанном варианте возможен лишь в разрешенной зоне (рис. 1).

В ситуации, когда радикал, способный к некоему квазихимическому действию, требующему времени, не меньше τ_+, оказывается с электроном в разрешённой зоне, возникает принципиально важный вопрос: сможет ли локализованное электронное состояние на резонансном уровне, среднее время жизни которого $\tau_e<\tau_+$, существовать без делокализации в течение времени $\tau_e\geq\tau_+$? Ранний эвристический вариант ответа на данный вопрос был дан в [9], а в недавней работе [10] представлен вариант на основе теории возмущений. Вероятность реализации указанного квазихимического процесса с участием нераспавшегося радикала есть

$$\eta = \exp(-\tau_+ / \tau_e) . \qquad (3)$$

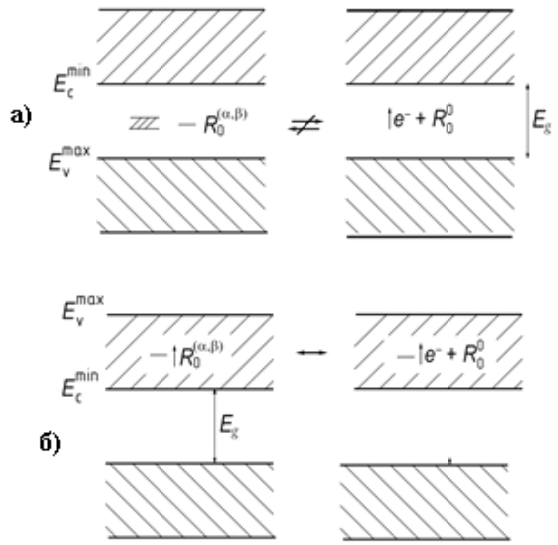


Рисунок 1. Схема запрещённого (а) и разрешённого (б) каналов распада первоначального резонансного состояния радикала.

Отметим, что решение указанного парадокса связано с тем, что τ_e – это среднее время распада, поэтому имеется некоторое число ситуаций, когда τ_e оказывается больше τ_+, и это число есть η из формулы (3). Конкретный пример подобной ситуации рассмотрен ниже.

2. Применим эту идею к конкретному случаю взаимодействия трех радикалов

$$(R_1^{\alpha} R_2^{\beta}) + R_3^{(\alpha,\beta)} . \qquad (4)$$

Пусть исходное состояние трехрадикальной системы такое: R_1^{α} и R_2^{β} не очень далеко друг от друга, а $R_3^{(\alpha)}$ находится далеко от этой необъединенной пары $(R_1^{\alpha} + R_2^{\beta})$. Тогда зонная картина будет соответствовать представленной на рис.2а.

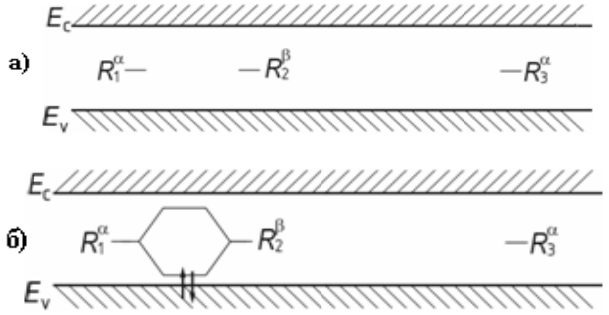


Рисунок 2. Схема динамики электронных состояний до взаимодействия 3-х радикалов (а), после взаимодействия радикалов при сближении (б).

©Академия наук Республики Узбекистан, 2023 г.

Пусть R_1^α и R_2^β приближаются и составят 2-х атомный дефект, вносящий в запрещенную зону киллер-центр большой мощности. Тогда квантовохимическая картина этого спаривания и образования максимально стабильной пары будет такой, как показано на рис. 2б.

