

Механизм генерации синглетного кислорода на поверхности возбужденного нанопористого кремния

© Д.М. Самосват, О.П. Чикалова-Лузина, Г.Г. Зегря

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: samosvat@yandex.ru, o_chikalova@mail.ru, zegrya@theory.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 3 октября 2018 г.

В окончательной редакции 18 февраля 2019 г.

Принята к публикации 3 июня 2019 г.

Представлен теоретический анализ механизма генерации синглетного кислорода на поверхности фотовозбужденного нанопористого кремния. Показано, что в основе механизма генерации синглетного кислорода лежит безызлучательный перенос энергии от нанопористого кремния к молекуле кислорода по обменному механизму Декстера. Получено аналитическое выражение, и дана численная оценка вероятности переноса энергии от нанопористого кремния к молекуле кислорода. Показано, что ее численное значение $\sim (10^3 - 10^4) \text{ с}^{-1}$ достаточно хорошо согласуется с экспериментом.

Ключевые слова: нанопористый кремний, синглетный кислород, перенос энергии.

DOI: 10.21883/FTP.2019.11.48462.8991

1. Введение

Недавние исследования показали перспективность нанопористого кремния (np-Si) для задач микро- и оптоэлектроники [1], а также для задач биологии и медицины [2,3]. Как было показано в ряде работ [2,4,5], на поверхности возбужденного нанопористого кремния возможна генерация синглетного кислорода. Это было показано как прямым измерением люминесценции [4], так и косвенно, на основе биологического действия синглетного кислорода [5]. Выяснение точного механизма этого процесса является важной задачей. В работах [4–6] было сделано предположение о роли обменного взаимодействия в данном процессе. В работе [6] предложен механизм генерации синглетного кислорода за счет одновременного туннелирования электрона и дырки с участием или без участия фононов. Данный механизм аналогичен по своей сути тандемному механизму переноса энергии, рассмотренному в работе [7]. Тем не менее этот механизм не рассматривается в настоящей работе, поскольку, на наш взгляд, он менее эффективен, чем обменное взаимодействие без переноса заряда. Кроме того, хотя возможно проявление дипольного механизма передачи энергии за счет нарушения спиновых правил отбора при спин-орбитальном взаимодействии в кремнии и кислороде, этот эффект ничтожно мал в силу слабости спин-орбитального взаимодействия в кислороде. Кислород, согласно квантовохимическим расчетам [8] и экспериментам, имеет в основном состоянии триплетную форму, т.е. полный спин молекулы кислорода $S = 1$. Кислород допускает существование двух долгоживущих синглетных форм с энергиями на 0.98 и 1.63 эВ выше основного состояния. Время жизни электрона на втором возбужденном уровне с энергией 1.63 эВ составляет $\sim 7 \text{ с}$, однако его время жизни в первом возбужденном

состоянии с энергией 0.98 эВ экстремально большое (72 мин для свободной молекулы кислорода). Последняя метастабильная форма представляет собой синглетный кислородом и является химически активной. Спектр np-Si существенно отличается от спектра однородного кремния. Толщина слоев в пористом кремнии порядка нескольких нанометров. Хорошо известно, что эффект размерного квантования приводит к увеличению эффективной ширины запрещенной зоны полупроводника. Это приводит к возможности резонансной передачи энергии от нанопористого кремния к молекуле кислорода. Цель настоящей работы — теоретическое исследование процесса переноса энергии от возбужденного нанопористого кремния к молекуле кислорода. Для вычисления вероятности переноса энергии в квантовой механике обычно используется метод теории возмущений [9]. Однако, как было показано в [10], такой подход обычно неприменим к системам с дискретным спектром и узкими линиями при наличии сильного взаимодействия между донором и акцептором. Для таких систем применим метод матрицы плотности [10]. Нанопористый кремний может быть представлен простой моделью квантовой ямы для электронов и дырок. Глубина потенциальной ямы определяется работой выхода электрона из кремния. В случае квантовой ямы квантование существует только по одному направлению, по другим имеется свободное движение. Схемы процесса переноса энергии, а также уровни энергии кремния и молекулярного кислорода представлены на рис. 1–3.

В настоящей работе рассматривается механизм переноса энергии от возбужденного нанопористого кремния к молекуле кислорода. Данный механизм основан на обменном переносе энергии, аналогичном по сути механизму Декстера [11]. В рамках нашей модели стенки пористого кремния рассматриваются как кван-

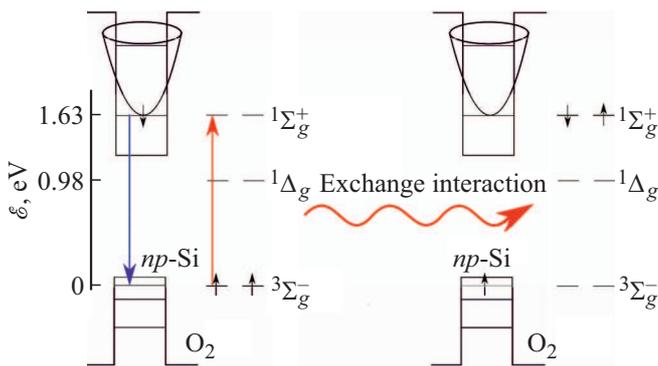


Рис. 1. Схематическое изображение процесса переноса энергии. Показаны молекулярные орбитали в кислороде (основное триплетное состояние $^3\Sigma_g^-$ и два возбужденных синглетных). Показаны уровни энергии в пористом кремнии ($np\text{-Si}$), который рассматривается как квантовая яма с конечным барьером. Стрелками показаны направления переходов, за счет обменного взаимодействия система переходит из начального состояния (слева) в конечное состояние (справа).

товые ямы (КЯ), находящиеся в вакууме. Молекула кислорода описывается в рамках метода молекулярных орбиталей с учетом конфигурационного взаимодействия, что позволяет правильно предсказать энергии переходов в кислороде. Расположение уровней энергии и схема переноса энергии показаны на рис. 1. Геометрия задачи, а также введенные координатные оси показаны на рис. 2, 3.

2. Волновые функции молекулярного кислорода

Для вычисления матричного элемента переноса энергии необходимо знать волновые функции начального и конечного состояний системы. Поскольку в молекуле кислорода рассматриваются возбужденные состояния, правильное их рассмотрение невозможно без учета конфигурационного взаимодействия. В этом подходе волновая функция основного состояния либо какого-то возбужденного находится в виде разложения полной волновой функции по конфигурациям, отвечающим различной заселенности молекулярных орбиталей [8]. Обычно для простейших систем, каким является молекулярный кислород, хватает небольшого набора конфигураций для правильной оценки энергии и волновой функции электронов. Молекулярные орбитали (МО) можно представить в виде линейной комбинации атомных орбиталей (АО), центрированных на ядре A и ядре B молекулы кислорода (см. рис. 2). Для составления АО используются слэтеровские орбитали, причем считается что внешние $2p$ -электроны движутся в кулоновском поле с эффективным зарядом $Z^* = 4.55$ и для них $n^* = 2$. Волновые функции атомных $2p$ -орбиталей кислорода

имеют следующий вид (см. также обозначения на рис. 2):

$$2p^\pm(r_i^K) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z^*}{a_0}\right)^{5/2} \exp\left(-\frac{Z^*r_i^K}{2a_0}\right) r_i \times \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin(\theta_i) \exp(\pm i\varphi_i). \quad (1)$$

Здесь a_0 — борковский радиус, Z^* — эффективный заряд ядра, который чувствуют внешние электроны, в данном случае принимается $Z^* = 4.55$ по Слэтеру. Расстояние от i -го электрона до ядер A, B определяется по формуле

$$r_i^{A,B} = \sqrt{r_i^2 + \frac{R^2}{4} \mp r_i R \cos(\theta_i)}. \quad (2)$$

Здесь R — межъядерное расстояние. Введем параметр $\alpha = Z^*/(2a_0)$ для удобства дальнейших вычислений.

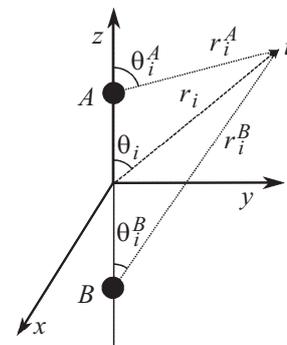


Рис. 2. Схематическое изображение молекулы кислорода (A, B — ядра молекулы). Показаны углы и расстояния, которые упоминаются в тексте, i -электрон на молекулярной орбитали кислорода.

