

УДК 539.19 : 543/545

Аналитические методы одномолекулярной химии поверхности

Ф. И. Далидчик

ФЁДОР ИВАНОВИЧ ДАЛИДЧИК — доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией Института химической физики им. Н. Н. Семёнова РАН (ИХФ РАН). Область научных интересов: химическая физика поверхности, элементарные процессы в газовой фазе и на поверхности твёрдого тела, туннельные процессы и сканирующая туннельная спектроскопия.

117977 Москва, ул. Косыгина, 4, ИХФ РАН, тел. (095)939-72-59, E-mail dalidchk@center.chcp.ras.ru

Уверенность в том, что «сложное состоит из простого», всегда стимулировала создание новых аналитических методов, позволяющих глубже проникнуть в скрытый мир окружающего нас вещества, полнее понять причины происходящих вокруг нас явлений. Стремление найти «всему начало» привело в конце XX столетия химическую физику поверхности к естественному рубежу, который обозначен пространственными масштабами, соизмеримыми с атомными размерами. За этим рубежом, достигнутым благодаря созданию в 1982 году сканирующего туннельного микроскопа [1, 2], лежат ещё малоосвоенные территории нового мира — мира одномолекулярных явлений, влекущего к себе не только новым «знанием», но и возможными перспективными практическими приложениями.

Новое «знание» необходимо для решения фундаментальных проблем химии поверхности. Одна из них — проблема поверхностных комплексов, например, активных центров, играющих в катализе определяющую роль [3]. Значение практического освоения «новых территорий» в настоящее время в полной мере трудно оценить. Достаточно сказать, что здесь ожидается новая технологическая революция и для этого имеются веские основания.

Сегодня сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) — это не только совершенный прибор, позволяющий в реальном пространстве видеть отдельные поверхностные атомы, сегодня это и рабочий инструмент, с помощью которого можно из отдельных атомов, как из кирпичиков, собирать на поверхности твёрдого тела различные нано- и субнаномасштабные поверхностные кластеры и комплексы [4]. Такие кластеры не просто мельчайшие частички вещества, но новое рукотворное «нановещество», свойства которого определяются размерным квантованием их электронных состояний.

Физические и химические свойства нанокластеров уникальны. Они могут быть рекордсменами по твёрдости и лёгкости, иметь высокие эмиссионные, адсорбционные и реакционные способности. Электропроводностью нанокластеров можно легко управлять, например, меняя их атомное строение (химический состав при этом может оставаться прежним) или легируя их единичными атомами, прикладывая к ним механические напряжения или помещая нанокластеры во внешние магнитные поля. Особые свойства нановещества порождают множество идей, связанных с приложениями его в самых различных областях химии, электроники, техники, экологии, медицины и т.д. Приоритет наномасштабных технологий, предполагающих широкое применение

СТМ и других зондовых приборов для создания нужных нанокластеров и управления работой созданных на их основе наномасштабных устройств, сегодня признан во всех высокоразвитых странах. Сложилось обоснованное мнение, что в недалёком будущем успех решения многих экономических, военных, социальных, политических и медицинских задач будет определяться уровнем развития нанотехнологий [5]. Научным базисом наномасштабных технологий призвана стать одномолекулярная химия поверхности.

Подходы к созданию аналитических методов одномолекулярной химии поверхности

Одна из основных задач, стоящих перед одномолекулярной химией поверхности, — это создание арсенала аналитических методов, позволяющих измерять физические параметры единичных поверхностных комплексов и получать количественную информацию о колебательных, электронных и спиновых переходах в атомных частицах, находящихся под остриём СТМ. Работы по созданию таких методов активно ведутся, начиная с 1980-х годов, во многих научных центрах.

Возможный путь решения стоящих здесь задач представлен в публикациях зарубежных авторов (см., например, [7—13]), которые стремились повторять в экспериментах с применением СТМ те же физические измерения, которые лежат в основе хорошо развитых «макроспектроскопических» методов, таких как туннельная колебательная спектроскопия [14] или ЭПР [15]. Трудности такого подхода достаточно очевидны. На одномолекулярном уровне полезные сигналы — пороговые особенности токов СТМ (по положению которых можно определять колебательные кванты адсорбированных частиц [9—11, 14]) или зависимости токов СТМ от радиочастоты переменного поля (схема объединения методов сканирующей туннельной микроскопии и ЭПР [12, 13]) слишком слабы и их очень трудно выделить на фоне шумов.

Неудивительно, что поиски в экспериментах с СТМ пороговых особенностей, вызываемых одноквантовыми колебательными переходами адсорбированных частиц, существование которых было предсказано более 15 лет назад [16, 17], только недавно увенчались успехом [10—13]. Для этого был создан уникальный высоковакуумный низкотемпературный СТМ, позволяющий накапливать полезные сигналы в течение многих часов [18].

Возможность реализации идеи одномолекулярного ЭПР в настоящее время остаётся неопределённой. В работах [12, 13] сообщалось, что слабые радиочастотные изменения туннельных токов СТМ, контакт которого был помещён во внешнее магнитное поле, наблюдались при сканировании поверхности окисленного кремния при комнатной температуре. Сигналы регистрировались не непосредственно над точечными центрами, природа которых не была установлена, а на расстояниях $\sim 3 \div 6$ Е от них. Механизм возникновения сигнала ЭПР при комнатной температуре, т. е. при практически равных заселённости зеemanовских подуровней, в настоящее время не известен. Координатная зависимость сигнала ЭПР от положения острия СТМ представляется аномальной. Таким образом, вопрос о возможности объединения методов ЭПР и СТМ нуждается в дальнейшем анализе [19, 20].

Наш коллектив, представленный авторами публикаций [21—32], избрал иной путь решения проблемы измерений с помощью СТМ колебательных спектров адсорбированных частиц и детектирования единичных парамагнитных центров. Основу нашего подхода составляют два квантовых эффекта: размерное квантование и неупругое резонансное туннелирование [33]. Эти эффекты могут реализоваться в любых наноконтактах, содержащих адсорбированные частицы.