Пусть тогда $R_3^{(\alpha)}$ приближается к "центру" R_1^α, R_2^β, образовавшемуся при реакции

$$R_1^\alpha + R_2^\beta \to (R_1^\alpha R_2^\beta) = (R_1 R_2)^{\alpha\beta}. \quad (5)$$

При приближении к паре на некоторое расстояние ρ пусть идет процесс *flip-flop* между R_2^β и $R_3^{(\alpha)}$, т.е. идет реакция

$$R_1^\alpha R_2^\beta + R_1^\alpha \to (R_1^\alpha R_2^\alpha) + R_3^\beta. \quad (6)$$

Триплет R_1^α, R_2^α дает уровень выше исходного (R_1^α, R_2^β) на удвоенную величину обменного интеграла в паре молекулы R_1–R_2. Если этот уровень $(R_1R_2)^{\alpha\alpha}$ остается в запрещенной зоне, то молекула $(R_1R_2)^{\alpha\alpha}$ стремится к распаду по реакции

$$(R_1 R_2)^{\alpha\alpha} \to R_1^\alpha + R_2^\alpha. \quad (7)$$

Отметим, что нахождение локальных уровней электронов конечных радикалов R_1^α и R_2^β в запрещённой зоне, где локализованные электроны лишены самостоятельной подвижности, соответствует случаю $\tau_e \to \infty$, т.е. $\eta \to 1$.

Если же уровень $(R_1R_2)^{\alpha\alpha}$ окажется в зоне проводимости, то возможны два различных варианта. Неустойчивое состояние $(R_1R_2)^{\alpha\alpha}$ в зоне проводимости характеризуется двумя каналами распада (с разными временами τ_+ и τ_e). Первый – разбегаются (разрушаются) быстрым движением целых радикалов по реакции (7), т.е. $\tau_+ < \tau_e$.

Второй – отрыв электронов (от радикальных остовов) протекает очень быстро ($\tau_e < \tau_+$), так что осуществляется реакция

$$(R_1 R_2)^{\alpha\alpha} \to e^- + e^- + (R_1 R_2) \to e^- + e^- + (R_1^0 + R_2^0). \quad (8)$$

Здесь символ $(R_1^0 + R_2^0)$ характеризует ситуацию, когда два радикальных остова остаются в близких позициях в среде, но не связаны химически. Этот процесс осуществляется с вероятностью $\eta \ll 1$ согласно формуле (3) и приводит к тому, что в конечной картине электроны радикала R_2^0, R_1^0 отрываются в зоне проводимости, а уровень радикалов оказывается пустым.

Интересен и следующий момент – "включение в игру" фотона. Пусть в начальном состоянии, когда R_1^α далёк от пары $(R_1^\alpha R_2^\beta)$, происходит поглощение фотона электроном на радикале R_3^α,

$$(R_1^\alpha R_2^\beta) + R_1^\alpha \quad (9)$$

так что этот радикал становится возмущенным, но не ионизируется (рис. 3).

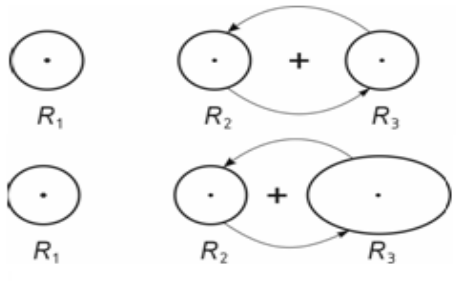


Рисунок 3. Схема обменного переворота спинов (на радикалах R_2 и R_3) по механизму *flip-flop* в случае невозбуждённого (верхний рисунок) и возбуждённого (нижний рисунок) R_3 радикала.

Тогда процесс *flip*-flop идет с большей вероятностью, так что отношение интегралов перекрывания:

$$\Theta = \int \varphi_2(r)\varphi_3^*(r)dr \Big/ \int \varphi_2(r)\varphi_3(r)dr \quad (10)$$

оказывается $\Theta \gg 1$. Здесь $\varphi_2(r)$ и $\varphi_3(r)$ – волновые функции электронов на втором и третьем радикалах, $\varphi_3^*(r)$ – волновая функция возбуждённого электрона на 3-м радикале. Естественно, возбуждение фотоном, $\varphi_3(r) \to \varphi_3^*(r)$, происходит с учётом соответствующих правил отбора [11].

III. Заключение

В статье продемонстрированы принципиально новые моменты, связанные с зонной структурой, которые необходимо учитывать при анализе процессов спиновой химии в неметаллических системах, включая полупроводники. Показано, что наличие электронных зон включает дополнительные степени свободы для электрона, в ряде существенно изменяя вероятность протекания квазихимических процессов между примесями и дефектами. С этой точки зрения существенный интерес представляет проявление в процессах спиновой химии хвостов локальных электронных состояний, характерных для неупорядоченных сред. Отметим также, что дополнительные эффекты в процессах спиновой химии могут также проявляться при кратковременном внешнем воздействии, н-р, магнитным полем, что открывает новые возможности с точки зрения физики и техники полупроводниковых материалов.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.

