

Сканирующая туннельная колебательная спектроскопия единичных поверхностных комплексов и детектирование одинокных электронных спинов

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

*Институт химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4, факс (095) 137–8313*

Рассмотрены новые варианты спектроскопических методов с использованием сканирующего туннельного микроскопа, которые позволяют измерять колебательные спектры единичных поверхностных комплексов, определять неравновесные распределения таких комплексов по колебательным уровням и изучать кинетику колебательных переходов, определять параметры релаксации, детектировать одиночные поверхностные электронные спины и изучать динамику быстрой поверхностной миграции частиц. Обсуждены физические основы этих методов и их применение в химических исследованиях.
Библиография — 80 ссылок.

Оглавление

I. Введение	715
II. Одномолекулярная химическая физика поверхности	716
III. Пороговые и резонансные особенности токов туннельных наноконтактов, содержащих адсорбированные частицы	717
IV. Сканирующая спектроскопия с использованием пороговых особенностей туннельных микроскопов	719
V. Сканирующая спектроскопия с использованием резонансных особенностей токов туннельных микроскопов	720
VI. Кинетика колебательных и спиновых переходов в единичных поверхностных комплексах	724
VII. Спектроскопия флуктуаций тока сканирующего туннельного микроскопа	726
VIII. Сканирующая туннельная спектроскопия с разрешением во времени	727
IX. Заключение	727

I. Введение

Определение строения и свойств поверхностных комплексов — одна из основных задач современной химической физики поверхности, включая гетерогенный катализ. Количество различным образом организованных групп адсорбированных частиц даже в простейших системах может быть достаточно велико. Например, при взаимодействии кислорода с металлами в зависимости от кристаллической грани металла, степени его окисления и температуры возможно образование более десяти комплексов, отличающихся не только местами локализации, но и структурой, и электронным строением. Как правило, такие комплексы сосуществуют и при достаточно больших степенях заполнения поверх-

ности взаимодействуют друг с другом. Комплексы, имеющие наибольшую реакционную способность, играют в гетерогенном катализе роль активных центров.^{1,2}

На разных стадиях каталитической реакции, т.е. в процессах адсорбции, поверхностной миграции, в разнообразных химических превращениях (диссоциации, десорбции, реакциях замещения, рекомбинации или обмена) в роли активных центров могут выступать разные поверхностные комплексы. Их внутреннее строение и свойства уже длительное время интенсивно изучают многими методами. Однако для подавляющего большинства систем, даже наиболее полно изученных, природа активных центров все еще остается предметом дискуссий. Установить ее трудно, и трудности связаны главным образом с многообразием поверхностных комплексов, а также с малыми значениями стационарных концентраций активных центров, обусловленными высокой реакционной способностью последних.

В экспериментах со структурно и химически однородными — «идеальными» — поверхностями отмеченных трудностей не возникает. В высоком вакууме путем контролируемой низкотемпературной адсорбции на гранях совершенных монокристаллов можно искусственно создавать макроскопически большие ансамбли правильно расположенных поверхностных комплексов одного определенного типа.³ Строение и свойства таких структур можно детально изучать множеством спектроскопических методов — оптическими и корпускулярными, пучковыми и полевыми, стационарными и кинетическими.⁴ Отметим, что большинство методов,

Ф.И.Далидчик. Доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией теории элементарных процессов и физико-химической кинетики ИХФ РАН. Телефон: (095)939–7259.
С.А.Ковалевский. Доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории неравновесных процессов того же института. Телефон: (095)939–7352.
Б.Р.Шуб. Доктор химических наук, профессор, заведующий отделом кинетики и катализа ИХФ РАН. Телефон: (095)137–8273.
Область научных интересов авторов: неравновесные и элементарные процессы в газовой фазе и на поверхности твердых тел.

Дата поступления 27 апреля 2001 г.

которые для этого широко используют, первоначально были разработаны для изучения динамики элементарных газофазных процессов.

Эксперименты с идеальными поверхностями значительно расширили теоретические представления и о строении поверхностных структур, и о динамике элементарных актов гетерогенных процессов. В таких экспериментах многие комплексы были обнаружены впервые. В пучковых экспериментах были получены прямые доказательства зависимости реакционной способности совершенных поверхностей от их атомного строения.⁵ В фемтосекундных лазерных экспериментах впервые были измерены характерные времена электронной и колебательной релаксации многих поверхностных комплексов.⁶ В современных экспериментах с идеальными поверхностями гетерогенные процессы изучают с разрешением во времени ($\sim 10^{-13}$ – 10^{-14} с), достаточным для наблюдения в реальном времени движения отдельных частиц (молекул, ионов, атомов) в элементарных актах химических превращений.

Начиная с 1960-х годов, во многих странах активно ведутся исследования идеальных поверхностей как модельных систем. Эти работы — один из основных источников информации, необходимой для создания физических моделей взаимодействий атомных частиц с поверхностью и на поверхности твердого тела. Однако к химии реальной поверхности результаты высоковакуумных измерений прямого отношения не имеют. Реальные поверхности формируются за времена 10^{-7} с ($P \approx 1$ атм, $T \approx 300$ К). Атомное строение таких поверхностей неупорядоченно. Ансамбли поверхностных комплексов в реальных системах значительно разнообразнее, чем в идеальных. Часто реальные поверхности содержат комплексы, которые в условиях высоковакуумного эксперимента вообще не могут быть созданы в достаточных количествах, необходимых для применения стандартных спектроскопических методов, таких как ИК-, оже-спектроскопия, ЭПР и др. Кроме того, динамика элементарных актов различных гетерогенных процессов в упорядоченных и в неупорядоченных ансамблях одних и тех же поверхностных комплексов может быть существенно разной. Для хемосорбированных частиц это связано с изменениями поверхностей потенциальной энергии при образовании новых химических связей; в случае частиц, адсорбированных физически, различия могут быть обусловлены процессами многократного рассеяния продуктов и реагентов на частицах, окружающих реагирующий комплекс.

Задача построения физических моделей гетерогенных химических реакций на поверхностях много сложнее аналогичной задачи для газовой фазы. В газовой фазе динамика всех основных элементарных процессов может быть детально изучена в высоковакуумных пучковых и оптических экспериментах. Для построения физических моделей гетерогенных химических реакций, особенно каталитических, представляющих наибольший практический интерес, результатов высоковакуумных экспериментов с идеальными поверхностями, в принципе, недостаточно. Для исследования динамики элементарных актов газофазных реакций достаточно фемтосекундного разрешения во времени, позволяющего получать информацию о движении атомных частиц в реальном времени. Для изучения динамики элементарных актов гетерогенных химических реакций необходима информация о движении атомных частиц не только в реальном времени, но и в реальном пространстве. Для этого нужно, чтобы пространственное разрешение было соизмеримо с размерами атомов. На современном этапе развития химической физики поверхности требуются качественно новые методы, позволяющие искусственно создавать в выбранных точках

поверхности единичные комплексы адсорбированных частиц, изучать их атомное и электронное строение, измерять физические параметры, определять химические свойства и исследовать динамику элементарных актов химических превращений на уровне единичных событий. В настоящее время такие методы могут быть созданы только на базе сканирующего туннельного микроскопа (СТМ), и они должны принципиально отличаться от методов, используемых при изучении газофазных процессов.^{7,8}

II. Одномолекулярная химическая физика поверхности

В экспериментах с использованием СТМ атомное и электронное строение токопроводящих поверхностей зондируют тонким металлическим острием (радиус кривизны хороших острий соизмерим с размерами атомов), подведенным к поверхности на расстояние d порядка 5 – 10 Å.⁸ На таких расстояниях перекрывание атомных орбиталей острия и поверхности очень мало, так что система поверхность–острие образует туннельный нанокontakt, проводимость которого

$$\sigma = \frac{\partial J}{\partial V},$$

(J — ток, V — напряжение) при малых напряжениях ($V \ll \phi$, ϕ — работа выхода острия) определяется вероятностью туннелирования электронов сквозь потенциальный барьер (фактором проницаемости)

$$D(d) \propto \exp\left(-2d\sqrt{2\phi}\right) \quad (1)$$

и плотностью электронов поверхности ($\rho(\varepsilon, \mathbf{r})$) в точке расположения острия⁹

$$\sigma(V) \propto D(d)\rho(\varepsilon(V), \mathbf{R}), \quad (2)$$

$$\varepsilon(V) = \varepsilon_F - V.$$

Здесь ε и \mathbf{r} — энергия и координата электрона соответственно, \mathbf{R} — координата острия, ε_F — уровень Ферми. (Ниже мы почти везде используем атомную систему единиц, полярность острия считаем отрицательной.)

В соответствии с соотношением (2) изменения тока, протекающего через контакт, при смещении острия по поверхности (для некоторых выбранных значений V и d) пропорциональны изменениям электронной плотности $\rho(\varepsilon(V), \mathbf{R})$, связанным с рельефом поверхности. Для «одноатомных» острий (когда туннельный ток определяется перекрыванием с поверхностью орбитали одного, ближайшего к поверхности атома) $\delta J/\delta R \approx 0.1$ нА·Å⁻¹. Такого изменения тока достаточно, чтобы, сканируя участок поверхности, получать его «токовое» изображение с ангстремным пространственным разрешением. Спектроскопические измерения, т.е. измерения зависимостей σ от V , позволяют восстанавливать энергетические распределения электронов в выбранных точках поверхности. (Заметим, что соотношения (1) и (2) учитывают вклады лишь упругих подбарьерных переходов, при которых энергии туннелирующих электронов не меняются. Как правило, такие переходы наиболее вероятны.)

Новый, многообразный мир одномолекулярных явлений открылся исследователям с появлением СТМ:⁷ впервые были получены изображения поверхности с ангстремным пространственным разрешением, впервые появилась возможность непосредственно в реальном пространстве видеть отдельные адсорбированные атомы, молекулы, кластеры адсорбированных частиц, непосредственно наблюдать про-

цессы реконструкции[†] идеальных поверхностей,^{10,11} элементарные акты медленной поверхностной миграции,¹² диссоциации,¹³ десорбции.^{14,15} Многими авторами были продемонстрированы примеры манипулирования с помощью острия СТМ отдельными адсорбированными частицами (посредством их целенаправленной десорбции, адсорбции, диссоциации и переноса между поверхностью и острием). В современных экспериментах с использованием СТМ атомное и электронное строение поверхностей, содержащих адсорбированные частицы, изучают на уровне единичных комплексов, а динамику гетерогенных процессов все чаще исследуют на уровне единичных элементарных событий. Химическая физика поверхности становится «одномолекулярной».¹⁶

Возможности «одномолекулярной» химической физики поверхности представляются почти безграничными, особенно с учетом непрерывного прогресса спектроскопических методов, которые в настоящее время позволяют получать информацию о структуре единичных поверхностных комплексов, динамике единичных актов элементарных химических превращений. С помощью СТМ можно не только видеть отдельные адсорбированные частицы (и образованные ими комплексы) и восстанавливать для них пространственно-энергетические электронные распределения, но также измерять их колебательные спектры,^{17,18} создавать и измерять неравновесные колебательные распределения различных типов,¹⁹ восстанавливать параметры гетерогенной колебательной^{20,21} и электронной^{22,23} релаксации. Можно исследовать кинетику спонтанных и активированных током колебательных переходов единичных поверхностных комплексов. (Во многих случаях эта кинетика определяет вероятности элементарных актов химических превращений комплексов, находящихся под острием СТМ.²¹) В последние годы были предложены и апробированы методы, позволяющие детектировать единичные поверхностные парамагнитные центры.²⁴ Рассмотрены схемы новых экспериментов, реализация которых позволит приступить к изучению кинетики спиновых переходов в единичных парамагнитных центрах, измерить времена спин-решеточной релаксации и релаксации отдельных электронно-возбужденных физически адсорбированных молекул,^{22,23} на уровне одной молекулы детектировать магнитно-резонансные эффекты.^{25–27} Предложены и теоретически обоснованы новые методы изучения с помощью СТМ динамики быстрой миграции адсорбированных атомных частиц, стабильные изображения которых невозможно получить.^{28,29} Описание и анализ новейших достижений в области одномолекулярной гетерогенной химии — цель настоящей публикации.

