

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЛАЗМЫ, ПУЧКОВ ЧАСТИЦ И ИЗЛУЧЕНИЯ С ВЕЩЕСТВОМ

УДК 533.95

ПОЛЯРИТОННЫЙ ФОТОКАТАЛИЗ И УПРАВЛЕНИЕ ПУТЯМИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ С ПОМОЩЬЮ ПОЛЯРИТОНОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПЕРЕСТРАИВАЕМОГО МИКРОРЕЗОНАТОРА

© 2025 г. Э. А. Гранисо^а, А. А. Кныш^а, П. М. Соколов^а, П. С. Самохвалов^а, И. Р. Набиев^{а, б, *}

^аНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, 115409 Россия

^бЛаборатория по исследованиям в области нанонаук (LRN-EA4682), Университет Реймса,
Шампань-Арденны, Реймс, 51100 Франция

*E-mail: igor.nabiev@univ-reims.fr

Поступила в редакцию 30.05.2023 г.

После доработки 06.06.2023 г.

Принята к публикации 12.06.2023 г.

Повышение эффективности фотокатализа является исключительно важной фундаментальной задачей, имеющей свои применения в химии, биологии, фармакологии и медицине. Одним из способов повышения эффективности фотокатализа может стать использование эффекта сильной связи во взаимодействии свет–вещество — специфического физического явления, ставшего в последние годы передним фронтом исследований в областях фундаментальных и прикладных аспектов физики и химии. Среди наиболее интригующих свойств эффекта сильной связи является возможность контролировать селективность и выход химических реакций и многократно увеличивать эффективность катализа, что достигается путем появления, при расщеплении оригинального электронного уровня катализатора и/или субстрата, более высокоэнергетического электронного уровня — верхнего поляритона. В настоящей работе разработана конструкция проточного микрофлюидного фотокаталитического реактора, содержащего микрорезонатор, обеспечивающий сильную связь свет–вещество и оперирующий в микрофлюидном режиме с производительностью в диапазоне 0.01–0.1 моль/час. В основе конструкции лежит интегрирование фотокатализатора (функционализированной пористой матрицы из нитрида бора) в полость между зеркалами оптического микрорезонатора, находящегося в микрофлюидной ячейке. Предполагается, что разработанная технология позволит значительно увеличить скорости фотокаталитических реакций, при облучении рабочего объема реактора светом видимого диапазона.

Ключевые слова: поляритонный фотокатализ, микрорезонатор, резонансный перенос энергии, сильная связь свет–вещество

DOI: 10.56304/S2079562924050154

ВВЕДЕНИЕ

Одной из принципиальных особенностей эффекта сильной связи свет — вещество является расщепление изначально единого энергетического уровня (соответствующего, как пример, переходу из основного в возбужденное энергетическое состояние катализатора или субстрата) на два энергетических состояния (поляритона). При этом верхний энергетический уровень приобретает энергию выше, а нижний — ниже, чем начальное энергетическое состояние молекулы. Такая сильная связь между светом и веществом может быть получена как для электронных, так и для колебательных переходов, а ее сила (степень расщепления энергетических состояний — расщепление Раби) может быть оптимизирована путем тонкой настройки электромагнитных мод микро-

резонатора, которые должны быть в резонансе с энергетическим переходом молекул [1].

Термодинамические параметры фотореакций сильно зависят от силы связи свет–вещество. Эта зависимость определяется делокализованной природой новообразующихся поляритонных состояний и, таким образом, коллективных взаимодействий ансамбля молекул с электромагнитными модами микрорезонатора в режиме сильной связи [2–6].

В качестве примера, в работе [6] было показано, что тонкая настройка на уровень энергии продукта реакции приводит к сильному увеличению скорости реакции, что происходит за счет уменьшения разницы энергий между уровнем энергии фотовозбужденного продукта реакции и промежуточных энергетических состояний. Более того, недавно было показано, что в системах, оперирующих в режиме сверх-сильной колебательной свя-

зи скорость реакции гидролиза ионов цианата увеличивалась в 100 раз, а борана аммиака — в 10000 раз [7]. Эти данные показывают огромный потенциал оптических микрорезонаторов, оперирующих в режиме сильной связи, в повышении эффективности фотокаталитических реакций.