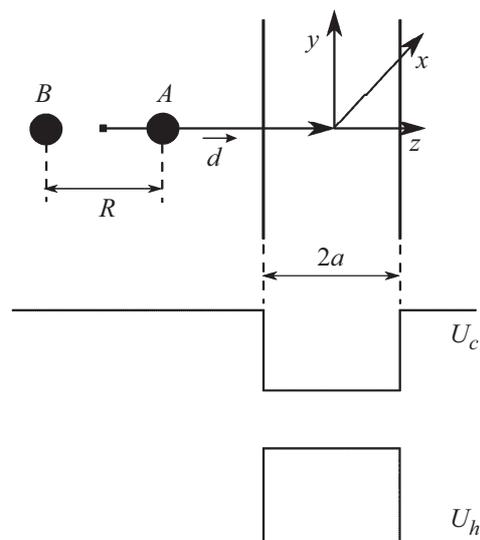


Рис. 3. Геометрическое расположение молекулы и квантовой ямы. Ось z соответствует оси молекулы. Квантовая яма может быть повернута произвольно относительно центра молекулы.

Волновые функции молекулы кислорода описываются в рамках метода молекулярных орбиталей как линейная комбинация атомных орбиталей:

$$\begin{aligned} \pi_g^\pm(i) &= C_g [2p^\pm(r_i^A) - 2p^\pm(r_i^B)], \\ \pi_u^\pm(i) &= C_u [2p^\pm(r_i^A) + 2p^\pm(r_i^B)], \end{aligned} \quad (3)$$

где $C_g = 1/\sqrt{2(1-S)}$, $C_u = 1/\sqrt{2(1+S)}$, S — интеграл перекрывания, равный $S = \exp(-w)(w^3 + 6w^2 + 15w + 15)$, $w = Z^*R/2a_0$. Получим теперь явный вид этих функций в сферической системе координат, связанной с центром молекулы кислорода и осью z , направленной вдоль оси молекулы (см. рис. 2):

$$\begin{aligned} \pi_g^\pm(i) &= C_g \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z^*}{a_0}\right)^{5/2} r_i \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin(\theta_i) \\ &\quad \times \exp(\pm i\varphi_i) [\exp(-\alpha r_i^A) - \exp(-\alpha r_i^B)], \\ \pi_u^\pm(i) &= C_u \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z^*}{a_0}\right)^{5/2} r_i \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin(\theta_i) \\ &\quad \times \exp(\pm i\varphi_i) [\exp(-\alpha r_i^A) + \exp(-\alpha r_i^B)]. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь мы использовали геометрическое соотношение $r_i^K \sin(\theta_i^K) = r_i \sin(\theta_i)$. Вектор r_i^A равен

$$r_i^A = r_i - r_A, \quad (5)$$

причем $r_A = r_B = r_0 = R/2$. Разложение экспоненты получено в *Приложении I*.

Таким образом, мы получили явное выражение для функции молекулярной орбитали кислорода:

$$\begin{aligned} \pi_{(g)}^\pm(i) &= \frac{1}{\pi} C_{(g)} \left[\left(\frac{Z^*}{a_0}\right)^{5/2} r_i \sin(\theta_i) \exp(\pm i\varphi_i) \right. \\ &\quad \left. \times \sum_{l=(0),2}^{\infty} F_l(r_i, r_0) \sqrt{2l+1} P_l(\cos \theta_i) \right], \end{aligned} \quad (6)$$

где

$$F_l(r_i, r_0) = \begin{cases} ar_0 i_l(ar_i) k_{l+1}(ar_0) - ar_i i_{l-1}(ar_i) k_l(ar_0) & \text{при } r_i < r_0, \\ ar_i i_l(ar_0) k_{l+1}(ar_i) - ar_0 i_{l-1}(ar_0) k_l(ar_i) & \text{при } r_i > r_0. \end{cases} \quad (7)$$

Двухэлектронные функции молекулярных орбиталей кислорода конструируются так, чтобы полная волновая функция была собственной функцией для оператора полного момента. Для простоты мы будем рассматривать только конфигурации основного и второго возбужденного состояний, так как именно они и дают вклад в процесс переноса энергии:

$$\begin{aligned} \psi_{(m)\mu}^{3\Sigma}(\xi_1, \xi_2) &= F_{3\mu}(r_1, r_2) \chi_m^{3\Sigma}(1, 2), \\ \psi_{\mu}^{1\Sigma}(\xi_1, \xi_2) &= F_{1\mu}(r_1, r_2) \chi^1(1, 2). \end{aligned} \quad (8)$$

Двухэлектронные функции кислорода запишем в виде

$$\begin{aligned} F_{3(g)}(r_1, r_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left| \pi_{(g)}^+(1) \pi_{(g)}^-(2) - \pi_{(g)}^+(2) \pi_{(g)}^-(1) \right|, \\ F_{1(g)}(r_1, r_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left| \pi_{(g)}^+(1) \pi_{(g)}^-(2) + \pi_{(g)}^+(2) \pi_{(g)}^-(1) \right|. \end{aligned} \quad (9)$$

В сферических координатах эти выражения примут следующий вид:

$$\begin{aligned} F_{3(g)}(r_1, r_2) &= \frac{2}{\sqrt{2}} \frac{1}{\pi^2} C_{(g)}^2 \\ &\quad \times \left[\left(\frac{Z^*}{a_0}\right)^5 r_1 r_2 \sin(\theta_1) \sin(\theta_2) \cos(\varphi_1 - \varphi_2) \right] \\ &\quad \times \left[\sum_{l_1=(0),2}^{\infty} F_{l_1}(r_1, r_0) \sqrt{2l_1+1} P_{l_1}(\cos \theta_1) \right] \\ &\quad \times \left[\sum_{l_2=(0),2}^{\infty} F_{l_2}(r_2, r_0) \sqrt{2l_2+1} P_{l_2}(\cos \theta_2) \right] \end{aligned} \quad (10)$$

и

$$\begin{aligned} F_{1(g)}(r_1, r_2) &= \frac{2}{\sqrt{2}} \frac{1}{\pi^2} C_{(g)}^2 \\ &\quad \times \left[\left(\frac{Z^*}{a_0}\right)^5 r_1 r_2 \sin(\theta_1) \sin(\theta_2) i \sin(\varphi_1 - \varphi_2) \right] \\ &\quad \times \left[\sum_{l_1=(0),2}^{\infty} F_{l_1}(r_1, r_0) \sqrt{2l_1+1} P_{l_1}(\cos \theta_1) \right] \\ &\quad \times \left[\sum_{l_2=(0),2}^{\infty} F_{l_2}(r_2, r_0) \sqrt{2l_2+1} P_{l_2}(\cos \theta_2) \right]. \end{aligned} \quad (11)$$

Для того чтобы правильно предсказать поведение волновых функций и величины энергетического зазора между основным и возбужденными состояниями, недостаточно учитывать только основную конфигурацию. Более точно, необходимо записывать волновую функцию как основного, так и возбужденного состояний в виде разложения полной волновой функции по конфигурациям с различной заселенностью. Решение самосогласованной задачи на собственные с использованием определенного набора конфигураций позволяет, во-первых, правильно предсказывать энергии переходов, а во-вторых, определить коэффициенты в разложении полной волновой функции по конфигурациям. В нашем случае достаточно учесть только две конфигурации:

$$\begin{aligned} (2r\pi_u)^4 (2r\pi_g)^2, \\ (2r\pi_u)^2 (2r\pi_g)^4. \end{aligned} \quad (12)$$

Такие конфигурации выбираются потому, что они обладают одним спином, а следовательно, дадут наибольший вклад в волновую функцию молекулы кислорода. При этом учитываются только неспаренные электроны, остальные электроны считаются принадлежащими остову. Тогда запись волновых функций примет следующий вид:

$$\begin{aligned} F_3(r_1, r_2) &= A_1 F_{2g}(r_1, r_2) + B_1 F_{3u}(r_1, r_2), \\ F_1(r_1, r_2) &= A_3 F_{1g}(r_1, r_2) + B_3 F_{1u}(r_1, r_2). \end{aligned} \quad (13)$$

Можно показать, что, хотя конфигурационное взаимодействие важно для определения энергий переходов, при расчете матричного элемента обменного взаимодействия основной вклад вносит только базовая конфигурация (с соответствующим индексом g).