III. Пороговые и резонансные особенности токов туннельных наноконтактов, содержащих адсорбированные частицы

Основу большинства спектроскопических методов с использованием СТМ составляют эффекты спин-зависимого и неупругого туннелирования электронов. Первые обусловлены туннельными переходами, вероятности которых зависят от ориентации электронного спина; вторые — процессами, в которых туннелирующие электроны обмениваются энергией с электронными и колебательными степенями свободы адсорбированных частиц. В экспериментах с СТМ процессы неупругого, в том числе спин-зависимого, туннелирования могут проявляться в виде двух характерных

[†] До создания СТМ такую реконструкцию исследовали только дифракционными методами, позволяющими получать первичную экспериментальную информацию о строении поверхности не в обычном координатном пространстве, а в пространстве векторов обратной решетки.

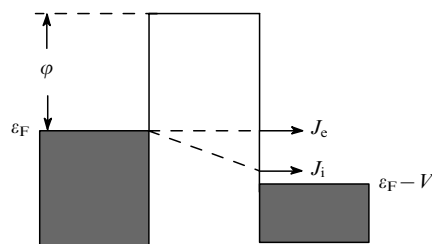


Рис. 1. Схема туннельных электронных переходов в наноконтакте при напряжениях $V \ll \phi$, J_e и J_i — токи упруго и неупруго туннелирующих электронов соответственно.

особенностей вольт-амперных кривых — пороговых¹⁷ и резонансных.¹⁸

Пороговые особенности наблюдают при напряжениях, соответствующих открытию каналов неупругого туннелирования. (Ниже порога электрон не может неупруго туннелировать, поскольку, потеряв энергию на возбуждение частицы, находящейся под острием, он обладал бы энергией, меньшей энергии уровня Ферми, ниже которого все состояния заполнены.) Энергетическая диаграмма, иллюстрирующая каналы упругого и неупругого туннелирования электронов, приведена на рис. 1.

При пороговых напряжениях $V_\omega = \omega$ (ω — энергия возбуждения частицы, находящейся под острием СТМ) проводимость туннельных контактов меняется скачкообразно

$$\sigma(V) \propto \eta(V - V_\omega), \quad (3)$$

где $\eta(x)$ — функция Хевисайда

$$\eta(x) = \begin{cases} 0, & x \leq 0 \\ 1, & x > 0 \end{cases}$$

В экспериментах с СТМ обычно выполняется условие $\omega \gg kT$ (k — постоянная Больцмана, T — температура поверхности).

Величина скачка $\delta\sigma(V_\omega)$ пропорциональна вероятности возбуждения поверхностного комплекса w_ω

$$\delta\sigma(V_\omega) \propto w_\omega \sigma^-(V_\omega), \quad (4)$$

$$\delta\sigma(V_\omega) = \sigma^+(V_\omega) - \sigma^-(V_\omega),$$

$$\sigma^\pm(x) = \sigma(x \pm 0).$$

Резонансные особенности токов СТМ проявляются при напряжениях, при которых туннельный контакт оказывается «просветленным» (рис. 2). Эффект резонансного просветления двойных потенциальных барьеров, имеющих в центральной части понижение с квазистационарным электронным уровнем ε_0 , хорошо известен в квантовой механике.³⁰ При резонансных энергиях акт туннелирования осуществляется в три этапа. На первом этапе частица, туннелирующая из левого полупространства, захватывается в квазистационар-

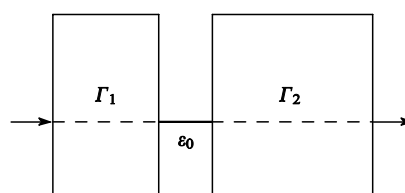


Рис. 2. Туннельный переход сквозь двойной потенциальный барьер (механизм резонансного туннелирования).

ное состояние. Затем какой-то промежуток времени она находится между барьерами в «плененном» состоянии, после чего, туннелируя сквозь второй барьер, оказывается в правом полупространстве. Очевидно, что вероятность такого процесса $D(\varepsilon)$ определяется тремя сомножителями — вероятностью захвата Γ_1 , вероятностью распада квазистационарного состояния в направлении туннельного перехода Γ_2/Γ ($\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2$, Γ_2 — вероятность туннелирования сквозь второй барьер) и плотностью электронных состояний $\rho_0(\varepsilon)$ вблизи квазистационарного уровня ε_0 .

$$D(\varepsilon) \approx \frac{\Gamma_1 \Gamma_2}{\Gamma} \rho_0(\varepsilon), \quad (5)$$

$$\rho_0(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{(\varepsilon - \varepsilon_0)^2 + \Gamma^2}.$$

При $\varepsilon = \varepsilon_0$ вероятность туннелирования сквозь двойной потенциальный барьер оказывается равной не произведению, а отношению экспоненциально малых вероятностей туннелирования сквозь одиночные барьеры

$$D(\varepsilon_0) \approx \frac{\Gamma_{\min}}{\Gamma_{\max}}, \quad (6)$$

$\Gamma_{\min} = \min(\Gamma_1, \Gamma_2)$, $\Gamma_{\max} = \max(\Gamma_1, \Gamma_2)$. При $\Gamma_1 = \Gamma_2$ имеем $D(\varepsilon_0) = 1$, т.е. двойной барьер, сколь угодно высокий и широкий, оказывается абсолютно прозрачным. Сделанный вывод остается в силе и для потенциальных барьеров, которые содержат электронные ловушки, имеющие колебательные степени свободы. В работе³¹ показано, что в актах «мгновенного» образования и распада промежуточного состояния электрон может сильно «встряхивать» медленную колебательную подсистему ($\varepsilon_0 \gg \omega$, ω — колебательный квант), в которой возбуждаются не только одноквантовые, но и многоквантовые переходы.

Для неупругого резонансного туннелирования вероятности переходов $D_{vv'}(\varepsilon)$ (v и v' — колебательные квантовые числа соответственно до и после прохождения электрона) имеют вид

$$D_{vv'}(\varepsilon) = \frac{4\Gamma_1(v, \bar{v})\Gamma_2(\bar{v}, v')}{[\varepsilon - \varepsilon_0(\bar{v}) + \omega v]^2 + \Gamma^2}, \quad (7)$$

$$\Gamma_{1(2)}(v, \bar{v}) = \Gamma_{1(2)} \langle v | \bar{v} \rangle^2,$$

$$\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2. \quad (8)$$

Здесь Γ_1 — вероятность захвата электрона в промежуточное состояние (вероятность туннелирования сквозь первый барьер), $\varepsilon_0(\bar{v}) = \varepsilon_0 + \bar{\omega}(\bar{v} + 1/2)$ — энергия электронно-колебательного уровня промежуточного состояния, \bar{v} — колебательное квантовое число промежуточного состояния, $\langle v | \bar{v} \rangle$ — факторы Франка–Кондона, Γ_2 — вероятность распада промежуточного состояния, сопровождающегося вылетом электрона в направлении туннельного перехода.

Нетрудно видеть, что для барьеров с равными значениями Γ_1 и Γ_2 при резонансных энергиях электрона $\varepsilon = \varepsilon_0(v, \bar{v})$ вероятности неупругого туннелирования $D_{vv'}(\varepsilon)$ не содержат экспоненциально малых величин, т.е. двойные потенциальные барьеры и в случае неупругого резонансного туннелирования могут быть почти прозрачными для электрона

$$D_{vv'}(\varepsilon = \varepsilon_0(v, \bar{v})) \propto \langle v | \bar{v} \rangle^2 \langle \bar{v} | v' \rangle^2, \quad (9)$$

$$\varepsilon_0(v, \bar{v}) = \varepsilon_0 + \bar{\omega} \left(\bar{v} + \frac{1}{2} \right) - \omega \left(v + \frac{1}{2} \right),$$

$$\Gamma_1 = \Gamma_2.$$

Здесь следует отметить, что простая формула (7), позволяющая рассчитывать вероятности упругого ($v = v'$) и неупругого ($v \neq v'$) резонансного туннелирования, строго говоря, справедлива лишь для долгоживущих промежуточных состояний ($\Gamma < \bar{\omega}$). В то же время для полной вероятности туннельного перехода

$$D_v = \sum_{v'} D_{vv'}, \quad (10)$$

которая определяет ток, измеряемый в эксперименте, этого ограничения нет (см. работу³¹, в которой построена общая теория неупругого резонансного туннелирования и выведены формулы, справедливые при произвольных соотношениях между периодом колебаний, временем жизни квазистационарного электронного состояния и временами туннелирования электронов сквозь одиночные барьеры $\tau_{1,2} = (\partial \ln \Gamma_{1,2} / \partial \varepsilon)^{-1}$).

Неупругое резонансное туннелирование — фундаментальный кванто-вомеханический эффект, который может наблюдаться в любых наноконтактах, в том числе в наноконтактах, образованных острием СТМ и поверхностью. В этом случае в роли ловушек могли бы выступать адатомы, имеющие нужный электронный уровень. Но это редкий и не самый интересный случай. Для частиц, представляющих наибольший практический интерес, таких как адсорбированные молекулы O_2 , H_2O , CO и др., резонансные электронные уровни лежат ниже ε_F . Необходимую ловушку электронов около поверхности проще всего создать искусственно, приложив к контакту напряжение, превышающее работу выхода электронов из острия.^{32,33} Энергетическая диаграмма, поясняющая механизм туннелирования электронов из острия в образец при таких напряжениях (когда прибор работает в автоэмиссионном режиме^{34,35}), приведена на рис. 3. Нетрудно видеть, что в этом случае путь, который проходит электрон от острия до поверхности, содержит участок классически разрешенного движения, длина которого

$$l \approx \frac{V - \varphi}{V} d \approx 5 - 7 \text{ \AA}.$$

При определенных значениях энергии $\varepsilon_n(V, d)$ на этом участке устанавливаются стоячие волны (автоэмиссионные резонансы, n — номер резонанса), т.е. вблизи поверхности образуется наномасштабный электронный резонатор, в котором туннелирующие электроны задерживаются на времена

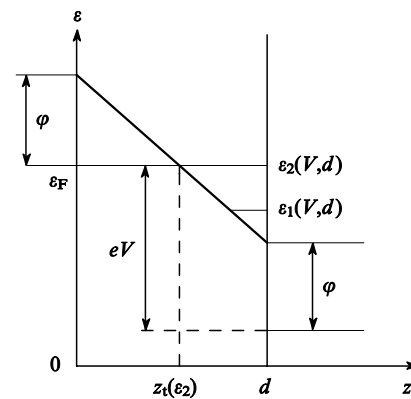


Рис. 3. Схема туннельных электронных переходов в СТМ, работающем в автоэмиссионном режиме ($V > \varphi$). $\varepsilon_{1(2)}(V, d)$ — электронные уровни автоэмиссионных резонансов, d — расстояние между поверхностью и острием, z_t — классическая точка поворота.

$$t_n \approx \Gamma_n^{-1} \approx \left(\frac{\partial \varepsilon_n}{\partial n} \right)^{-1} (1 - \beta)^{-1}. \quad (11)$$

Здесь β — коэффициент отражения электрона от поверхности при энергии ε_n . Для чистых металлов $\beta \approx 0.1-0.3$,^{34,35} значения Γ_n достаточно велики ($\hbar\Gamma_n \approx 1$ эВ, $t_n \approx 4 \cdot 10^{-15}$ с), и резонансные максимумы, соответствующие различным колебательным уровням, перекрываются. В этом случае колебательные переходы адсорбированных частиц могут проявляться в виде мелкомасштабных осцилляций на крыльях широких электронных резонансов.³³ Для оксидов и поверхностей металлов, содержащих тонкие оксидные пленки, значения Γ_n значительно меньше ($\hbar\Gamma_n \approx 0.1$ эВ, $t_n \approx 4 \cdot 10^{-14}$ с (см.^{18,19,24})), и резонансные максимумы, соответствующие различным колебательным переходам, оказываются хорошо разрешенными. (Большая длительность задержки электронов около таких поверхностей может быть обусловлена образованием объемного заряда под острием СТМ, инжектирующего в оксид электроны (плотность тока $j \approx 10^6-10^8$ А·см⁻²).

