

УПРАВЛЕНИЕ КИНЕТИКОЙ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ПОЛОСТЯХ ФОТОННО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

А.И. Гарифуллин^{1,*}, Р.Х. Гайнутдинов^{1,2}, М.А. Хамадеев^{1,2}

¹Институт физики, Казанский федеральный университет
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 16а

²Институт прикладных исследований, Академия наук Республики Татарстан
420111, г. Казань, ул. Баумана, 20
e-mail: adel-garifullin@mail.ru

Новые среды, такие как фотонные кристаллы и метаматериалы, значительно усиливают взаимодействие света и вещества на наномасштабе. Как было недавно показано, энергия ионизации атомов, помещенных в вакуумные полости этих структур, может значительно модифицироваться в связи с усилением взаимодействия атомарных электронов с собственным полем излучения. В этом процессе происходит изменение электромагнитной массы электрона, и впервые это взаимодействие проявляется явно. Рассматриваемый квантово-электродинамический эффект может быть одним из главных механизмов управления кинетикой химических реакций. В работе предлагается метод экспериментальной проверки эффекта. Описываемый метод основан на наблюдении сдвигов спектральных линий атомов гелия, закачанного в полости фотонного кристалла.

Ключевые слова: фотонные кристаллы, метаматериалы, электромагнитная масса электрона, энергия ионизации, атом гелия, кинетика химических реакций в ограниченном пространстве.

1. Введение

Создание и исследование фотонных кристаллов (ФК) и метаматериалов, обладающих уникальными оптическими свойствами [1-3], позволило вывести на качественно новый уровень задачи управления взаимодействием света и вещества на наномасштабе. Фундаментальные исследования в оптике и квантовой механике привели к техническому прогрессу в физике лазеров, туннельной и атомно-силовой микроскопии, в методах литографии. Эти практические инструменты позволили создать новый класс искусственных материалов, не имеющих аналогов в природе, которые, в свою очередь, возбуждают и расширяют интерес к исследованию фундаментальных проблем.

В работе [4] было показано, что сильная модификация электромагнитного вакуума в ФК приводит к значительному усилению взаимодействия электрона с собственным полем излучения. Этот процесс ведет к изменению электромагнитной массы заряженной частицы. Электромагнитную массу невозможно измерить в эксперименте в связи с тем, что это линейно расходящаяся по энергии величина [5]. Однако поправка к электромагнитной массе δm_{pe} электрона, появляющаяся при перемещении частицы из свободного пространства в полость ФК, является конечной величиной, следовательно, измеримой в эксперименте. Данная собственнo-энергетическая поправка ведет к сдвигу энергетических уровней атомов, помещенных в вакуумные полости периодической структуры. Как было недавно показано [6, 7], следствием изучаемого эффекта является возможность управления энергией ионизации атомов. Величина изменения энергии ионизации атома водорода и щелочных металлов, помещенных в полости ФК структуры, составляет единицы эВ. Эффект значительно усиливается, когда в качестве каркаса одномерного ФК используется метаматериал с настраиваемым высоким показателем преломления [8-10]. Управление оптическими

характеристиками метаматериалов, такими как диэлектрическая и магнитная проницаемости, позволяет менять эффективный показатель преломления искусственного материала, следовательно, управлять в широком диапазоне энергии ионизации атомов, помещенных в полости ФК.

На сегодняшний день одной из важных физико-химических задач является управление кинетикой химических и биохимических реакций в ограниченном пространстве, например, в микрокаплях [11], нанопористых материалах и коллоидных нанокристаллических ансамблях [12]. Это перспективно для изучения химической кинетики реакций в ограниченном объеме и для синтеза новых химических соединений, которые сложно создать в объемном растворе. В данной работе предлагается метод экспериментальной проверки рассматриваемого квантово-электродинамического (КЭД) эффекта. Метод основан на наблюдении сдвигов спектральных линий атомов гелия, закачанного в газовой фазе в вакуумные полости одномерной ФК структуры. Экспериментальная проверка эффекта модификации электромагнитной массы атомарного электрона в ограниченном объеме полостей ФК может увеличить интерес к изучению и синтезу новых химических соединений и способствовать решению новых фундаментальных задач.

