

Život molekúl v ich nanopriestore a femtočase I.

Velič Dušan · Prírodné vedy

30.11.2009



Svet okolo nás je vlastne priestor a čas, v ktorom sa pohybujeme. Pre nás, ľudí, je to svet zodpovedajúci našim rozmerom, sú to teda centimetre a metre priestoru a sekundy a hodiny v čase. Je to priestor a čas, v ktorom sa odohrávajú naše okamžité interakcie, hoci tým nechcem popierať let na mesiac alebo výrobu mikroprocesorov. Práve naopak, rád by som predstavil priestor a čas, v ktorom sa odohrávajú okamžité reakcie elektrónov, atómov a molekúl, základných entít chémie. Lebo iba skúmaním a poznaním tohoto priestoru a času je možné využiť chémiu už v našom praktickom živote.

Využitie je v tomto prípade chápané ako kontrola chemickej reakcie vo forme požadovaného produktu alebo funkčnej štruktúry. Ľudská chuť po kontrole a teda i moci je asi nevyčerpatelnou motiváciou vo všetkých sférach a inak tomu nie je ani v chémii. Po rokoch výskumu a vývoja technológií je dnes možné študovať chemické procesy s atómovým rozlíšením [1] v priestore a femtosekundovým ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$) rozlíšením v čase [2]. Schopnosť pozorovať molekuly v ich nanopriestore ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) predstavuje počiatočný, až možno priodvážny, krok ku kontrole chemickej reakcie na molekulárnej úrovni. Schopnosť manipulovať molekuly otvára nový svet nanotechnológií, ktorý poskytuje pokušenie a aj snahu zameniť, napríklad doterajší submikrometrový spoj v počítači, predstavujúci vrchol litografickej technológie, snád' za monoatomárny drôt.

Vývoj laserov dosiahol femtosekundové rozlíšenie a tak i schopnosť pozorovať elektrónové, rotačno-vibračné aj reakčné procesy molekúl v reálnom čase. Takto rýchly zdroj energie umožňuje nielen pozorovanie, ale aj kontrolovanú excitácie systému a tým následnú kontrolu reakcie. Jedná sa vlastne o selektívne usmerňovanie produktov na ploche potenciálových hladín. Ceste možnej kontroly však nutne predchádza cesta fundamentálneho výskumu v tomto nanopriestore, ale aj vo femtočase [3].

NANOPRIESTOR A SKENUJÚCA TUNELOVÁ MIRKOSKOPIA

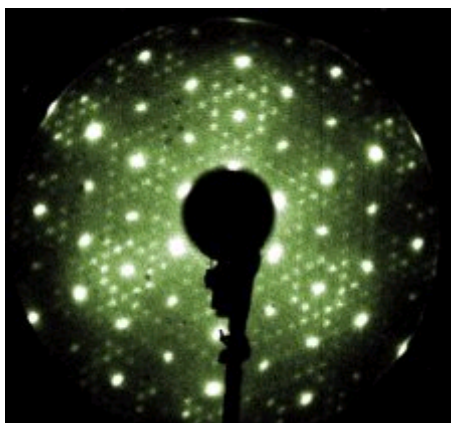
Malý rozmer atómu bol vlastne filozoficky a koncepčne jasný už Demokritovi pred pár tisíc rokmi. Tento rozmer nebol presne stanovený po dlhý čas, čo však nebránilo používať atóm ako koncepčne najmenšiu chemickú časticu a využívať ju pri názornom popise chemických reakcií. Praktickým množstvom látky bol potom z pochopiteľných dôvodov mol a nie atómy o veľkosti rádovo pár desiatín nm, $0.2 \text{ nm} = 2 \times 10^{-10} \text{ m}$. V

realite sa teda vždy plynulo prechádzalo od molekulárnej rovnice na papieri ku obrovskému súboru týchto molekúl v skúmavke. Reakcia medzi jednotlivými molekulami na papieri bola potom nahradená reakciou týchto veľkých súborov popísaných istou štatistickou distribúciou v závislosti od energetického stavu sústavy. Štatistická termodynamika tak úspešne popisuje veľké súbory s istou distribúciou vlastností. Rovnako i spektroskopie vykazujú informácie o súbore molekúl s istou distribúciou.