3. Волновые функции электронов и дырок в нанопористом кремнии

В самом общем случае молекула кислорода может быть ориентирована относительно нормали к КЯ произвольно. Ясно, что определенные ориентации дадут больший вклад в матричный элемент. Для простоты рассмотрим ситуацию, изображенную на рис. 2. Этот случай соответствует нормальному расположению оси молекулы относительно квантовой ямы. Следует иметь в виду, что в самом общем случае волновая функция электронов и дырок в „повернутой“ системе координат записывается через оператор поворота:

$$\psi'_{c,h}(r') = \hat{D}(\alpha, \beta, \gamma) \psi_{c,h}(r). \quad (14)$$

В дальнейшем, будем проводить все вычисления только для случая, изображенного на рис. 2. Учет другой ориентации молекулы будет проведен в отдельной работе.

3.1. Волновые функции электронов

Эффективная масса объемного кремния и закон дисперсии электронов в кремнии являются анизотропными с шестью эквивалентными долинами. В этом случае решения для огибающих волновых функций электронов в КЯ зависят от типа долины. В рамках метода эффективной массы решения для электронов в КЯ можно записать в следующем виде:

$$\psi_c(r) = F_c(r) \psi_{nk_0}(r), \quad (15)$$

где $\psi_{nk_0}(r) = \exp(ik_0 r) u_{nk_0}(r)$. Множитель $\exp(ik_0 r)$ появляется из-за смещения минимума зоны проводимости относительно точки $k = 0$. В рамках простого параболического закона дисперсии уравнение для огибающих F_c примет следующий вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_{xx}} \frac{\partial^2 F_c}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2m_{yy}} \frac{\partial^2 F_c}{\partial y^2} - \frac{\hbar^2}{2m_{zz}} \frac{\partial^2 F_c}{\partial z^2} = \mathcal{E} F_c. \quad (16)$$

Здесь \mathcal{E} — энергия электрона, отсчитанная от дна зоны проводимости кремния. В вакууме волновая функция

электронов и дырок $\psi_{c(h)v}$, подчиняется уравнению Шредингера с массой свободного электрона m_0 :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta \psi_{cv} = (\mathcal{E} - U_c) \psi_{cv}. \quad (17)$$

Проблема граничных условий между кристаллом и вакуумом является достаточно сложной, поскольку блоховские функции являются быстроосциллирующими. Для того чтобы получить граничные условия, необходимо условие непрерывности волновой функции и плотности потока вероятности через интерфейс. Общепринятым подходом к получению корректных граничных условий является интегрирование и усреднение исходных граничных условий по объему одной элементарной ячейки. В итоге можно получить следующие граничные условия для волновых функций в КЯ и в барьерной области (в вакууме):

$$\begin{aligned} F_c|_{z=\pm a} &= \psi_{cv}|_{z=\pm a}, \\ \frac{1}{m_{zz}} \frac{\partial F_c}{\partial z} \Big|_{z=\pm a} &= \frac{1}{m_0} \frac{\partial \psi_{cv}}{\partial z} \Big|_{z=\pm a}. \end{aligned} \quad (18)$$

Выпишем общее решение для волновых функций электрона в КЯ и в вакууме. Мы считаем, что волновой вектор движения в плоскости не меняется при переходе через интерфейс. Тогда обозначим его как $\mathbf{q}_c = (q_{cx}, q_{cy})$. При этом $q_c = \sqrt{q_{cx}^2 + q_{cy}^2}$. Волновая функция электрона в вакууме примет вид:

$$\psi_{cv} = A_c \exp(iq_{cx}x) \exp(iq_{cy}y) \phi_{cv}(z). \quad (19)$$

В КЯ волновая функция будет иметь вид

$$F_c = A_c \exp(iq_{cx}x) \exp(iq_{cy}y) \phi_c(z). \quad (20)$$

Здесь A_c — нормировочная константа, введенная для удобства нормировки в ящике, равная $A_c = 1/\sqrt{S}$, где S — нормировочная площадь. Волновая функция в вакууме имеет вид

$$\phi_{cv}(z) = C_1 \exp(\kappa_{cv}z) + C_2 \exp(-\kappa_{cv}z), \quad (21)$$

где C_1 и C_2 — нормировочные константы в вакууме. В рамках нашей геометрии $C_1 \neq 0$ и $C_2 \equiv 0$ для области $z < 0$, что удовлетворяет условию ограниченности волновой функции. Подставляя (19) в (17), с учетом (21) получим

$$\kappa_{cv} = \sqrt{\frac{2m_0(U_c - \mathcal{E})}{\hbar^2} + q_c^2}. \quad (22)$$

Запишем общее решение для волновой функции в КЯ:

$$\phi_c(z) = B_1 \sin(k_c z) + B_2 \cos(k_c z), \quad (23)$$

где B_1 и B_2 — нормировочные константы в КЯ. Для волновых чисел получаем

$$k_c = \sqrt{\frac{2m_{zz}\mathcal{E}}{\hbar^2} - \frac{m_{zz}}{m_{xx}} q_{cx}^2 - \frac{m_{zz}}{m_{yy}} q_{cy}^2}. \quad (24)$$

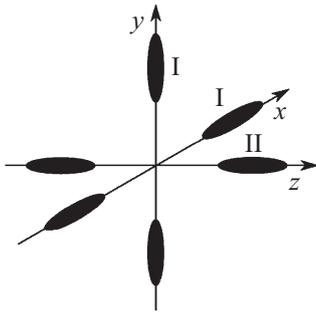


Рис. 4. Расположение долин в n-Si относительно оси квантования z .

В результате находим следующее дисперсионное соотношение для электронов:

$$\text{tg}(2k_c a) = \frac{2k_c \kappa_{cv} m_0 m_{zz}}{k_c^2 m_0^2 - \kappa_{cv}^2 m_{zz}^2}, \quad (25)$$

где a — полуширина стенки в пористом кремнии.

Проведем классификацию электронных уровней в КЯ (см. рис. 4). Поскольку ширина запрещенной зоны кремния 1.1 эВ, а энергия перехода в кислороде 1.68 эВ, для того чтобы переход смог произойти по резонансному механизму передачи энергии, необходимо вдоль оси квантования иметь малую эффективную массу, а следовательно, большее значение энергии размерного квантования. В долине типа I имеем следующие параметры:

$$\begin{aligned} m_{xx} &= 0.98m_0, \\ m_{yy} &= m_{zz} = 0.19m_0. \end{aligned} \quad (26)$$

В долине типа II имеем

$$\begin{aligned} m_{xx} &= m_{yy} = 0.19m_0, \\ m_{zz} &= 0.98m_0. \end{aligned} \quad (27)$$

Поскольку ось квантования совпадает с осью z , нахождение электронов в долине типа I обеспечивает большую энергию размерного квантования при той же толщине стенки. Дальнейший расчет показывает, что вероятность переноса энергии в данной конфигурации больше, чем в случае долины типа II. Однако вследствие большого времени жизни экситона и малого энергетического расстояния между состояниями I и II, $\sim (0.2-0.3)$ эВ возможен термический выброс носителей заряда в долину типа I. Корректный учет этого процесса будет дан в отдельной работе.

3.2. Волновые функции дырок

Волновые функции тяжелых дырок можно находить, используя модель Латтинжера. Однако, как будет показано далее, знание точного вида волновых функций в КЯ пористого кремния не является необходимым. Поэтому

для простоты будем искать дырочную волновую функцию, исходя из модели квадратичного закона дисперсии. В этом случае граничные условия сшивки волновых функций записываются аналогично электронным, и для них закон дисперсии имеет вид

$$\text{tg}(2k_h a) = \frac{2k_h \kappa_{hv} m_0 m_{hh}}{k_h^2 m_0^2 - \kappa_{hv}^2 m_{hh}^2}. \quad (28)$$

Соответственно волновая функция в вакууме примет вид

$$\psi_{hv}^> = A_h \exp(iq_{hx}x) \exp(iq_{hy}y) \phi_{hv}(z). \quad (29)$$

В КЯ волновая функция будет иметь вид

$$\psi_{hv}^< = A_h \exp(iq_{hx}x) \exp(iq_{hy}y) \phi_h(z). \quad (30)$$

Здесь A_h — нормировочная константа, введенная для удобства нормировки в ящике и равная $A_h = 1/\sqrt{S}$, где S — нормировочная площадь. Волновая функция в вакууме имеет вид

$$\phi_{hv}(z) = \tilde{C}_1 \exp(\kappa_{hv}z) + \tilde{C}_2 \exp(-\kappa_{hv}z). \quad (31)$$

Кроме того имеем

$$\kappa_{hv} = \sqrt{\frac{2m_0(U_h + E_h)}{\hbar^2} + q_h^2}, \quad (32)$$

где E_h отсчитывается от вершины валентной зоны вверх. Общее решение для волновой функции в КЯ:

$$\phi_h(z) = \tilde{B}_1 \sin(k_h z) + \tilde{B}_2 \cos(k_h z), \quad (33)$$

где $\tilde{B}_{1,2}$ — нормировочные константы для дырочной волновой функции в КЯ.

