

Парамагнитный резонанс и детектирование единичного электронного спина

А.Л.Бучаченко, Ф.И.Далидчик, С.А.Ковалевский, Б.Р.Шуб

Институт химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук
117334 Москва, ул. Косыгина, 4, факс (095)938–2484

Рассмотрены два метода детектирования одиночного электронного спина — оптическое детектирование (1993 г.) и туннельная спектроскопия (1998 г.), в основе которых лежат законы спиновой химии. Обсуждены их физические принципы и перспективы использования в химических исследованиях.

Библиография — 34 ссылки.

Оглавление

I. Введение	611
II. Эволюция чувствительности метода ЭПР	611
III. Оптическое детектирование и магнитный резонанс одиночных триплетных молекул	612
IV. Туннельная спектроскопия единичной молекулы	614
V. Туннельная спектроскопия единичного электронного спина	614
VI. Туннельная спектроскопия спиновых каналов	615
VII. Релаксация единичного электронного спина	616
VIII. Возможен ли ЭПР единичного спина в туннельной спектроскопии?	616
IX. Возбужденные состояния и химия единичных молекул	617
X. Одномолекулярная спиновая химия	617
XI. Заключение	617

I. Введение

В многочисленных применениях метода ЭПР в физике, химии, молекулярной биологии, медицине отчетливо просматриваются две главные его функции. Во-первых, ЭПР используется как физический инструмент исследования структуры спиновых носителей (радикалов, ионов, комплексов, высокоспиновых молекул и т.д.) и их динамики. Информация о

структуре заключена в сверхтонком (электрон-ядерном) взаимодействии, в дипольном (электрон-электронном) расщеплении зеемановских уровней и в спин-орбитальном взаимодействии, которое проявляется в g -факторах. Информация о динамике спиновых носителей (вращательной, трансляционной и внутримолекулярной) заложена в ширине и форме линий спектров ЭПР и извлекается через времена спиновой релаксации τ_1 и τ_2 ; первое определяется скоростью энергетической релаксации зеемановского резервуара, второе — скоростью фазовой релаксации, т.е. спиновой прецессии.

Во-вторых, ЭПР занимает важное место как аналитический метод — и не только в фундаментальных областях физики, химии и биологии, но и в экологии, археологии, медицине, истории (например, в датировании с помощью ЭПР^{1,2}). В аналитическом аспекте ключевым достоинством метода ЭПР является его высокая чувствительность. Цель настоящей статьи — дать анализ эволюции этой характеристики и показать пути достижения предельной чувствительности, способности детектировать единичную, индивидуальную парамагнитную частицу.

II. Эволюция чувствительности метода ЭПР

В работе Завойского, с которой началась история ЭПР, сообщалось о чувствительности $\sim 10^{19}$ спинов. В 1959 г. Семенов и Бубнов,³ используя высокочастотную модуляцию и автоматическую настройку частоты, добились увеличения чувствительности до $\sim 10^{11}$ спинов; это значение стало почти предельным для всех коммерческих ЭПР-спектрометров, включая современные. Лишь использование спектроскопии ЭПР высокого разрешения (в магнитных полях ~ 50 кЭ)

А.Л.Бучаченко. Академик, профессор, заведующий отделом динамики химических и биологических процессов ИХФ РАН.

Телефон: (095)939–7490, e-mail: spinchem@chph.ras.ru

Область научных интересов: физика химических реакций, спиновая химия, радиоспектроскопия, химическая динамика.

Ф.И.Далидчик. Доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией теории элементарных процессов и физики химических реакций того же института.

Телефон: (095)939–7259.

Область научных интересов: теория туннельных процессов, физико-химия поверхности.

С.А.Ковалевский. Доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории неравновесных процессов в катализе того же института.

Область научных интересов: туннельная микроскопия, гетерогенная химия.

Б.Р.Шуб. Доктор химических наук, профессор, заведующий отделом кинетики и катализа того же института. Телефон: (095)137–8273.

Область научных интересов: физико-химия поверхности, катализ, кинетика гетерогенных процессов.

Дата поступления 15 января 2001 г.

позволило повысить этот предел до $\sim 10^7$ спинов,⁴ но это «элитарная» часть спектроскопии ЭПР. Чувствительность широко распространенной, «массовой» спектроскопии ЭПР составляет, как правило, $\sim 10^{11}$.

Превзойти этот предел технически очень трудно: он определяется низкой чувствительностью детекторов микроволнового и радиочастотного излучений, на измерении потерь которых основана вся классическая спектроскопия ЭПР.

Крупный прорыв в повышении чувствительности дала комбинация микроволнового воздействия на систему спинов с оптическим детектированием результата этого воздействия. Высокая энергия фотонов позволяет детектировать их даже в режиме счета, что дает огромный выигрыш в чувствительности и открывает новую, неклассическую спектроскопию ЭПР — оптически детектируемый магнитный резонанс (ОДМР).

Принцип ОДМР ясен из рис. 1. Пусть в растворе или в твердом теле генерируется (фотолизом, радиолизом) пара радикалов в триплетном состоянии с суммарным спином $S = 1$. В магнитном поле смешиваются лишь два спиновых состояния — триплетное T_0 (с нулевой проекцией спина) и синглетное S , — а два других спиновых состояния (T_+ и T_-) со спиновыми проекциями $S_z = \pm 1$ выключены из триплет-синглетной конверсии пары. Быстрая спиновая конверсия нереакционного T_0 -состояния в реакционноспособное S -состояние, из которого образуются продукты реакции в радикальной паре, приводит к опустошению уровней T_0 и S . Микроволновая накачка на резонансной частоте ЭПР ω , соответствующей разности зеемановских энергий состояний T_0-T_+ и T_0-T_- , «сбрасывает» электронные спины на уровень T_0 и увеличивает выход продуктов. Ясно, что радикальная пара является химическим микроволновым приемником. Если продукты реакции флуоресцируют, то «химический прием» микроволн детектируется оптическими средствами — это и есть ОДМР. Но это не единственный способ приема; продукты могут быть заряженными, и тогда детектировать магнитный резонанс можно по электропроводности. В обобщенном виде эта техника широко известна как магнитный резонанс, детектируемый по изменению выхода продуктов химической реакции (РИДМР, от английского Reaction Yield Detected Magnetic Resonance, RYDMR); основоположник метода — Франкевич.^{5,6} Метод ОДМР является самым чувствительным вариантом РИДМР.