Koncept a existencia atómov boli samozrejme nepochybniteľné, avšak experimentálne nebol atóm ako individuálna entita zobrazený. Bola rada experimentov, ktoré druhotne potvrdzovali prítomnosť individuálnych atómov, avšak priama vizualizácia atómu nebola uskutočnená. Táto snaha o vizualizáciu sa zamerala na modifikovanie mikroskopie. Optická mikroskopia s difrakčným limitom, teda s veľkosťou najmenšieho pozorovateľného objektu, ostala vo viditeľnej oblasti pri veľkosti približne $200 \text{ nm} = 2000 \times 10^{-10} \text{ m}$. Sľubným pokračovaním bol vývoj v smere zmenšovania vlnovej dĺžky použitého žiarenia. Výsledkom bola röntgenovská difrakcia. Röntgenovská aj elektrónová difrakcia samozrejme ukázala difrakciu priamo na atómoch a rovnako tak i dodala presné medziatomárne vzdialenosti, avšak o vizualizácii individuálnych atómov nemožno hovoriť.

Pri difrakcii je výsledkom interferencia vln, röntgenovských alebo elektrónových, difrakčný vzor, ktorý reprezentuje atomárne usporiadanie v reciprokom priestore. Inými slovami, difrakčné body v istej usporiadanej forme symetrie, ako napríklad kryštalická mriežka, zodpovedajú tejto symetrii mriežky, avšak tieto body nie sú jednotlivé atómi, ale len suma difrakcií na atómoch s rovnakou symetriou. Príklad je predstavený na Obr. 1, kde je znázornený elektrónový difrakčný obrazec povrchu kremíka s jasnou hexagonálnou povrchovou symetriou. V tomto prípade ide o difrakciu nízkoenergetických elektrónov z tuhého povrchu. Krokom vpred a vizualizácii atómov najbližšie bol skenujúci elektrónový mikroskop (scanning electron microscopy, SEM) so zameraním na povrchy pevných látok.

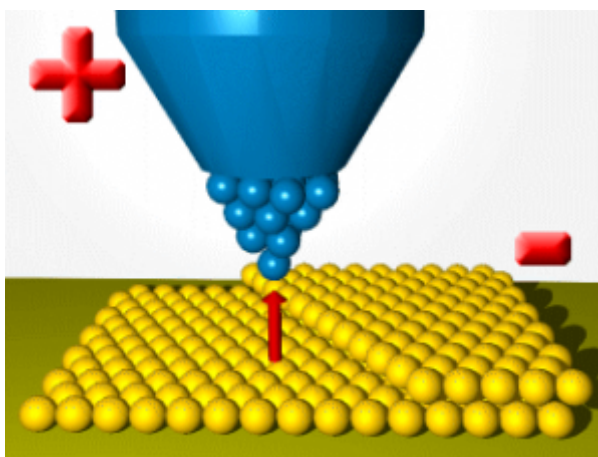
Tento mikroskop bol nadizajnovaný Ernstom Ruskom a jeho princíp fungovania je založený na skenovaní povrchu pomocou jemne zafokusevaného lúča elektrónov a následnej detekcii druhotných odrazených elektrónov, ktoré vytvárajú obraz topografie daného povrchu. A práve Ernst Ruska bol jedným z ocenených Nobelovou cenou za fyziku v roku 1986 za priekopnícku prácu v oblasti vývoja elektrónového mikroskopu ("for his fundamental work in electron optics, and for the design of the first electron microscope", viac na <http://www.nobel.se/physics/laureates/1986/>).



Obr. 1. Difrakčný obraz povrchu kremíka.