4. Структура и вычисление матричного элемента обменного взаимодействия

Матричный элемент кулоновского взаимодействия, ответственный за передачу энергии от нанопористого кремния к молекуле кислорода, может быть записан как

$$M_{if} = \int_{V_1 V_2 V_3} \psi_f^*(\xi_1, \xi_2, \xi_3) \hat{V} \psi_i(\xi_1, \xi_2, \xi_3) d^3 r_1 d^3 r_2 d^3 r_3. \quad (34)$$

Здесь $\xi = (r, \sigma)$.

Оператор взаимодействия представляется суммой операторов кулоновского взаимодействия между всеми тремя электронами, участвующими в процессе, $\hat{V} = V_{12} + V_{23} + V_{13}$, так как все три частицы являются неразличимыми. Здесь $V_{ij} = e^2/\epsilon |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ — оператор кулоновского взаимодействия. В начальном состоянии находится электрон с волновой функцией $\psi_c(r_3)\chi(3)$. Спиновый столбец $\chi(3)$ — это спиновый столбец α или β . Молекула кислорода находится в триплетном

состоянии с волновой функцией $\psi_{(m)\mu}^{3\Sigma_g^-}(\xi_1, \xi_2)$. Так как последнее есть двухчастичная волновая функция, антисимметричная относительно перестановки двух электронов, полная антисимметричная волновая функция имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \psi_i(\xi_1, \xi_2, \xi_3) = & \frac{1}{\sqrt{3}} [\psi_c(r_1)\chi(1)\psi_{(m)\mu}^{3\Sigma_g^-}(\xi_2, \xi_3) \\ & + \psi_c(r_2)\chi(2)\psi_{(m)\mu}^{3\Sigma_g^-}(\xi_3, \xi_1) + \psi_c(r_3)\chi(3)\psi_{(m)\mu}^{3\Sigma_g^-}(\xi_1, \xi_2)]. \end{aligned} \quad (35)$$

Аналогично функция конечного состояния примет вид

$$\begin{aligned} \psi_f(\xi_1, \xi_2, \xi_3) = & \frac{1}{\sqrt{3}} [\psi_h(r_1)\chi(1)\psi_{(m)\mu}^{1\Sigma_g^+}(\xi_2, \xi_3) \\ & + \psi_h(r_2)\chi(2)\psi_{(m)\mu}^{1\Sigma_g^+}(\xi_3, \xi_1) + \psi_h(r_3)\chi(3)\psi_{(m)\mu}^{1\Sigma_g^+}(\xi_1, \xi_2)]. \end{aligned} \quad (36)$$

После переобозначения немых индексов окончательное выражение для матричного элемента электрон-электронного взаимодействия имеет вид

$$M_{if} = 2(M_{\text{coul}}) + \frac{M'_{\text{coul}}}{2} - M_{\text{ex}}. \quad (37)$$

Как можно показать, оба прямых кулоновских матричных элемента равны нулю. Отличным от нуля оказывается только матричный элемент обменного взаимодействия, который без учета его спиновой части имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} M_{\text{ex}} = & \int_{V_1 V_2 V_3} \psi_{h1}^*(r_1)F_1(r_2, r_3)(V_{12} + V_{32} + V_{31}) \\ & \times \psi_c(r_3)F_3(r_2, r_1)d^3r_1d^3r_2d^3r_3. \end{aligned} \quad (38)$$

Данный матричный элемент разбивается на три вклада: M_{12} , M_{32} , M_{31} . Каждый из этих матричных элементов может быть представлен в виде, соответствующем взаимодействию электронов i, j :

$$\begin{aligned} M_{ij} = & \int_{V_1 V_2 V_3} \psi_{h1}^*(r_1)F_1(r_2, r_3)V_{ij}\psi_c(r_3) \\ & \times F_3(r_2, r_1)d^3r_1d^3r_2d^3r_3. \end{aligned} \quad (39)$$

Исходя из структуры матричного элемента M_{12} можно разбить следующим образом. Введем функцию

$$\Phi_1(r_2) = \int_{V_3} d^3r_3 F_1(r_2, r_3)\psi_c(r_3). \quad (40)$$

Тогда матричный элемент M_{12} примет следующий вид:

$$M_{12} = \int_{V_1 V_2} \psi_{h1}^*(r_1)\Phi_1(r_2)V_{12}F_3(r_2, r_1)d^3r_1d^3r_2. \quad (41)$$

Аналогично структурируется матричный элемент M_{32} . Введем функцию

$$\Phi_3(r_2) = \int_{V_1} d^3r_1 F_3(r_2, r_1)\psi_{h1}^*(r_1). \quad (42)$$

Тогда матричный элемент M_{32} примет следующий вид:

$$M_{32} = \int_{V_2 V_3} \psi_c(r_3)\Phi_3(r_2)V_{32}F_1(r_2, r_3)d^3r_2d^3r_3. \quad (43)$$

Матричный элемент M_{31} не имеет такой простой структуры, и переменные интегрирования в нем не разделяются. Вывод выражения для M_{12} проведен в Приложении I. Конечное выражение для матричного элемента имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} M_{\text{ex}(12)} = & \frac{e^2}{\epsilon} A_c A_h C_1 \tilde{C}_1 C_\Phi \exp[-(\kappa_c + \kappa_h)d] \\ & \times \sum_{\tilde{l}=0}^{\infty} \sum_{\tilde{m}=-\tilde{l}}^{\tilde{l}} \sum_{l_1=1,2}^{\infty} \sum_{l_2=1,2}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} N_g i \frac{\pi}{4} \\ & \times \{I_{m=0}^\theta(q_c q_h) \cos(\varphi_c - \varphi_h) - \frac{q_c q_h}{2} (I_{m=-2}^\theta \exp[i(\varphi_c - \varphi_h)] \\ & + I_{m=2}^\theta \exp[-i(\varphi_c - \varphi_h)])\} \int r_1^2 dr_1 r_2^2 dr_2 r_1^2 r_2^2 \\ & \times F_{l_1}(r_1, r_0)F_{l_2}(r_2, r_0)F_{\tilde{l}_2}(r_2, r_0)\Phi_{\tilde{l}}(r_1, r_2)i_l(\kappa_h r_1) \\ & \times \sqrt{(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)(2\tilde{l}_2 + 1)}, \end{aligned} \quad (44)$$

где

$$\begin{aligned} C_\Phi = & - \sum_{l_3=1,2}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} i \frac{2l+1}{4} N_g \sqrt{2l_3 + 1} I^\theta(l_3, l) \\ & \times \int_0^{r_0} r_3^4 dr_3 F_{l_3}(r_3, r_0)i_l(\kappa_c r_3). \end{aligned} \quad (45)$$

Выражение для $I^\theta(l_3, l)$ приведено в Приложении I (см. формулы (П.1.16) и вывод). Также здесь $N_{(g,u)} = \sqrt{2}(1/\pi^2)(Z^*/a_0)^5 C_{(g,u)}^2$. Интегралы по угловым переменным равны

$$\begin{aligned} I_m^\theta = & \int d\theta_1 \int \theta_2 \sin^3 \theta_1 \sin^3 \theta_2 [P_{l_1}(\cos \theta_1) \\ & \times P_{\tilde{l}_m}(\cos \theta_1)P_{l_2}(\cos \theta_2)P_{\tilde{l}_m}(\cos \theta_2)P_{\tilde{l}_2}(\cos(\theta_2))]. \end{aligned} \quad (46)$$

Отметим, что матричный элемент пропорционален $q_c q_h$ и значит, что импульс носителя в КЯ при переходе не сохраняется, что связано с характерным масштабом молекулы кислорода, $\ll 1/q$. Мы считаем, что основные зависимости от расстояния и от параметров квантовой системы одинаковы для всех трех матричных элементов (это верно, поскольку все три матричных элемента имеют одинаковый экспоненциальный множитель), и поэтому мы считаем $V_{\text{ex}} \approx 3M_{12}$.