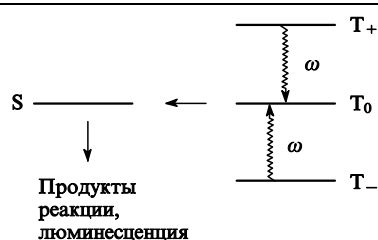


Рис. 1. Схема ОДМР.

Здесь и на рис. 2 волнистые стрелки обозначают микроволновую накачку соответствующих переходов.

Блестящие возможности ОДМР наиболее успешно продемонстрированы Молиным с сотр.^{7,8} на примере детектирования ароматических анион-радикалов. При радиолизе растворов ароматических молекул генерируются радикальные пары катионов и анионов, аннигиляция которых рождает электронно-возбужденные люминесцирующие молекулы. Выход последних сильно зависит от микроволновой накачки ЭПР-переходов в радикальной паре. Чувствительность метода ОДМР в этом варианте составляет впечатляющую

величину — несколько десятков спинов. Отметим, что экспериментально эта техника может быть реализована и в импульсном, и в стационарном режиме.

При такой чувствительности уже логично выглядит следующая задача — детектирование ЭПР единичной молекулы и носителя электронного спина.

III. Оптическое детектирование и магнитный резонанс одиночных триплетных молекул

Прогресс в технике фотодетекторов и конфокальной оптической микроскопии открыл доступ к визуальному наблюдению и оптическому детектированию одиночных молекул.⁹ Люминесцирующие молекулы (типа родамина 6Ж, террилендимины и др.), адсорбированные на поверхности, имплантированные в малых концентрациях в мономолекулярные слои или в тонкие полимерные пленки, при освещении можно обнаружить в микроскопе в виде молекулярных «светлячков». В настоящее время эта техника получила бурное развитие: она широко используется в исследовании молекулярной динамики — трансляционной (по траектории «светлячка») и вращательной (по деполаризации люминесценции), — в измерении скоростей переноса энергии на уровне индивидуальных молекул, в проверке теоремы эргодичности и т.д.^{10,11}

Многие оптические хромофоры, наблюдаемые как одиночные молекулы, находятся в долгоживущих триплетных состояниях. Помещая их в магнитное поле — постоянное и микроволновое, — можно осуществить парамагнитный резонанс и детектировать его по излучению света от молекулярного «светлячка». Возможность такого детектирования удачно иллюстрирует пример ОДМР одиночных молекул пентацена в монокристалле *n*-терфенила (молярная доля пентацена $\sim 10^{-8}$); именно в этой системе впервые наблюдали ОДМР одиночных молекул.^{12,13}

Схема спиновых уровней молекулы пентацена (она типична почти для всех молекул) показана на рис. 2. Поглощение молекулой кванта $h\nu$ переводит ее из основного состояния S_0 в возбужденное S_1 , из которого молекула флуоресцирует или релаксирует в низшее триплетное состояние T_1 . Это состояние парамагнитно и трехкратно вырождено по спину. Вырождение снимается в результате дипольного взаимодействия между двумя спинами, при этом появляются три уровня — T_x , T_y , T_z .

Дипольное межэлектронное взаимодействие описывается тензором, главные компоненты которого ϵ_x , ϵ_y и ϵ_z различны относительно разных осей молекулы. В спектроскопии ЭПР они выражаются обычно через параметры D и E .

$$D = \frac{3}{2}\epsilon_z, E = -\frac{1}{2}(\epsilon_x - \epsilon_y).$$

Первый параметр характеризует отклонение симметрии дипольного взаимодействия (и, следовательно, спинового

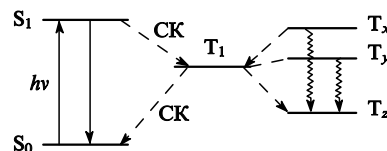


Рис. 2. Схема энергетических уровней и переходов между ними в молекуле пентацена.

S_0 и S_1 — основное и возбужденное синглетные состояния, T_1 — триплетное состояние, T_x , T_y , T_z — магнитные подуровни триплетного состояния T_1 , СК — спиновая конверсия.

распределения) от сферической симметрии; второй — от аксиальной симметрии.

Дипольное расщепление существует и в отсутствие магнитного поля. Во внешнем магнитном поле к дипольному магнитному взаимодействию добавляется магнитное зеемановское взаимодействие, так что в пределе (в сильных магнитных полях) спиновые состояния T_x , T_y и T_z с энергиями ϵ_x , ϵ_y и ϵ_z трансформируются в канонические спиновые состояния T_+ , T_0 , T_- .

Спиновая конверсия из S_1 - в T_1 -состояние запрещена по спину и потому индуцируется внутримолекулярным спин-орбитальным взаимодействием, которое частично снимает этот запрет (благодаря тому, что происходит обмен между собственным угловым моментом электрона и его орбитальным моментом). Поскольку орбитальный момент анизотропен (т.е. различен относительно разных осей молекулы), то и спин-орбитальное взаимодействие анизотропно. По этой причине скорость «сбрасывания» молекулы из S_1 -состояния также зависит от ее симметрии: состояния T_x , T_y , T_z с энергиями ϵ_x , ϵ_y , ϵ_z (и соответственно состояния T_+ , T_0 , T_-) заселяются с разными скоростями.

По той же причине скорости «опустошения» этих уровней за счет спиновой релаксации из состояния T_1 в основное состояние также различны. Оба эти обстоятельства — различие в скоростях заселения и «опустошения» трех спиновых состояний триплета T_1 — приводят к громадным различиям в их стационарных заселенностях. Так, при возбуждении молекулы пентацена в состояние S_1 (с последующей красной флуоресценцией $S_1 \rightarrow S_0$) заселяется также (с вероятностью 0.5%) низший триплетный уровень T_1 , причем с наибольшей скоростью ($1.5 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$) заселяются уровни T_x и T_y ; скорости «опустошения» этих уровней (с переходом в основное состояние S_0) также велики и составляют $0.25 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$.

Для T_z -уровня эти скорости очень малы, так что в стационарном режиме населенными оказываются только T_x - и T_y -уровни; уровень T_z остается практически пустым.

