

ИЗОТОПИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ ВОДЫ, ИЗМЕРЕННЫХ В ЭКСПЕРИМЕНТАХ СО СКАНИРУЮЩИМ ТУННЕЛЬНЫМ МИКРОСКОПОМ

М.В.Гришин, Ф.И.Далидчик, С.А.Ковалевский, Н.Н.Колченко, Б.Р.Шуб

Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН

117977 Москва, Россия

Поступила в редакцию 17 апреля 1997 г.

После переработки 20 мая 1997 г.

В высоковакуумных условиях методом внутривибрационной сканирующей туннельной спектроскопии измерены частоты колебаний адсорбированных молекул (H_2O и D_2O). Наблюден изотопический эффект.

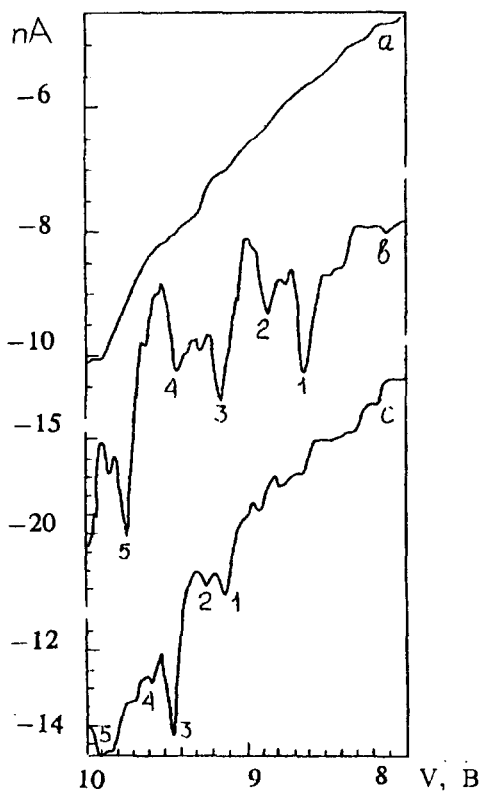
PACS: 61.16.Ch

Фундаментальные процессы гетерогенного катализа – адсорбция и десорбция, поверхностная миграция и химические реакции в течение многих лет исследуются многими методами (оптическими и корпускулярными, пучковыми и кинетическими), которые имеют общий недостаток. Все эти методы дают лишь усредненную информацию, относящуюся к макроскопическим ансамблям частиц. Для построения физических основ гетерогенного катализа этого недостаточно. В реальных условиях на поверхности катализатора сосуществует многообразие гетерогенных комплексов, строение и свойства которых различны [1]. Необходима качественно новая информация, структурная и динамическая, полученная с пространственным разрешением порядка атомных размеров. Это доступно только методам, использующим сканирующий туннельный микроскоп (СТМ).

Возможности традиционных методов сканирующей туннельной микроскопии (и спектроскопии) в решении проблем гетерогенного катализа, в том числе адсорбции, описаны, например, в обзорах [2–4]. В основе этих методов лежат процессы упругого электронного туннелирования, вероятности которых определяются пространственными и энергетическими распределениями электронной плотности поверхности и острия. Отсутствие надежной информации о геометрии и электронном строении острия и трудности решения обратных задач теории СТМ существенно ограничивают аналитические возможности известных методов СТМ (в особенности для систем, не обладающих пространственной симметрией). Проблема идентификации частиц, наблюдаемых в СТМ, – центральная в современной химии "атомного разрешения" [2–4]. Здесь требуются новые подходы, позволяющие с помощью СТМ изучать эффекты неупругого электронного туннелирования, сопровождающиеся возбуждением колебательных степеней свободы адсорбированных частиц. В макроскопических устройствах (переходы металл–диэлектрик–металл) эти эффекты хорошо известны [5] и широко используются при изучении адсорбции молекул на оксидах металлов. В экспериментах с СТМ эффекты неупругого туннелирования до сих пор не наблюдались, хотя оценки показывают, что при резонансных условиях туннелирования колебательные переходы адсорбированных частиц могут существенно менять токи и проводимости наноконтактов СТМ (до 10% [6]). Трудности поиска систем с оптимальными условиями неупругого резонансного туннелирования,

теория которого была построена в работе [7] ($|E_F - E^0| \leq \Gamma$, $\Gamma \leq \omega$, $\alpha > 1$, E_F – уровень Ферми, E^0 – энергия резонансного уровня, Γ – обратное время жизни резонансного электронно-колебательного комплекса, ω – частота колебаний, α – параметр электронно-колебательной связи), можно преодолеть, используя СТМ, работающий в автоэмиссионном режиме [8,9]. При напряжениях $eV > \phi$ ($\phi \sim 5$ эВ – работа выхода) в туннельном промежутке образуется наномасштабный электронный резонатор [10], в котором может находиться исследуемая адсорбированная частица. Переходы электронов с острия в резонатор и из резонатора в образец меняют поле сил, в котором колеблется адсорбированная частица, и индуцируют переходы (в том числе многоквантовые), которые на опыте проявляются резонансными особенностями токов (и проводимостей) СТМ. В работе [11] методом "внутрирезонаторной сканирующей туннельной спектроскопии" на воздухе были наблюдаемы электронно-колебательные серии автоэмиссионных резонансов, соответствующие колебательным переходам TiO_2 .