2. Оператор поправки к электромагнитной массе электрона в ФК

Изменение плотности фотонных состояний в среде ФК [6] ведет к модификации взаимодействия электрона, помещенного в полости периодической структуры, с собственным полем излучения (с электромагнитным вакуумом) [5]. Излученные и поглощенные виртуальные фотоны имеют блоховскую структуру [13] в связи с периодическими граничными условиями, и собственная энергия электрона в кристаллической среде отличается от энергии в случае вакуума. В отличие от электромагнитной массы электрона в вакууме, ФК поправка к этой массе является наблюдаемой. Впервые электромагнитная масса начинает играть роль явно в описании физических процессов. Важным фактом является то, что электромагнитная масса заряженной частицы является первым вкладом в разложении собственной энергии в ряд, тогда как поправка к кулоновскому взаимодействию (лэмбовский сдвиг) является следующим вторым вкладом, имеющим порядок 10^{-6} эВ [14]. ФК поправка δm_{pc} соответствует собственно-энергетический оператор [4]. Данный оператор, описывающий изменение электромагнитной массы электрона, помещенного в полости одномерного ФК, представляется в виде [7]

$$\delta m_{pc}(\hat{I}_{\vec{p}}) = A + (\hat{I}_{\vec{p}} \cdot \hat{I}_{pc})^2 B, \quad (1)$$

где $\hat{I}_{\vec{p}} = \frac{\vec{p}}{|\vec{p}|}$ – оператор направления импульса электрона, \hat{I}_{pc} – единичный вектор ФК, направленный вдоль оси Z (оси периодичности),

$$A = \frac{\alpha}{\pi} \sum_{n,G} \int k_{\rho} dk_{\rho} \int_{FBZ} dk_z \left(\frac{|E_{\vec{k}n1}(G)|^2}{\omega_{\vec{k}n1}^2} \frac{k_{Gz}^2}{k_{\rho}^2 + k_{Gz}^2} + \frac{|E_{\vec{k}n2}(G)|^2}{\omega_{\vec{k}n2}^2} \right) - \frac{4\alpha}{3\pi} \int dk,$$

$$B = \frac{\alpha}{\pi} \sum_{n,G} \int k_{\rho} dk_{\rho} \int_{FBZ} dk_z \left(\frac{|E_{\vec{k}n1}(G)|^2}{\omega_{\vec{k}n1}^2} \frac{2k_{\rho}^2 - k_{Gz}^2}{k_{\rho}^2 + k_{Gz}^2} - \frac{|E_{\vec{k}n2}(G)|^2}{\omega_{\vec{k}n2}^2} \right).$$

Здесь α – постоянная тонкой структуры, суммирование осуществляется по различным собственным состояниям электромагнитного поля (n – номер зоны/состояния в дисперсионных соотношениях $\omega_{\vec{k}n}(\vec{k})$ [14]), а также по векторам обратной решетки

ФК \vec{G} ($\vec{G} = N_1\vec{b}_1 + N_2\vec{b}_2 + N_3\vec{b}_3$, где \vec{b}_i – элементарный вектор обратной решетки). Волновой вектор \vec{k} ограничен первой зоной Бриллюэна (First Brillouin Zone, FBZ). Собственные векторы электромагнитного поля можно представить в виде набора плоских волн

$$\vec{E}_{\vec{k}_n}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \vec{E}_{\vec{k}_n}(\vec{G}) e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}, \quad (2)$$

вместе с амплитудами

$$\vec{E}_{\vec{k}_n}(\vec{G}) = \sum_{\lambda=1}^2 E_{\vec{k}_n\lambda}(G) \vec{\varepsilon}_{\lambda}(\vec{k}_{\vec{G}}), \quad (3)$$

где $\vec{\varepsilon}_1(\vec{k}_{\vec{G}})$ и $\vec{\varepsilon}_2(\vec{k}_{\vec{G}})$ – единичные векторы электромагнитного поля для ТЕ (*transverse-electric*) и ТМ (*transverse-magnetic*) поляризации (λ), соответственно, $\vec{k}_{\vec{G}} = \vec{k} + G\vec{e}_z$.