В зависимости от атомного и электронного строения острия резонансные особенности вольт-амперных характеристик СТМ могут проявляться либо в виде максимумов проводимости (если $\rho_t(\varepsilon) \approx \text{const}$, где $\rho_t(\varepsilon)$ — электронная плотность острия), либо максимумов полного тока (если $\rho_t(\varepsilon)$ имеет узкий пик, что характерно для «одноатомных» острий и острий, содержащих адсорбированные частицы^{36,37}). В экспериментах по исследованию адсорбции молекул на поверхностях металлов и оксидов методом спектроскопии резонансных особенностей максимумы наблюдали на $J-V$ -кривых.^{18-21,24,38-43}

IV. Сканирующая спектроскопия с использованием пороговых особенностей туннельных микроскопов

1. Одноквантовые колебательные переходы единичных адсорбированных молекул

Пороговые особенности туннельных токов для переходов металл–диэлектрик–металл (М–Д–М), содержащих адсорбированные частицы, были предсказаны и экспериментально обнаружены еще в 1966 г.⁴⁴ В туннельных $n-p$ -переходах (в туннельных диодах⁴⁵) пороговые особенности от возбуждения фононов наблюдали еще раньше.⁴⁶

Поскольку обмен энергией между электроном и медленными колебательными степенями свободы поверхности адиабатически затруднен, вероятности неупругих туннельных переходов обычно очень малы. Согласно оценкам, приведенным в работе³³, вероятности колебательных переходов

$$w_{v,v'} \propto \left(\frac{a_0}{R_0} \right)^{2|v-v'|}, \quad (12)$$

где a_0 — амплитуда нулевых колебаний, R_0 — равновесное положение осциллятора, моделирующего колебательную подсистему. Для одноквантовых переходов (когда $|v-v'| = 1$) $w_{v,v'} \approx 0.01-0.05$. Пороговые особенности $J-V$ -кривых туннельных М–Д–М-переходов практически не наблюдаемы. Чтобы их выделить на фоне шумов, обычно измеряют зависимости $\partial J / \partial V$ от V . Пороговые особенности на них отражаются в форме пиков, по положению которых определяется энергия колебательного кванта ω .

Спектроскопию пороговых особенностей туннельных токов М–Д–М-переходов широко использовали в 1970–80-х годах для измерений колебательных спектров частиц, адсорбированных на границе раздела металл–диэлект-

рик (см. работы по туннельной колебательной спектроскопии, например обзор⁴⁷). Эти измерения относились к макроскопически большим ансамблям адсорбированных частиц. Как следствие, спектры, измеренные методом туннельной колебательной спектроскопии, всегда оказывались неоднородно уширенными. Спектроскопия пороговых особенностей токов СТМ данного недостатка лишена.

Принципиальная возможность наблюдения в экспериментах с СТМ пороговых особенностей, связанных с одноквантовыми колебательными переходами в адсорбированных частицах, достаточно очевидна — энергетические диаграммы, которые обычно используют для иллюстрации процессов упругого и неупругого туннелирования, для М–Д–М-переходов и для наноконтактов одинаковы (см. рис. 1). По существу, вопрос о наблюдении в экспериментах с СТМ мелкомасштабных пороговых особенностей — это вопрос о технических возможностях прибора, которым располагает экспериментатор.

Оценки масштабов пороговых особенностей токов СТМ, опубликованные в 1985 г.,^{48,49} как и следовало ожидать, дали значения вероятностей одноквантовых переходов $\sim 0.01-0.05$. Поиски пороговых особенностей, обусловленных такими колебательными переходами, велись во многих лабораториях мира более десяти лет. Эти исследования стимулировались, в частности, необходимостью решения одной из центральных проблем физики СТМ — проблемы химической идентификации единичных адсорбированных частиц, топографические изображения которых существенно зависят от режима сканирования (от выбранных значений V и d).

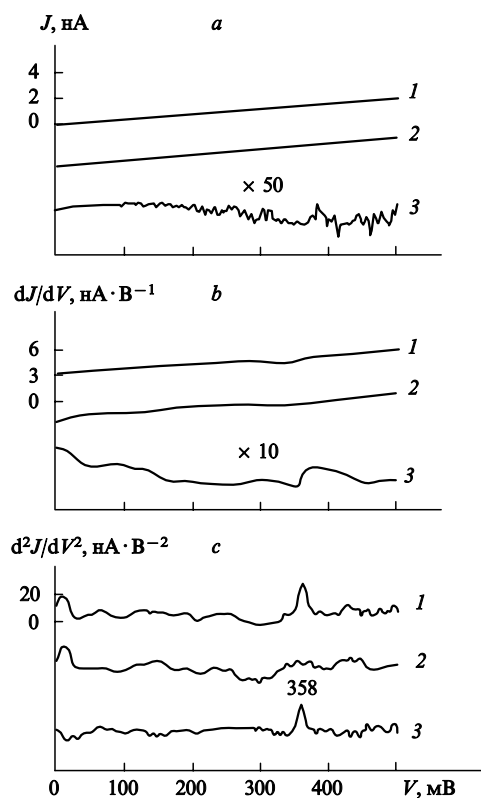


Рис. 4. Пороговые особенности тока $J(a)$, $\partial J / \partial V(b)$ и $\partial^2 J / \partial V^2(c)$ для СТМ в случае поверхности Cu(100), содержащей единичную молекулу ацетилена.¹⁷

Кривые 1 отвечают расположению острия непосредственно над молекулой ацетилена; 2 — над участком чистой поверхности; 3 — разность величин, соответствующих кривым 1 и 2. Кривые 2 и 3 смещены по оси ординат.

Первый пример пороговой особенности, связанный с одноквантовыми возбуждениями колебаний связи C—H, был обнаружен лишь недавно (1998 г.) для молекулы C₂H₂, адсорбированной на поверхности Cu(100).¹⁷ Конструкция нового низкотемпературного СТМ, который специально создали с целью реализации возможностей спектроскопии пороговых особенностей, описана в работе⁵⁰. Приведенные на рис. 4 результаты работы¹⁷ хорошо иллюстрируют трудности, связанные с выделением слабых пороговых сигналов на интенсивном фоне шумов полного тока. (Сообщалось,⁵¹ что в работе¹⁷ полезные сигналы накапливали при непрерывном измерении спектров в течение многих часов.) Изотопический эффект, продемонстрированный для дейтерозамещенных молекул ацетилена, доказывает правильность отнесения пороговой особенности на рис. 4 к одноквантовым колебательным переходам для связи C—H. Впоследствии спектроскопию одноквантовых колебательных пороговых особенностей использовали с целью наблюдения элементарных актов дегидрогенизации единичных молекул этилена, бензола и пиридина.⁵² При этом на топографических изображениях, полученных в различные моменты времени, наблюдали смещения и повороты единичных молекул, которые могли быть активированы током СТМ. Авторам работы⁵³ удалось детектировать пороговую особенность, обусловленную одноквантовым колебательным возбуждением молекулы CO, адсорбированной на поверхности Cu(001) и Cu(110). Однако многоквантовые (или комбинированные) колебательные переходы, вероятности которых согласно выражению (12) не превышают значений 0.001, методом пороговых особенностей до настоящего времени не наблюдали.

2. Электронные переходы в единичных адсорбированных молекулах

Скачки проводимости туннельных контактов, обусловленные колебательными переходами в адсорбированных молекулах, — важный, но не единственный пример возможного проявления процессов неупругого туннелирования в экспериментах с СТМ. Другие интересные примеры связаны с электронным возбуждением поверхностных комплексов. Поскольку в этом случае нет малого параметра (обмен энергией между двумя электронами, имеющими соизмеримые энергии, осуществляется достаточно эффективно), следует ожидать, что масштабы пороговых особенностей токов СТМ, связанные с электронными переходами в адсорбированных частицах, будут существенно больше, чем в случае колебательных переходов. В работах^{22,23} этот вопрос исследовали на примере пороговой особенности, связанной с $X^3\Sigma_g^- \rightarrow a^1\Delta_g$ -переходом для молекул физически адсорбированного кислорода. Пороговая особенность в этом случае должна наблюдаться при $V \approx 1$ В. Достаточно большая вероятность возбуждения молекул кислорода в синглетное состояние туннелирующими электронами (в газовой фазе вероятности таких переходов достигают 10–15% (см.⁵⁴)) дает основание предсказать для этого случая новый эффект — зависимость величины порогового скачка от туннельного тока. При токах $J \approx (w_{TS}\tau_{ST})^{-1}$ (w_{TS} — вероятность возбуждения молекул кислорода из триплетного в синглетное состояние при неупругом туннелировании электрона, τ_{ST} — время релаксации синглетного кислорода в триплетное состояние) за времена, разделяющие акты отдельных электронных переходов между острием и поверхностью, молекула синглетного кислорода не успевает полностью отрелаксировать. В этих условиях туннельный ток, который измеряется за время $t \gg \tau_{ST}$ ($t \approx 10^{-3}$ с, $\tau_{ST} \approx 10^{-8}$ с), содержит вклады двух слагаемых

$$J = J_T n_T + J_S n_S, \quad (13)$$

$$J_{T(S)} = J_{eT(S)} + J_{iT(S)}.$$

Токи $J_{T(S)}$ соответствуют электронам, которые, туннелируя из острия, взаимодействуют с молекулой, первоначально находившейся в триплетном (синглетном) состоянии. В обоих случаях возможно как упругое (токи $J_{eT(S)}$), так и неупругое (токи $J_{iT(S)}$) туннелирование. Один из этих процессов (неупругое туннелирование электронов, ведущее к образованию синглетного кислорода) имеет порог

$$J_{iT} \propto \eta(eV - \hbar\omega_S),$$

$\hbar\omega_S$ — энергия возбуждения синглетного кислорода ($\hbar\omega_S \approx 1$ эВ).¹ Вероятности различных событий (туннельных переходов различного типа) пропорциональны средним (по времени) заселенностям триплетных и синглетных состояний — n_T и n_S соответственно. Последние определяются кинетикой спонтанных (релаксационных) и стимулированных током переходов. Варьируя ток СТМ (для этого достаточно изменения расстояния между поверхностью и острием), т.е. меняя соотношения между скоростями возбуждения и релаксации, можно целенаправленно варьировать значения параметров $J_{T(S)}\tau_{ST}$, что будет сказываться на заселенностях и, соответственно, на величине пороговой особенности токов СТМ. Минимальные значения туннельных токов (J_{\min}), при которых будет наблюдаться зависимость скачка проводимости от J , определяют время синглет-триплетной релаксации единичной молекулы синглетного кислорода ($\tau_{ST} \approx J_{\min}^{-1}$).