Druhú časť tej istej Nobelovej ceny dostali spolu Gerd Binning a Heinrich Rohrer [1]. Tento tím z IBM pracoval na novom type mikroskopu s jasným cieľom priamo detegovať a vizualizovať individuálne atómy. Tento mikroskop bol nazvaný skenujúci tunelový mikroskop (scanning tunneling microscope, STM) a práve za jeho dizajn dostali spomínanú Nobelovu cenu ("for their design of the scanning tunneling microscope" viac na <http://www.nobel.se/physics/laureates/1986/>). Tento mikroskop predstavuje prelomové zariadenie schopné vizualizácie atómov tuhého povrchu alebo adsorbátov na tomto povrchu. Bolo to v roku 1981, kedy bolo možné po prvý krát „vidieť atóm“. Princíp fungovania tohoto mikroskopu je založený na skenovaní povrchu pomocou kovového hrotu a priebežného merania tunelujúcich elektrónov medzi vodivým povrchom a týmto hrotom.

Merané tunelujúce elektróny cez vákuovú bariéru medzi povrchom a hrotom, ktoré sú navzájom pod napätím a teda so zabezpečeným potenciálovým spádom, sú zaznamenávané vo forme tunelového prúdu. Princíp tunelovania cez bariéru nie je ničím novým v kvantovej fyzike a jedná sa len o jeho aplikáciu, kde pravdepodobnosť tunelovania cez bariéru je vo vzťahu k veľkosti bariéry. Keďže je cieľom experimentálne merať počet tunelujúcich elektrónov vo forme prúdu, je potrebné maximalizovať tento prúd, čomu priamo úmerne zodpovedá minimalizácia veľkosti bariéry. Princíp je znázornený na Obr. 2, kde prúd (červená šípka) tuneluje z povrchu do hrotu.

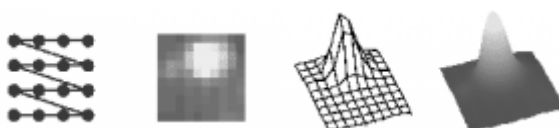


Obr. 2. Tunelový prúd z povrchu do hrotu.

Táto minimalizácia veľkosti bariéry predstavuje najbližšie možné priblíženie skenujúceho hrotu ku skenovanému povrchu. V experimente potrebujeme vzdialenosť niekoľko desiatín nanometra, čo je s vysokou citlivosťou zabezpečené posunom hrotu pomocou piezo kryštálu. Piezo kryštál je materiál, ktorý vykazuje vlastnosť, kde je prepojené fyzické zmenšovanie a zväčšovanie sa vlastnej kryštalickej mriežky v závislosti od aplikovaného napätia na tento kryštál. Inými slovami, skenujúci hrot je prichytený na tomto piezo kryštále a so zvyšujúcim alebo znižujúcim napätím sa hrot približuje alebo vzdaluje od povrchu, respektíve. V praxi sa používa trojrozmerný piezo kryštál, ktorý umožňuje pohyb vo všetkých troch X, Y, a Z súradniciach a tým aj zabezpečuje skenujúcu úlohu na povrchu pozdĺž X a Y súradníc. Veľmi blízke priblíženie hrotu ku povrchu nezabezpečuje len dostatočný tunelový prúd, ale aj vysokú priestorovú rozlišovaciu schopnosť. Takto je možné určiť, z ktorého veľmi

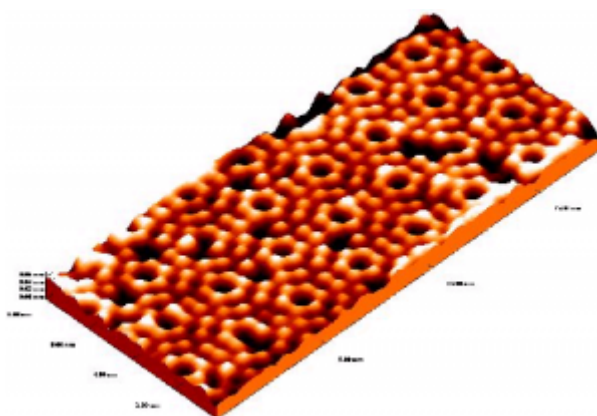
presne definovaného miest na povrchu tunelový prúd prichádza do maximálne, ideálne monoatomárne, zaostreného hrotu.