Здесь $\omega_{\vec{k}_{n1}}$ и $\omega_{\vec{k}_{n2}}$ – дисперсионные соотношения для двух типов поляризации поля, удовлетворяющие трансцендентному выражению [13]. Для оценки собственно-энергетической поправки к электромагнитной массе атомного электрона, находящегося в состоянии $|\Psi\rangle$, необходимо рассчитывать матричный элемент $\langle\Psi | \delta m_{pc}(\hat{I}_{\vec{p}}) |\Psi\rangle$.

Исследуемая собственно-энергетическая поправка приводит к сдвигу уровней энергии и изменению энергии ионизации атомов, помещенных в ограниченное пространство вакуумных полостей ФК структуры.

3. Метод экспериментальной проверки эффекта, метаматериалы с высоким показателем преломления и управление кинетикой химических реакций

В настоящей работе мы предлагаем метод экспериментальной проверки изучаемого КЭД эффекта. Метод основан на наблюдении сдвигов спектральных линий атомов гелия, закачанного в газовой фазе в вакуумные полости одномерного ФК. Мы предлагаем использовать атомы гелия в связи с относительной простотой и доступностью их использования. Атомы гелия являются инертными к взаимодействию с микроструктурой периодической среды и хорошо изученной системой [15]. Данная двухэлектронная система имеет один электрон в основном состоянии $1s$. Другой электрон осуществляет переходы. Далее необходимо возбуждать переходы между триплетными состояниями ортогогелия. Выбор начального состояния второго электрона атома гелия в триплетном метастабильном состоянии 2^3S_1 обусловлен тем, что время жизни этого метастабильного состояния составляет около 7,9 лет. Для возбуждения второго электрона атомы парагелия (с синглетным состоянием 1^1S_0) должны быть возбуждены электронным пучком до метастабильного состояния 2^3S_1 ортогогелия.

Мы полагаем, что в спектроскопическом эксперименте необходимо использовать разупорядоченную структуру из аналогичного ФК среде диэлектрика. Это, в свою очередь, необходимо для исключения из рассмотрения поверхностных эффектов. Принципиальная схема эксперимента по наблюдению сдвигов спектральных линий атомов гелия, помещенных в вакуумные полости одномерной ФК структуры, показана на рис. 1.

Метаматериалы привлекают большое внимание в связи с их необычными оптическими свойствами, не встречающимися в обычных средах. Материалы с высоким и управляемым показателем преломления являются достаточно важными для различных оптических устройств [8].

Parahelium (1^1S_0) \rightarrow Orthohelium (2^3S_1)