Если микроволновая накачка настроена в резонанс с разностью энергий спиновых уровней T_x и T_z , то она выравнивает их населенности. В результате часть молекул пентацена попадает на долгоживущий T_z -уровень и временно выключается из сообщения флуоресцирующих молекул.

Ясно, что признаком магнитного резонанса является падение интенсивности флуоресценции одиночной молекулы пентацена. Зная кинетические константы фотофизических и релаксационных процессов, можно оценить величину этого эффекта; при микроволновой накачке $T_x \rightarrow T_z$ -перехода она составляет $\sim 20\%$.¹³

Пример спектра ОДМР одиночной триплетной молекулы пентацена показан на рис. 3,а. В согласии с предсказанием наблюдается заметное (более 10%) падение интенсивности флуоресценции при накачке на резонансной частоте $T_x \rightarrow T_z$ -перехода ($\sim 1470 \text{ МГц}$) и на частоте $T_y \rightarrow T_z$ -перехода ($\sim 1410 \text{ МГц}$); последний переход менее интенсивен, так как T_y -уровень по населенности занимает промежуточное положение между «активным» T_x -уровнем и «пассивным» T_z -уровнем.

Если число магнитных ядер невелико и сверхтонкое расщепление превышает ширину линии, то удастся достичь даже большего: разрешить сверхтонкую структуру в спектре триплетного ОДМР. Так, в спектре ОДМР дейтерированной молекулы пентацена, у которого остались незамещенными лишь два протона у атомов углерода, расположенных на центральной оси симметрии, отчетливо видна сверхтонкая структура от двух магнитно-эквивалентных протонов (три линии с соотношением интенсивностей 1 : 2 : 1), относящаяся к переходу $T_x \rightarrow T_z$ (рис. 3,б), с константой электрон-протонного взаимодействия $\sim 10 \text{ МГц}$ ($\sim 3.6 \text{ Гс}$).¹³

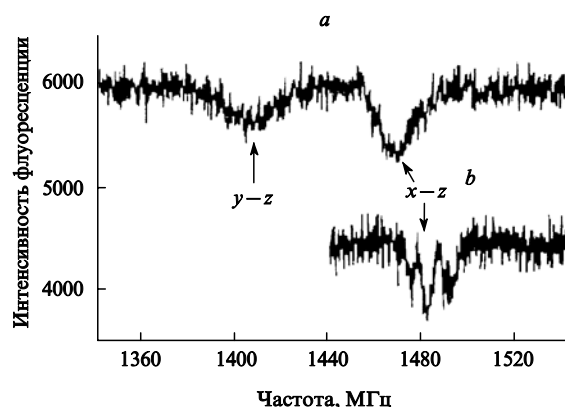


Рис. 3. Спектр ОДМР одиночной молекулы пентацена в кристалле *n*-терфенила (а) и сверхтонкая структура молекулы пентацена, дейтерированного во все положения, кроме двух центральных (б).

Наличие сверхтонкой структуры — явление на первый взгляд загадочное. Ведь речь идет об одиночной молекуле, и за время одного цикла возбуждение–флуоресценция ($S_0 \rightarrow T_z \rightarrow S_0$), которое составляет $10^{-5} - 10^{-6} \text{ с}$, ядерные конфигурации (их четыре для двух протонов частично дейтерированного пентацена) должны быть фиксированными. Неспаренный электрон триплетной молекулы должен «чувствовать» лишь одну ядерную конфигурацию. Из спектра же следует, что каким-то образом он «обслуживает» все четыре парные конфигурации — $\alpha_n \alpha_n$, $\alpha_n \beta_n$, $\beta_n \alpha_n$, $\beta_n \beta_n$ (здесь α_n и β_n — спины протонов; пары $\alpha_n \beta_n$ и $\beta_n \alpha_n$ эквивалентны, им соответствуют тождественные ядерные конфигурации).

Разрешение этой загадки простое. При экспериментальном наблюдении ОДМР одиночной молекулы (обычно около 10 мин) молекула испытывает более 10^6 циклов каскадного процесса возбуждение–флуоресценция; столько же раз молекула оказывается в основном состоянии, оставаясь каждый раз в нем около 100 мкс. За это время, благодаря дипольному взаимодействию протонов пентацена с ядрами окружающих молекул (и другими ядрами самой молекулы пентацена), происходит переориентация спинов протонов пентацена (в спектроскопии этот процесс называют спиновой, или спектральной диффузией). В результате за время наблюдения ОДМР протоны молекулы пентацена успевают побывать во всех четырех ядерных конфигурациях и дать спектр из трех линий с интенсивностями 1 : 2 : 1 (см. рис. 3,б).

Отметим, что переориентация спинов протонов (спектральная диффузия) происходит лишь в моменты, когда молекула «сидит» в основном состоянии; в триплетном состоянии имеется сильное электрон-ядерное магнитное взаимодействие, которое фиксирует спины протонов и «выключает» их из спектральной диффузии (или, как говорят спектроскописты, выключает эти протоны из диполь-дипольного ядерного резервуара).

По такому же механизму обнаруживается сверхтонкая структура спектра от ядер ^{13}C , размещенных в различных положениях молекулы пентацена.¹⁴ Следует отметить, однако, что все наблюдавшиеся до сих пор спектры ОДМР одиночных триплетных молекул демонстрировались на единственном примере — молекуле пентацена, имплантированной в кристалл терфенила. Последующий прогресс в развитии этой техники и в расширении областей ее применения связан напрямую с успехами оптического детектирования одиночных молекул в кристаллах и на поверхности твердых тел.¹⁵

Магнитный резонанс единичных спиновых носителей активно развивается; итоги и перспективы детально обсуж-

дены в прекрасном обзоре¹⁶ и потому здесь нет необходимости расширять эту тему.

Отметим лишь одно важное обстоятельство: именно спектральная диффузия и смена ядерно-спиновых конфигураций при электронном спине являются причиной замечательного явления — спинового эха на одиночном спине.¹⁷ Напомним, что спиновое эхо — результат когерентного поведения ансамбля спинов; наблюдение его на одном спине подтверждает теорему эргодичности: усреднение по ансамблю эквивалентно усреднению по времени.