Мы исходили из того, что, если СТМ работает в автоэмиссионном режиме, т.е. при напряжениях, превышающих работу выхода электронов острия, то около поверхности, несущей положительный потенциал, всегда образуется наномасштабный резонатор, в котором при определенных значениях энергии, удовлетворяющих условию размерного квантования, устанавливаются стоячие волны — «автоэмиссионные резонансы» [34]. При резонансных энергиях туннелирующие электроны оказываются на некоторое время запертыми в пространстве между поверхностью и электростатическим потенциальным барьером, окружающим остриём. В случае металлических поверхностей, покрытых тонким слоем оксида, время пребывания электронов в резонаторе может быть больше периода колебаний поверхностных атомов. В этих условиях энергия системы, составленной из туннелирующего электрона и колебательных степеней свободы поверхности, квантуется и, если энергия туннелирующего электрона соответствует резонансным значениям, то проводимость контакта должна значительно (экспоненциально) возрастать [33].

Поскольку энергии резонансных состояний зависят от потенциала на острие СТМ, то в зависимости от электронного строения металлического острия туннельный ток или проводимость контакта как функции приложенного напряжения должны иметь пики, отвечающие электронно-колебательным уровням системы. Если же поверхностный комплекс (молекула) имеет электронный спин, то в силу обменного взаимодействия пики должны расщепляться [27], (в соответствии с двумя значениями полного спина системы, составленной из туннелирующего электрона и парамагнитной частицы).

Серии эквидистантно расположенных автоэмиссионных резонансов были впервые обнаружены нами в поисковых экспериментах с использованием высоковакуумного СТМ «Omicron» при сканировании «на воздухе» поверхности титана [23]. Спектры, измеренные в различных точках поверхности, как правило, содержали несколько линий и различались формой огибающих. Эквидистантность линий указывает на их связь с колебательными переходами поверхностных атомов, а

большое число линий говорит о возбуждении туннелирующими электронами не только одноквантовых, но и многоквантовых колебательных переходов (эффект неупругого резонансного туннелирования).

Сравнение измеренных значений колебательных квантов ($\hbar\omega \approx 0,1$ эВ) с известными для TiO_2 ($\hbar\omega \approx 0,09$ эВ) позволило отождествить линии большей части спектров с колебательными переходами поверхности по связи Ti—O . Одновременно с этими частотами для отдельных точек поверхности были получены спектры, содержащие линии, которые можно соотнести с колебательными переходами единичных адсорбированных частиц CO и OH (кванты валентных колебаний этих частиц $\hbar\omega$ хорошо известны: $\sim 0,27$ и $\sim 0,45$ эВ, соответственно).

Позже, в работе [27] наблюдали эффект обменного расщепления резонансных линий — новый пример процессов резонансного спинзависящего туннелирования электронов.

Эффекты неупругого и спинзависящего резонансного туннелирования электронов были положены нами в основу новых спектроскопических методов, которые базируются на применении сканирующего туннельного микроскопа и позволяют измерять колебательные спектры адсорбированных частиц, определять наличие (или отсутствие) у частиц электронного спина и восстанавливать неравновесные колебательные распределения атомных частиц, находящихся под остриём СТМ. Возможности этих методов были апробированы на отдельных примерах решения задач одномолекулярной химии поверхности, представляющих интерес для гетерогенного катализа.

Одномолекулярная аналитическая химия

Идентификация единичных атомных частиц на топографических изображениях, которые даёт СТМ, т.е. первичная задача одномолекулярной химии, без привлечения результатов спектроскопических измерений часто оказывается неразрешимой. Туннельные токи, которыми «пишутся» изображения, зависят не только от атомного и электронного строения исследуемой поверхности, но и от атомного и электронного строения острия (а также от напряжения на контакте и от расстояния между поверхностью и остриём). Если считать, что все эти параметры известны, то задачу о распознавании образов на топографических изображениях в принципе можно решить теоретически. Для этого нужно с достаточной высокой точностью уметь рассчитывать туннельные токи для различных поверхностных комплексов. Но это трудный путь. Более того, этот путь далеко не всегда осуществимый, поскольку обычно ни абсолютное значение размера вакуумного промежутка, ни атомно-электронное строение острия неизвестны.

Для достоверной химической идентификации частиц необходимы динамические данные, такие как частоты колебаний и спины поверхностных комплексов, находящихся под остриём СТМ. Набор этих параметров даёт полный физический «портрет» частицы, по которому её химическая идентификация осуществляется однозначно. Примеры таких портретов, составленных по результатам высоковакуумных измерений для различных поверхностей, содержащих дозированные количества известных адсорбированных частиц, приведены в наших работах [24, 27, 30].

Адсорбция воды на окисленном титане. Изотопический эффект

Оксиды, как известно, широко используются в качестве носителей для многих типов катализаторов [3, 35]. Адсорбция воды на них исследовалась различными методами неоднократно (см., например, [36]) и тем не менее один из основных вопросов — о формах адсорбции до применения метода сканирующей туннельной микроскопии и колебательной спектроскопии оставался открытым.

С использованием высоковакуумных СТМ колебательные спектры воды, адсорбированной на поверхности окисленного титана, впервые были измерены в работе [24]. (Сравнительно недавно этим методом «на воздухе» были измерены колебательные спектры воды, адсорбированной в наноконтакте, образованном платино-иридиевым острием и поверхностью ниобия [37].) Колебательные спектры, полученные в работе [24], представлены на рис. 1. На этих спектрах отчетливо видны резонансные линии, соответствующие одноквантовым ($\hbar\omega_1 \approx 0,5$ эВ, $\hbar\omega_2 \sim e(V_2 - V_1) \approx 0,2$ эВ), двухквантовым ($\hbar\omega_3 \sim e(V_5 - V_1) \sim 2\hbar\omega_1$) и комбинационным ($\hbar\omega_4 \sim e(V_4 - V_1) \sim \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2$) колебательным переходам молекулы воды (нижние индексы 1—5 — номера резонансов, приведенных на рис. 1, V_n — соответствующие значения напряжения). Мелкомасштабные макси-

