

## Život molekúl v ich nanopriestore a femtočase II.

Velič Dušan · Prírodné vedy

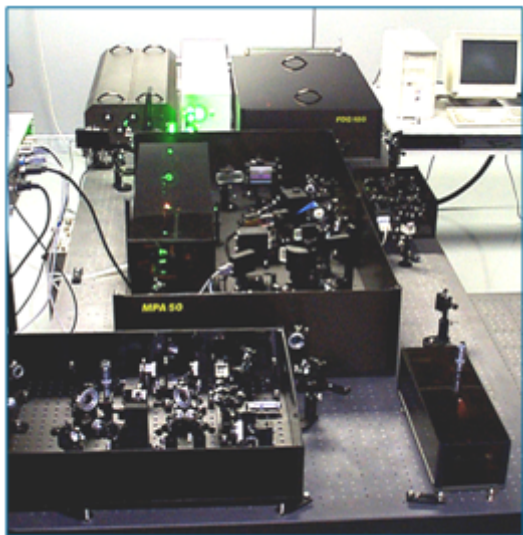
07.12.2009



V prvej časti tohto článku sme si popísali vývoj vizualizácie atómov až po skenujúci tunelový mikroskop, ktorého princíp bol vysvetlený podrobnejšie. Ďalšia časť článku sa venovala zachyteniu reakcií atómov a molekúl v čase. Na toto zachytenie nestačilo ani elektronické snímanie ani optické snímanie. V tomto pokračovaní si povieme ako pri týchto snahách pomohol laser a o prekrytí experimentov vizualizácie a snímania.

V tomto smere optického otvárania a zatvárania objektívu pomohol obrovský rozvoj laserov a teda možná laserová kinematografia. Bol to tak ďalší krok k dávnomu snu chemikov vidieť oscilovať, rotovať a reagovať molekuly v reálnom čase. Laser, ako je známe, je synchronizované znásobené svetlo a môže byť v kontinuálnej alebo pulznej forme, inými slovami, svieti nepretržite alebo v zábleskoch. A práve tieto pulzy sú použiteľné na spomínaný princíp otvorenia a zatvorenia. Je treba však zdôrazniť, že výsledkom tohoto pozorovania v reálnom čase zatiaľ nemôže byť obrázok ako na filme a to pre spomínanú pomalú elektronickú odozvu, eventuálne nedostatočne rýchlu filmovú emulziu. Forma pozorovania je založená na spektroskopickej charakterizácii molekúl a sledovaní týchto spektier a ich zmien krok po kroku. Hoci forma zaznamenávania je spektroskopická, tento fakt neuberá nič na význame, že sa týmto spôsobom dosiahlo prvé pozorovanie chemickej reakcie v reálnom čase [2].

Nobelovu cenu za chémiu dostal za tento prínos v roku 1999 Ahmed Zewail (“for his studies of the transition states of chemical reactions using femtosecond spectroscopy”, viac na <http://www.nobel.se/chemistry/laureates/1999/>). Podstatou pozorovania týchto ultra rýchlych procesov je práve schopnosť postupovať vo femtosekundových krokoch a tým vlastne vytvárať femtosekundové spektroskopické obrázky. Prvou podmienkou je generovanie týchto femtosekundových pulzov, čo je zabezpečené femtosekundovým laserovým oscilátorom. Pre ilustráciu je na Obr. 8 ukázaný náš femtosekundový laserový systém inštalovaný v Medzinárodnom laserovom centre v Bratislave. Hlavným elementom tohoto lasera je titánom dopovaný kryštál zafíru, ktorý je opticky budený kontinuálnym laserom.



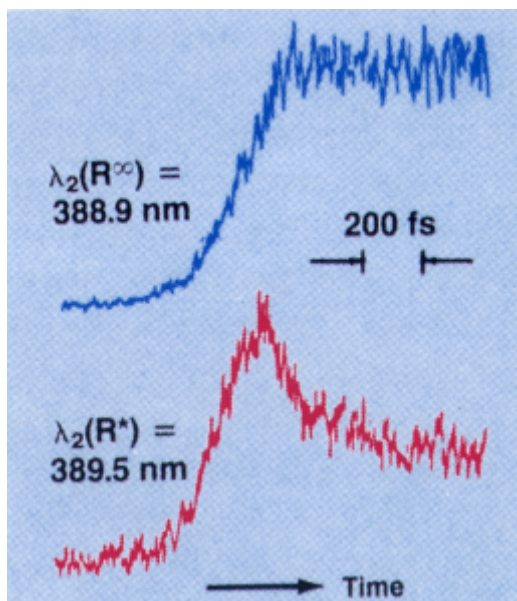
Obr. 8. Femtosekundový laserový systém.