IV. Туннельная спектроскопия единичной молекулы

После появления туннельной электронно-колебательной спектроскопии^{18–20} туннельная сканирующая микроскопия превратилась из «топографического» метода мониторинга атомно-молекулярного рельефа поверхности в новый мощный метод химической физики, который позволяет не только «видеть» одиночную избранную молекулу, но и опознавать ее по характеристическому «портрету» — электронно-колебательному спектру, — а также следить за ее химической судьбой. Последнее обстоятельство является, по-видимому, наиболее ценным, так как впервые появилась возможность наблюдать химическое превращение одиночной молекулы. До сих пор вся классическая химия (даже в лучших вариантах молекулярных пучков) имела дело с молекулярными ансамблями. Даже современная когерентная химия «работает» не с одиночными молекулами, а с одиночными волновыми пакетами, т.е. с ансамблями когерентных молекул.²¹

Физическая идея резонансной колебательной туннельной спектроскопии¹⁸ единичной молекулы очень проста. При напряжениях, превышающих работу выхода электронов с острей, когда сканирующий туннельный микроскоп работает в автоэмиссионном режиме, туннелирующие электроны, покидающие иглу, оказываются запертыми в пространстве между острием и адсорбированной молекулой, сидящей на поверхности под ним. Движение электронов в этом пространстве ограничено двумя потенциальными барьерами — на острие и на поверхности. Время пребывания электрона под острием составляет около 10^{-13} – 10^{-14} с (оно намного больше времени свободного полета), т.е. пространство между острием и поверхностью функционирует как наномасштабный резонатор, в котором при определенных значениях энергии устанавливаются стоячие волны (автоэмиссионные резонансы). Поскольку энергия резонансов зависит от потенциала острей, туннельный ток как функция приложенного напряжения имеет ярко выраженные пики, соответствующие электронно-колебательным (резонансным) уровням избранной адсорбированной молекулы, взаимодействующей с электроном, захваченным резонатором. Это одно из проявлений фундаментального квантового эффекта — резонансного просветления двойных потенциальных барьеров, которые могут быть сколь угодно «широкими и высокими», но при совпадении энергии частицы с квазистационарным уровнем оказываются абсолютно прозрачными.²² Прозрачными оказываются и двойные барьеры, для которых энергия туннелирующей частицы может не сохраняться²³ (например, тонкие слои диэлектрика, содержащего примесные атомы, или туннельные контакты, содержащие адсорбированные молекулы).

В таких системах туннелирующие электроны могут обмениваться энергией с колебательными степенями свободы примесных атомов или адсорбированных молекул и возбуждать колебания (неупругое взаимодействие). Для электронов, энергии которых совпадают с энергиями электронно-колебательных уровней резонатора, содержащего адсорбирован-

ную молекулу, вакуумный промежуток между поверхностью и острием становится прозрачным; при этом туннельный ток оказывается максимальным.

V. Туннельная спектроскопия единичного электронного спина

Туннельная спектроскопия позволяет также детектировать единичный электронный спин на поверхности. Для его наблюдения нужно, чтобы туннелирующий электрон различал два спиновых состояния неспаренного электрона с $S_z = \pm 1/2$ (например, различал зеемановские уровни парамагнитной частицы). Два параметра — энергия и спин — могут быть использованы для решения этой задачи. Зеемановская энергия неспаренного электрона в типичных магнитных полях $H \approx 3000$ Гс составляет $\sim 10^{-5}$ эВ, что на 4–5 порядков меньше энергии туннелирующего электрона и на 3 порядка меньше разрешения туннельной спектроскопии (~ 0.01 эВ). Ясно, что различить зеемановские уровни неспаренного электрона невозможно. Остается второй параметр — спин; это означает, что принципы детектирования единичного спина должны основываться на законах спиновой химии.

С этих позиций рассмотрим спиновые состояния и спиновую динамику пары электронных спинов — парамагнитного (зондируемого) центра и туннелирующего (зондирующего) электрона. В этой двухспиновой системе (она является спиновым аналогом радикальной пары в спиновой химии) возможны два состояния — синглетное с полным спином $S = 0$ и триплетное со спином $S = 1$.

Энергетическое расщепление между этими спиновыми состояниями равно обменной энергии J двух электронов в нанорезонаторе. Это означает, что все электронно-колебательные уровни спинового носителя, находящегося под острием, должны расщепляться на два уровня, соответствующих синглету и триплету. Нанорезонатор «прозрачен» для туннелирующих электронов электронной пары независимо от ее состояния — синглетного или триплетного, — но только при разных энергиях (разных потенциалах на острие).

Поведение пары электронов — туннелирующего и неспаренного — тождественно взаимодействию радикалов в паре. Например, рекомбинация радикалов CH_3 и OH в молекулу CH_3OH идет лишь по синглетному каналу из синглетной радикальной пары, давая молекулу в синглетном состоянии, а их диспропорционирование с образованием триплетного карбена $^3\text{CH}_2$ (реакция $\text{CH}_3 + \text{OH} \rightarrow ^3\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$) идет только по триплетному каналу, т.е. в триплетной паре. Таким образом, оба канала разрешены по спину (т.е. полный спин реагентов и продуктов в каждом канале сохраняется), но энергетическая «цена» их различна: первый канал не требует энергии активации, второй имеет энергетический барьер ~ 6 ккал·моль⁻¹.

Туннельная спектроскопия единичного электронного спина на поверхности была теоретически обоснована и экспериментально реализована авторами работы²⁴. В спектре аниона O_2^- на поверхности TiO_2 (рис. 4) каждая из линий расщепляется на две — в полном соответствии с теоретическим предсказанием. Расстояния между линиями $1-2$, $2-3$, $1'-2'$ и $2'-3'$ равны 0.15 эВ, что в точности совпадает с колебательным квантом для связи $\text{O}-\text{O}$ в анионе (частота валентных колебаний $\text{O}-\text{O} = 1180$ см⁻¹). Триплет-синглетное расщепление пиков, т.е. расстояния между линиями $1-1'$, $2-2'$ и $3-3'$, есть обменная энергия двух электронов в нанорезонаторе, один из которых туннелирующий, а другой (неспаренный) принадлежит анион-радикалу O_2^- .