V. Сканирующая спектроскопия с использованием резонансных особенностей токов туннельных микроскопов

1. Многоквантовые и комбинированные колебательные переходы в единичных молекулах, адсорбированных на поверхностях оксидов и металлов

Измерения колебательных спектров поверхностных комплексов широко используют при изучении химических процессов на поверхности твердого тела. Абсорбционная ИК-спектроскопия,⁵⁵ спектроскопия энергетических потерь медленных электронов,⁵⁶ туннельная колебательная спектроскопия,⁴⁷ а также другие варианты колебательной спектроскопии позволяют идентифицировать поверхностные комплексы основных типов и определять их строение. Однако эти методы, как отмечалось выше, дают лишь усредненную информацию, относящуюся к макроскопически большим ансамблям частиц. Кроме того, все названные методы дают информацию только об одноквантовых колебательных переходах. Метод сканирующей туннельной колебательной спектроскопии (СТКС) с использованием автоэмиссионного режима СТМ, созданный авторами работ^{18–20,38,40}, позволил впервые в мире в экспериментах с СТМ измерить колебательные спектры адсорбированных частиц. Такие спектры, как правило, содержат линии, соответствующие не только одноквантовым, но и многоквантовым колебательным переходам, в том числе, комбинированным. По таким спектрам химическая идентификация частиц, находящихся под острием СТМ, осуществляется практически однозначно.

Колебательные серии автоэмиссионных резонансов, позволившие впервые наблюдать в экспериментах с СТМ эффекты неупругого резонансного электронного туннелирования, были предсказаны и обнаружены в 1997 г.¹⁸ В первых поисковых экспериментах с естественно окисленным титаном, которые проводили на воздухе, были получены вольт-амперные характеристики серийного СТМ «Omicron» (Гер-

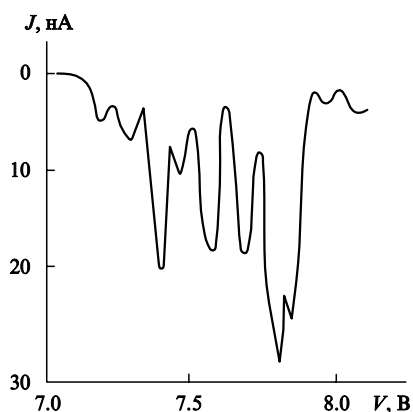


Рис. 5. Колебательный спектр окисленного титана ($\hbar\omega = 0.1$ эВ).¹⁸

мания), содержавшие отчетливо выраженные группы эквидистантно расположенных максимумов. Зависимости J от V измеряли в различных точках поверхности при постоянных значениях d порядка 5 Å, которые задавали выбором тока при $V_{\max} = 10$ В. Выбираемые значения J варьировали в интервале от 4 до 20 нА. Шаг изменения V при измерениях зависимостей $J-V$ был в пределах от 0.01 до 0.05 В. При шаге 0.01 В для исключения мелкомасштабных флуктуаций измеренных токов проводили усреднение по двум (четырем) близким значениям V . Отмечено, что при малых значениях $J(V_{\max})$ резонансные линии на зависимостях $J-V$ появлялись только при $V > 8$ В. При $J(V_{\max}) > 7$ нА резонансные особенности отчетливо проявлялись для всего интервала изменений V — от 5 до 10 В ($\varphi \approx 5$ эВ). Пример колебательного спектра, измеренного в работе¹⁸, приведен на рис. 5. Сравнение измеренных колебательных квантов (0.1 эВ) с известными для TiO_2 ($\hbar\omega \approx 0.09$ эВ) позволило отождествить эти линии с колебательными переходами связи $\text{Ti}-\text{O}$. Одновременно с этими квантами в работе¹⁸ наблюдали спектры с $\hbar\omega \approx 0.27$ и 0.45 эВ, которые можно отнести к колебательным переходам в адсорбированных молекулах СО и радикалах ОН. Последующие эксперименты проводили в условиях ультравысокого вакуума ($P < 10^{-9}$ Торр) с дозированной адсорбцией исследуемых газов.

2. Адсорбция воды на окисленном титане. Изотопический эффект

Оксиды, как известно, широко используют в качестве носителей для многих типов катализаторов.^{1,2} Процесс адсорбции воды на поверхности оксидов неоднократно исследовали различными методами (см., например,⁵⁷) и тем не менее один из основных вопросов — о формах адсорбции — до применения метода СТКС оставался открытым.

В высоковакуумных экспериментах с использованием СТМ колебательные спектры воды, адсорбированной на поверхности окисленного на воздухе титана, впервые были измерены авторами работы⁴⁰. (Недавно этим методом «на воздухе» были измерены колебательные спектры воды, адсорбированной в наноконтакте, образованном платино-иридиевым острием и ниобием.⁵⁸) Методика подготовки поверхностей к измерениям вольт-амперных кривых включала прогрев образца (до 550 К), длительную выдержку в высоком вакууме и последующую экспозицию в парах воды при давлении $\sim 10^{-6}$ Торр. После прогрева образца в течение ~ 2 ч и выдержки в высоком вакууме измеренные вольт-амперные характеристики для большинства точек поверхности содержали лишь слабо выраженные серии резонансов, отвечающие частотам колебаний, соответствующих оксиду

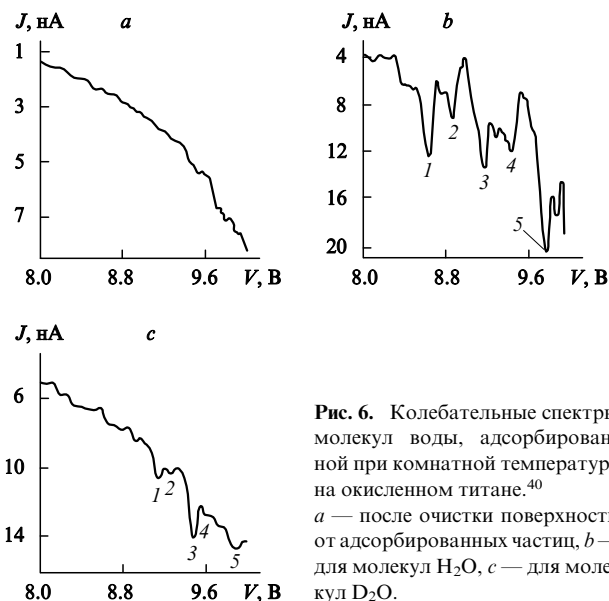


Рис. 6. Колебательные спектры молекул воды, адсорбированной при комнатной температуре на окисленном титане.⁴⁰ *a* — после очистки поверхности от адсорбированных частиц, *b* — для молекул H_2O , *c* — для молекул D_2O .

титана (см. рис. 6, *a*). Последующая экспозиция образца в парах воды (~ 300 К) сопровождалась значительными изменениями спектров, при этом для многих точек поверхности спектры имели вид, представленный на рис. 6, *b*. На этом спектре отчетливо видны резонансные линии, соответствующие одноквантовым ($\hbar\omega_1 \approx e(V_3 - V_1) \approx 0.5$ эВ, $\hbar\omega_2 \approx e(V_2 - V_1) \approx 0.2$ эВ), двухквантовым ($\hbar\omega_3 \approx e(V_5 - V_1) \approx 2\hbar\omega_1$) и комбинированным ($\hbar\omega_4 \approx e(V_4 - V_1) \approx \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2$) колебательным переходам воды (нижний индекс у величин ω и V — номер резонансной линии в спектре). Мелкомасштабные максимумы, расположенные между первым и вторым (а также третьим и четвертым) резонансами на рис. 6, *b*, соответствуют колебаниям связи TiO ($\hbar\omega \approx 0.1$ эВ). Значения квантов $\hbar\omega_1$ и $\hbar\omega_2$ близки к известным из ИК-экспериментов 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. Области, в которых наблюдали спектры типа представленного на рис. 6, *b*, имели островковую структуру с размерами островков от 10 до 50 нм (что характерно для адсорбции воды на поликристаллических поверхностях). В контрольных экспериментах с тяжелой водой (D_2O) были получены аналогичные спектры (см. рис. 6, *c*), в них проявлялись резонансы с энергиями $\hbar\omega_1(\text{D}_2\text{O}) \approx 0.35$ эВ, $\hbar\omega_2(\text{D}_2\text{O}) \approx 0.15$ эВ, которые с точностью $\sim 10\%$ соответствуют ожидаемому изотопическому эффекту

$$\frac{\hbar\omega(\text{H}_2\text{O})}{\hbar\omega(\text{D}_2\text{O})} \approx \sqrt{2}.$$

Смещение колебательных спектров в область меньших значений $\hbar\omega$ — основное, но не единственное проявление изотопического эффекта. Одновременно с частотой при замещении водорода дейтерием меняется и значение параметра электронно-колебательной связи α

$$\frac{\alpha_{\text{D}}}{\alpha_{\text{H}}} \approx \sqrt{2}.$$

Соответственно меняются и значения факторов Франка–Кондона, от которых зависят масштабы резонансных максимумов. Например, для переходов $(0 \rightarrow 1)$

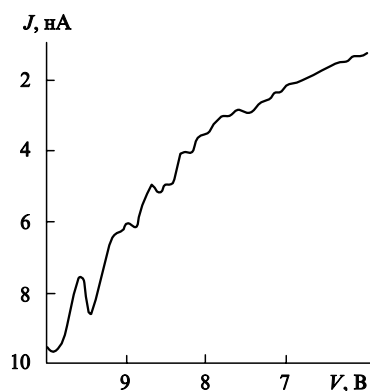


Рис. 7. Колебательный спектр гидроксильной группы, адсорбированной при комнатной температуре на окисленном титане.⁴¹

$$\frac{\langle 0|1 \rangle_H}{\langle 0|1 \rangle_D} = \frac{\alpha_H}{\alpha_D} \exp[-(\alpha_H - \alpha_D)].$$

Эти соотношения можно применить для оценки значения параметра α_H . Используя экспериментальные данные

$$\frac{J_H^r(v=1)}{J_D^r(v=1)} \approx 1.25,$$

где $J_{H,D}^r$ — резонансные составляющие тока (т.е. высоты максимумов, отсчитанные от фоновой кривой), получаем $\alpha_H \approx 1.4$.

Наблюдение изотопического эффекта в спектрах резонансных особенностей вольт-амперных кривых СТМ не оставляет сомнений в том, что наблюдаемые на рис. 6, *b, c* серии максимумов (пики 1–5) соответствуют колебательным переходам адсорбированной воды. Отсутствие на некоторых спектрах линий с $\hbar\omega \approx 0.2$ эВ (пример такого спектра приведен на рис. 7) дает основание идентифицировать поверхностный комплекс как радикал ОН (значение $\hbar\omega \approx 0.5$ эВ соответствует кванту валентных колебаний радикала ОН). Следовательно, при комнатной температуре на поверхности TiO_2 возможны обе формы адсорбции (молекулярной и диссоциативной), как это ранее предполагали авторы работы⁵⁷.

Сканирующая туннельная колебательная спектроскопия (спектроскопия резонансных особенностей токов СТМ) открывает большие возможности при изучении адсорбции различных газов на поверхности оксидов и металлов, содержащих тонкие пленки оксидов. Впервые становятся возможными достоверная химическая идентификация адсорбированных частиц, измерения спектров не только одноквантовых, но и многоквантовых, в том числе комбинированных колебательных переходов для адсорбированных молекул и кластеров. В работах^{20, 39, 42} это продемонстрировано на примере кластеров кислорода, адсорбированного при комнатной температуре на поверхности $\text{Al}(100)$.