5. Вычисление вероятности переноса энергии

Поскольку в начальном и конечном состояниях имеется непрерывное движение в плоскости квантовой ямы, мы можем, в отличие от случая полностью дискретного спектра использовать, теорию возмущений для вычисления вероятности переноса энергии. Как можно показать, усреднение по спиновым переменным квадрата матричного элемента дает

$$\begin{aligned} \overline{|M_{if}|^2} &= |M_{ex}(r)|^2 \\ &= |M_{ex(12)}(r) + M_{ex(23)}(r) + M_{ex(31)}(r)|^2. \end{aligned} \quad (47)$$

Вероятность переноса энергии может быть вычислена согласно золотому правилу Ферми:

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \int d\Gamma_i d\Gamma_f |M_{ex}|^2 f_c f_h \delta(E_i - E_f). \quad (48)$$

При этом плотность состояний в КЯ имеет вид

$$\begin{aligned} d\Gamma_i &= \frac{L_x L_y dq_{xc} dq_{yc}}{(2\pi)^2} = \frac{L_x L_y q_c dq_c d\varphi_c}{(2\pi)^2}, \\ d\Gamma_f &= \frac{L_x L_y dq_{xh} dq_{yh}}{(2\pi)^2} = \frac{L_x L_y q_h dq_h d\varphi_h}{(2\pi)^2}. \end{aligned} \quad (49)$$

Таким образом, вероятность имеет вид

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \int \frac{q_c dq_c d\varphi_c q_h dq_h d\varphi_h}{(2\pi)^4} |\tilde{M}_{ex}|^2 f_c f_h \delta(E_i - E_f). \quad (50)$$

Примем энергию перехода в молекуле синглетного кислорода $\Delta = 1.68$ эВ. Обозначим энергии размерного квантования электронов и дырок вместе с энергией продольного движения в пористом кремнии \mathcal{E}_c и \mathcal{E}_h , а энергии их продольного движения \mathcal{E}_{qc} и \mathcal{E}_{qh} . В (50) энергии начального и конечного состояний равны

$$\begin{aligned} E_i = \mathcal{E}_c &= q_c^2 \left[\frac{\hbar^2 \cos^2(\varphi_c)}{2m_{xx}} + \frac{\hbar^2 \sin^2(\varphi_c)}{2m_{yy}} \right] + \frac{\hbar^2 k_c^2}{2m_{zz}}, \\ E_f = \Delta - E_g + \mathcal{E}_h &= \Delta - E_g - \frac{\hbar^2 q_h^2}{2m_{hh}} - \frac{\hbar^2 k_h^2}{2m_{hh}}. \end{aligned} \quad (51)$$

Введем $E_0 = \Delta - E_g^{\text{eff}}$, причем $E_g^{\text{eff}} = E_g + \frac{\hbar^2 k_c^2}{2m_{zz}} + \frac{\hbar^2 k_h^2}{2m_{hh}}$. Проинтегрируем в выражении (50) по переменным q_h и по φ_h . Поскольку сам аргумент δ -функции не зависит от угловых переменных, интегрирование по этим переменным можно разделить. При этом интеграл по угловым переменным даст усредненное значение квадрата матричного элемента, а интеграл по переменной q_h можно

вычислить следующим образом:

$$\begin{aligned} &\int_0^\infty f(\mathcal{E}_c) f(\mathcal{E}_h) |M|^2 \delta(E_i - E_f) \\ &= f(\mathcal{E}_c) f(\mathcal{E}_h) |M|^2 \frac{m_{hh}}{\hbar^2} \Big|_{\eta_h = \frac{m_{hh}}{\hbar^2} (E_0 - \mathcal{E}_{qc} + \frac{\hbar^2 k_c^2}{2m_{zz}})} \\ &= f(\mathcal{E}_c) \tilde{f}(\tilde{\mathcal{E}}_h) \frac{m_{hh}}{\hbar^2} |M|^2, \end{aligned} \quad (52)$$

где введен параметр $\eta_h = q_h^2/2$, а также введена функция распределения для дырок в пористом кремнии $\tilde{f}(\tilde{\mathcal{E}}_h)$, причем энергия $\tilde{\mathcal{E}}_h$ отсчитывается от вершины валентной зоны вниз. В плоскости квантовой ямы двумерные концентрации электронов и дырок равны соответственно n_c и n_h , причем функции распределения носителей заряда нормируются на эту двумерную концентрацию.

Благодаря свойствам δ -функции выражение (50) для вероятности может быть переписано в виде

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \int \frac{d\varphi_c d\varphi_h q_c dq_c}{(2\pi)^4} f(\mathcal{E}_{qc}) \tilde{f}(\tilde{\mathcal{E}}_{qh}) |\tilde{M}|^2 \Big|_{\tilde{\mathcal{E}}_{qh} = E_0 - \mathcal{E}_{qc}} \frac{m_{hh}}{\hbar^2}. \quad (53)$$

Далее, можно видеть что от угловой переменной φ_h зависит только матричный элемент, т.е. $M = M_0 \cos(\varphi_c - \varphi_h)$. После усреднения получим

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \int \frac{d\eta_c d\varphi_c}{2(2\pi)^3} f(\mathcal{E}_{qc}) \tilde{f}(\tilde{\mathcal{E}}_{qh}) |M_0|^2 \frac{m_{hh}}{\hbar^2}. \quad (54)$$

Здесь $\tilde{\mathcal{E}}_{qh} = \hbar^2 q_h^2 / 2m_{hh}$. Принимаем, что функции распределения носителей заряда не вырождены. Тогда функция распределения для электронов имеет вид [12]

$$f(\mathcal{E}_{qc}) = \frac{2\pi \hbar^2}{T \sqrt{m_{xx} m_{yy}}} n_c \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_{qc}}{T}\right). \quad (55)$$

Функция распределения для дырок примет вид

$$\tilde{f}(\tilde{\mathcal{E}}_{qh}) = \frac{2\pi \hbar^2}{T m_{hh}} n_h \exp\left(-\frac{\tilde{\mathcal{E}}_{qh}}{T}\right). \quad (56)$$

В выражении (54) интегрирование по η_c ведется до $\eta_c^{\text{max}}(\varphi_c)$, определяемого из условия $q_h = 0$ и равного

$$\eta_c^{\text{max}} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{E_0 - (\hbar^2 k_c^2 / 2m_{zz}) - (\hbar^2 k_n^2 / 2m_{hh})}{(\cos^2 \varphi_c / m_{xx}) + (\sin^2 \varphi_c / m_{yy})}. \quad (57)$$

Усредненный матричный элемент $M_0 \propto q_c q_h$, а значит, можно написать $M_0 = A_0 q_c q_h$. В конечное выражение входит интеграл от квадрата матричного элемента, а следовательно, требуется вычислить интеграл

$$I_\eta = \int_0^{2\pi} d\varphi_c \int_0^{\eta_c^{\text{max}}(\varphi_c)} 2\eta_c q_h^2(\eta_c). \quad (58)$$

Такой интеграл может быть легко вычислен, и мы получаем

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{\hbar^2}{T^2} n_c n_h \exp \left[-\frac{1}{T} \left(E_0 - \frac{\hbar^2 k_c^2}{2m_{cz}} - \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m_{hh}} \right) \right] \times \mathcal{Z}^3 |A_0|^2 \frac{m_{xx} + m_{yy}}{24m_{hh}^2}, \quad (59)$$

где $\mathcal{Z} = 2m_{hh}E_0/\hbar^2$.