Важным, хотя и вторичным результатом этого эксперимента является измеренное значение обменной энергии $J = 0.07$ эВ. По величине J можно определить размер нано-

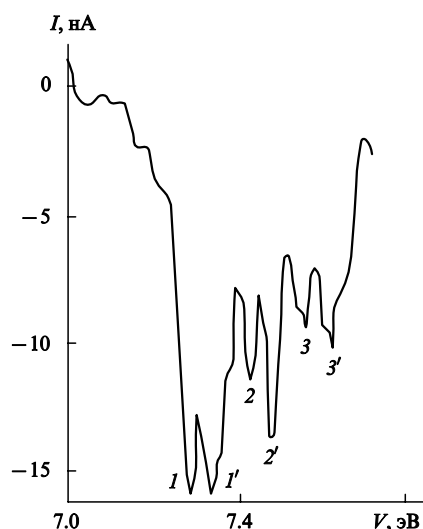


Рис. 4. Туннельный ток I как функция потенциала иглы V (туннельный спектр) для одиночного анион-радикала O_2^- на поверхности TiO_2 .

резонатора R . Для этого нужно воспользоваться известным соотношением

$$J(R) = J_0 \exp(-\alpha R),$$

где J_0 — обменная энергия в сильносвязанной двухэлектронной системе (например, в молекуле H_2), α — характеристический параметр спада J как функции R . Принимая $J_0 \approx 4.5$ эВ, $\alpha \approx 2 \text{ \AA}^{-1}$, получаем $R \approx 2.1 \text{ \AA}$, т.е. размер физически естественный и разумный для нанорезонатора.

VI. Туннельная спектроскопия спиновых каналов

Итак, единичную парамагнитную частицу можно детектировать методом туннельной спектроскопии, благодаря появлению двух резонансных каналов туннельного тока, синглетного и триплетного, разделенных энергетически на ~ 0.1 эВ. Такое дублетное расщепление электронно-колебательных уровней подтверждено экспериментально и обсуждено выше (см. рис. 4). Дублетное эквидистантное расщепление всех линий в туннельном спектре (на графике зависимости тока I от потенциала V) есть однозначный признак присутствия спинового носителя (радикала, иона) под острием. Однако прямо определить, какой из двух каналов является синглетным, а какой — триплетным, невозможно (нельзя сказать, какому каналу принадлежат группы линий $1, 2, 3$ и $1', 2', 3'$ на рис. 4). Можно лишь из общих соображений полагать, что триплетный уровень лежит выше синглетного (по Паули), т.е. низкоэнергетические линии дублетов соответствуют синглетному каналу, высокоэнергетические — триплетному. Однако эти соображения ненадежны, так как неизвестны детали взаимодействия в паре туннелирующий электрон — парамагнитный центр.

Микроволновое облучение также не помогает различить эти каналы: синглетный канал «молчалив» и не реагирует вообще на микроволновое облучение; в триплетном канале происходят лишь переходы внутри состояний T_+ , T_0 и T_- , которые не изменяют туннельный ток. Таким образом, если нет переходов между T - и S -состояниями, то нет «перекачки» туннелирующих электронов с одного канала на другой под влиянием микроволнового облучения. Но есть и другая, более веская причина: время жизни электронной пары в нанорезонаторе намного меньше, чем время, которое тре-

буется для переориентации спина микроволновым облучением. Это означает, что нельзя реализовать классический ЭПР единичного электронного спина. Здесь следует использовать другой подход.

Представим, что острие туннельного микроскопа ферромагнитно и эмитирует поляризованные по спину электроны. (Такие острия широко используют при топографических исследованиях поверхности ферромагнитных материалов.²⁵) Если напряжение выбрано так, что наномасштабный резонатор «настроен» на синглетный резонансный уровень, то потенциальный барьер на поверхности прозрачен для туннелирующих электронов, спин которых антипараллелен спину парамагнитного центра. Синглетное спиновое состояние пары электронов (туннелирующего и неспаренного) в нанорезонаторе формируется из комбинаций спинов этих электронов. Пусть эмитируемые (поляризованные) электроны из парамагнитной иглы имеют спин β , а неспаренный электрон на парамагнитном центре имеет спин либо α , либо β (можно пренебречь ничтожным различием в заселенностях зеемановских уровней электронов и принять вероятности появления электронов со спинами α и β равными). Тогда комбинации $\alpha\beta$ дадут синглетное состояние пары и обеспечат туннельный ток, а комбинации $\beta\beta$ дадут триплетное состояние, сдвинутое по энергии на величину J . Для них барьер непрозрачен, и эта часть туннельного тока запирается.

Здесь возникает важное обстоятельство, впервые отмеченное в работах^{26,27}. Благодаря обменному взаимодействию электронов (точнее, его несеккулярной части $(1/2)J(S_+S_- + S_-S_+)$, где S_+ и S_- — спиновые операторы, повышающие и понижающие значение проекции спина), туннелирующие из острия поляризованные электроны поляризуют также и спин неспаренного электрона таким образом, что его α -спин преобразуется в β -спин и уровень энергии α парамагнитного центра опустошается. Система из синглетного состояния переходит в триплетное, и резонансный туннельный ток на синглетном канале полностью запирается.

Схема населенности зеемановских уровней энергии обоих электронов показана на рис. 5. В исходном состоянии (a) оба уровня, относящиеся к одиночному спину, заселены почти одинаково. При включении потенциала на игле в системе появляется туннельный ток I_t , величина которого пропорциональна $N_\beta P_\alpha$ (N_β — населенность зеемановского уровня поляризованных электронов острия, P_α — населенность верхнего зеемановского уровня энергии α парамагнитного центра). Ток по синглетному каналу потечет лишь при условии, что одиночный спин парамагнитного центра будет ориентирован противоположно спину туннелирующих электронов, т.е. в комбинации $\beta\alpha$.

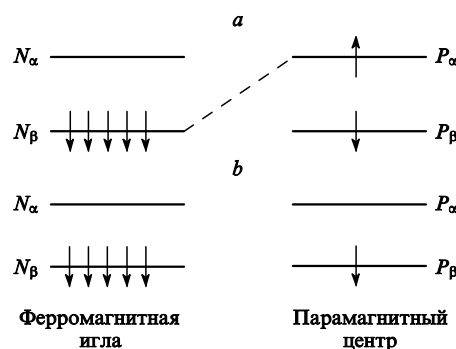


Рис. 5. Схема населенностей зеемановских уровней в системе ферромагнитная игла — парамагнитный центр.

a — исходное состояние, b — после прохождения туннельного тока.