3. Многоквантовые колебательные переходы кластеров кислорода, адсорбированного на поверхности алюминия

Начальные стадии окисления алюминия интенсивно изучают многими методами — сканирующей туннельной микроскопии,⁵⁹ спектроскопии энергетических потерь медленных электронов,^{60, 61} ИК-спектроскопии и др. В настоящее время известно, что при комнатной температуре при малых заполнениях поверхности адсорбированный кислород группируется в кластеры с небольшим числом атомов и с характерными значениями колебательных квантов

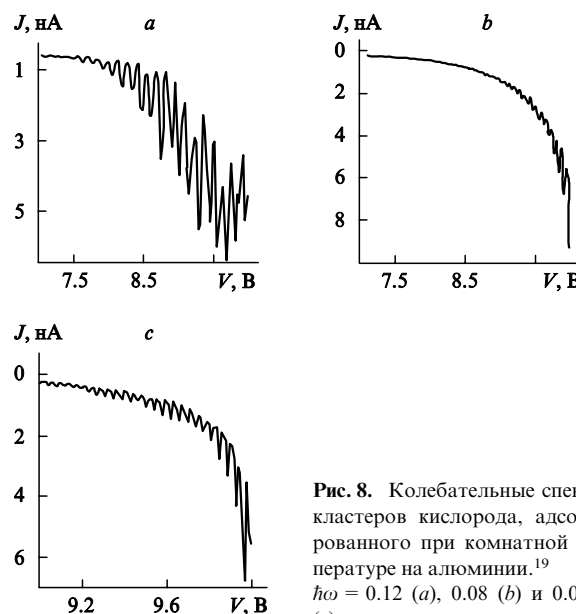


Рис. 8. Колебательные спектры кластеров кислорода, адсорбированного при комнатной температуре на алюминии.¹⁹ $\hbar\omega = 0.12$ (a), 0.08 (b) и 0.04 эВ (c).

$\hbar\omega_1 = 0.11–0.12$, $\hbar\omega_2 = 0.07–0.08$ и $\hbar\omega_3 = 0.036–0.040$ эВ.^{59–61} В экспериментах по отражению медленных электронов^{60, 61} было замечено, что интенсивности линий характеристических потерь энергии электронов зависят от экспозиции образца в кислороде. При малых экспозициях ($< 10–20$ L, 1 L = 1 Торр · с) потери составляют ~ 0.08 и 0.12 эВ. При больших экспозициях (≥ 100 L), когда на поверхности образуются наномасштабные островки оксидной фазы, наблюдаются потери, отвечающие значению $\hbar\omega = 0.04$ эВ. Такие же значения $\hbar\omega$ были получены¹⁹ при измерении методом СТКС колебательных спектров кислорода, адсорбированного на поверхности $\text{Al}(100)$ (рис. 8–10).

Методики подготовки поверхностей и способы измерений колебательных спектров с помощью СТМ в экспериментах с $\text{Al}(100)$ и окисленной поверхностью титана были одинаковыми. Для чистой поверхности $\text{Al}(100)$ вольт-амперные кривые, измеренные с шагом $\Delta V = 0.01$ В, не имели резонансных особенностей и хорошо описывались формулой Фаулера–Нордгейма

$$J(V) = \exp\left(-\frac{C}{V}\right) \quad (14)$$

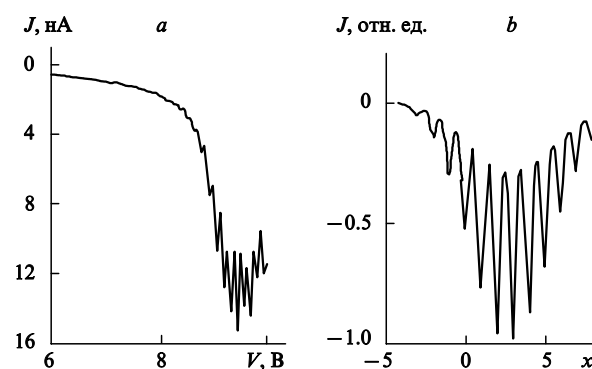


Рис. 9. Колебательный спектр кластера кислорода, адсорбированного на алюминии ($\hbar\omega = 0.12$ эВ, экспозиция 20 L).¹⁹ *a* — огибающая колоколообразного типа, *b* — теоретическая кривая (расчет по формуле (6) для бозьмановского распределения по колебательным уровням, $x = V/\omega$).

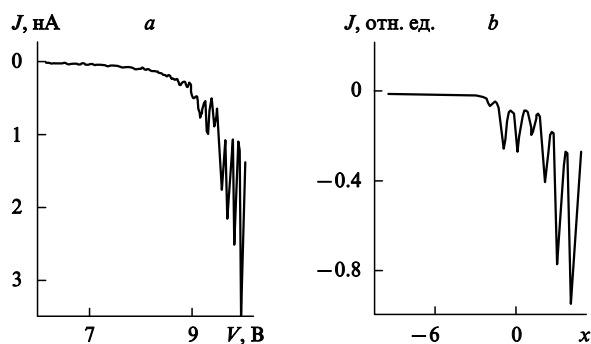


Рис. 10. Колебательный спектр кластера кислорода, адсорбированного на поверхности алюминия ($\hbar\omega = 0.12$ эВ, экспозиция 20 Л).¹⁹ *a* — огибающая осциллирующего типа, *b* — теоретическая кривая (расчет по формуле (6) для инверсного распределения по колебательным уровням).

($C = 10-100$ В), которая соответствует автоэмиссионному режиму туннелирования электронов из острия.

При экспозициях $\sim 10-20$ Л примерно 10% вольт-амперных кривых, измеренных для различных точек поверхности, содержали колебательные серии с $\hbar\omega_1 \approx 0.12$ эВ. (Реже встречались спектры с $\hbar\omega_2 \approx 0.08$ эВ.) По этим данным можно определить коэффициент прилипания кислорода к чистой поверхности Al(100): $\theta \approx 0.005-0.01$. Такие же значения получены в работе⁵⁹, в которой начальные стадии окисления Al(100) исследовали методом топографических изображений.

Последующее увеличение экспозиции сопровождалось значительными изменениями колебательных спектров. Уже при 50 Л для различных точек поверхности появлялись спектры с $\hbar\omega_3 = 0.04$ эВ. Дальнейшее увеличение экспозиции приводило к уменьшению числа спектров, содержащих линии с большими значениями $\hbar\omega$ (0.12 и 0.08 эВ), быстрому росту числа спектров с колебательным квантом $\hbar\omega_3 = 0.04$ эВ, который соответствует оксидной фазе. При экспозиции ~ 1000 Л практически для всех точек поверхности вольт-амперные кривые содержали длинные серии резонансных максимумов, соответствовавшие оксиду. При этом можно было наблюдать также адсорбцию молекул СО на окисленной поверхности алюминия. Такие комплексы можно легко идентифицировать по спектрам, содержащим линии комбинационных колебательных переходов

$$eV_{v_1v_2} = eV_0 + \hbar\omega_0v_1 + \hbar\omega_3v_2, \quad v_{1,2} = 0, 1, 2, \dots, \quad (15)$$

где самый большой колебательный квант ($\hbar\omega_0 = 0.24$ эВ (см.⁶¹)) равен хорошо известному значению для молекул СО.

4. Детектирование единичных поверхностных парамагнитных центров

Поверхности оксидов и окисленных металлов всегда содержат небольшое количество парамагнитных центров ($< 1\%$ (см.²)), которые обычно изучают методом ЭПР на порошках.⁶² Попытку зарегистрировать с помощью СТМ сигналы ЭПР от единичных парамагнитных центров (ПЦ) предприняли авторы работ^{63,64}. Сообщалось, что слабые изменения туннельных токов были зарегистрированы для окисленного кремния. Сигналы наблюдали при комнатной температуре на расстояниях $\sim 3-6$ Å от единичных точечных дефектов, которые предположительно отождествляли с ПЦ. Такая зависимость сигнала ЭПР от положения острия представляется аномальной. Механизм возникновения «одноатомного» ЭПР при равной заселенности зеемановских уровней в

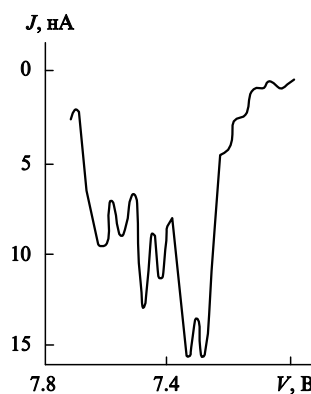


Рис. 11. Удвоенная колебательная серия резонансов для парамагнитного ион-радикала O_2^- , адсорбированного на окисленном титане (эффект обменного расщепления линий резонансов).²⁴

настоящее время не известен. Вопрос об объединении методов ЭПР и СТМ нуждается в дальнейшем анализе.

Возможные варианты такого объединения рассмотрены в работах^{25,26}. Было показано, что при использовании ферромагнитных острий, когда туннелирующие электроны поляризованы, сигналы ЭПР в экспериментах с СТМ могут быть обнаружены даже при комнатной температуре, при которой $kT > \hbar\omega_L$ ($\hbar\omega_L$ — ларморовская частота) и равновесные заселенности зеемановских уровней равны. Для этого нужно использовать токи $J > \tau_\sigma^{-1}$ (τ_σ — характерное время спин-решеточной релаксации), при которых поляризованные туннелирующие электроны создают неравновесные распределения по зеемановским уровням. Реализация этой возможности позволила бы с помощью СТМ фиксировать расположение парамагнитных центров на поверхности, но измерения g -факторов в таких экспериментах невозможно (локальные магнитные поля под ферромагнитным острием СТМ неизвестны).

Другой подход к решению задачи о регистрации с помощью СТМ единичных ПЦ предложен и апробирован в работах^{24,65}. Было замечено, что для оксидов металлов и металлов, покрытых тонкой пленкой оксидов, величина обменного расщепления автоэмиссионных резонансов ($\delta_{j,n}$) может быть больше (или соизмерима) с шириной уровня: $\delta_{j,n} \approx 0.1-0.2$ эВ, $\Gamma_{j,n} \leq 0.1-0.04$ эВ. Отсюда ясно, что на кривых $J-V$ колебательные спектры ПЦ должны быть представлены двумя сериями эквидистантно расположенных мак-

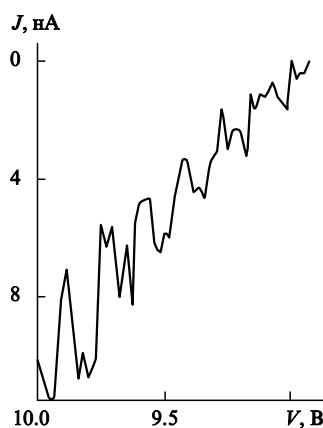


Рис. 12. Спин-колебательная серия для парамагнитного ион-радикала O_2^- , адсорбированного на поверхности окисленного алюминия.

симумов, сдвинутых друг относительно друга на величину обменного расщепления $\delta V \approx 0.1 - 0.2$ В.