Je viac modifikovaných prístupov pri meraní pomocou skenujúcej tunelovej spektroskopie, ale najbežnejší je prístup, kedy sa definuje konštantná vzdialenosť hrotu od povrchu a skenujúcim hrotom sa meria tunelový prúd. Ak vezmeme do úvahy zjednodušenie, že jednotlivé atómy sú v tvar gule, potom ich zoradením vytvoríme povrch, ktorého profil sa vlnovite mení. V závislosti od tejto topografie potom skenujúci hrot pri konštantnej vzdialenosti deteguje podobne vlnovite sa meniaci prúd. Inými slovami meraný tunelový prúd vlastne reprezentuje rozloženie vonkajších elektrónových orbitálov atómov povrchu. Keďže meriame elektróny jednotlivých atómov, vlastne priamo meriame tieto atómy. Celý mechanizmus detekcie je na Obr. 3, kde je najskôr naznačené skenovanie bod po bode povrchu, podobné skenovaniu obrazu na televíznej obrazovke.



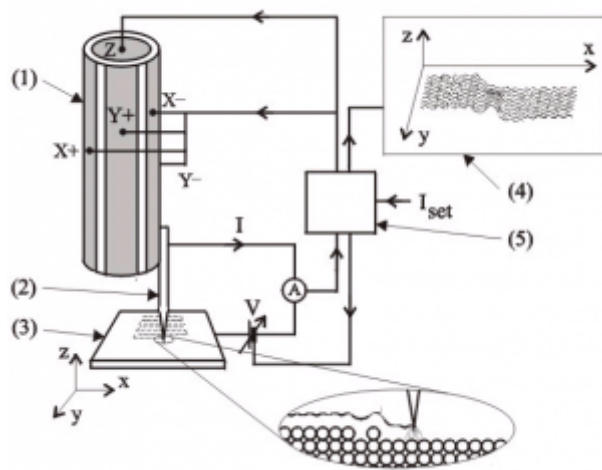
Obr. 3. Princíp skenovania.

Každému bodu odpovedá hodnota tunelového prúdu, ktorá sa pri kontrole Z súradnice dá pretransformovať do trojrozmernej mriežky a teda i do konečnej vizualizácie atómu. Je treba podotknúť, že pohyb piezo kryštálu je možné kontrolovať s vysokou presnosťou približne 0.001 nm. Týmto postupom je získaný celkový obraz povrchu, ktorý zodpovedá reálnemu fyzickému rozloženiu atómov na povrchu bez akejkoľvek nutnej transformácie z reciprokeho priestoru, ako v prípade difrakcie. Príklad jedného z najštudovanejších povrchov je ukázaný na Obr. 4, kde je jasne viditeľná opäť hexagonálna symetria kremíka. Avšak veľký rozdiel je práve v tom, že difrakčné body na Obr. 1 sú výsledkom skladania elektrónových vln na atómoch a len reprezentujú symetriu, avšak body na Obr. 4 sú reálnymi vizualizovanými atómami na povrchu.



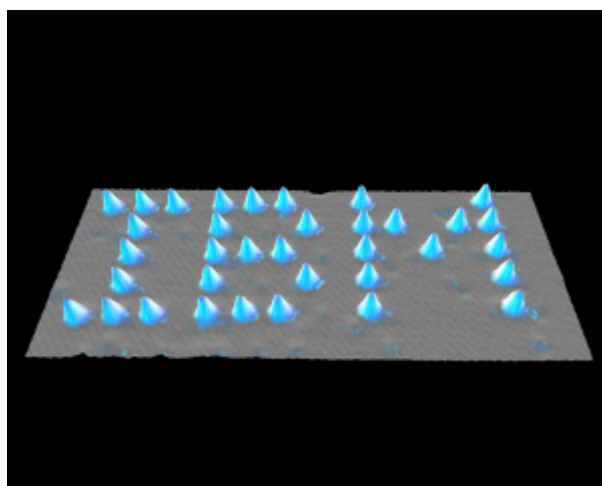
Obr. 4. Atomárny povrch kremíka.