Известно, что

$$\frac{P_\alpha}{P_\beta} = \exp\left(-\frac{g\beta H}{kT}\right),$$

где $g\beta H$ — зеемановское расщепление. Так как $g\beta H \ll kT$, то $P_\alpha \approx P_\beta$. Обменное взаимодействие поляризует спин α парамагнитного центра (аналог flip-flop-перехода в ядерном эффекте Оверхаузера) и «опустошает» верхний зеемановский уровень. В результате в системе остаются лишь спиновые комбинации $\beta\beta$ (рис. 5, б). Синглетный резонансный пик на зависимости $I-V$ исчезает, и туннельный ток (синглетный канал) пропадает.

Экспериментально этот поляризационный механизм записания туннельного тока на синглетном канале еще не был тестирован, но если он будет обнаружен, то станет возможным различать синглетный и триплетный каналы резонансного туннельного тока и определять не только величину, но и знак обменного взаимодействия электронов в нанорезонаторе. Это открывает новые перспективы в туннельной спектроскопии единичных молекул.

VII. Релаксация единичного электронного спина

Для наблюдения эффекта «записания» синглетного канала туннелирования необходима, очевидно, полная поляризация спина парамагнитной частицы. Это возможно лишь при условии медленной спин-решеточной релаксации, когда за время, разделяющее акты электронного транспорта между ферромагнитным острием и поверхностью, ориентация спина частицы не меняется. Для характерных значений времени спиновой релаксации $\tau_s \approx 10^{-8}$ с это условие реализуется при достаточно больших значениях туннельного тока $I > 0.1$ нА·с⁻¹. При меньших токах ориентация спина частицы в момент взаимодействия с туннелирующим электроном случайна; т.е. возможны оба случая — и параллельной, и антипараллельной ориентации спинов частицы и электрона. За время измерения туннельного тока (при выбранном значении напряжения) парамагнитная частица последовательно взаимодействует с множеством налетающих с острия электронов, число которых $N = It$ (t — время измерения). Вероятности синглетных и триплетных состояний электронных пар определяются не только статистикой этих состояний, но и кинетикой спиновых переходов — спонтанных (релаксационных) и индуцированных током поляризованных электронов.

Скорость «записания» синглетного канала при работе с ферромагнитным острием определяется соотношением

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\left(I - \frac{1}{\tau_s}\right). \quad (1)$$

Здесь P — населенность синглетного канала (т.е. населенность спиновых состояний $\alpha\beta$), I — туннельный ток электронов, испытавших акт обменного рассеяния на парамагнитном центре. Первое слагаемое в уравнении (1) учитывает поляризацию парамагнитного центра током поляризованных электронов (скорость накачки триплетного канала и опустошения синглетного), второе слагаемое есть скорость деполаризации (релаксации) триплетного канала и восстановления синглетного.

При $I > \tau_s^{-1}$ ($\partial P/\partial t < 0$) происходит заселение триплетного канала и опустошение синглетного; туннельный ток на синглетном канале при этом условии «запирается». При слабых токах, когда $I < \tau_s^{-1}$ ($\partial P/\partial t > 0$), релаксация происходит быстрее, чем накачка триплетного канала; в этом случае слабый туннельный ток не способен «запереть» син-

глетный канал, и он остается открытым. Условие $I = \tau_s^{-1}$ фактически определяет порог «записания» туннельного тока. Оно позволяет измерить время электронной релаксации единичного парамагнитного центра в условиях туннельной спектроскопии, т.е. является мерой времени спиновой релаксации.

VIII. Возможен ли ЭПР единичного спина в туннельной спектроскопии?

Новые методы спиновой спектроскопии — оптической и туннельной — основаны на спиновых комбинациях двух электронов. В обоих случаях возможно не только детектирование одиночных парамагнитных частиц, но и измерение параметров их спиновой релаксации. Однако способы детектирования в этих методах принципиально различаются. При оптическом детектировании синглетный канал проявляется как флуоресцирующий и, следовательно, измеряемый; триплетный канал не детектируется, однако оба канала сильно связаны через спин-орбитальное и магнитное взаимодействия, так что любые изменения в триплетном (недетектируемом) канале регистрируются в синглетном канале. В туннельной спектроскопии оба канала — синглетный и триплетный — детектируемы, но они автономны, т.е. не связаны между собой магнитным взаимодействием.

Есть и другие, динамические различия двух техник детектирования. При оптическом детектировании время пребывания молекулы в триплетном состоянии составляет $\sim 10^{-5}$ с в каждом цикле возбуждения — деактивация. Это время гораздо больше, чем время, требуемое для переориентации спина под влиянием микроволнового излучения $\tau_{mw} = (\gamma H)^{-1}$ (γ — гиромагнитное отношение для электрона, H — напряженность микроволнового поля). При типичных полях $\tau_{mw} \approx 3.1 \cdot 10^{-7}$ с; это означает, что за время жизни триплета микроволновое магнитное поле успевает переориентировать спин и изменить населенности триплетных уровней. Другими словами, триплет является эффективным «приемником» внешнего микроволнового излучения. В туннельной спектроскопии время пребывания электрона в нанорезонаторе очень мало. Как отмечалось выше, оно не превышает 10^{-14} – 10^{-13} с. Это означает, что триплетные состояния в нанорезонаторе не могут эффективно «принимать» микроволновое излучение.

В туннельной микроскопии магнитный резонанс одиночного спина следует детектировать другими, неклассическими способами, используя поляризованные туннелирующие электроны.

Кинетика заселенности спиновых состояний в этом случае будет аналогична ранее рассмотренной, но переходы между двумя ориентациями спина парамагнитной частицы теперь уже могут быть стимулированы не только туннелирующими электронами, но и микроволновым облучением.