Такой спектр впервые был обнаружен для окисленного титана (рис. 11). По обменному расщеплению и величине колебательного кванта ($\hbar\omega = 0.15$ эВ) этот ПЦ может быть однозначно идентифицирован как единичный поверхностный парамагнитный ион-радикал O_2^- . (Частота колебаний молекулярного иона кислорода, адсорбированного на оксидах, хорошо известна по результатам измерений ИК-спектров:² $\hbar\omega(O_2^-) = 1180$ см⁻¹ = 0.15 эВ.) Характерный вид спектра, соответствующего адсорбированному ион-радикалу O_2^- , дает полный спин-колебательный «портрет» этой частицы. Такой «портрет» можно использовать при поисках единичных ионов O_2^- и на других поверхностях. Эту возможность иллюстрирует спин-колебательный спектр единичного иона O_2^- , обнаруженного на окисленной поверхности Al(100) (рис. 12).

VI. Кинетика колебательных и спиновых переходов в единичных поверхностных комплексах

С развитием новых методов, позволяющих детектировать с помощью СТМ единичные парамагнитные центры и измерять для единичных поверхностных комплексов многоквантовые колебательные спектры, становится возможным создание кинетических вариантов сканирующей туннельной спектроскопии колебательных и спиновых переходов. Это принципиально важно.

Согласно эргодической гипотезе, есть два эквивалентных способа изучения кинетики квантовых переходов. В первом проводят эксперименты с ансамблями одинаковых подсистем, в другом — с одной и той же подсистемой, в которой многократно повторяются исследуемые переходы. Во всех кинетических вариантах спектроскопических методов, существовавших до недавнего времени, использовали первый способ. Для неоднородных систем, таких как поверхности, содержащие адсорбированные частицы, спектроскопические измерения с ансамблями могут быть недостаточно информативными. Сканирующая туннельная спектроскопия колебательных и спиновых переходов впервые реализует второй вариант измерений. (Кинетика квантовых переходов в этом случае изучается не для ансамблей адсорбированных частиц, а для ансамблей элементарных событий, происходящих в одном и том же поверхностном комплексе.) Такая возможность в химии поверхности до работ^{18, 19, 22} отсутствовала.[‡]

Идея кинетической сканирующей туннельной спектроскопии очень проста. В экспериментах с использованием СТМ плотности токов могут достигать гигантских значений (до $10^{10} - 10^{11}$ А·см⁻²). Таким образом, интервалы времени, разделяющие отдельные акты туннельных электронных переходов, могут быть меньше (или, по крайней мере, соизмеримыми с характерными временами релаксации внутренних степеней свободы поверхностных комплексов.) При таких плотностях электронного тока распределения частиц, находящихся под острием, по их колебательным состояниям существенно неравновесны. В экспериментах с ферромагнитными остриями неравновесными оказываются и спиновые распределения частиц.^{25, 26} В этих условиях средний ток J ,

измеренный за время порядка 10^{-3} с, содержит вклады многих переходов

$$J(V) = \sum_{v, S, S_z} n(v, S, S_z) J_{v, S, S_z}(V). \quad (16)$$

Здесь $n(v, S, S_z)$ — зависящая от тока заселенность состояния $|v, S, S_z\rangle$ поверхностного комплекса, находящегося под острием СТМ, J_{v, S, S_z} — туннельный ток, обусловленный электронами, взаимодействующими с частицей, которая первоначально находилась в состоянии $|v, S, S_z\rangle$, S и S_z — соответственно спин частицы и его проекция.

Поскольку отдельные акты подбарьерных электронных переходов некоррелированы (времена релаксации электронных подсистем для поверхности и острия значительно меньше всех остальных характерных времен), кинетику колебательных и спиновых переходов поверхностного комплекса можно описать системой уравнений баланса

$$\frac{\partial n(v)}{\partial t} = \sum_{v'v} [n(v') w_{v'v} - n(v) w_{vv'}] = 0, \quad (17)$$

где v — совокупность колебательных и спиновых квантовых чисел. Здесь $w_{v'v}$ — вероятности квантовых переходов $v' \rightarrow v$, которые в общем случае могут быть как стимулированными (током), так и спонтанными (релаксационными)

$$w_{v'v} = J_{v'v} + w_{\Gamma v'v}. \quad (18)$$

Здесь $J_{v'v}$ — туннельные токи, которые соответствуют электронным переходам для фиксированных начальных (v') и конечных (v) значений колебательных и спиновых квантовых чисел комплекса, $w_{\Gamma v'v}$ — вероятности спонтанных переходов.[§] Система уравнений (17) совместно с выражениями (16) и (18) самосогласованным образом описывает формирование резонансных особенностей вольт-амперных кривых СТМ. Для вычисления резонансных значений токов $J_{v'v}$ можно использовать формулу (7). Согласно выражению (16) серии автоэмиссионных резонансов на вольт-амперных кривых зависят от распределений $n(v, S, S_z)$, что позволяет восстанавливать их по экспериментальным данным.^{19, 20, 25} Согласно уравнениям (17) и выражению (18) зависимость распределений $n(v, S, S_z)$ от $w_{\Gamma v'v}$ можно использовать с целью восстановления кинетики спиновых и колебательных переходов.

Примеры неравновесных спиновых эффектов, возможных в случае ферромагнитных острий, рассмотрены в работе²⁵. Поэтому ниже мы ограничимся описанием неравновесных эффектов, которые наблюдаются в колебательных спектрах адсорбированных частиц.^{19, 20}

1. Восстановление неравновесных распределений по колебательным состояниям

Связь формы огибающих колебательных спектров адсорбированных частиц с распределениями $n(v)$ легко понять, анализируя схему вертикальных колебательных переходов, происходящих при захвате туннелирующего электрона ловушкой (резонатором). Для основной модели многоквантовых колебательных переходов (модели смещенных гармонических осцилляторов⁶⁷) такая схема представлена на рис. 13. (Оценки, приведенные в работе²⁴, показывают, что при захвате электрона резонатором частоты колебаний атомов меняются не более чем на 10–15%.) Нетрудно видеть, что для равновесных колебательных распределений, которым соответствуют достаточно слабые туннельные токи,

[‡] Отметим, что одномолекулярная оптическая спектроскопия (single molecule spectroscopy by laser induced fluorescence) позволяет изучать строение и квантовые переходы единичных адсорбированных частиц, но без пространственного разрешения, без многоквантовых колебательных переходов и без участия высоковольтных состояний. Возможностям данного метода посвящен специальный выпуск журнала *Chemical Physics*.⁶⁶

[§] Напомним, что мы используем атомную систему единиц, в которой заряд электрона $e = 1$.

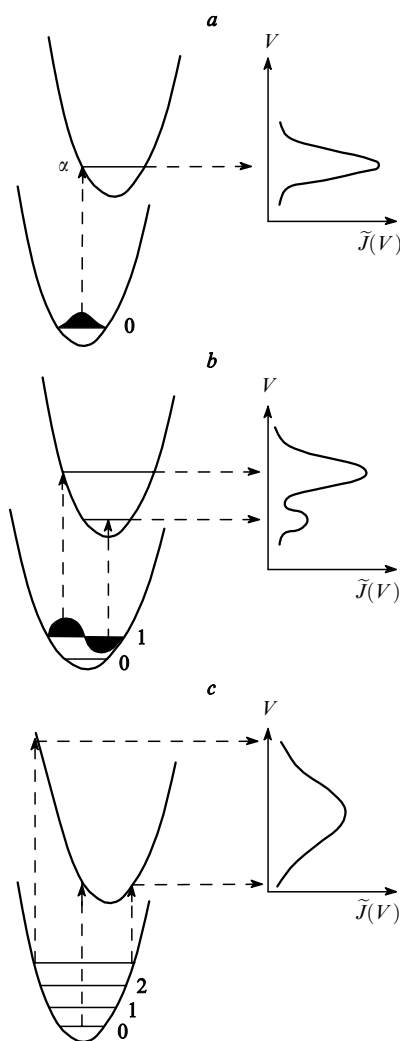


Рис. 13. Схема формирования асимметричных различного типа для колебательных спектров адсорбированных частиц, иллюстрирующая связь формы асимметричной с $J(V)$ с колебательными распределениями.

недостаточные для заметного нагрева колебательной подсистемы

$$n(v) = \begin{cases} 1, & v = 0 \\ 0, & v \neq 0. \end{cases}$$

Напомним, что обычно выполняется условие $kT \ll \omega$. Все туннелирующие электроны в этом случае взаимодействуют с невозбужденным поверхностным комплексом. Асимметричные линии резонансных серий в этом случае определяются только факторами Франка–Кондона $\langle 0|\bar{v}\rangle^2$

$$\langle 0|\bar{v}\rangle^2 = \frac{\alpha^{\bar{v}} \exp(-\alpha)}{\bar{v}!}.$$

Здесь α — параметр электронно-колебательной связи, численно равный номеру уровня, на который осуществляется переход из основного колебательного состояния (см. рис. 13,a). При $\alpha \approx 1$ асимметричные имеют форму достаточно узких колоколообразных кривых.[¶]

[¶] Здесь следует отметить аналогию между процессами неупругого резонансного туннелирования и резонансным поглощением света молекулами⁶⁷ и примесными центрами кристаллов.⁶⁸

В случае неравновесных распределений форма асимметричная. Для распределений бальмановского типа,

$$n(v) \approx \exp\left(-\frac{v}{\langle v \rangle}\right),$$

асимметричные линии также являются колоколообразными, но их полуширины больше и зависят от $\langle v \rangle = \sum_v vn(v)$ (см.

рис. 13,c). При распределениях инверсного типа на асимметричных линиях появляются осцилляции, т.е. спектры формируются группой резонансных максимумов на вольт-амперных кривых (см. рис. 13,b). Число таких групп (N) коррелирует с номером уровня (v_m), заселенность которого максимальна

$$N = v_m + 1.$$

Примеры колебательных спектров с колоколообразными и осциллирующими асимметричными, полученные нами в экспериментах по изучению начальных стадий окисления алюминия при комнатной температуре, приведены на рис. 8–10. Результаты расчетов вольт-амперных кривых по формулам (17) и (18), демонстрируют возможность восстановления неравновесных колебательных распределений для поверхностных комплексов, находящихся под острием СТМ и «разогреваемых» током резонансно- и неупруго-туннелирующих электронов.

2. Кинетика многоквантовых колебательных переходов

Совместное решение уравнений (17) и вычисление колебательных серий вольт-амперных характеристик СТМ (по формуле (16)) позволяет восстанавливать по экспериментальным кривым $J-V$ кинетику колебательных переходов в единичных комплексах, находившихся при измерениях под острием СТМ. Очевидно, что при этом восстанавливаются и параметры, определяющие скорость колебательной релаксации того поверхностного комплекса, которому соответствует изучаемый спектр.

Зависимость распределений $n(v)$ и соответствующих им кривых $J-V$ от скоростей возбуждения и деэвозбуждения колебательных степеней свободы поверхностных комплексов наглядно иллюстрируют результаты расчетов (рис. 14–16). (Вся информация о кинетике колебательных переходов содержится в форме асимметричных линий, поэтому результаты расчетов зависимостей $J(V)$ приведены в относительных единицах. На рисунках также приведены гистограммы соответствующих колебательных распределений, рассчитанных по формулам (7), (17) и (18) для различных значений V , как резонансных, так и нерезонансных.

В соответствии с соотношением (7) парциальные туннельные токи ($J_{vv'}$) аппроксимировали резонансными слагаемыми, в которых вероятности электронных переходов Γ_1 и Γ_2 (из острья в ловушку и из ловушки в образец) представляли в виде

$$\Gamma_1 = C_1 \exp\left(-\frac{C}{V}\right), \quad \Gamma_2 = \text{const},$$

где C_1 и C — константы.