Ako každý laser, aj tento má tieto základné časti - ohraničenú laserovú kavitu polopriepustným a nepriepustným zrkadlom, laserujúce médium a zdroj budenia tohoto média. Médium je titánom dopovaný kryštál zafíru, čo je unikátny opticky nelineárny materiál, ktorý spĺňa parametre generovania femtosekundových pulzov. Prídavným zariadením je pár sklenených priziem, ktorých úloha je kompenzovať prirodzené rozširovanie sa femtosekundového laserového pulzu. Po vybudení žiarenia z kryštálu pomocou pumpovacieho lasera je potrebné naštartovať generovanie optických módov a ďalším krokom je ich zomknutie. Tento proces sa dá predstaviť na Heisenbergovom princípe neurčitosti kedy, súčin delta energie a delta času má byť zachovaný. Ak chceme krátky pulz, teda tú deltu času, je nutné rozšíriť tú deltu energie. Prakticky je to presne tak, technicky sa však tá rozšírená energiu, vo forme spomínaných optických módov, musí zomknúť (mode locking). Zomknutím módov v kryštále generujeme femtosekundový pulz.

Takto generované pulzy majú dobu trvania desiatky femtosekúnd a prichádzajú z lasera v intervaloch, ktoré sú čiastočne nastaviteľné, ale bežne každých 10 ns. Princíp laserovej chemickej kinematografie je označený ako časovo rozlíšená spektroskopia a je založený na rozdvojení tohoto femtosekundového pulzu a vzájomnom oneskorení týchto dvoch častí. Tieto dve časti pulzu sú získané optickým rozdvojením pôvodného pulzu a tým vlastne vznikajú dva menšie pulzy. Prvý pulz predstavuje otvorenie objektívu a druhý pulz zatvorenie objektívu. V tomto filme však nejde poľičko za poľičkom, ale jeden oneskorený pulz za druhým vo femtosekundových oneskoreniach. Toto oneskorenie vo femtočaso sa dosahuje predĺžením dráhy druhého pulzu vzhľadom k prvému. Keďže vieme rýchlosť svetla, a hoci je vysoká je predsa len konečná, vychádza, že predĺženie dráhy o jeden mikrometer spôsobí oneskorenie pulzu o nejaké tri femtosekundy. Teda posunom tretiny mikrometra dosahujem naše vytúžené spektroskopické poľičko jednej femtosekundy.

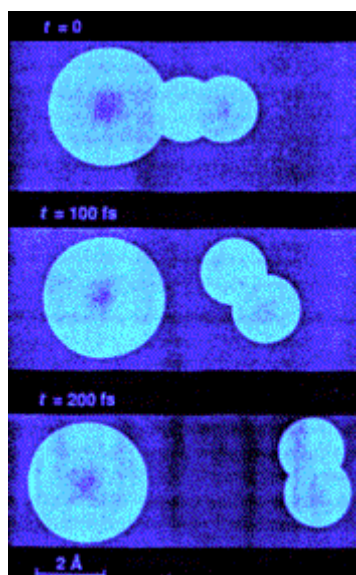
Prvým experimentom časovo rozlíšenej spektroskopie chemickej reakcie, kde predstavíme najjednoduchší prípad vo forme rozpadu chemickej väzby, bola disociácie ICN. Prvým pulzom je molekula excitovaná a potom nasledujú oneskorené druhé pulzy, ktoré spektroskopicky snímajú stav molekuly, teda film sa točí. V tomto experimente boli použité oneskorené pulzy na zabezpečenie excitácie CN časti molekuly, ktorá má charakteristické fluorescenčné spektrum. Spektroskopická

hodnota CN v molekule ICN je 389.5 nm a spektroskopická hodnota samostatného CN je 388.9 nm. Na Obr. 9 je ukázaný vývoj týchto dvoch charakteristík v čase.



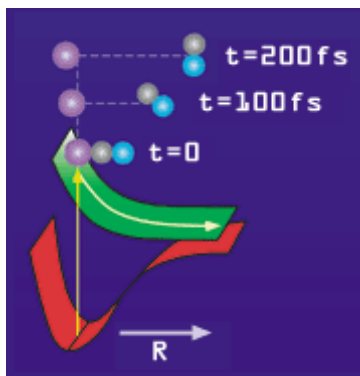
Obr. 9. Spektroskopické charakteristiky CN v čase.