Ранее нами был описан исследовательский прототип фотореактора, включающего в себя регулируемый нестабильный $\lambda/2$ микрорезонатор Фабри—Перо с выпуклым металлическим зеркалом [8–10]. Такая конфигурация удовлетворяет условиям плоско-параллелизма, по крайней мере в одной точке выпуклого зеркала, а также позволяет минимизировать модовый объем заключенного в микрорезонаторе электромагнитного поля. Расстояние между зеркалами подвергается тонкой регулировке с нанометровой точностью. Предлагаемая конструкция обеспечивает модовые объемы, которые на несколько порядков величины меньше тех, которые обеспечивают традиционные, плоские микрорезонаторы Фабри—Перо, используемые в большинстве текущих исследований. Кроме этого, предлагаемая конструкция микрорезонатора не только позволит увеличить силу связи, но и подавить несвязанные состояния свет-вещество [10–12].

В настоящей работе разработана конструкция проточного микрофлюидного фотокаталитического реактора, содержащего микрорезонатор, обеспечивающий сильную связь свет-вещество и оперирующий в микрофлюидном режиме с производительностью в диапазоне 0.01–0.1 моль/час. В основе конструкции лежит включение фотокатализатора (функционализированной пористой матрицы из нитрида бора) в полость между зеркалами оптического микрорезонатора, находящегося в микрофлюидной ячейке. Предполагается, что разработанная технология позволит значительно увеличить скорости фотокаталитических реакций, при облучении рабочего объема реактора светом видимого диапазона.

КОНСТРУКЦИЯ ПРОТОТИПА ПРОТОЧНОГО ФОТОРЕАКТОРА С ИНТЕГРИРОВАННЫМИ В НЕГО ХИРАЛЬНЫМИ МЕМБРАНАМИ

Основой предлагаемой конструкции фотореактора является регулируемый $\lambda/2$ микрорезонатор Фабри—Перо. Расстояние между зеркалами подвергается тонкой регулировке с нанометровой точностью. Основные компоненты конструкции фотореактора представлены на рис. 1.

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ГЕКСАГОНАЛЬНО УПАКОВАННОГО МАССИВА ОТРАЖАЮЩИХ СЕРЕБРЯНЫХ МИКРОЗЕРКАЛ

Одним из важнейших факторов эффективной работы фотореактора в режиме сильной связи является решение задачи минимизации модового объема микрорезонатора и, следовательно, максимизации силы связи, между фотонными модами резонатора и экситонными переходами вещества. При этом необходимо максимизировать рабочий объем фотореактора. Для решения указанных задач была предложена идея создать в рабочей камере фотореактора массив микрорезонаторов имеющих пространственно разделенные модовые объемы (увеличение силы связи) и, при этом, расстояние между ними должно быть минимальным с целью максимизации рабочего объема. В качестве плотноупакованного массива микрорезонатора было предложено использовать гексагонально упакованный массив отражающих серебряных микрозеркал ($R/T = 70/30\%$) на верхнем зеркале фотореактора. Для определения параметров такого массива (диаметр микрозеркал и минимальное расстояние между ними) были проведены расчеты модового состава электромагнитного поля в такой системе, что позволило получить оптимальную конфигурацию массива отражающих серебряных микрозеркал.

Расчеты оптимальной конфигурации массива отражающих серебряных микрозеркал на верхнем зеркале микрорезонаторной полости фотореактора были выполнены в программной среде Comsol Multiphysics 5.5.

Для решения поставленных задач моделирования массива микрозеркал на торце стеклянного цилиндра было сведено к двумерной задаче с периодическими граничными условиями. Геометрия и материалы представлены на рис. 2.