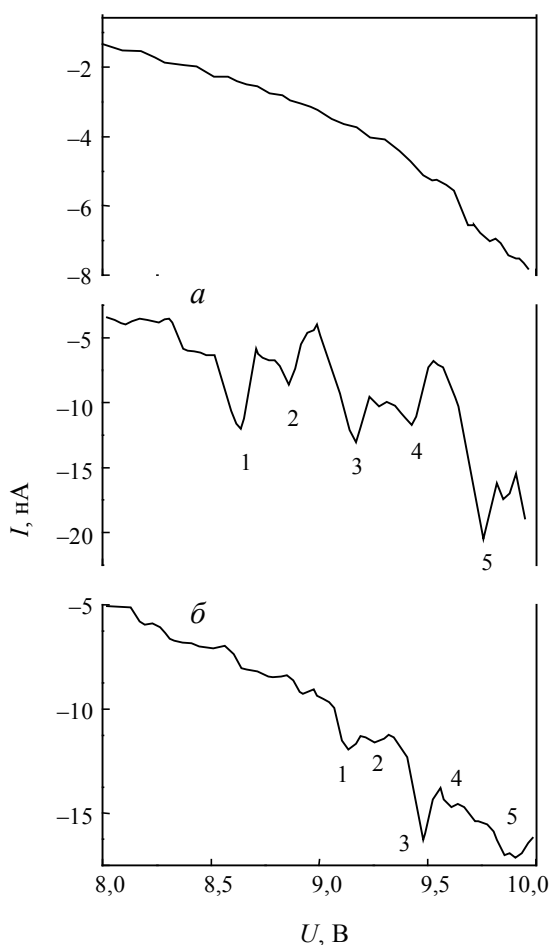


Рис. 1. Колебательные спектры воды H_2O (а) и D_2O (б, контроль), адсорбированной при комнатной температуре на окисленном титане.

Верхняя кривая — I - V -зависимость после очистки поверхности от адсорбированных частиц

умы, расположенные между первым и вторым (а также третьим и четвертым) резонансами на кривой а, соответствуют колебаниям связи TiO ($\hbar\omega \approx 0,1$ эВ). Значения квантов $\hbar\omega_2$ близки к известным из ИК-экспериментов [38] значениям квантов валентных и деформационных колебаний молекул H_2O ($\hbar\omega_1^{\text{ИК}} = 0,46$ эВ, $\hbar\omega_2^{\text{ИК}} = 0,20$ эВ), адсорбированных на поверхности окисленного титана.

Участки поверхности, с которых регистрировали спектры типа (а), имели островковую структуру с размерами от 10 до 50 нм. Отметим, что это был первый пример «спектрографического» изображения исследуемой поверхности, на котором пространственные распределения интересующих частиц можно было видеть непосредственно.

В контрольных экспериментах с дейтерированной H_2O были получены аналогичные спектры (рис. 1, кривая б) с $\hbar\omega_1(\text{D}_2\text{O}) \approx 0,35$ эВ, $\hbar\omega_2(\text{D}_2\text{O}) \approx 0,15$ эВ, которые с точностью порядка 10% соответствуют ожидаемому изотопическому эффекту $\hbar\omega(\text{H}_2\text{O})/\hbar\omega(\text{D}_2\text{O}) \approx \sqrt{2}$. Наблюдение изотопического эффекта не оставляет сомнений в том, что серии резонансных максимумов на рис. 1 отвечают колебательным переходам адсорбированным молекулам воды. Отсутствие на некоторых спектрах линий с $\hbar\omega \approx 0,2$ эВ доказывает наличие на поверхности гидроксильных групп, т.е. при комнатной температуре на поверхности TiO_2 возможны обе формы адсорбции (молекулярной и диссоциативной).

Детектирование единичных поверхностных парамагнитных ион-радикалов молекулярного кислорода

Поверхности оксидов и металлов, покрытых тонкими оксидными плёнками, всегда содержат небольшое количество парамагнитных центров (<1% [35]). Обычно эти центры изучают на порошкообразных образцах методом ЭПР [15]. Один из наиболее хорошо изученных парамагнитных центров таких систем — молекулярный ион-радикал кислорода.

Спин-колебательный «портрет» поверхностного иона O_2^- , впервые установленный в работе [27], приведен на рис. 2. (Частота колебаний адсорбированного молекулярного иона кислорода по данным измерений ИК-спектров точно совпадает с расстояниями между резонансными линиями на спектре, приведенном на этом рисунке: $\hbar\omega(\text{O}_2^-) = 1180 \text{ см}^{-1} = 0,15$ эВ.) Впоследствии

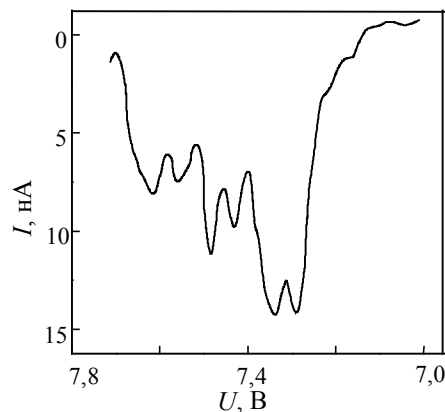


Рис. 2. Двойная колебательная серия парамагнитного ион-радикала O_2^- , адсорбированного на окисленном титане (эффект обменного расщепления)

по этому «портрету» единичные ионы O_2^- были найдены нами и на окисленных поверхностях других металлов, в частности Cu (100), Al (100) [30] и Fe (поликристалл).

Изучение кинетики внутренних переходов единичных поверхностных комплексов

В современных экспериментах по манипулированию единичными поверхностными частицами осуществляется несколько рабочих операций, основу которых составляют такие гетерогенные процессы, как десорбция [38], диссоциация [39], перемещение частиц по поверхности, подхват частиц с поверхности на остриё и осаждение их с острия на поверхность [40]. Одна из стратегических задач одномолекулярной химии поверхности связана с выяснением роли различных механизмов этих фундаментальных гетерогенных процессов, с поисками приёмов управления химическими реакциями на уровне единичных событий. Чтобы решить эти задачи нужно, очевидно, установить строение поверхностей потенциальной энергии атомных частиц, находящихся под остриём СТМ, и изучить процессы активации и релаксации их колебательных, спиновых и электронных степеней свободы. В целом эти задачи подобны хорошо известным задачам для ансамблей атомных частиц, однако методы, которые могут использоваться в случае единичных поверхностных комплексов, должны быть, очевидно, иными. На наш взгляд, эти методы должны учитывать принципиально важные особенности элементарных актов химических превращений, происходящих в наноконтактах при токах порядка 1—20 нА.