В настоящем сообщении приведены результаты высоковакуумных экспериментов, в которых этим методом были измерены частоты колебаний молекул H_2O и D_2O , адсорбированных на поверхности естественно окисленного титана. Изотопический эффект, который демонстрируют приведенные ниже результаты, не оставляет сомнений в том, что наблюдаемые резонансные максимумы соответствуют колебательным переходам воды.



Колебательные серии автоэмиссионных резонансов СТМ для молекул воды, адсорбированных на поверхности естественно окисленного титана (кривая *b* – молекулы H_2O , кривая *c* – молекулы D_2O). Кривая *a* – вольт-амперная характеристика СТМ, сканировавшего поверхность титана, не содержащую молекулу воды

Эксперименты были поставлены на СТМ "Omicron", сканировавшим платиновой иглой поверхность окисленного на воздухе титана, помещенного в

высокий вакуум ($\sim 10^{-9}$ торр). Методика спектроскопических и топографических измерений описана в работе [11]. Методика приготовления поверхностей к измерениям включала прогрев образца (до 550 К), выдержку в высоком вакууме и последующую экспозицию в парах воды при давлении $P \sim 10^{-6}$ торр. После прогрева образца в течение 2 час и длительной выдержки в высоком вакууме измеренные нами вольт-амперные характеристики для большинства точек поверхности содержали лишь слабовыраженные серии резонансов с частотами колебаний, соответствующими оксиду титана (см. рисунок, кривая *a*). Последующая экспозиция в парах воды ($T \approx 300$ К) сопровождалась значительными изменениями спектров. Спустя 100 с экспозиции, во многих точках поверхности спектры имели вид, представленный на рисунке (кривая *b*, полярность острия отрицательная). На этом рисунке отчетливо видны резонансные максимумы, соответствующие одноквантовым ($\omega_1 \approx e(V_3 - V_1) \approx 0.5$ эВ, $\omega_2 \approx e(V_2 - V_1) \approx 0.2$ эВ), двухквантовым ($\omega_3 \approx e(V_5 - V_1) \approx 2\omega_1$) и комбинационным ($\omega_4 \approx e(V_4 - V_1) \approx \omega_1 + \omega_2$) колебательным переходам (n – номера резонансов, приведенных на рисунке, V_n – соответствующие значения напряжения). Мелкомасштабные максимумы, расположенные между первым и вторым (а также третьим и четвертым) резонансами на кривой *b*, по-видимому, соответствуют колебаниям связи TiO ($\omega \approx 0.1$ эВ). Значения измеренных нами частот ω_1 и ω_2 близки к известным из ИК-экспериментов значениям частот валентных и деформационных колебаний молекул H_2O ($\omega_1^{ИК} = 0.46$ эВ, $\omega_2^{ИК} = 0.20$ эВ), адсорбированных на поверхности окисленного титана [12]. Области, в которых наблюдались спектры типа (*b*), имели островковую структуру с размерами от 10 до 50 нм (что характерно для адсорбции воды на поликристаллических поверхностях). Естественно считать, что эти островки образованы молекулами адсорбированной воды. В контрольных экспериментах, поставленных с дейтерированной водой (D_2O), были получены аналогичные спектры (см. рисунок, кривая *c*) с частотами $\omega_1(D_2O) \approx 0.35$ эВ, $\omega_2(D_2O) \approx 0.15$ эВ, которые с точностью порядка 10% соответствуют ожидаемому изотопическому эффекту ($\omega(H_2O)/\omega(D_2O) \approx \sqrt{2}$).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект N 96-03-34129).

-
1. О.В.Крылов, Б.Р.Шуб, *Неравновесные процессы в катализе*, М.: Химия, 1990.
 2. *Scanning Tunnelling Microscopy I*, Eds. H.-J. Günterrod and R.Wiesendanger, Springer Series in Surface Science, V.20, Berlin: Springer-Verlag, 1992; *Scanning Tunnelling Microscopy II*, Eds. H.-J.Günterrod and R.Wiesendanger, Springer Series in Surface Science, V.28, Berlin: Springer-Verlag, 1992.
 3. Ph.Avoris, J. Chem. Phys. **94**, 2246 (1990).
 4. R.J.Hamers, Annu.Rev.Phys.Chem. **40**, 531 (1989).
 5. J.Lambe and R.C.Jaklevic, *Tunnelling Phenomena in Solids*, New York.: Plenum Press, 1969.
 6. B.N.J.Persson and A.Baratoff, Phys. Rev. Lett. **59**, 339 (1987).
 7. Ф.И.Далидчик, ЖЭТФ **87**, 1384 (1984).
 8. F.I.Dalidchik, M.V.Grishin, N.N.Kolchenko, and S.A.Kovalevskii. 43rd Intern. Field Emission Symposium, Moscow, Russia, July 14-19, 1996, abstract P-25.
 9. F.I.Dalidchik, M.V.Grishin, S.A.Kovalevskii, N.N.Kolchenko, Surf. Sci. (1997), in press.
 10. R.C.Becker, I.A.Golovchenko, B.S.Swartzentruller, Phys. Rev. Lett. **55**, 987 (1985).
 11. Ф.И.Далидчик, М.В.Гришин, С.А.Ковалевский, Н.Н.Колченко, Письма в ЖЭТФ **65**, 306 (1997).
 12. В.Ф.Киселев, О.В.Крылов, *Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков*, М.: Наука, 1978.