Для определения начальных и фиксированных условий в данной задаче были использованы данные, полученные ранее при создании универсальной перестраиваемой микрорезонаторной ячейки [10]. Было принято, что расстояние между зеркалом нижней пластины и микрозеркалом цилиндра будет фиксировано и составит 1.5 мкм, при котором в предыдущих работах мы получали сильную связь, при этом эффективный диаметр моды составлял 2 мкм. Соответственно диаметр микрозеркала был фиксирован и равен 2 мкм. Аналогично, на тех же основания было принято, что толщина серебряного покрытия составляет 50 нм, то необходимо для получения значения $R/T = 70/30\%$. При этом толщина защитного покрытия из SiO_2 составляет 20 нм. Таким образом, единственным искомым параметром остается величина “ d ” — расстояние между микрозеркалами. Основной задачей было получение минимального расстояния

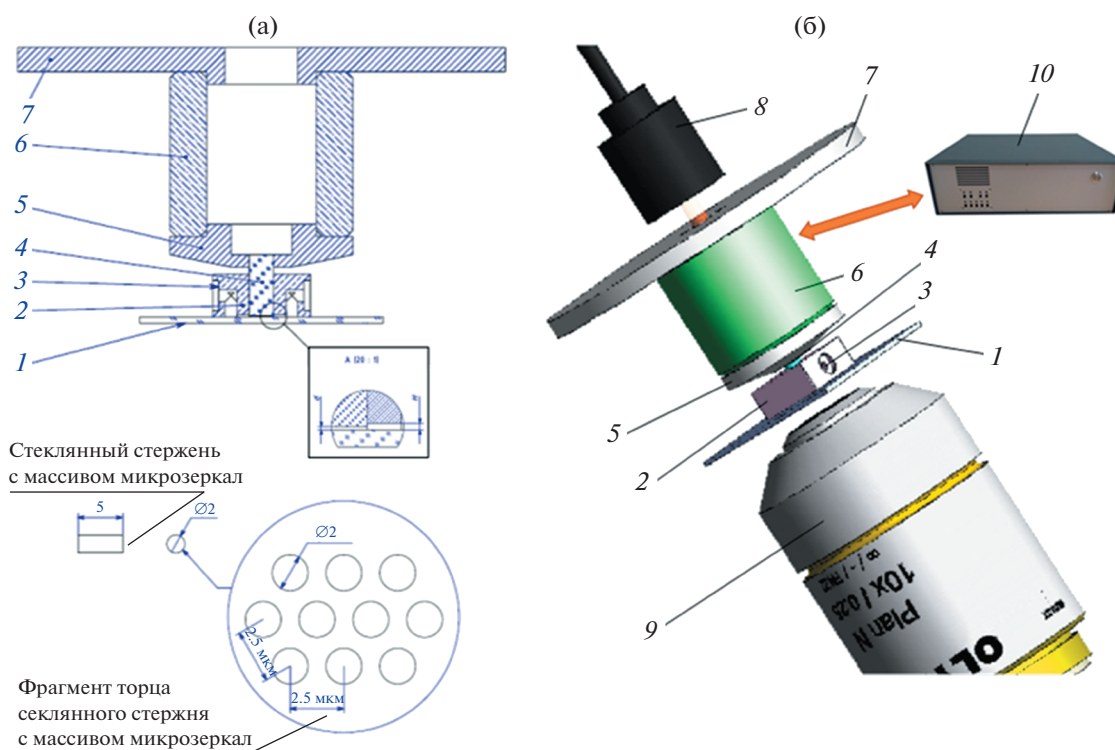


Рис. 1. Общая схема основных компонентов фотореактора: 1 — нижняя пластина с областью, представляющей собой нижнее зеркало резонатора — серебряное отражающее покрытие диаметром 2 мм и отношением отражения и пропускания ($R/T = 70/30\%$); 2 — основание фотореактора, представляющее собой полимерный блок, закрепленный на нижней пластине и имеющий канал ввода стеклянного цилиндра с массивом отражающих серебряных микрозеркал и двумя микроканалами с квадратным сечением для ввода и вывода продукта реакции; 3 — выходы для сопряжения микрофлюидных каналов и трубочками микрофлюидного насоса и системы сбора продуктов реакции; 4 — стеклянный цилиндр (второе зеркало микрорезонатора) с диаметром основания 2 мм и высотой 5 мм, торцы которого тщательно отполированы. На торцы цилиндра нанесен гексагонально упакованный массив отражающих серебряных микрозеркал ($R/T = 70/30\%$) диаметром 2 мкм с минимальным расстоянием 0.5 мкм между ними; 5 — система жесткого крепления стеклянного цилиндра к вертикальному пьезопозиционеру; 6 — пьезопозиционер для прецизионного перемещения цилиндра в диапазоне до 12 мкм с точностью до 10 нм; 7 — станина для закрепления микрофлюидной ячейки на оптической системе; 8 — система ввода излучения, состоящая из “белого” светодиода Thorlabs, MWWHF2, волоконного ввода и системы коллимации; 9 — система обратной связи, состоящая из модуля сбора и регистрации излучения, прошедшего через резонатор (обратная связь, регулирующая оптическую длину микрорезонатора осуществляется по спектральному составу излучения, прошедшего через микрорезонатор); 10 — система управления пьезопозиционером, состоящая из адаптированного контроллера атомно-силового микроскопа.