Отметим две такие особенности. Прежде всего, это возможность целенаправленного изменения поверхностей потенциальной энергии (посредством изменения напряжённости поля и положения острия). Кроме того, нужно иметь в виду, что токи туннелирующих электронов могут «нагревать» и «охлаждать» внутренние степени свободы поверхностных комплексов, вызывая в общем случае различные переходы — колебательные, спиновые и электронные. Кинетикой таких переходов можно управлять, варьируя туннельный ток (для этого достаточно менять размер вакуумного промежутка) и/или напряжение. При характерных значениях тока ~10 нА скорости внутренних переходов могут достигать значений $\sim 10^{10} \text{ с}^{-1}$. Для многих систем это больше, чем скорости спонтанных (релаксационных) переходов [3], т.е. под остриём СТМ распределения частиц по колебательным, спиновым и электронным уровням, от которых в конечном счёте и зависят вероятности химических превращений, могут быть существенно неравновесными.

Здесь уместно пояснить, каков смысл функции распределения для одной частицы. Напомним, что согласно эргодической гипотезе есть два эквивалентных способа изучения квантовых переходов: первый использует эксперименты с ансамблями одинаковых подсистем, другой — с одной и той же подсистемой, в которой многократно повторяются исследуемые переходы. Статистика элементарных переходов в обоих случаях одинакова, но для одной частицы эта статистика относится к ансамблю событий, т.е. к отдельным актам туннельных электронных переходов между остриём и поверхностью, когда частица могла находиться в различных начальных состояниях. Иными словами, распределения по состояниям частицы, находящейся под остриём СТМ, — это суть вероятности того, что туннелирующий электрон

взаимодействует с частицей, первоначально находившейся в фиксированном квантовом состоянии.

Возникает естественный вопрос: возможно ли восстановление неравновесных колебательных, спиновых и электронных распределений единичных поверхностных комплексов по результатам спектроскопических измерений? Ответ был дан в работах [31, 32, 41—44]. Нами было показано, что характеристики и пороговых, и резонансных особенностей I — V -кривых СТМ-измерений для равновесных и неравновесных распределений имеют качественные отличия, которые можно использовать для установления кинетики колебательных [31, 32], спиновых [41, 42] и электронных [43, 44] переходов единичных поверхностных комплексов.

Кинетика колебательных переходов наномасштабных кластеров адсорбированных частиц. Связь между различными типами колебательных распределений атомных частиц, находящихся под остриём СТМ, и формой огибающих линий колебательных серий аналитически и численными методами была установлена в наших работах [31, 32]. Показано, что для распределений больцмановского типа огибающие линии должны иметь колоколообразную форму, по полуширине которой можно определить «температуру» колебательного распределения. Для распределений инверсного типа огибающие линии должны осциллировать, выделяя на I — V -кривых группы резонансных максимумов. По числу таких групп можно определить колебательный уровень, заселённость которого максимальна.

Примеры спектров обоих типов были получены в наших исследованиях с применением высоковакуумных СТМ для кластеров кислорода, адсорбированного при комнатной температуре на поверхности алюминия [31]. По этим спектрам были восстановлены неравновесные колебательные распределения и сделан вывод, что время колебательной релаксации в таких кластерах не менее 10^{-11} с. Однако статистика таких спектров пока невелика и, чтобы исключить приборные эффекты, необходимы новые эксперименты.

Определение неравновесных колебательных распределений поверхностных частиц — это лишь первый шаг в исследовании процессов активации и релаксации колебательных степеней свободы единичных поверхностных комплексов. Далее можно изучать поуровневую кинетику колебательных переходов, формирующих эти распределения, определять зависимость вероятности актов химических превращений от вида функции распределения, т.е. на уровне единичных поверхностных комплексов последовательно решать все те же задачи, которые обычно решаются для ансамблей атомных частиц.

Кинетика спиновых переходов единичных парамагнитных поверхностных центров. Эффект обменного расщепления резонансных линий колебательных спектров, измеренных с помощью СТМ, в котором используются неферромагнитные острия, позволяет детектировать единичные парамагнитные центры [27]. В аналогичных экспериментах с ферромагнитными остриями, туннельные токи которых поляризованы, можно проводить изучение кинетики одномолекулярных спиновых переходов (спонтанных и стимулированных током), а также измерять скорости спин-решёточной релаксации. Достаточно подробно это обосновано в работах [41, 42]. Здесь же мы ограничимся лишь изложением идеи метода «кинетической спиновой спектроскопии

единичных парамагнитных центров». В его основу также положены неравновесные эффекты, но реализуемые уже в спиновой подсистеме.

Легко понять, что если туннелирующие электроны неполяризованы, то для системы, составленной из парамагнитного центра, имеющего электронный спин j , и электрона, оба значения полного спина $J = j + 1/2$ и $J = j - 1/2$ с точностью до статистических множителей равновероятны. Именно поэтому в колебательных спектрах наблюдаются расщеплённые пики. Если использовать ферромагнитные острия, но токи при СТМ-измерениях выбирать настолько малыми, чтобы за время, разделяющее акты прохождения двух последующих электронов парамагнитный центр успевает полностью отрелаксировать, то ситуация останется прежней. Но если ток выбрать достаточно большим (для этого нужно просто приблизить остриё к поверхности), то туннелирующие электроны в актах обменного рассеяния полностью поляризуют центр и в спектрах останутся лишь пики, соответствующие максимальному значению полного спина. По «средним» значениям тока, при которых скорости стимулированных (поляризующих) и спонтанных (релаксационных) спиновых переходов соизмеримы, можно найти значение скорости спин-решёточной релаксации.

Кинетика синглет-триплетных переходов единичных молекул физически адсорбированного кислорода. Малость пороговых особенностей токов СТМ, соответствующих колебательным переходам адсорбированных частиц, имеет очевидную причину — обмен энергией между лёгким туннелирующим электроном и медленными колебательными степенями свободы адиабатически затруднен. Между тем, вывод о существовании пороговых особенностей I — V -кривых туннельных наноконтактов следует уже из самых общих представлений о проводимости таких систем. Необходимо лишь, чтобы туннелирующие электроны с достаточно большой вероятностью возбуждали соответствующие внутренние переходы частицы. Такие переходы могут быть не только колебательными, но и электронными.