Celková schéma skenujúceho tunelového mikroskopu je na Obr. 5, kde sú ukázané všetky komponenty. Tento obrázok sumarizuje predchádzajúci text s kompletným popisom častí, kde časť 1 predstavuje trojrozmerný piezo kryštál, časť 2 hrot, časť 3 povrch s detailom merania tunelového prúdu z povrchu pomocou hrotu, časť 4 fyzikálno-grafický výsledok tohoto merania a časť 5 predstavuje elektronickú kontrolu napätia a merania prúdu.



Obr. 5. Schéma skenujúceho tunelového mikroskopu.

Bežné hodnoty napätia medzi hrotom a povrchom sú niekoľko voltov, čím je vytvorená aj požiadavka aspoň čiastočnej vodivosti vzorky a meraný tunelový prúd má niekoľko nanoampérov. Dôležitým aspektom tejto techniky skenujúcej tunelovej mikroskopie je jej schopnosť nielen skenovať a zobrazovať povrch a atómy na tomto povrchu, ale aj manipulovať s týmito atómami. Manipulovanie sa chápe ako selektívna desorpcia adsorbovaného atómu alebo molekuly z povrchu a následná adsorpcia na hrot. Potom je možné tento atóm alebo molekulu späťne umiestniť na zvolené miesto na povrchu, keďže je mriežka povrchu presne charakterizovaná a to pomocou kalibrácie piezo kryštálu. Elegantný príklad je zobrazený na Obr. 6, kde boli xenónové atómy na povrchu platiny zoradené do názvu príslušnej firmy.



Obr. 6. Atómami napísaný názov.

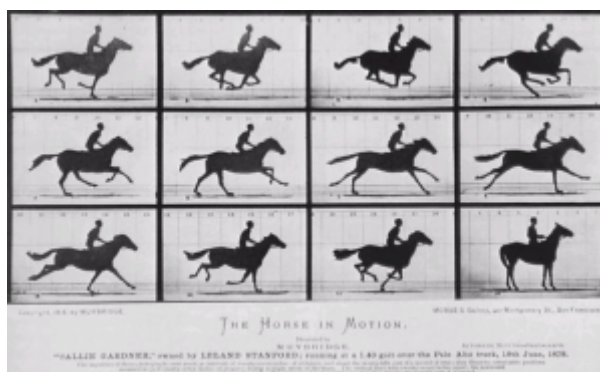
Toto všetko je možné dosiahnuť kontrolou napätia a tunelového prúdu. Detailný príklad je uvedený v poslednej časti, kde je prezentovaná desorpcia CO molekuly z povrchu medi. Iný príklad manipulácie je bimolekulová reakcia a jej postupné opakovanie krok po kroku. V prvom kroku sa molekula A desorbuje z povrchu na hrot a v druhom kroku sa priblíži ku molekule B, ktorá je tiež na povrchu. V treťom kroku sa aplikuje prúd, ktorý excituje molekuly a v štvrtom kroku zreagujú takto excitované molekuly na molekulu produktu C. Vďaka skenujúcej tunelovej mikroskopie teda ide o prvú skutočnú bimolekulárnu reakciu prenesenú z papiera priamo do reality, bez štatistickej distribúcie s vysokou selektivitou a pochopiteľne s bimolekulárnou a teda

extrémne nízkou výťažnosťou. Skenujúca tunelová mikroskopia vytvára celý nový priestor fundamentálnych experimentov a hoci jej aplikačné využitie je otázne, nikto jej už nevezme prvenstvo techniky schopnej vizualizovať atómy.