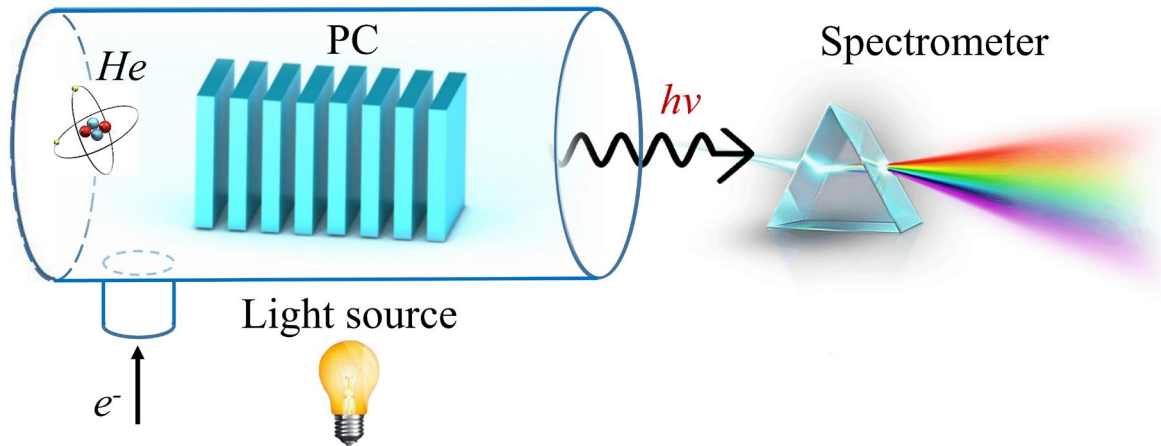


Рис. 1. Схема экспериментальной проверки КЭД эффекта изменения электромагнитной массы атомного электрона (электронов атомов гелия), закачанного в газовой фазе в вакуумные полости одномерного ФК.

Ключевым инструментом для достижения высокого показателя преломления метаматериалов является максимизация эффективной диэлектрической проницаемости ($\varepsilon = 1 + (P/\varepsilon_0 E)$, где P и ε_0 – поляризация и диэлектрическая проницаемость вакуума соответственно), параллельно необходима минимизация диамагнитного эффекта и последующее уменьшение эффективной магнитной проницаемости ($\mu = 1 + (M/H)$, где M обозначает намагниченность). Таким образом, поляризация и намагниченность в искусственной среде должны быть максимизированы и подавлены соответственно для достижения неестественно высокого показателя преломления [8, 9]. Тогда эффективный показатель преломления n_{eff} данного метаматериала может быть представлен в виде

$$n_{eff}(\omega) = [(a/g) \varepsilon_d(\omega)]^{1/2}, \quad (4)$$

где a – размер металлической наночастицы, g – расстояние между наночастицами и $\varepsilon_d(\omega)$ – диэлектрическая проницаемость диэлектрического каркаса (хоста) метаматериала [10]. Управление данными параметрами ведет к возможности усиления ближнепольной связи между наночастицами и светом, и, таким образом, к увеличению эффективного показателя преломления метаматериала. Как было недавно показано [7], изучаемый КЭД эффект значительно усиливается, когда ФК структура изготовлена на основе метаматериалов с высоким настраиваемым показателем преломления. Это происходит в связи с тем, что ФК поправка, соответственно, и сдвиги уровней энергии атомов квадратично зависят от показателя преломления периодической структуры. Управление свойствами этих материалов ведет к возможности управления сдвигами уровней энергии и энергии ионизации атомов в широком диапазоне.

На основе стандартной модели столкновений частиц кинетика химических реакций описывается уравнением Аррениуса [16]

$$k = A \exp(-E_a/RT), \quad (5)$$

где k – константа скорости химической реакции, A – частота столкновений частиц, E_a – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная и T – абсолютная температура. Сдвиг энергетических уровней и изменение энергий ионизации взаимодействующих атомов, помещенных в ограниченное пространство вакуумных

полостей ФК, ведет к изменению энергий активации и, следовательно, к изменению кинетики химических реакций.

4. Вывод и заключение

Новые искусственные среды, такие как ФК, метаматериалы, обладающие уникальными оптическими свойствами, находят большие применения в фотонике и квантовых технологиях, в химии и биологии. В данной работе предлагается метод экспериментальной проверки КЭД эффекта изменения электромагнитной массы атомного электрона в периодической среде ФК. Этот метод основан на измерении сдвигов спектральных линий атомов гелия, закачанного в газовой фазе в вакуумные полости одномерного ФК. Использование метаматериалов с высоким показателем преломления в качестве каркаса ФК позволяет усилить взаимодействие света и вещества, следовательно, и изучаемый эффект. Это связано с тем, что сдвиг энергетических уровней и изменение энергии ионизации атомов квадратично растет с увеличением показателя преломления каркаса периодической структуры. Экспериментальная проверка является важной и необходимой с точки зрения фундаментальной теории и возможных практических приложений. Мы полагаем, что данное исследование может иметь применения в управлении кинетикой химических и биохимических реакций, в синтезе новых химических соединений в малых объемах, что важно для фармацевтики и медицины.