Для моделирования различных условий возбуждения колебательной подсистемы (токами $J_{vv'}$) и колебательной релаксации (стимулированной током или спонтанной, скорость которой можно аппроксимировать зависимостью $w_{rv} = c_r v^n$) значения параметров Γ_1 , C_1 , C , Γ_2 , c_r и n варьировали так, чтобы распределения по колебательным уровням соответствовали гистограммам, приведенным на рис. 14–16.

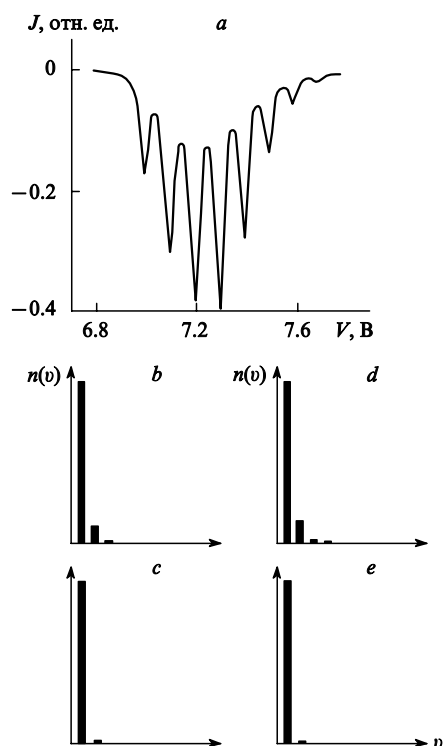


Рис. 14. Колебательный спектр с огибающей колоколообразного типа (a) и распределения по колебательным уровням (b–e). Расчет по формулам (6), (16) и (17) для случая $w_{rv} > J_v$. V, B : b — 7, c — 7.05, d — 7.4, e — 7.45.

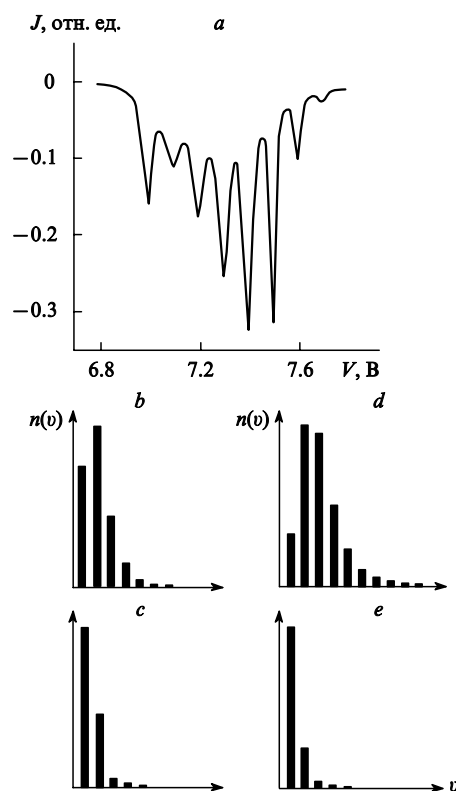


Рис. 16. Колебательный спектр с огибающей колоколообразного типа (a) и распределения по колебательным уровням (b–e). Расчет по формулам (6), (16) и (17) для случая $w_{rv} < J_v$, $w_{rv} \approx v^3$; b–e — см. рис. 14.

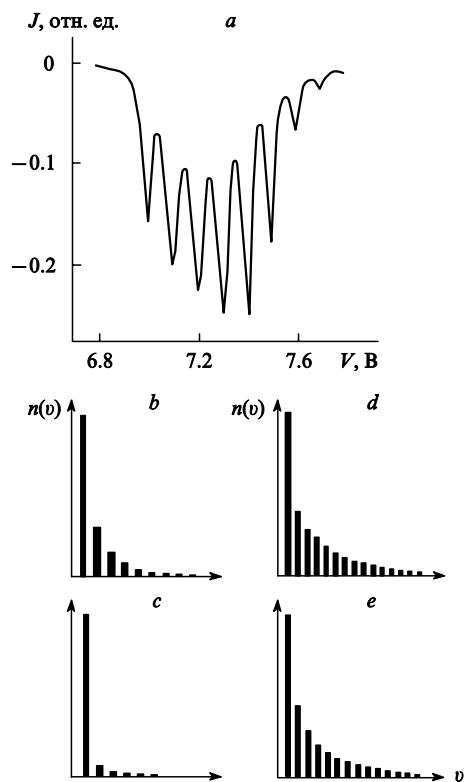


Рис. 15. Колебательный спектр с огибающей колоколообразного типа (a) и распределения по колебательным уровням (b–e). Расчет по формулам (6), (16) и (17) для случая $w_{rv} < J_v$; b–e — см. рис. 14.

На рис. 14,a представлен расчетный спектр, которому соответствует выбор параметров, обеспечивающий условия слабого нагрева колебательной подсистемы (сравните с рис. 13,a); рис. 15,a иллюстрирует изменение колоколообразного спектра при повышении температуры колебательной подсистемы, а рис. 16,a — связь спектров, огибающие которых осциллируют, с инверсными распределениями $n(v)$. (Распределения такого вида формируются при достаточно высоких значениях тока и медленной колебательной релаксации, скорость которой нелинейно зависит от уровня возбуждения.)

VII. Спектроскопия флуктуаций тока сканирующего туннельного микроскопа

Возможность изучения в экспериментах с использованием СТМ процессов медленной поверхностной миграции частиц, которую можно наблюдать непосредственно с разрешением во времени порядка 0.1 с, была впервые реализована более десяти лет назад.^{69,70} Впоследствии для изучения поверхностной диффузии неоднократно использовали методы сканирующей туннельной микроскопии (см., например, работы^{71,72}). В целом такие эксперименты подобны проводившимся ранее с применением электронного проектора⁷³ и ионного микроскопа.⁷⁴ Известная методика восстановления параметров поверхностной миграции по изображениям, полученным в различные моменты времени, позволяет с достаточно хорошей точностью ($\sim 5-15\%$) восстанавливать значения энергий активации процессов диффузии частиц на поверхности, но точность определения предэкспоненциальных множителей в соответствующих выражениях для коэффициента диффузии оказывается на 1.5–2 порядка ниже.

Такая точность недостаточна для выяснения динамики поверхностной миграции. В частности, остаются до сих пор неизвестными распределения длин элементарных скачков мигрирующих частиц, которые далеко не всегда соответствуют ближайшему центру адсорбции¹ и от которых зависят скорости многих гетерогенных химических реакций.

Решение проблемы может быть получено посредством изучения спектральных характеристик шумов туннельных токов СТМ, обусловленных изменениями проводимости контакта при прохождении через него мигрирующей частицы.^{28, 29, 75} Оптимальная схема экспериментов, использующих идею «сканирующей туннельной флуктуационной спектроскопии», была предложена и обоснована в работах^{28, 29}. Показано, что если при сканировании выбранного участка поверхности, содержащего мигрирующие частицы, острие СТМ перемещать со скоростью, близкой к скорости миграции частиц, то спектральная плотность низкочастотного шума тока СТМ сильно зависит не только от предэкспоненциального множителя в уравнении для коэффициента диффузии, но и от времени, в течение которого мигрирующая частица совершает скачок из одного места адсорбции в другое. Скорость сканирования поверхности даже у серийных СТМ можно варьировать в очень широких пределах (от 1 до 100 нм·с⁻¹), поэтому спектроскопию флуктуаций тока СТМ можно использовать для восстановления динамики поверхностной миграции не только медленных, но и быстрых частиц, изображения которых при топографических измерениях получить невозможно.

VIII. Сканирующая туннельная спектроскопия с разрешением во времени

Быстрый прогресс в областях фемтосекундной лазерной спектроскопии и сканирующей туннельной спектроскопии, позволяющих изучать строение поверхности либо с атомным разрешением либо в пространстве, либо во времени оправдывает постановку следующей, более сложной задачи об объединении возможностей этих мощных современных экспериментальных методов изучения поверхности.

Первые публикации, в которых были описаны поисковые работы, нацеленные на объединение зондовых методов исследования поверхности твердого тела, к числу которых относится сканирующая туннельная микроскопия, и фемтосекундной лазерной спектроскопии, появились еще в начале 1990-х годов.^{76–79} К настоящему времени сформировались два основных направления поисков — оптическое и туннельное. Обзор стоящих перед каждым из направлений задач и методов, предложенных для их решения, выходит за рамки данной работы. Мы ограничимся лишь краткой информацией о современном состоянии проблемы.

В оптических исследованиях острие СТМ заменено тонким волноводом, подведенным к исследуемой поверхности на расстояния, меньшие длины волны света. Зондовые приборы такого типа (сканирующие оптические микроскопы ближнего поля) позволяют получать атомное разрешение во времени при достаточно хорошем пространственном разрешении ~30–50 нм, что на один-два порядка выше разрешающей способности обычных оптических микроскопов.

Более высокое пространственное разрешение по-прежнему доступно только методами, которые базируются на применении СТМ. Используя этот прибор, можно проводить спектроскопические измерения с разрешением во времени, для этого необходимо менять проводимость контакта. В соответствии с соотношением (2) нужно либо варьировать величину промежутка в туннельном контакте, либо каким-то образом менять электронную плотность поверхности (например, освещая контакт светом), либо менять напряже-

ние. Каждый из этих вариантов имеет свои ограничения, которые обусловлены инерционностью острия, конечной скоростью переключения управляющей электроники, малой величиной туннельных токов. В современных экспериментах с использованием СТМ достигнутое разрешение во времени не превышает нескольких пикосекунд,⁸⁰ хотя работы по объединению методов СТМ и фемтосекундной лазерной спектроскопии интенсивно ведутся во многих научных центрах.

IX. Заключение

В истории развития сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии можно найти множество примеров успешного решения фундаментальных проблем химии и физики поверхности. Нельзя не удивляться все новым возможностям, которые предоставляет СТМ исследователям, использующим его как совершенный научный прибор. Новейшие исследовательские технологии в физике и химии поверхности обязаны своим появлением создателям СТМ. Вместе с тем нельзя оставить без внимания и быстрое увеличение различных прикладных работ, в которых СТМ и другие родственные ему зондовые приборы (см. краткий обзор⁸⁰) используют в качестве рабочих инструментов, позволяющих из отдельных атомов, как из кирпичиков, строить на поверхности твердого тела различные наномасштабные кластеры. Физические и химические свойства нанокластеров уникальны. Они, например, могут иметь рекордную твердость, высокую эмиссионную, адсорбционную и реакционную способности. Проводимостью нанокластеров можно целенаправленно управлять, варьируя их атомное строение (химический состав при этом может оставаться неизменным), либо легируя единичными примесными атомами, либо прикладывая механические напряжения или воздействуя магнитными полями. Подобные возможности, конечно, порождают множество идей, связанных с приложениями и единичных «рукотворных» нанокластеров, и многокластерных наноматериалов в различных областях химии, электронике, технике, экологии, медицине и т.д. Приоритетное значение наномасштабных технологий, в которых предполагается широкое использование зондовых приборов в наукоемких производственных процессах XXI в., сегодня признано во всех высокоразвитых странах. Сложилось обоснованное мнение, что возможность решения многих экономических, военных, социальных, политических и медицинских задач зависит от успехов нанотехнологий. При этом есть все основания считать, что научным базисом, фундаментом наномасштабных технологий призвана стать одномолекулярная химическая физика поверхности, которая быстрыми темпами проходит путь, во многих отношениях подобный пройденному ранее химической физикой макроскопических ансамблей атомных частиц.