Пороговые особенности от электронного возбуждения адсорбированных частиц в экспериментах с СТМ до настоящего времени не наблюдались, хотя масштабы этих особенностей должны быть значительно большими, поскольку в этом случае обмен энергией осуществляется между двумя лёгкими частицами (электронами). Особый интерес здесь представляет случай молекулярного физически адсорбированного кислорода, основное состояние которого — триплет $X^3\Sigma_g^-$, а возбуждённое состояние — синглет $a^1\Delta_g$, отстоящий по энергии примерно на 1 эВ. Реакционная способность и релаксация синглетного кислорода на различных поверхностях систематически исследовалась ранее комплексом «макроскопических» методов, описанных в монографии [3].

Возможность наблюдения в экспериментах с СТМ пороговых особенностей от переходов $X^3\Sigma_g^- \rightarrow a^1\Delta_g$ одной молекулы кислорода, находящейся под остриём, обоснована в работах [43, 44]. Показано, что оптимальными являются условия, когда скорости стимулированных и релаксационных переходов оказываются соизмеримыми. Тогда, варьируя туннельный ток, т.е. меняя скорость многократно повторяющихся в единичной молекуле кислорода одних и тех же синглет-триплетных и триплет-синглетных электронных переходов, можно менять распределение молекулы по электронным состояниям (основному и возбуждённому). Пороговые

особенности СТМ существуют лишь для процессов, сопровождающихся потерей энергии электрона (для актов туннелирования, сопровождающихся возбуждением синглетного кислорода), поэтому любые изменения заселённости триплетного состояния должны проявляться контролируемыми вариациями масштаба скачка проводимости контакта СТМ (при напряжении 1 В).

Сканирующая туннельная электронная спектроскопия наномасштабных надтубулярных структур углерода

Одно из наиболее результативных приложений методов сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии связано с изучением атомного и электронного строения низкоразмерных углеродных нанокластеров — сферических (фуллеренов [45]) и тубулярных (нанотрубок [46]). Эти аллотропические формы углерода имеют уникальные физические и химические свойства, привлекающие пристальное внимание и теоретиков, и экспериментаторов. В наших работах [47, 48] методы сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии использовались для изучения атомного и электронного строения углеродных нанотрубок, адсорбированных на поверхности пиролитического графита.

Физические и химические свойства одиночных углеродных нанотрубок достаточно подробно обсуждаются в монографии [49]. Мы лишь отметим, что физические (электрические и магнитные) свойства этих структур перспективны для создания на их основе рабочих элементов микро- и наноэлектроники, физико-химические свойства (высокая адсорбционная и абсорбционная способность) перспективны для решения задач гетерогенного катализа. Отметим также, что с открытием нульмерных (фуллерены) и одномерных (нанотрубки) структур в кристаллофизике чистого углерода начался новый этап — исследования кристаллических форм, составляющими элементами которых являются наномасштабные, высокоорганизованные углеродные кластеры. Сложилось представление об иерархии самоорганизованных ансамблей углеродных атомов, на каждом уровне которой естественным образом возникает много общих вопросов физики твердого тела, например, связанных с изучением атомного и электронного строения низкоразмерных правильных структур — двумерных кристаллов.

Примерами упорядоченных двумерных структур, составленных из углеродных нанотрубок, могут быть монослои нанокластеров, сорбированных на поверхностях совершенных кристаллов. В наших высоковакуумных экспериментах с СТМ ($p < 10^{-9}$ мм рт.ст.) на атомно ровных террасах впервые были обнаружены не только одиночные углеродные нанотрубки длиной около 1 мкм с видимым диаметром $d = 5$ нм, но и ассоциаты этих кластеров, имевших вид самоорганизованных сверхрешеток с периодом $l = d$ (рис. 3). Число кластеров, входящих в такие ансамбли, варьировалось от двух до девяти. Наблюдались прямые трубки с $d = 2$ — $2,5$ нм (с периодом сверхрешетки того же порядка) и «скрученные» двойные трубки с $d = 5$ нм. Топографические изображения прямых нанотрубок с $d = 2$ нм, полученные с атомным разрешением, позволили установить взаимное расположение атомов углерода на углеродных нанотрубках и графите по линии соприкосновения (цепочки этих атомов, как было установлено, совпадают).

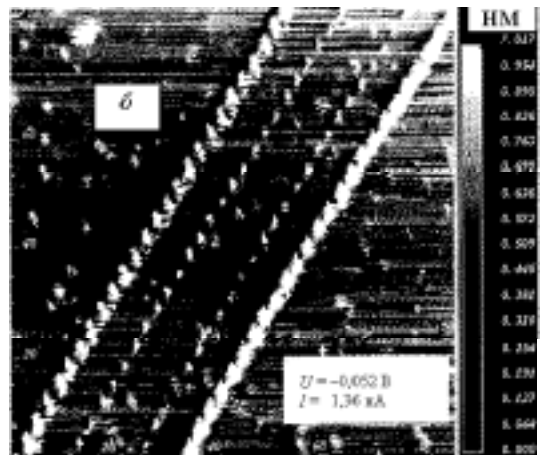
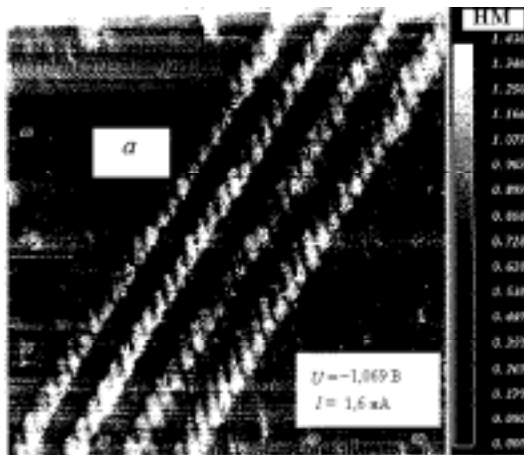