при условии отсутствия эффекта коллективизации мод соседних микрозеркал. На рис. 3 приведены результаты моделирования распределения мод электромагнитного поля с длиной волны 442 нм между сплошным зеркалом и двумя соседними микрозеркалами (длина резонатора 1.5 мкм), находящийся на различных расстояниях $d = 0.2, 0.5, 1.5$ и 4 мкм.

Из рис. 3 видно, что на расстоянии 0.2 мкм моды соседних микрозеркал практически объединены, при этом, уже для значения 0.5 мкм моды в достаточной степени разделяются, но без специальных вычислений практически невозможно сделать вывод о степени их разделения. Для определения минимального эффективного расстояния между микрозеркалами напряженность по-

ля в области ними была проинтегрирована и ортонормирована на площадь.

На рис. 4 представлены значения нормированной интегральной напряженности электрического поля в межзеркальном пространстве в зависимости от расстояния между микрозеркалами.

Очевидно, что зависимость сильно нелинейна и уже при расстоянии 0.5 моды практически разделены. При этом, на больших расстояниях (до 4 мкм) в межзеркальном пространстве присутствует ошутимая напряженность поля, практически не убывающая с увеличением расстояния между зеркалами. Таким образом мы пришли к выводу, что значение расстояния между микрозеркалами на торце стеклянного цилиндра равное 0.5 мкм является оптимальным.

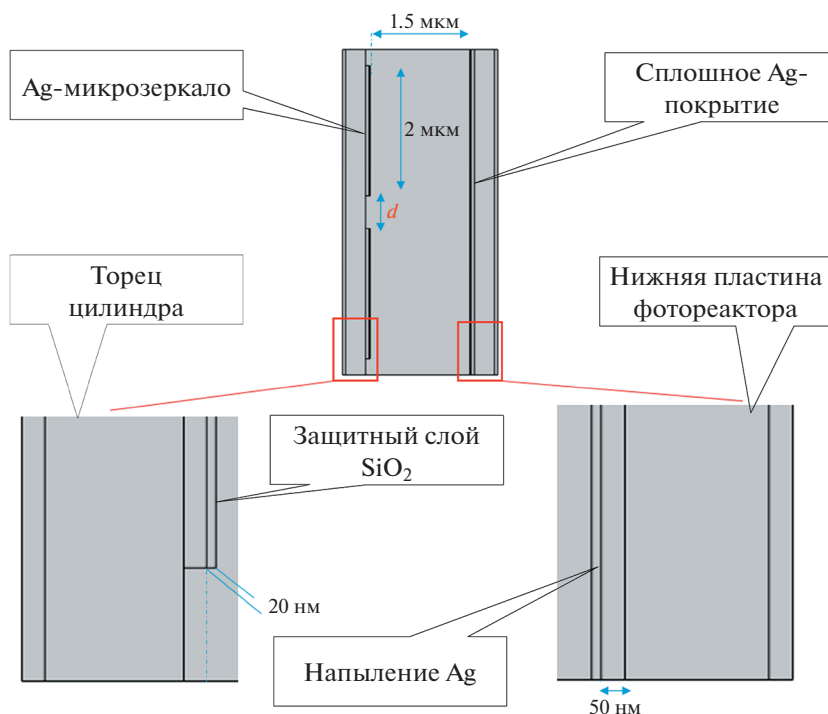


Рис. 2. Геометрия и материалы в двумерной задаче моделирования массива микрозеркал на торце стеклянного цилиндра.