6. Обсуждение результатов

Теперь проведем анализ численных значений вероятности переноса энергии. Для простоты считаем, что все матричные элементы одного порядка и имеют одинаковую экспоненциальную зависимость от расстояния d . Расчет проводился для следующих значений параметров: толщина стенки $a = 1.8$ нм, молекула кислорода находится в контакте с поверхностью. Численный расчет вероятности для таких параметров дает значение $\sim 9 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ (см. рис. 5), что неплохо согласуется с экспериментом [5]. При увеличении как a , так и расстояния d от центра квантовой ямы до центра молекулы, вероятность переноса уменьшается на порядки. Указанная толщина стенки является вполне реалистичной, если судить по данным эксперимента [13,14]. На рис. 5. представлена зависимость вероятности переноса энергии с трансформацией кислорода в синглетную форму от толщины стенки в диапазоне толщин стенки от 1.7 до 2.0 нм в условиях контактного расстояния между молекулой кислорода и стенкой кремния. Такой разброс представляется реалистичным для модели пористого кремния как набора квантовых ям с переменной толщиной. Показано, что максимальное значение вероятности переноса наблюдается при толщине

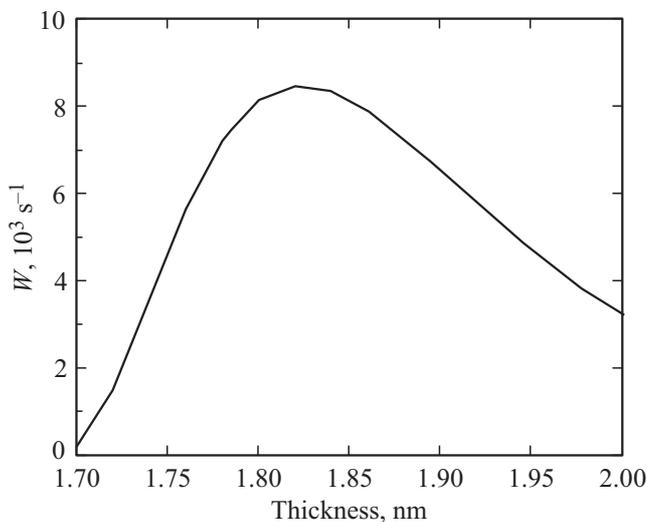


Рис. 5. Зависимость вероятности переноса энергии от толщины стенки в пористом кремнии.

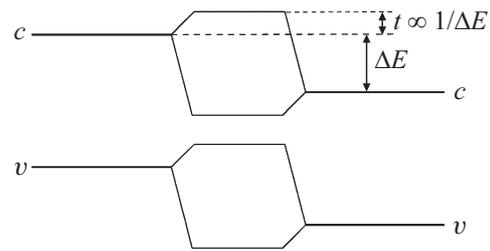


Рис. 6. Туннельное расщепление при переносе энергии при тандемном механизме. Показаны зона проводимости (c) и валентная зона (v). На схеме уровни энергии донора (левая часть) и акцептора (правая часть) смещены по энергии ΔE друг относительно друга. Показано расщепление t уровней энергии за счет проникновения волновых функций под барьер.

стенки 1.83 нм. Теперь обсудим различные механизмы, которые могут быть ответственны за процесс генерации синглетного кислорода на поверхности возбужденного нанопористого кремния. Во-первых, из-за спиновых правил отбора прямой кулоновский процесс (по механизму Ферстера [15]) запрещен. Единственным взаимодействием, которое ответственно за снятие запрета по спину является спин-орбитальное взаимодействие. Однако в молекуле кислорода данное взаимодействие ничтожно мало [16], что означает ничтожно малую вероятность прямого кулоновского процесса. Таким образом, в нашей системе ферстеровским процессом можно пренебречь. В литературе также обсуждается тандемный механизм (перенос энергии с одновременным переносом заряда за счет туннелирования) как основной при переносе энергии между пористым кремнием и молекулярным кислородом. Такой процесс является допустимым в случае, когда системы являются идентичными с близкими по энергии уровнями. Однако в системе пористый кремний/молекулярный кислород уровни разнесены по энергии, несмотря на то что сами энергии переходов совпадают. Это означает, что туннельное расщепление, ответственное за тандемный механизм в такой системе ничтожно мало. Поскольку туннельный матричный элемент, как это следует из работы [7], $M \propto 2t_{etn}/E_c$, вклад от такого процесса можно не учитывать (рис. 6).

Сводный анализ всех возможных механизмов, которые могут быть ответственны за механизм передачи энергии от нанопористого кремния к молекуле кислорода, дан в таблице.

Таким образом, как показано в настоящей работе, основным механизмом, ответственным за процесс переноса энергии между пористым кремнием и молекулярным кислородом, является обменный перенос энергии. Как показано в [17], учет экранирования приводит к появлению в вероятности переноса энергии некоторого множителя, зависящего от диэлектрической проницаемости среды. Также понятно, что учет границы и различных диэлектрических постоянных потребует учета потенциалов изображения, и такой учет будет выполнен в отдельной

Качественное сравнение для различных механизмов переноса энергии в применении к теории генерации синглетного кислорода

Механизм	Зависимость от расстояния	Сила взаимодействия	Ссылка
По Ферстеру (прямой)	$\propto 1/d^6$	Запрещен по спину, ослаблен в меру спин-орбитального взаимодействия	[15]
По Декстеру (обменный)	$\propto \exp(-\kappa d)$	Основной	[11]
Контактный (с учетом потенциала изображения)	$\propto 1/d^6$	Слабый для прямого контактного и основной для обменного. Обменный механизм изменится незначительно	[17]
Тандем (учет туннелирования носителей заряда)	$\propto 1/d^6$	Пропорционален туннельным матричным элементам, которые малы в силу большой расстройки уровней	[7]

работе. Также отдельно будет проведен корректный учет другой ориентации молекулы относительно поверхности нанопористого кремния.

Приложение I. Матричный элемент M_{12}

Займемся непосредственным вычислением матричного элемента. На самом деле нам не важно знать структуру волновых функций внутри самой ямы, так как простая оценка показывает, что волновая функция в кремнии имеет более длинные „хвосты“. Действительно, ранее были получены аналитические выражения для волновых функций электронов и дырок кремния в КЯ и в вакууме. Оценим теперь характерный масштаб проникновения волновых функций кремния и кислорода. Для кремния

$$\kappa_{Si} \sim \sqrt{\frac{2m_0U_c}{\hbar^2}}, \tag{П.1.1}$$

Для кислорода

$$\kappa_{O_2} \approx \frac{Z^*}{2a_0}. \tag{П.1.2}$$

Дадим численную оценку этих величин. При $Z^* = 4.55$ и $U_c = 4.2$ эВ имеем $1/\kappa_{Si} \approx 0.8 \text{ \AA}$ и $1/\kappa_{O_2} \approx 0.22 \text{ \AA}$. Это означает, что длина проникновения волновых функций кремния в 3–4 раза больше характерного масштаба волновых функций кислорода. Следовательно, основной вклад в матричный элемент обменного взаимодействия дает проникновение волновых функций кремния в кислород по сравнению с проникновением функций кислорода в кремний. На первом этапе вычислим функцию

$$\Phi_1(r_2) = \int_{V_3} d^3r_3 F_1(r_2 r_3) \psi_c(r_3). \tag{П.1.3}$$

Рассматриваем перекрытие в области сферы $\sim r_0$, где сосредоточена основная часть волновой функции кислорода. Поскольку мы работаем в единой системе координат, связанной с центром молекулы, нам необходимо знать координаты в собственной системе координат, связанной с центром квантовой ямы (см. рис. 3). При этом $r' = r - d$, $x' = x$, $y' = y$, $z' = z - d$.

Волновая функция электрона в вакууме в интересующей нас области молекулы кислорода имеет вид

$$\psi_{cv}(r')_{z' < -a} = A_c \exp i q_x x' \exp i q_y y' \phi_{cv}(z'),$$

$$\phi_{ev}(z') = C_1 \exp \kappa_{cv} z'. \tag{П.1.4}$$

Получим разложения $\exp(\alpha z)$ и $\exp(-\alpha z)$ по сферическим гармоникам. Напишем разложение плоской волны:

$$\exp(ikz) = \sum_l i^l j_l(kr) \frac{2l+1}{4\pi} P_l(\cos \theta). \tag{П.1.5}$$

Отсюда имеем:

$$\exp(-\alpha z) = \sum_l (-1)^l i_l(\alpha r) \frac{2l+1}{4\pi} P_l(\cos \theta),$$

$$\exp(\alpha z) = \sum_l i_l(\alpha r) \frac{2l+1}{4\pi} P_l(\cos \theta). \tag{П.1.6}$$