Рис. 3. Топографические изображения поверхности графита, содержащего ассоциат углеродных нанотрубок, полученные при двух значениях напряжения

Одно из удивительных свойств правильных двумерных структур углеродных нанотрубок, обнаруженных нами в СТМ-экспериментах — это зависимость яркости изображений отдельных трубок от напряжения. По результатам многочисленных топографических измерений можно сделать вывод, что в интервале напряжения от +1 В до -1 В изображения различных углеродных нанотрубок, входящих в ассоциат, меняются по-разному (см. рис. 3) При некоторых значениях напряжения (разных для различных трубок) изображения отдельных трубок почти исчезают. При последующих изменениях напряжения изображения «исчезнувших» кластеров восстанавливаются, а некоторые другие становятся невидимыми. Такие превращения изображений углеродных нанотрубок обычно наблюдались нами на масштабе изменений напряжения порядка 1 В. В отдельных случаях соответствующий интервал изменений напряжения был меньше (около 0,3 В).

Причины, по которым при определенных значениях напряжения исчезают изображения отдельных углеродных нанотрубок, в настоящее время окончательно не установлены. Можно лишь утверждать, что если атомное строение этих кластеров, образующих правильный ассоциат, одинаково, то попеременное исчезновение изображений различных трубок есть следствие взаимодействий их электронных подсистем, т.е. перераспределения электронов между кластерами. В вакууме такое взаимодействие между трубками маловероятно, но на поверхности проводников обмен электронами может быть косвенным (через подложку).

Предположение о косвенном обмене электронами между отдельными углеродными нанотрубками, входящими в ассоциат, подтверждается результатами спектроскопических измерений. На рис. 4 приведены типичные спектральные зависимости, измеренные в различных точках наномасштабного участка поверхности графита, содержащего одиночную нанотрубку. Спектральная зависимость, измеренная на участке поверхности без трубки, не отличается от хорошо известной для поверхности графита. Спектральная кривая, измеренная на трубке, содержит группы асимметричных максимумов, которым соответствуют сингулярности плотности электронных состояний одномерных энергетических зон (так называемые особенности Ван-Хова [50]). Значительное уширение этих максимумов, в несколько раз превосходящее температурное, есть следствие гибри-

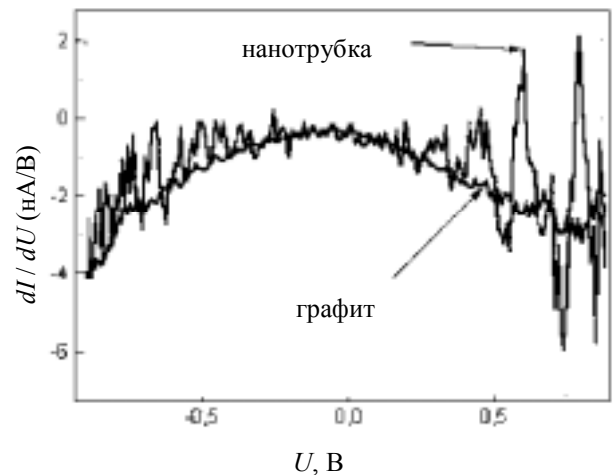
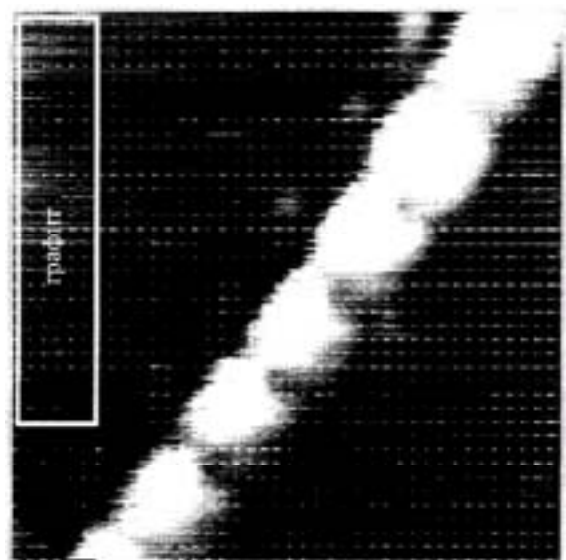


Рис. 4. Спектральные зависимости для чистой поверхности графита и углеродной нанотрубки.

Результаты усреднены, соответственно, по выделенному участку поверхности графита и светлым участкам нанотрубки

дизайна электронных состояний, локализованных на трубке и поверхности. Гибридизация — это один из механизмов хемосорбции, т.е. прямой обмен электронами между поверхностью и углеродной нанотрубкой является причиной сильной связи этих кластеров с поверхностью графита.

Укажем на ещё одну особенность спектральной кривой для углеродной нанотрубки. Можно заметить, что фоновый максимум смещён на 0,1 В в сторону отрицательных значений напряжения. Такое смещение, которое имело место для всех измеренных нами зависимостей $dI/dU \sim U$, объясняется переносом среднего заряда электронов с графита на трубку. Отсюда следует, что нижняя граница работы выхода электрона для углеродной нанотрубки, которой определяются её эмиссионные и адсорбционные свойства, равна работе выхода для пиролитического графита (4,5 эВ).

Скользящее рассеяние быстрых атомных частиц физически адсорбированными монослоями как метод изучения динамики взаимодействий «газ—поверхность» с ангстремным пространственным разрешением

Аналитические методы, использующие сканирующий туннельный микроскоп, позволяют решать многие задачи физики и химии адсорбционных поверхностных комплексов. Строением и свойствами таких комплексов определяется динамика элементарных актов гетерогенных химических реакций, в которых оба реагента адсорбированы. Однако для изучения столкновительных комплексов, образующихся при взаимодействии частиц газовой фазы с поверхностью твёрдого тела, эти методы, очевидно, неприменимы. Взаимодействия частиц газовой фазы с поверхностью твёрдого тела сегодня наиболее подробно могут быть изучены в пучковых экспериментах, все варианты которых имеют общий и принципиальный недостаток — любая информация, которую они дают, усреднена по прицельным параметрам. Такое усреднение снижает ценность пучковых методов, поскольку хорошо известно, что динамика взаимодействий «газ—поверхность» и все физические величины, характеризующие эти взаимодействия, зависят от положения «точки удара» внутри элементарной поверхностной ячейки. Молекулярно-динамические расчёты элементарных актов столкновения атомных частиц с поверхностью твёрдого тела (см., например, [51]) наглядно демонстрируют эту зависимость, однако экспериментальных методов, позволяющих изучать динамику взаимодействий «газ—поверхность» с ангстремным пространственным разрешением, в настоящее время не существует. Возможно ли создание таких методов? Ответ был дан в наших работах [52, 53].