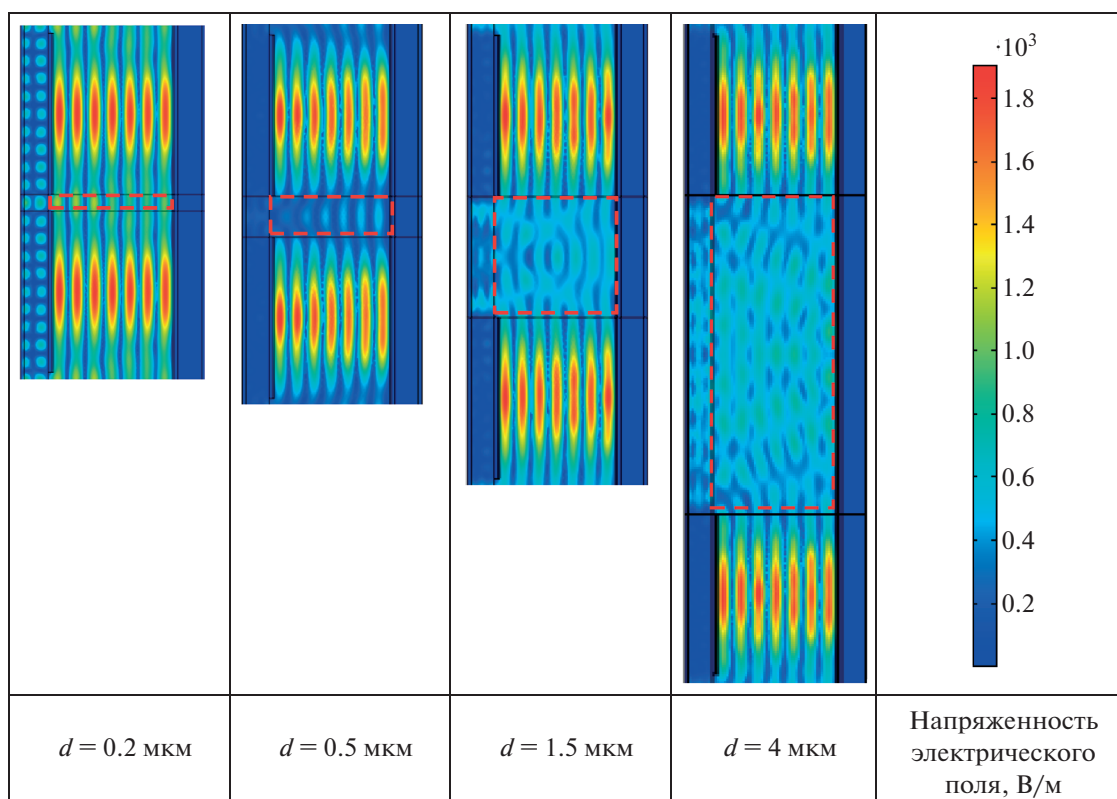


Рис. 3. Результаты моделирования распределения мод электромагнитного поля между сплошным зеркалом и двумя соседними микрозеркалами. Красные прямоугольники — зона интегрирования межмодового пространства.