Функция $\Phi_1(r_2)$ может быть представлена в виде $\Phi_1(r_2) = A_3 \Phi_{1g}(r_2) + B_3 \Phi_{1u}(r_2)$. Выпишем интеграл по переменным, от которых зависит интегрирование. Кроме того, мы интегрируем по области $r_3 < r_0$, что соответствует основной области локализации волновых функций кислорода:

$$I_1 = \int_0^{r_0} r_3^2 dr_3 \int \sin(\theta_3) d\theta_3 d\varphi_3 \{ \sin \theta_3 \sin(\varphi_2 - \varphi_3) \times \exp[iq\rho_3 \cos(\varphi_3 - \varphi_{q3})] \} F_{13}(r_3, r_0) \sqrt{2l_3 + 1} \times P_l(\cos \theta_3) \exp[\kappa_{cv}(r_3 \cos \theta_3 - d)]. \tag{П.1.7}$$

В сферической геометрии $\rho_3 = r_3 \sin \theta_3$. Вычислим интеграл по φ_3 . Такой интеграл допускает прямое вычисление и равен

$$I_1^{(\varphi)} = \int_0^{2\pi} d\varphi_3 \sin(\varphi_3 - \varphi_2) \exp[i\beta \cos(\varphi_3 - \varphi_{q3})] = -2\pi i J_1(\beta) \sin(\varphi_2 - \varphi_{q3}), \tag{П.1.8}$$

где $\beta = qr_3 \sin \theta_3$. Вычислим оставшиеся интегралы по r_3 и по θ_3 :

$$I_1 = - \int_0^{r_0} r_3^2 dr_3 \int \sin \theta_3 d\theta_3 [\sin(\theta_3) 2\pi i J_1(qr_3 \sin \theta_3) \times \sin(\varphi_2 - \varphi_{q3})] F_{l_3}(r_3, r_0) \sqrt{2l_3 + 1} \times P_{l_3}(\cos \theta_3) \exp(\kappa_{cv} \cos \theta_3 - d). \tag{П.1.9}$$

Далее, вынесем экспоненту $\exp(-\kappa_{cv}d)$ за скобки и преобразуем $\exp(\kappa_{cv}r_3 \cos \theta_3)$ согласно (П.1.6):

$$I_1^{(\theta)} = \int_0^\pi \sin^2(\theta_3) d\theta_3 I_1(qr_3 \sin \theta_3) P_{l_3}(\cos \theta_3) \times \sum_{l=0}^\infty i_l(\kappa_{cv}r_3) \frac{2l+1}{4\pi} P_l(\cos \theta_3). \tag{П.1.10}$$

При оценке функции Бесселя в подынтегральном выражении заметим, что волновой вектор в плоскости ямы порядка теплового, а значит, $q \sim q_T = \sqrt{2mk_B T / \hbar^2} \sim 10^7 \text{ см}^{-1}$. При этом мы интегрируем по области вокруг молекулы кислорода $\sim r_0$. Простая оценка дает, что при этом аргумент функции Бесселя много $\ll 1$, а значит, ее можно разложить в ряд Тейлора, ограничившись только первым членом в разложении. При этом интеграл примет вид

$$I_1^{(\theta)} = \frac{qr_3}{2} \int_0^\pi \sin^3 \theta_3 d\theta_3 P_{l_3}(\cos \theta_3) \sum_{l=0}^\infty i_l(\kappa_{cv}r_3) \times \frac{2l+1}{4\pi} P_l(\cos \theta_3). \tag{П.1.11}$$

Данный интеграл разлагается в интеграл от произведения сферических функций. Используя разложение Клебша-Гордана [18], получим:

$$I^\theta(l, l_3) = \int_0^\pi \sin^3 \theta d\theta P_l(\cos \theta) P_{l_3}(\cos \theta) = \frac{4}{3} \left[\delta_{ll_3} - \frac{1}{5} (C_{l_0, l_3, 0}^{20})^2 \right]. \tag{П.1.12}$$

Подставим теперь полученную функцию в матричный элемент обменного взаимодействия M_{12} (13):

$$M_{12} = \int_{V_1 V_2} \psi_{h1}^*(r_1) \Phi_1(r_2) \frac{e^2}{\varepsilon|r_1 - r_2|} F_3(r_2, r_1) d^3r_1 d^3r_2. \tag{П.1.13}$$

Здесь

$$F_3(r_2, r_1) = A_1 F_{3g}(r_2, r_1) + B_1 F_{3u}(r_2, r_1). \tag{П.1.14}$$

Для вычисления используем выражение (10).

Запишем функции в выражении (П.1.13). Волновая функция дырок в области вакуума имеет следующий вид:

$$\psi_{h1}^*(r_1) = A_h \exp(-iq_x^h x_1) \exp(-iq_y^h y_1) \phi_{hV}(z'). \tag{П.1.15}$$

Волновая функция дырки в интересующей нас области синглетного кислорода имеет следующий вид:

$$\phi_{hV}(z) = \tilde{C}_1 \exp(-\kappa_{hV}d) \exp(\kappa_{hV}z). \tag{П.1.16}$$

При этом для экспоненты используется разложение (П.1.16). Напишем конечный интеграл, содержащий все необходимые зависимости:

$$I = \int d^3r_1 d^3r_2 r_1 r_2^2 \sin \theta_1 \sin^2 \theta_2 \sin(\varphi_1 - \varphi_2) \times F_{l_1}(r_1, r_0) F_{l_2}(r_2, r_0) F_{\tilde{l}_2}(r_1, r_0) \times P_{l_1}(\cos \theta_1) P_{l_2}(\cos \theta_2) P_{\tilde{l}_2}(\cos \theta_2) \times \sqrt{(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)(2\tilde{l}_2 + 1)} \times \exp[-iq_h r_1 \sin \theta_1 \cos(\varphi_1 - \varphi_h)] i_l(\kappa_{hV} r_1) \times \frac{2l+1}{4\pi} P_l(\cos \theta_1) \frac{e^2}{\varepsilon|r_1 - r_2|}. \tag{П.1.17}$$

Теперь разложим кулоновский потенциал:

$$\frac{1}{|r_1 - r_2|} = \begin{cases} \frac{4\pi}{r_2} \sum_{l=0}^\infty \frac{1}{2\tilde{l}+1} \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^{\tilde{l}} [Y_{\tilde{l}}(\Omega_1) \cdot Y_{\tilde{l}}(\Omega_2)] & \text{при } r_1 < r_2, \\ \frac{4\pi}{r_1} \sum_{l=0}^\infty \frac{1}{2\tilde{l}+1} \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^{\tilde{l}} [Y_{\tilde{l}}(\Omega_1) \cdot Y_{\tilde{l}}(\Omega_2)] & \text{при } r_1 > r_2, \end{cases} \tag{П.1.18}$$

где $Y_{\tilde{l}}(\Omega_1) \cdot Y_{\tilde{l}}(\Omega_2) = \sum_{m=-\tilde{l}}^{\tilde{l}} Y_{\tilde{l}m}(\Omega_1) Y_{\tilde{l}m}^*(\Omega_2)$. Введем обозначение

$$\mathcal{F}_l(r_1, r_2) = \begin{cases} \frac{4\pi}{r_2} \frac{1}{2l+1} \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^l & \text{при } r_1 < r_2, \\ \frac{4\pi}{r_1} \frac{1}{2l+1} \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^l & \text{при } r_1 > r_2. \end{cases} \tag{П.1.19}$$

Вычислим интеграл по φ_1 и φ_2 . От кулоновского взаимодействия имеем вклад в подынтегральное выражение $\exp[i\tilde{m}(\varphi_1 - \varphi_2)]$. Тогда интеграл примет вид

$$I_1^\varphi = \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_2 \sin(\varphi_1 - \varphi_2) \sin(\varphi_2 - \varphi_c) \times \exp[-iq_h r_1 \sin \theta_1 \cos(\varphi_1 - \varphi_h)] \exp[i\tilde{m}(\varphi_1 - \varphi_2)]. \tag{П.1.20}$$

Данный интеграл может быть представлен в замкнутом аналитическом виде. В случае $\tilde{m} \neq 0$ данный интеграл обращается тождественно в нуль. Однако при $\tilde{m} = 0$ данный интеграл не равен нулю и ему соответствует замкнутое выражение:

$$I_1^{\varphi} = 2\pi^2 i J_1(q_h r_1 \sin \theta_1) \cos(\varphi_{q1} - \varphi_{q3}). \quad (\text{П.И.21})$$