Финансирование работы. Работа выполнена в рамках фундаментальных исследований «Экспериментально-теоретические исследования спин-зависимых физико-химических процессов на плоских и фрактальных поверхностях полупроводников при комбинированном воздействии света, магнитных полей и температуры (LMT)», финансируемой из бюджета Республики.

Метаданные

Energy bands and effects of spin catalysis

B.L. Oksengendler, B.R. Kutlimurotov, Sh.K. Kuchkanov, S.E. Maksimov, N.N. Nikiforova

Arifov Institute of ion plasma and laser technologies, Academy of Sciences of Uzbekistan, Dormon Yuli str., 33, 100125, Tashkent, Uzbekistan

The article considers the manifestation of the band structure of the electronic spectrum of non-metallic solids in a number of processes of the spin chemistry of radicals. It is shown that for a certain mutual arrangement of the band boundaries and electronic levels of atoms, the decay of the triplet state can proceed along the electronic or atomic channel. It was found that the participation of a photon in these processes can increase the probability of such effects, including spin flip-flop processes.

Keywords: spin chemistry, photoabsorption, semiconductor surface, band structure, flip-flop process

Литература (References)

[1] K.M. Salihov. 10 leksiy po spinovoy chimii (Kazan, UNIPESS, 2000).
[2] A.L. Buchachenko, V.L. Berdinskiy. Uspekhi Khimii **73**(11), 1123 (2004).
[3] A.L. Buchachenko, V.L. Berdinskiy. Russian Chemical Bulletin **44**, 1578 (1995).
[4] A.L. Buchachenko. Pure Appl. Chem. **72**(12), 2243 (2000).
[5] K.M. Muqimov, B.L. Oksengendler, N.N. Nikiforova, A. Ashirmetov, F.A. Iskandarova, G.O. Axmatova. Doklady Akademii Nauk Respubliki Uzbekistan **1**, 29 (2021).
[6] Kh.B. Ashurov, B.R. Kutlimurotov, N.N. Nikiforova, B.L. Oksengendler. Applied Solar Energy **57**(2), 107 (2021)..
[7] Kh.B. Ashurov, B.R. Kutlimurotov, S.E. Maksimov, N.N. Nikiforova, B.L. Oksengendler. Uzbek Journal of Physics **23**(3), 29 (2021).
[8] P. Gombash. Problema mnogih chastis v kvantovoy mexanike (Moskow, IL 1953).
[9] M.S. Yunusov, M.A. Zaikovskaya, B.L. Oksengendler, K.R. Tokhirov. Physica status solidi (a) **35,** K145 (1976).
[10] B.L. Oksengendler, A.Kh. Ashirmetov, N.N. Turaeva, N.N. Nikiforova, S.X. Suleymanov, A.F. Zatsepin, F.A. Iskandarova. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **512**, 66 (2022).
[11] M. Born. Atomic Physics. (London-Glasgow, 1963).

Спин катализининг энергетик зоналари ва эффектлари

Б.Л. Оксенгендлер, Б.Р. Кутлимуротов, Ш.К. Кучканов, С.Е. Максимов, Н.Н.Никифорова

ЎзР Фанлар академияси У.О.Орифов номидаги Ион-плазма ва лазер технологиялари институти, Дўрмон йўли кўчаси, 33, 100125, Тошкент, Ўзбекистон

Мақолада радикалларнинг спин кимёсининг бир қатор жараёнларида металл бўлмаган қаттиқ жисмларнинг электрон спектрининг тармоқли тузилишининг намоён бўлиши кўрсатилган. Атомларнинг тармоқли чегаралари ва электрон даражаларининг маьлум бир ўзаро жойлашиши учун триплет холатининг емирилиши электрон ёки атом канали бўйлаб давом этиши мумкинлиги кўрсатиб ўтилди. Фотоннинг бу жараёнларда иштирок этиши бундай эффектлар, жумладан спин (*flip-flop*) жара-ёнлари эхтимолини ошириш мумкинлиги аниқланди.

Калит сўзлар:Спин кимёси, фотоютилиши, яримўтказгич сирти, зонали тузилма, flip-flop жараёни.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2023 г.