Мы предлагаем с этой целью использовать пучки ускоренных атомов инертных газов (энергия ~1—5 кэВ), испытывающих скользящее рассеяние на упорядоченных монослоях физически адсорбированных частиц, взаимодействие которых с подложкой предполагается изучать. Аналитически и численными методами мы установили, что при пролёте каждого быстрого атома над такой поверхностью из монослоя выбивается небольшое количество вторичных частиц, импульсы которых направлены в основном по нормали к поверхности. (При углах скользящего рассеяния порядка нескольких градусов энергии вторичных частиц имеют значения ~1—2 эВ.) Импульсные распределения выбиваемых частиц можно целенаправленно менять, для этого достаточно

варьировать кинематические параметры (энергию и угол падения) быстрых атомов. Если решётка монослоя согласована с поверхностью, то все выбиваемые частицы с ангстремной точностью оказываются «нацеленными» на эквивалентные точки элементарной поверхностной ячейки, зондируя поверхность как узкий пучок надтепловых атомов, испускаемых одним источником.

Зондирование поверхности частицами, стартующими из фиксированных положений с известными и варьируемыми распределениями по импульсам, можно использовать для изучения локальной динамики самых различных гетерогенных процессов. Один из них — рассмотренный в работах [52, 53] пример аккомодации поступательной энергии надтепловых атомов аргона, взаимодействующих с поверхностью платины.

Другой широкий класс процессов, которые могли бы быть изучены с ангстремным пространственным разрешением, — взаимодействия медленных ионов и метастабильных атомов с поверхностью твёрдого тела. Для этого нужно использовать пучки ускоренных ионов (или метастабильных атомов), взаимодействие которых с физически адсорбированными монослоями будет сопровождаться актами перезарядки (или девозбуждения).

Заключение

Аналитические методы одномолекулярной химии могут применяться при решении многих задач, в которых требуется химическая идентификация адсорбированных частиц, установление природы сил, удерживающих частицы на поверхности, измерения вероятностей активационных и релаксационных переходов электронных, колебательных и спиновых степеней свободы единичных поверхностных комплексов. При достаточно больших значениях туннельных токов возможно изучение кинетики пространственных и энергетических переходов поверхностных электронов.

Высокое пространственное разрешение спектроскопических методов, использующих СТМ, исключает усреднение измеряемых величин по ансамблям поверхностных комплексов, но усреднения по ансамблям событий — элементарным актам возбуждения, девозбуждения или химических превращений, остаются. Типичные времена измерений туннельных токов СТМ составляют доли миллисекунд. Это намного больше длительности элементарных химических актов, для изучения динамики которых требуется фемтосекундное разрешение. Такое высокое разрешение сегодня дают лишь методы лазерной спектроскопии [54]. Временное разрешение туннельной спектроскопии, в которой измеряются электронные токи, ограничено частотой туннельных переходов между поверхностью и остриём. Акт туннелирования маловероятен, поэтому на атомных масштабах электронная подсистема наноконтакта оказывается слишком инерционной. Даже при максимально возможных значениях токов, порядка 10 — 100 нА (большие токи разрушают контакт), время отклика СТМ оказывается не менее нескольких пикосекунд [55, 56]. Для изучения в реальном времени динамики единичных актов химических превращений нужны более «быстрые» носители спектроскопической информации — фотоны, которые использует другой прибор, родственник СТМ — оптический микроскоп ближнего поля [57].

Наши работы были бы невозможны без постоянной поддержки со стороны Российского фонда фундаментальных исследований. Исследования по созданию новых аналитических методов, применяющих сканирующую туннельную микроскопию, велись по программам работ грантов РФФИ № 96-03-34129 и № 99-03-32098 (руководитель Ф.И. Далидчик). Разрабатываемые нами методы использовались при решении конкретных задач химии поверхности, предусмотренных программами работ по грантам РФФИ № 96-03-34442, № 99-03-34100 (руководитель Б. Р. Шуб), № 99-03-32156 (руководитель С.А. Ковалевский).