FEMTOČAS A ULTRA RÝCHLA LASEROVÁ SPEKTROSOPIA

Ďalšou márnosťou popri našej chuti po moci je naša snaha „chytiť čas“, hoci vieme, že všetko plynie v rieke času. Ani v tomto prípade nám nemusí tento fakt nič uberať na motivácii chcieť vedieť, koľko času majú elektróny, atómy a molekuly prejavíť svoje okamžité reakcie na úrovni jednotlivých entít. Jednou formou ako vraj „chytiť čas“ je film. To je možné v prípade, že sa natočí niečo, čo sa deje v súčasnosti a v budúcnosti to poslúži ako pripomenutie si minulosti. Druhou možnosťou je využitie faktu, že film je vlastne sekvencia za sebou nasledujúcich statických obrázkov, ktoré pri istom dynamickom premietnutí vytvoria v našom oku vnem celistvého pohybu. Tento fenomén celuloidového pásika s políčkami rozkúskovaného pohybu čohokolvek a kdekoľvek už nie je ničím novým, ako bolo pred skoro dvesto rokmi. Na optický vnem potrebujeme pár desiatok záberov za sekundu, čo predstavuje časové rozlíšenie nášho oka, maximálne niekoľko stotín sekundy, $0.01 \text{ s} = 10^{-2} \text{ s}$.

Toto zvládne naše oko, avšak rýchlosť okamžitých interakcií na molekulárnej úrovni môže byť rádovo pikosekundy a na to je potrebné rádové rozlíšenie femtosekundy = 10^{-15} s , pre názornosť 0.000 000 000 000 001 s. Tento rozdiel medzi 10^{-2} s a 10^{-15} s je priepastný, avšak spomínaný koncept políčiek rozkúskovaného pohybu je stále použiteľný, avšak inou technikou. Z hľadiska tohoto konceptu je principiálne možné natočiť niečo, čo je také rýchle, že je naším okom nepozorovateľné, ale pri rozstrihaní filmu na statické políčka preda len viditeľné. A v tomto smere vývoj napredoval a s ním aj fascinácia o čo najkratší zachytený úsek pohybu v čase. V roku 1872 stavil železničný magnát Leland Stanford 25 000 dolárov na to, že kôň sa pri cvale aspoň na okamih nedotýka zeme a za týmto účelom najal Eadwearda Muybridgea. Tento fotograf nadizajnoval fotoaparát, ktorý mal rozlíšenie približne 0.001 s, dostatočne rýchle, aby bolo možné rozkúskovať pohyb koňa a vidieť okom neviditeľné. Na Obr. 7 je sekvencia tohoto pohybu ako jasný dôkaz toho, že sa v istom okamihu ani jedno kopyto nedotýka zeme.



Obr. 7. Sekvencia pohyb koňa.

Tento koncept sa uplatnil v mnohých odvetviach a samozrejme jednou z najväčších výziev bolo pozorovanie chemickej reakcie v reálnom čase. Vývoj neustal a v súčasnosti je rozlíšenie gigahertzových fotoaparátov 10^{-9} s . Hoci terahertzová technológia novej vizualizácie s rozlíšením 10^{-12} s je vo svojom počiatku, ešte stále je

tam faktor zmenšenia 1 000, ktoré je nutné dosiahnuť na požadované femtosekundové rozlíšenie. Preto cesta elektronického snímania bola nahradená optickým spôsobom snímania. Inými slovami, pri filmovaní jednotlivých políčiek sa objektív otvorí, urobí sa obrázok a zatvorí sa objektív. A práve doba medzi otvorením a zatvorením je jeho rozlišovacia schopnosť. Toto otvorenie a zatvorenie je kontrolované elektronicky, teda je to spínanie prúdu pod istým napätím. Technologicky je teraz nemožné spúšťať elektronicky čokoľvek s rozlíšením 10^{-15} s a preto sa uvažovalo o optickom otvorení a zatvorení, samozrejme v inej forme.

Pokračovanie článku nájdete [na nasledujúcej adrese](#).

LITERATÚRA

1. G. Binning, H. Rohrer, *Helv. Phys. Acta* 55(1982)726
2. M. Dantus, M. J. Rosker, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* 87(1987)2395
3. L. Bartels, G. Meyer, K.-H. Rieder, D. Velic, E. Knoesel, A. Hotzel, M. Wolf, G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* 80(1998)2004

Pracovisko autora: Katedra fyzikálnej a teoretickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského a Medzinárodné laserové centrum, Bratislava, Slovensko; velic@fns.uniba.sk