Теперь так же, как раньше, будем разлагать эту функцию в ряд Тейлора. Тогда получим:

$$I_1^{\varphi} \approx \pi^2 i q_h r_1 \sin \theta_1 \cos(\varphi_{q1} - \varphi_{q3}). \quad (\text{П.И.22})$$

Возьмем интеграл по θ_1 и θ_2 . Имеем:

$$I_2 = \int_0^{\pi} \sin \theta_1 d\theta_1 \int_0^{\pi} \sin \theta_2 d\theta_2 [\sin^2 \theta_1 \sin^2 \theta_2 \times P_{l_1}(\cos \theta_1) P_{l_2}(\cos \theta_2) P_l(\cos \theta_1) P_l(\cos \theta_2)]. \quad (\text{П.И.23})$$

Интегрирование по угловым переменным разделяется. Каждый такой интеграл может быть вычислен аналитически. Приведем конечное выражение для интеграла по угловым переменным:

$$I_2 = \frac{16}{9} \left[\delta_{l,l} - \frac{1}{5} (C_{l,0,0}^{20})^2 \right] \left[\delta_{l,l} - \frac{1}{5} (C_{l,0,0}^{20})^2 \right]. \quad (\text{П.И.24})$$

Теперь приведем выражение для интеграла по радиальным переменным:

$$I_3 = \int_0^{r_0} r_1^2 dr_1 \int_0^{r_0} r_2^2 dr_2 r_1^2 r_2^2 [i_l(\kappa_{lv} r_1) \times \mathcal{F}_l(r_1, r_2) \mathcal{F}_{l_1}(r_1, r_0) \mathcal{F}_{l_2}(r_2, r_0) \mathcal{F}_l(r_2, r_0)]. \quad (\text{П.И.25})$$

Приложение II. Разложение экспоненты по сферическим функциям

Получим теперь разложение выражения $\exp(-\alpha|r_1 - r_2|) = \exp(-\alpha r)$ по сферическим гармоникам. Для этого рассмотрим разложение сферической волны:

$$\frac{\exp(ikr)}{r} = 4\pi i k \sum_l j_l(kr_1 h_l^{(1)}(kr_2)) [Y_l(\Omega_1) \cdot Y_l(\Omega_2)], \quad r_1 < r_2. \quad (\text{П.И.1})$$

Дифференцируем обе части по k :

$$\frac{\partial}{\partial k} (k j_l(kr_1) h_l^{(1)}(kr_2)) = -kr_1 j_{l+1}(kr_1) h_l^{(1)}(kr_2) - kr_2 j_l(kr_1) h_{l+1}^{(1)}(kr_2) + (2l + 1) j_l(kr_1) h_l^{(1)}(kr_2). \quad (\text{П.И.2})$$

Согласно рекуррентному соотношению для сферических функций Бесселя, имеем:

$$w_{l+1}(x) + w_{l-1}(x) = \frac{2l + 1}{x} w_l(x). \quad (\text{П.И.3})$$

После несложных преобразований получим:

$$\exp(ikr) = \begin{cases} 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} [kr_1 j_{l-1}(kr_1) h_l^{(1)}(kr_2) - kr_2 j_l(kr_1) h_{l+1}^{(1)}(kr_2)] \times [Y_l(\Omega_1) \cdot Y_l(\Omega_2)] & \text{при } r_1 < r_2, \\ 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} [kr_2 j_{l-1}(kr_2) h_l^{(1)}(kr_1) - kr_1 j_l(kr_2) h_{l+1}^{(1)}(kr_1)] \times [Y_l(\Omega_1) \cdot Y_l(\Omega_2)] & \text{при } r_1 > r_2. \end{cases} \quad (\text{П.И.4})$$

Сделав в этом выражении замену $k = i\alpha$, найдем:

$$\exp(ikr) = \begin{cases} 8 \sum_{l=0}^{\infty} [\alpha r_2 i_l(kr_1) k_{l+1}(kr_2) - \alpha r_1 i_{l-1}(\alpha r_1) k_l(\alpha r_2)] \times [Y_l(\Omega_1) \cdot Y_l(\Omega_2)] & \text{при } r_1 < r_2, \\ 8 \sum_{l=0}^{\infty} [\alpha r_1 i_l(kr_2) k_{l+1}(kr_1) - \alpha r_2 i_{l-1}(\alpha r_2) k_l(\alpha r_1)] \times [Y_l(\Omega_1) \cdot Y_l(\Omega_2)] & \text{при } r_1 > r_2. \end{cases} \quad (\text{П.И.5})$$

В выражении (4) представим разность/сумму экспонент с помощью полученного разложения П.И.5:

$$\exp(-\alpha r_i^A) \pm \exp(-\alpha r_i^B) = 16 \sum_{l=\binom{0}{1}}^{\infty} F_l(r_i, r_0) \sqrt{\frac{2l + 1}{4\pi}} P_l(\cos \theta_i), \quad (\text{П.И.6})$$

где

$$F_l(r_i, r_0) = \begin{cases} \alpha r_0 i_l(\alpha r_i) k_{l+1}(\alpha r_0) - \alpha r_i i_{l-1}(\alpha r_i) k_l(\alpha r_0) & \text{при } r_i < r_0, \\ \alpha r_i i_l(\alpha r_0) k_{l+1}(\alpha r_i) - \alpha r_0 i_{l-1}(\alpha r_0) k_l(\alpha r_i) & \text{при } r_i > r_0. \end{cases} \quad (\text{П.И.7})$$

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Porous silicon from formation to application*, ed. by G. Kotrcenkov (London, CRC Press, 2016).
- [2] D. Kovalev, E. Gross, N. Künzner, F. Koch, V.Yu. Timoshenko, M. Fujii. *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 137401 (2002).

- [3] *Photodynamic tumor therapy: 2nd and 3rd generation photosensitizers*, ed. by J.G. Moser (London, CRC Press, 1998).
- [4] М.Б. Гонгальский, Е.А. Константинова, Л.А. Осминкина, В.Ю. Тимошенко. ФТП, **4**, 1 (2010).
- [5] В.Ю. Тимошенко, А.А. Кудрявцев, Л.А. Осминкина, А.С. Воронцов, Ю.В. Рябчиков, И.А. Белогорохов, Д.В. Ковалев. Письма ЖЭТФ, **83**, 492 (2006).
- [6] D. Kovalev, M. Fujii. Adv. Mater., **17**, 2531 (2005).
- [7] K.V. Reich, V.I. Shklovskii. ACS NANO, **10**, 10267 (2016).
- [8] F.G. Fumi, R.G.J. Parr. Chem. Phys., **21**, 1864 (1953).
- [9] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Курс теоретической физики. Т. 3. Квантовая механика* (М., Физматлит, 2004).
- [10] В. Агранович, М.Д. Галанин. *Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах* (М., Наука, 1978).
- [11] D.L. Dexter. J. Chem. Phys., **21**, 836 (1953).
- [12] L.V. Asryan, N.A. Gun'ko, A.S. Polkovnikov, G.G. Zegrya, R.A. Suris, T. Makino. Semicond. Sci. Technol., **15**, 1131 (2000).
- [13] A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott. J. Appl. Phys., **82**, 909 (1997).
- [14] M.I.J. Beale, J.D. Benjamin, M.J. Uren, N.G. Chew, A.G. Cullis. J. Cryst. Growth, **73**, 622 (1985).
- [15] T. Forster. Ann. Phys., **437**, 55 (1948).
- [16] B.F. Minaev. Russian Chem. Rev., **76**, 988 (2007).
- [17] G.D. Scholes. Ann. Rev. Phys. Chem., **54**, 57 (2003).
- [18] D.A. Varshalovich, A.N. Moskalev, V.K. Khersonskii. *Quantum Theory of Angular Momentum* (Singapore, World Scientific, 1988).

Редактор Л.В. Шаронова

Singlet oxygen generation mechanism on the surface of excited nanoporous silicon

D.M. Samosvat, O.P. Chikalova-Luzina, G.G. Zegrya

loffe institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract A theoretical analysis of the mechanism of singlet oxygen generation on the surface of photoexcited nanoporous silicon is presented. It is shown that the mechanism of singlet oxygen generation is based on nonradiative energy transfer from nanoporous silicon to an oxygen molecule by the Dexter exchange mechanism. An analytical expression is obtained and a numerical estimate of the probability of energy transfer from nanoporous silicon to an oxygen molecule is given. It is shown that its numerical value of the order of $10^3 - 10^4 \text{ s}^{-1}$ is in good agreement with experiment.