ЛИТЕРАТУРА

- Binnig G., Rohrer H., Gerber Ch., Weibel E. Phys. Rev. Lett., 1982, v. 49, p. 57.
- Scanning Tunneling Microscopy III. Eds. H.-J. Gunterrodt, R. Wiesendanger. Springer Series in Surface Science. Berlin: Springer-Verlag, 1993.
- Крылов О.В., Шуб Б.Р. Неравновесные процессы в катализе. М.: Химия, 1990, 285 с.
- Gimzewski J.K., Joachim Ch. Science, 1999, v. 283, p. 1683.
- National Nanotechnology Initiative: Leading to Next Industrial Revolution. February 2000, Washington, D.C.
- Avouris Ph. Accounts of Chem. Research, 1996, v. 28, p. 95.
- Persson B.N.J., Baratoff A. Phys. Rev. Lett., 1985, v. 59, p. 339.
- Stipe B.C., Rezaei M.A., Ho W. Science, 1998, v. 280, p. 1732.
- Gaudioso J., Lee H.J., Ho W. J. Am. Chem. Soc., 1999, v. 121, p. 8479.
- Lauchon L.J., Ho W. Phys. Rev., 1999, v. B 60, p. R 8525.
- Lauchon L.J., Ho W. J. Phys. Chem., 2000, v. A 104, p. 2463.
- Manassen Y., Ter-Ovanesyan E., Shadal D. Phys. Rev. Lett., 1989, v. 62, p. 2531.
- Shadal D., Manassen Y. Phys. Rev., 1991, v. B44, p. 11528.
- Hansma P.K. Tunneling Spectroscopy: Capabilities, Applications and New Techniques. New York: Plenum, 1982.
- Ройцин А.Б., Маевский В.М. Успехи физ. наук, 1989, т. 159, с. 297.
- Binnig G., Garsia N., Rohrer H. Phys. Rev., 1985, v. B32, p. 1337.
- Persson B.N.J., Baratoff A. Phys. Rev. Lett., 1985, v. 59, p. 339.
- Stipe B.C., Rezaei M.A., Ho W. Rev. Sci. Instrum., 1999, v. 70, p. 13719.
- Кожушнер М.А., Шуб Б.Р., Мурысов Р.Р. Письма в Ж. эксп. и теор. физики, 1998, т. 67, с. 484.
- Бучаченко А.Л., Кожушнер М.А., Шуб Б.Р. Изв. АН. Сер. хим., 1998, с. 1732.
- Dalidchik F.I., Grishin M.V., Kolchenko N.N., Kovalevskii S.A. Book of abstracts of 43rd International Field Emission Symposium. Moscow, Russia, July 14—19, 1996, p. 25.
- Dalidchik F.I., Grishin M.V., Kolchenko N.N., Kovalevskii S.A. Surface Science, 1997, v. 387, p. 50—58.
- Далидчик Ф.И., Гришин М.В., Ковалевский С.А., Колченко Н.Н. Письма в Ж. эксп. и теор. физики, 1997, т. 65, вып. 4, с. 306—310.
- Далидчик Ф.И., Гришин М.В., Ковалевский С.А., Колченко Н.Н., Шуб Б.Р. Там же, 1997, т. 66, вып. 1, с. 37.
- Dalidchik F.I., Grishin M.V., Kolchenko N.N., Kovalevskii S.A., Shub B.R. Spectroscopy Lett., 1997, v. 30, p. 1429—1440.
- Далидчик Ф.И., Гришин М.В., Ковалевский С.А., Колченко Н.Н., Шуб Б.Р. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 1998, т. 2, с. 16—23.
- Далидчик Ф.И., Ковалевский С.А. Письма в Ж. эксп. и теор. физики, 1998, т. 67, вып. 5, с. 916.
- Гришин М.В., Далидчик Ф.И., Ковалевский С.А., Колченко Н.Н., Шуб Б.Р. Хим. физика, 1997, т. 16, вып. 6, с. 5—24.
- Kovalevskii S.A., Dalidchik F.I., Grishin M.V., Kolchenko N.N., Shub B.R. Applied Physics A, 1998, v. 66, p. S125—S128.
- Grishin M.V., Dalidchik F.I., Kovalevskii S.A., Kolchenko N.N. Ultramicroscopy, 1999, v. 79, p. 203—207.
- Гришин М.В., Далидчик Ф.И., Ковалевский С.А., Колченко Н.Н. Письма в Ж. эксп. и теор. физики, 2000, т. 71, вып. 2, с. 104—109.
- Dalidchik F.I., Grishin M.V., Kolchenko N.N., Kovalevskii S.A., Shub B.R. Phys. hou-Dim. Struct., 2001, № 3/4, p. 63-68.
- Далидчик Ф.И. Ж. эксп. и теор. физики, 1984, т. 87, с. 1384.
- Becker R.S., Golovchenko J.A., Swartzentruber B.S. Phys. Rev. Lett., 1985, v. 55, p. 987.
- Крылов О.В., Киселев В.Ф. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. М.: Химия, 1981.
- Давыдов А.А. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. Наука, Сибирское отд., Новосибирск, 1984.
- Закурдаев И.В., Фирсов Д.С. Зондовая микроскопия-99. Материалы всеросс. сов. Нижний Новгород, 1999, с. 283.
- Shen T.-C., Wang G.C., Abeln G.C. e. a. Science, 1995, v. 268, p. 1590.
- Stipe B.C., Resaei M.A., Ho W. e. a. Phys. Rev. Lett., 1997, v. 78, p. 4410.
- Lee H.J., Ho W. Science, 1999, v. 286, p. 1719.
- Buchachenko A.L., Dalidchik F.I., Shub B.R. Chem. Phys. Lett., 2001 (в печати).
- Бучаченко А.Л., Далидчик Ф.И., Ковалевский С.А., Шуб Б.Р. Успехи химии, 2001, т. 70, № 7, с. 611-618.
- Балашов Е.М., Гладков С.О., Далидчик Ф.И. и др. Хим. физика, 2001, т. 20, вып. 5, с. 85.
- Balashov E., Gladkov S., Dalidchik F. e. a. Phys. Lett. A, 2001, v. 282, p. 47.
- Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Успехи физ. науки, 1993, т. 163, вып. 2, с. 33.
- Елецкий А.В. Там же, 1997, т. 167, с. 945.
- Гришин М.В., Далидчик Ф.И., Ковалевский С.А. В сб.: Тез. всеросс. сов. «Зондовая микроскопия-2000». Нижний Новгород, Институт физики микроструктур РАН, 28 февраля—2 марта 2000 г., с. 242.
- Гришин М.В., Далидчик Ф.И., Ковалевский С.А. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2001, т. 7, с. 103-106.
- Ивановский А.Л. Квантовая химия в материаловедении. Наноструктурные формы вещества. Екатеринбург, УрО РАН, 1999.
- Willdoer e. a. Nature, 1998, v. 391, p. 59.
- Lahaye W.E., Stolte S., Kleyn A.W. e. a. Surf. Sci., 1994, v. 307—309, p. 187.
- Андреев Е.А., Далидчик Ф.И., Книжников М.Ю. Хим. физика, 1999, т. 18, вып. 7, с. 27.
- Андреев Е.А., Далидчик Ф.И., Книжников М.Ю. Докл. АН, 2000, т. 19, № 4.
- Саркисов О.М., Уманский С.Я. Успехи химии, 2001, т. 70, № 6, с. 515.
- Freeman M.R., Nunes G. Appl. Phys. Lett., 1993, v.63, p.2633.
- Weiss S., Ogletree D., Botkin D. e. a. Appl. Phys. Lett., 1963, v. 63, p. 2567.
- Pohl D.W., Denk W., Lanz M. Appl. Phys. Lett., 1984, v. 44, p. 651.