Эту идею легко осознать, если обратиться к уравнению (1). При наличии микроволновой резонансной накачки (т.е. в условиях ЭПР) это уравнение принимает вид

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\left(I - \frac{1}{\tau_s} - \frac{1}{\tau_{mw}}\right). \quad (2)$$

Здесь появляется новое слагаемое, определяемое спиновой релаксацией, индуцированной микроволновой накачкой. Она стимулирует дополнительные переходы из состояния $\beta\beta$ в состояние $\alpha\beta$, т.е. производит дополнительную накачку синглетного канала со скоростью τ_{mw}^{-1} . Другими словами, микроволновая накачка смещает порог «записания» синглетного канала: вместо условия $I = \tau_s^{-1}$ появляется новое

$$I = \frac{1}{\tau_s} + \frac{1}{\tau_{mw}}.$$

Так как уже в обычных условиях ЭПР величины τ_s^{-1} и τ_{mw}^{-1} соизмеримы, то смещение порога «запирания» туннельного тока на синглетном канале за счет микроволновой накачки может быть существенным и экспериментально измеряемым. Более того, нетрудно создать условия, когда $\tau_{mw}^{-1} \ll \tau_s$ (при $H \gg 1$ Э); тогда смещение порога будет определяться почти полностью только микроволновой накачкой. Это обстоятельство открывает надежные перспективы ЭПР единичного электронного спина, детектируемого по туннельному току. Полная теория этого явления недавно разработана авторами работы²⁸.

IX. Возбужденные состояния и химия единичных молекул

В обсужденных выше спиновых эффектах (за счет обменного взаимодействия, релаксации и микроволновой накачки) менялись лишь ориентации спинов парамагнитной частицы и туннелирующих электронов, энергия электронов при этом сохранялась (напомним, что энергии зеемановских переходов пренебрежимо малы). Возможны более сложные случаи, когда туннелирующие электроны не только меняют ориентацию спина адсорбированной частицы, но и возбуждают ее внутренние степени свободы (колебательные и/или электронные). При туннелировании между проводниками, в которых все электронные состояния ниже уровня Ферми могут считаться заполненными, такие процессы возможны, очевидно, лишь при напряжениях V , превышающих величину потери энергии $\delta\epsilon$ (обычно $\delta\epsilon \gg kT$). В этом случае зависимость I от потенциала V имеет особенности — пороговые изломы (скачки проводимости), которые появляются при достижении напряжения $eV = \delta\epsilon$. Эти особенности проявляются в виде максимумов вторых производных туннельного тока по потенциалу острия. Они наблюдаются в условиях, когда туннелирующие электроны возбуждают молекулу, находящуюся под острием микроскопа, и индуцируют ее химические превращения.

Возможность наблюдения неупругих процессов в туннельной микроскопии была предсказана еще в 1985 г., но обнаружены они были совсем недавно.^{29–31} Так, на поверхности (001) монокристалла меди молекулы C_2H_2 и C_2D_2 диссоциируют до C_2H и C_2D при потенциалах 2.8 и 3.9 В соответственно;³¹ образующиеся радикалы C_2H и C_2D далее диссоциируют до C_2 при потенциалах 2.1 и 2.7 В. Огромные изотопные эффекты обусловлены не столько изотопией связей C—H и C—D, сколько различием в сечении возбуждения колебаний изотопных молекул туннелирующими электронами. Сечение возбуждения определяется вероятностью передачи энергии (неупругий процесс) от «легкого» электрона к «тяжелой» молекуле; оно пропорционально малому параметру $(a_0/R)^{2\Delta\nu} \leq 10^{-2\Delta\nu}$ (a_0 — амплитуда нулевых колебаний молекулы или атомов в ней, R — характерный атомный размер, $\Delta\nu$ — изменение колебательного квантового числа при возбуждении). Отсюда очевиден большой изотопный эффект в сечении возбуждения.

Наблюдалась также дегидрогенизация единичных молекул этилена на Ni(110) до C_2H_2 , а также бензола, пиридина и их изотопных модификаций на Cu(001).³¹ Более того, наряду с химическими превращениями единичных молекул, удается наблюдать также их диффузионные смещения и вращательные повороты, индуцированные туннелирующими электронами.

Пороговые особенности электронного возбуждения адсорбированных частиц в экспериментах со сканирующим туннельным микроскопом (СТМ) до настоящего времени не наблюдались, хотя масштабы этих особенностей должны быть большими, поскольку в этом случае обмен энергией осуществляется между электронами. Особый интерес пред-

ставляет молекула физически адсорбированного кислорода, основное состояние которой — триплетное $X^3\Sigma_g^-$, а возбужденное состояние — синглетное $a^1\Delta_g$, отстоящее по энергии примерно на 1 эВ. Реакционная способность и релаксация синглетного кислорода на различных поверхностях систематически исследовались ранее в работах^{32,33}. В этих работах с использованием различных «макроскопических», кинетических и спектроскопических методов впервые были определены значения времен релаксации синглетного кислорода, которые, как оказалось, сильно зависят от поверхности и могут варьироваться в очень широких пределах. Для наблюдения с помощью туннельной техники пороговых особенностей $X^3\Sigma_g^- \rightarrow a^1\Delta_g$ -переходов молекулы кислорода, находящейся под острием, оптимальными являются условия, когда скорости стимулированных и спонтанных (релаксационных) переходов сравнимы. Тогда, варьируя туннельный ток, т.е. изменяя заселенности двух электронных состояний молекулы кислорода, можно обнаруживать новые изменения туннельного тока. Здесь ситуация вполне аналогична описанной выше для одиночного спина, когда происходит «само-регулирование» туннельного тока (запирание).

X. Одномолекулярная спиновая химия

В экспериментах по туннельной микроскопии рабочие плотности токов могут достигать гигантских значений (до 10^8 А·см⁻²). Именно это позволяет создавать для одиночных молекул, находящихся под острием, неравновесные условия, неравновесные распределения по колебательным и электронным уровням.³⁴ (Напомним, что для одиночных молекул рассматриваются ансамбли элементарных событий — множество независимых актов взаимодействия частицы с отдельными туннелирующими электронами.) Нагрев ведет к ускорению химических превращений, таких как десорбция, диссоциация, перенос адсорбированных частиц с острия на поверхность и др. В экспериментах с ферромагнитными остриями возможно наблюдение разнообразных эффектов одномолекулярной спиновой химии. Простейший случай — осаждение на поверхность, содержащую парамагнитный центр, какой-либо парамагнитной частицы с ферромагнитного острия. Легко понять, что при достаточно больших туннельных токах, когда обе частицы оказываются поляризованными, рекомбинация будет запрещена. При малых токах, при которых спин частицы, адсорбированной на поверхности, оказывается неориентированным, рекомбинация становится возможной.