Авторы благодарны академику А.Л.Бучаченко за неизменную поддержку их работ, за многочисленные обсуждения полученных результатов, за ценные советы и критические замечания, сделанные им по тексту настоящего обзора. Мы благодарны также М.В.Шаровой за помощь при подготовке рукописи к печати.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 99-03-32098 и 99-03-32100).

Литература

1. О.В.Крылов, Б.Р.Шуб. *Неравновесные процессы в катализе*. Химия, Москва, 1990
2. О.В.Крылов, В.Ф.Киселев. *Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах*. Химия, Москва, 1981

3. Л.А.Большов, А.П.Напартович, А.Г.Наумов, А.Г.Федорус. *Успехи физ. наук*, **122**, 125 (1978)
4. *Handbook of Microscopy. Application in Materials Science. Solid State Physics and Chemistry*. VCH, Weinheim, 1997
5. М.М.Робертс, Ч.Макки. *Химия поверхности раздела металл-газ*. Мир, Москва, 1981
6. *Laser Spectroscopy and Photochemistry on Metal Surfaces*. (Eds H.L.Dai, W.Ho). World Sci., Singapore, 1995
7. G.Binnig, H.Rohrer, Ch.Gerber, E.Weibel. *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 57 (1982)
8. R.Wiensendanger. *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*. Cambridge University Press, Cambridge, 1994
9. J.Tersoff, D.R.Hamann. *Phys. Rev. B*, **31**, 805 (1985)
10. *Scanning Tunneling Microscopy III. Springer Series in Surface Science*. (Eds H.-J.Gunterrodt, R.Wiesendanger). Springer-Verlag, Berlin, 1993
11. Р.З.Бахтизин, Т.Хашишуме, Щ.-Д.Вонг, Т.Сакурай. *Успехи физ. наук*, **167**, 289 (1997)
12. D.M.Eigler, E.K.Schweizer. *Nature (London)*, **344**, 524 (1991)
13. B.C.Stipe, M.A.Rezaei, W.Ho, S.Gaom, M.Persson, B.I.Lindqvist. *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 4410 (1997)
14. L.J.Lauhon, W.Ho. *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 1527 (2000)
15. Ph.Avouris. *Acc. Chem. Res.*, **28** (3), 95 (1995)
16. А.Л.Бучаченко. *Успехи химии*, **68**, 99 (1999)
17. B.C.Stipe, M.A.Rezaei, W.Ho. *Science*, **280**, 1732 (1998)
18. Ф.И.Далидчик, М.В.Гришин, С.А.Ковалевский, Н.Н.Колченко. *Письма в ЖЭТФ*, **65**, 306 (1997)
19. М.В.Гришин, Ф.И.Далидчик, С.А.Ковалевский, Н.Н.Колченко. *Письма в ЖЭТФ*, **71**, 104 (2000)
20. Ф.И.Далидчик, М.В.Гришин, С.А.Ковалевский, Н.Н.Колченко, Б.Р.Шуб. *Поверхность*, **6**, 107 (2001)
21. М.В.Гришин, Ф.И.Далидчик, С.А.Ковалевский, Н.Н.Колченко, Б.Р.Шуб. В кн. *Зондовая микроскопия-2001. (Материалы Всероссийского совещ.)*. Нижний Новгород, 2001. С. 131
22. Е.М.Балашов, С.О.Гладков, Ф.И.Далидчик, М.А.Кожушнер, Б.Р.Шуб. *Хим. физика*, **20** (5), 85 (2001)
23. E.Balashov, S.Gladkov, F.Dalidchik, M.Kozhushner, B.Shub. *Phys. Lett. A*, **282**, 47 (2001)
24. Ф.И.Далидчик, С.А.Ковалевский. *Письма в ЖЭТФ*, **67**, 916 (1998)
25. А.Л.Бучаченко, М.А.Кожушнер, Б.Р.Шуб. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1732 (1998)
26. М.А.Кожушнер, Б.Р.Шуб, Р.Р.Мурясов. *Письма в ЖЭТФ*, **67**, 484 (1998)
27. А.Л.Бучаченко, Ф.И.Далидчик, С.А.Ковалевский, Б.Р.Шуб. *Успехи химии*, **70**, 613 (2001)
28. А.С.Простнев, В.И.Черныш, Б.Р.Шуб. *Хим. физика*, **16** (6), 25 (1997)
29. A.Prostnev, V.Chernysh, B.Shub. *Chem. Phys. Rep.*, **18**, 13 (1997)
30. Д.Бом. *Квантовая теория*. Физматгиз, Москва, 1961
31. Ф.И.Далидчик. *Журн. эксперим. и теорет. физики*, **87**, 1384 (1984)
32. F.Dalidchik, M.Grishin, N.Kolchenko, S.Kovalevskii. In *Book of Abstracts of the 43rd International Field Emission Symposium*. Moscow, 1996. P. 25
33. F.Dalidchik, M.Grishin, N.Kolchenko, S.Kovalevskii. *Surf. Sci.*, **387**, 50 (1997)
34. G.Binnig, K.H.Frank, H.Fuchs, N.Garsia, B.Rehl, H.Rohrer, F.Salvan, A.R.Williams. *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 991 (1985)
35. R.S.Becker, J.A.Golovchenko, B.S.Swartzentruber. *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 987 (1985)
36. I.-W.Lyo, Ph.Avouris. *Science*, **245**, 1369 (1989)
37. N.D.Lang. *Phys. Rev. B*, **55**, 9364 (1997)
38. F.Dalidchik, M.Grishin, N.Kolchenko, S.Kovalevskii, B.Shub. *Spectrosc. Lett.*, **30**, 1429 (1997)
39. F.Dalidchik, M.Grishin, N.Kolchenko, S.Kovalevskii. *Ultramicroscopy*, **79**, 203 (1999)
40. Ф.И.Далидчик, М.В.Гришин, С.А.Ковалевский, Н.Н.Колченко, Б.Р.Шуб. *Письма в ЖЭТФ*, **66**, 37 (1997)
41. 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) (1988)
42. S.A.Kovalevskii, F.I.Dalidchik, M.V.Grishin, B.R.Shub. In *Preliminary Proceedings of STM'99*. Seoul, 1999. P. 673
43. M.Grishin, F.Dalidchik, S.Kovalevskii, N.Kolchenko. In *Book of Abstracts of the 45th International Field Emission Symposium*. Irbid, Jordan, 1998. P. 74
44. R.C.Jaklevic, J.Lambe. *Phys. Rev. Lett.*, **17**, 1139 (1966)
45. В.И.Фистуль, Н.З.Шварц. *Успехи физ. наук*, **77**, 109 (1962)
46. N.Holonyak, I.F.Lesk. *Phys. Rev. Lett.*, **4**, 3167 (1959)
47. P.K.Hansma. *Tunnelling Spectroscopy: Capabilities, Applications and New Techniques*. Plenum, New York, 1982
48. B.N.J.Persson, J.E.Dimuth. *Solid State Commun.*, **57**, 769 (1986)
49. B.N.J.Persson, A.Baratoff. *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 339 (1987)
50. B.C.Stipe, M.A.Rezaei, W.Ho. *Rev. Sci. Instrum.*, **70**, 137 (1999)
51. J.K.Gimzewski, Ch.Joachim. *Science*, **283**, 1683 (1999)
52. J.Gaudioso, H.J.Lee, W.Ho. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 8479 (1999)
53. L.J.Lauhon, W.Ho. *Phys. Rev. B*, **60**, R8525 (1999)
54. C.J.Noble, P.G.Burke. *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 2011 (1992)
55. А.А.Давыдов. *ИК-Спектроскопия в химии поверхности окислов*. Наука, Новосибирск, 1984
56. H.Ibach. In *Electron Energy Loss Spectrometers. Springer Series in Optical Sciences*. Springer-Verlag, Berlin, 1990
57. M.B.Hugenschmidt, L.Gamble, C.T.Campbell. *Surf. Sci.*, **302**, 329 (1994)
58. И.В.Закурдаев, Д.С.Фирсов. В кн. *Зондовая микроскопия-99. (Материалы Всероссийского совещ.)*. Нижний Новгород, 1999. С. 283
59. H.Brune, J.Witterlin, J.Trost, G.Ertl, J.Wiechers, R.J.Behm. *J. Chem. Phys.*, **99**, 2128 (1993)
60. C.Astaldi, P.Geng, K.Jakoby. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **44**, 175 (1987)
61. J.L.Erskine, R.L.Strong. *Phys. Rev. B*, **25**, 5547 (1982)
62. А.Б.Ройцин, В.М.Маевский. *Успехи физ. наук*, **159**, 297 (1989)
63. Y.Manassen, R.J.Hamers, J.E.Demuth, A.J.Castellano Jr. *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 2531 (1989)
64. D.Shadal, Y.Manassen. *Phys. Rev. B*, **44**, 11528 (1991)
65. М.В.Гришин, Ф.И.Далидчик, С.А.Ковалевский, Н.Н.Колченко, Б.Р.Шуб. В кн. *Зондовая микроскопия-99. (Материалы Всероссийского совещ.)*. Нижний Новгород, 1999. С. 63
66. *Chem. Phys.*, **247** (1) (Spec. Issue) (1999)
67. М.Д.Франк-Каменецкий, А.В.Лукашин. *Успехи физ. наук*, **116**, 193 (1975)
68. G.Ehrlich, F.Hudda. *J. Chem. Phys.*, **35**, 1421 (1961)
69. Y.-W.Mo, B.S.Swartrantuber, M.B.Webb, M.L.Lagally. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **8**, 201 (1990)
70. E.Ganz, K.Sattler, J.Clarke. *Surf. Sci.*, **219**, 33 (1989)
71. E.Ganz, S.Theiss, I.-S.Hwang, J.Golovchenko. *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 1567 (1992)
72. Y.-W.Mo. *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 2923 (1993)
73. R.Gomer. *Rep. Progr. Phys.*, **53**, 917 (1990)
74. Э.В.Мюллер, Т.Т.Цонг. *Полевая ионная микроскопия. Полевая ионизация и полевое испарение*. Наука, Москва, 1980
75. M.Sumetskii, A.Kornyshev. *Phys. Rev. B*, **48**, 17493 (1993)
76. M.R.Freeman, G.Nunes Jr. *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 2633 (1993)
77. S.Weiss, D.F.Ogletree, D.Botkin, M.Salmeron, D.S.Chemla. *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 2567 (1993)
78. J.W.P.Hsu, E.A.Fitzgerald, Y.H.Xie, P.J.Silverman. *J. Appl. Phys.*, **79**, 7743 (1996)
79. M.J.Gregor, P.G.Blome, R.G.Ulbrich, P.Grossmann, S.Grosse, J.Feldmann, W.Stolz, E.O.Göbel, D.J.Arent, M.Bode, K.A.Bertness, O.M.Olson. *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 3572 (1995)
80. R.Pool. *Science*, **247**, 634 (1990)

SCANNING TUNNELLING VIBRATIONAL SPECTROSCOPY OF SINGLE SURFACE COMPLEXES AND DETECTION OF SINGLE ELECTRON SPINS**F.I.Dalidchik, S.A.Kovalevskii, B.R.Shub***N.N.Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences**4, Ul. Kosygina, 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)137-8318*

New spectroscopic methods of scanning tunnelling microscopy which allow measurement of the vibrational spectra of single surface species — molecules, molecular ions and complexes, — are considered. These methods allow one to determine non-equilibrium distributions of these species from the vibrational levels, to study the kinetics of vibrational transitions, to determine vibrational relaxation parameters, to detect single surface electron spins, and to study the dynamics of fast surface migration. The physical grounds of these methods and their use in chemical investigations are discussed.

Bibliography — 80 references.

Received 27th April 2001