Литература

1. Ultra-high tunable liquid crystal-plasmonic photonic crystal fiber polarization filter / M.F.O. Nameed [et al.] // *Optics Express*. 2015. V. 23. P. 7007.
2. Bykov V.P. Spontaneous emission in a periodic structure // *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 1972. V. 35. P. 269.
3. Molotkov S., Nazin S. Quantum cryptography based on quantum dots // *JETP Letters*. 1996. V. 63. P. 687.
4. Gainutdinov R.Kh., Khamadeev M.A., Salakhov M.Kh. Electron rest mass and energy levels of atoms in the photonic crystal medium // *Physical Review A*. 2012. V. 85. P. 053836.
5. Cohen-Tannoudji C., Dupont-Roc J., Grynberg G. Atom-photon interactions: basic processes and applications. Willey Interscience, 1998. 656 p.
6. Gainutdinov R.Kh., Garifullin A.I., Khamadeev M.A. Effect of changing the electron mass and physicochemical processes in one-dimensional photonic crystals // *Bulletin of the Lebedev Physics Institute*. 2019. V. 46. P. 115.
7. Quantum electrodynamics in photonic crystals and controllability of ionization energy of atoms / R.Kh. Gainutdinov [et al.] // *Physics Letters A*. 2021. V. 404. P. 127407.
8. Lee S. Colloidal superlattices for unnaturally high-index metamaterials at broadband optical frequencies // *Optics Express*. 2015. V. 23. P. 28170.
9. Highly tunable refractive index visible-light metasurface from block copolymer self-assembly // J. Y. Kim [et al.] // *Nature Communications*. 2016. V. 7. P. 12911.
10. Highly tunable refractive index visible-light metasurface from block copolymer self-assembly / K. Chung [et al.] // *Applied Physics Letters*. 2016. V. 109. P. 021114.
11. Acceleration of reaction in charged microdroplets / J. K. Lee [et al.] // *Quarterly Reviews of Biophysics*. 2015. V. 48. P. 437.

12. Reversible trapping and reaction acceleration within dynamically self-assembling nanoflasks / H. Zhao [et al.] // Nature Nanotechnology. 2016. V. 11. P. 82.
13. Skorobogatiy M., Yang J. Fundamentals of Photonic Crystal Guiding, Cambridge University Press, 2009. 267 p.
14. Schweber, S.S. An Introduction to Relativistic Quantum Field Theory. Courier, 2011. 905 p.
15. Patkóš V., Yerokhin V.A., Pachucki K. Complete $\alpha^7 m$ Lamb shift of helium triplet states // Physical Review A. 2021. V. 103. P. 042809.
16. Ebbing D., Gammon S.D. General chemistry. Houghton Mifflin Company, 2016. 1157 p.

CONTROL OF THE KINETICS OF CHEMICAL REACTIONS IN VOIDS OF PHOTONIC CRYSTAL STRUCTURES

A.I. Garifullin^{1,*}, R.Kh. Gainutdinov^{1,2}, M.A. Khamadeev^{1,2}

¹*Institute of Physics, Kazan Federal University
420008, Kazan, Kremlevskaya St., 16a*

²*Institute of Applied Research, Tatarstan Academy of Sciences
420111, Kazan, Bauman St., 20*

*e-mail: adel-garifullin@mail.ru

New media such as photonic crystals and metamaterials significantly enhance the light - matter interaction at the nanoscale. As has been recently shown, the ionization energy of atoms placed in air voids of these structures can be significantly modified due to the increased interaction of atomic electrons with their own radiation field. In this process, the electromagnetic mass of an electron is changed, and for the first time this interaction manifests itself clearly. The quantum electrodynamic effect under consideration may be one of the main mechanisms for controlling the kinetics of chemical reactions. In this paper, the method of experimental verification of the effect is proposed. The described method on the observation of shifts in the spectral lines of helium atoms injected in air voids of a photonic crystal is based.

Key words: photonic crystals, metamaterials, electromagnetic mass of an electron, ionization energy, helium atom, kinetics of chemical reactions in confined environment.