XI. Заключение

Итак, из классической сканирующей туннельной микроскопии родились два новых крупных направления с большим будущим: туннельная спектроскопия единичных молекул и химия единичных молекул.

Спектроскопия и химия единичных молекул — новый этап развития современной химии с огромными перспективами в науке о поверхности, катализе и т.д. В частности, совместное использование спектроскопии и химии единичных молекул в сочетании с фотохимией и фемтохимией предоставляет новые возможности для манипулирования молекулами; значение их трудно переоценить. В рамках спектроскопии и химии единичных молекул классическая спиновая химия становится одномолекулярной. Открываются уникальные возможности детектирования спиновых каналов, манипулирования единичным электронным спином, детектирования по туннельному току электронного парамагнитного резонанса единичного парамагнитного центра (включая триплетные молекулы, карбены и ионы).

Авторы признательны Российскому фонду фундаментальных исследований и Федеральной программе «Интеграция», в рамках грантов которых выполнено большинство из цитируемых в этой статье работ авторов.

Литература

1. D. Attanasio. *EPR Newsletters*, **9**, 14 (1998)
2. D. Attanasio, D. Capitani, C. Federici, A. Serge. *Archaeometry*, **37**, 377 (1995)
3. А.Г.Семенов, Н.Н.Бубнов. *Приборы и техника эксперимента*, **92** (1), (1959); *Вестн. АН СССР*, (3), 55 (1959)
4. О.Я.Гринберг, А.А.Дубинский, Я.С.Лебедев. *Успехи химии*, **52**, 1490 (1983)
5. E.L.Frankevich, A.I.Pristupa, V.I.Lesin. *Chem. Phys. Lett.*, **47**, 304 (1978)
6. A.L.Buchachenko, E.L.Frankevich. *Chemical Generation and Reception of Radio- and Microwaves*. VCH, New York, 1994
7. V.O.Saik, O.A.Anisimov, Yu.N.Molin. *Chem. Phys. Lett.*, **116**, 138 (1985)
8. О.А.Анисимов, В.М.Григорянц, Ю.Н.Молин. *Письма в ЖЭТФ*, **30**, 589 (1979)
9. S.Mais, J.Tittel, Th.Basché, C.Bräuchle, W.Göhde, H.Fuchs, G.Müllen, K.Müller. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 8435 (1997)
10. W.E.Moerner, M.Orrit. *Science*, **283**, 1670 (1999)
11. F.Kulzer, F.Koberling, Th.Crist, A.Mews, Th.Basché. *Chem. Phys.*, **247**, 23 (1999)
12. J.Köhler, J.A.J.M.Disselhorst, M.C.J.M.Donckers, E.J.J.Groenen, J.Schmidt, W.E.Moerner. *Nature (London)*, **363**, 242 (1993)
13. J.Wrachtrup, C.von Borczyskowski, J.Bernard, M.Orrit, R.Brown. *Nature (London)*, **363**, 244 (1993)
14. J.Köhler, A.C.J.Brouwer, E.J.J.Groenen, J.Schmidt. *Science*, **268**, 1457 (1995)
15. *Chem. Phys.*, **247** (1) (Spec. Issue) (1999)
16. J.Köhler. *Phys. Rep.*, **310**, 261 (1999)
17. J.Wrachtrup, C.von Borczyskowski, J.Bernard, R.Brown, M.Orrit. *Chem. Phys. Lett.*, **245**, 262 (1995)
18. F.I.Dalidchik, M.V.Grishin, N.N.Kolchenko, S.A.Kovalevskii. *Surf. Sci.*, **387**, 50 (1997)
19. Ф.И.Далидчик, М.В.Гришин, С.А.Ковалевский, Н.Н.Колченко. *Письма в ЖЭТФ*, **65**, 306 (1997)
20. S.A.Kovalevskii, F.I.Dalidchik, M.V.Grishin, N.N.Kolchenko, B.R.Shub. *Appl. Phys. A, Mater. Sci. Process.*, **66**, Suppl. Pt. 1 (1998)
21. А.Л.Бучаченко. *Успехи химии*, **68**, 99 (1999)
22. Д.Бом. *Квантовая механика*. Мир, Москва, 1963
23. Ф.И.Далидчик. *Журн. эксперим. и теорет. физики*, **87**, 1384 (1984)
24. Ф.И.Далидчик, С.А.Ковалевский. *Письма в ЖЭТФ*, **67**, 916 (1998)
25. R.Wiesendanger. In *Scanning Probe Microscopy. Analytical Methods*. Springer-Verlag, Berlin, 1998
26. М.А.Кожушнер, Б.Р.Шуб, Р.Р.Мурясов. *Письма в ЖЭТФ*, **67**, 484 (1998)
27. А.Л.Бучаченко, М.А.Кожушнер, Б.Р.Шуб. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1732 (1998)
28. A.L.Buchachenko, F.I.Dalidchik, B.R.Shub. *Chem. Phys. Lett.*, (2001) (in the press)
29. B.C.Stipe, M.A.Resaei, W.Хо. *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 1263 (1998)
30. B.C.Stipe, M.A.Resaei, W.Хо. *Science*, **279**, 1907 (1998)
31. J.Gaudio, H.J.Lee, W.Хо. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 8479 (1999)
32. М.Е.Рыскин. Дис. канд. физ.-мат. наук. ИХФ АН СССР, Москва, 1983
33. О.В.Крылов, Б.Р.Шуб. *Неравновесные процессы в катализе*. Химия, Москва, 1990
34. М.В.Гришин, Ф.И.Далидчик, С.А.Ковалевский, Н.Н.Колченко. *Письма в ЖЭТФ*, **71**, 104 (2000)

PARAMAGNETIC RESONANCE AND DETECTION OF A SINGLE ELECTRON SPIN

A.L.Buchachenko, F.I.Dalidchik, S.A.Kovalevskii, B.R.Shub

*N.N.Semenov Institute of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences
4, Ul. Kosygina, 117334 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)938-2484*

Two methods of detection of a single electron spin, namely, optical detection (1993) and tunnelling spectroscopy (1998) are described. Both are based on the laws of spin chemistry. The physical principles and the prospects of application of these methods are considered.

Bibliography — 34 references.

Received 15th January 2001