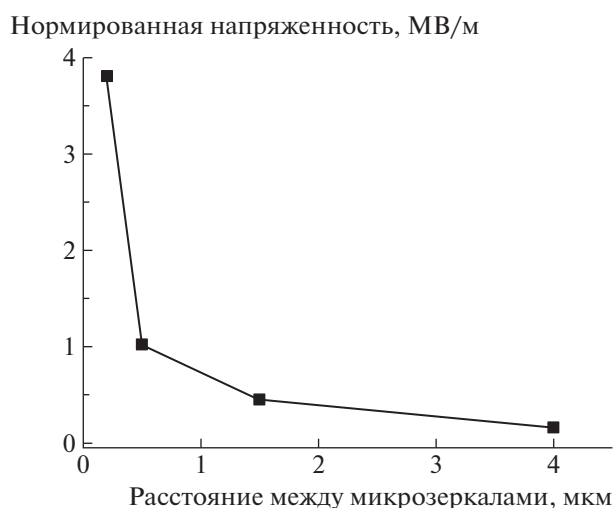


Рис. 4. Зависимость напряженности электрического поля в межзеркальном пространстве от расстояния между микрзеркалами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе разработан прототип прочного микрофлюидного фотокаталитического реактора, содержащего микрорезонатор, обеспечивающий сильную связь свет-вещество, оперирующий в режиме постоянного потока, и способный производить требуемые соединения в количествах 0.01–0.1 моль/час. Эта инновационная разработка позволит исследовать и понять механизмы химических реакций в ходе фотокатализа и также потенциально контролировать фотомодификацию молекул, связанных с метал-диэлектрическими резонаторами.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, гранты № 21–79–30048

(создание прототипа фотокаталитического реактора, оперирующего в режиме сильной связи) и № 18-72-10143-П (нанопотонные эксперименты с созданными материалами и фотореактором).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. *Dovzhenko D.S. et al.* // *Nanoscale*. 2018. V. 10 (8). P. 3589–3605.
2. *Vergauwe R.M.A. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. V. 58 (43). P. 15324–15328.
3. *Lather J. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. V. 58 (31). P. 10635–10638.
4. *Seidel M. et al.* // *ACS Photon.* 2019. V. 6 (7). P. 1823–1825.
<https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.7b00677>
5. *Hagenmüller D. et al.* // *ACS Photon.* 2019. V. 6 (4). P. 1073–1081.
6. *Thomas A. et al.* // *Science*. 2019. V. 363 (6427). P. 615–619.
7. *Hutchison J.A. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012. V. 51 (7). P. 1624–1628.
8. *Mochalov K.E. et al.* // *Rev. Sci. Instrum.* 2018. V. 89 (5). P. 053105.
<https://doi.org/10.1063/1.5021055>
9. *Dovzhenko D. et al.* // *Chem. Sci.* 2021. V. 12. P. 12794–12805.
10. *Dovzhenko D. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2021. V. 119 (1). P. 011102.
11. *Dovzhenko D. et al.* // *Opt. Lett.* 2020. V. 45 (19). P. 5364–5367.
12. *Dovzhenko D. et al.* // *Opt. Express*. 2020. V. 28 (15). P. 22705–22717.

Polariton Photocatalysis and Control of Energy Relaxation Pathways Using Polaritons in a Tunable Microresonator

E. A. Granizo¹, A. A. Knysh¹, P. M. Sokolov¹, P. S. Samokhvalov¹, and I. R. Nabiev^{1, 2, *}

¹National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia

²Laboratoire de Recherche en Nanosciences (LRN-EA4682), Université de Reims Champagne-Ardenne, Reims, 51100 France

*e-mail: igor.nabiev@univ-reims.fr

Received May 30, 2023; revised June 6, 2023; accepted June 12, 2023

Abstract—Improving the efficiency of photocatalysis is an extremely important fundamental task that has applications in chemistry, biology, pharmacology, and medicine. One of the ways to increase the efficiency of photocatalysis could be the use of the effect of strong coupling in the light-matter interaction, a specific physical phenomenon that has become in recent years the front line of research in the fields of fundamental and applied aspects of physics and chemistry. Among the most intriguing properties of the strong coupling effect is the ability to control the selectivity and yield of chemical reactions and multiply the efficiency of catalysis, which is achieved by the appearance, during the splitting of the original electronic level of the catalyst and/or substrate, of a higher-energy electronic level — the upper polariton. In the present work, we developed a de-

sign of a microfluidic photocatalytic reactor containing a microresonator providing a strong light-matter coupling and operating in the microfluidic mode with a productivity in the range of 0.01–0.1 mol/h. The design is based on integration of a photocatalyst (functionalized porous matrix made of boron nitride) into the cavity between the mirrors of the optical microresonator located in the microfluidic cell. It is assumed that the developed technology will significantly increase the rate of photocatalytic reactions, when the working volume of the reactor is irradiated with light of the visible range.

Keywords: polaritonic photocatalysis, microresonator, resonant energy transfer, strong light – matter coupling