Po počiatkovej excitácii bola detegovaná iba červená charakteristika, ktorá zanikla po približne 200 fs a potom sa ukázala aj modrá charakteristika, ktorá pretrvala. Tieto dve krivky jasne potvrdzujú, že CN bolo súčasťou ICN molekuly asi 200 fs a potom sa stalo samostatnou molekulou. Tento fakt je vizualizovaný na Obr. 10 a treba zdôrazniť, že ide iba o predstavovanú vizualizácia, keďže časovo rozlíšená spektroskopia nie je zatiaľ schopná obrázkov.



Obr. 10. Vizualizácia disociácie ICN v čase.

I napriek tomu, že sú tieto obrázky štylizované do filmového formátu, ale to iba pre názornú spojitosť s fotením konského cvalu. Na Obr. 11 je potom zhrnutá táto disociácia v energetickom priestore vo forme potenciálových plôch.

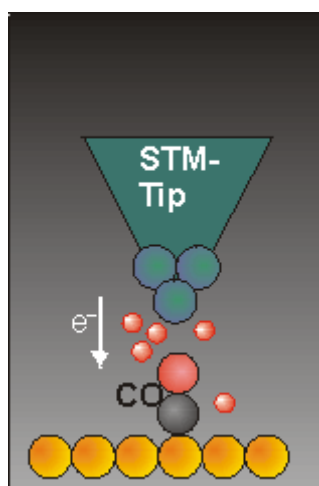


Obr. 11. Disociácia ICN na potenciálových plochách.

Poznanie tohoto priestoru je totiž veľmi dôležité v chemických reakciách. Energetické pomery a ich časová škála priamo riadia reakčnú pravdepodobnosť. V zmysle možnej kontroly chemickej reakcie pozdĺž reakčných koordinát je nutné detailne poznať dynamiku daného systému. A práve týmto smerom napreduje ďalší vývoj laserovej koherentnej kontroly, kedy je snahou usmerňovať pomocou laserov cestu reaktantov na týchto potenciálových plochách ku želaným produktom.

### EXPERIMENTÁLNY PREKRYV NANOPRIESTORU A FEMTOČASU

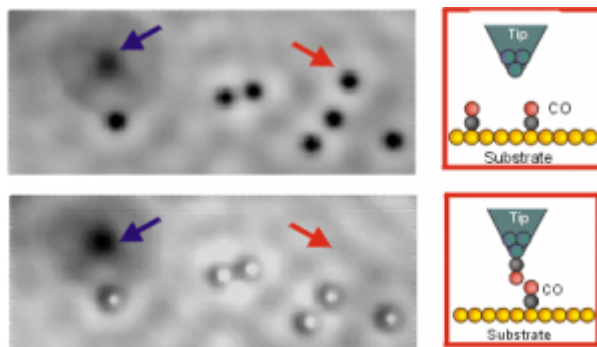
V tejto časti je predstavené prekrytie dvoch experimentov, ktoré samé osebe poskytujú v súčasnosti najvyššiu možnú rozlišovaciu schopnosť [3]. Časovo rozlíšená dvojfotónová fotoemisná spektroskopia určuje doby života excitovaných elektrónov na úrovni femtosekúnd. Skenujúca tunelová mikroskopia určuje topografickú informáciu o povrchových štruktúrach na úrovni veľkosti atómu. Skúmaným systémom bola CO molekula na povrchu medi, s označením priestorovej orientácie povrchu Cu{111}. V tunelovom režime skenovania je možné nielen zobraziť individuálnu molekulu, ale ju aj excitovať a manipulovať vo forme desorpcie. Táto excitácia je spôsobená pomocou náprúdu elektrónov z hrotu zariadenia na CO molekulu, ako je ilustrované na Obr. 12.



Obr. 12. Excitácia CO molekuly prúdu elektrónov z hrotu.

Pri sledovaní prúdu v závislosti od napätia vo forme skenujúcej tunelovej spektroskopie bola pozorovaná desorpcia CO molekuly z povrchu na hrot. Details tohoto experimentu sú zobrazené na Obr. 13 v reálnej podobe získanej pomocou skenujúcej tunelovej mikroskopie i schematicky. Na hornej časti je ukázaný povrch s adsorbovanými CO molekulami, jedna označená červenou šípkou a pre orientáciu na

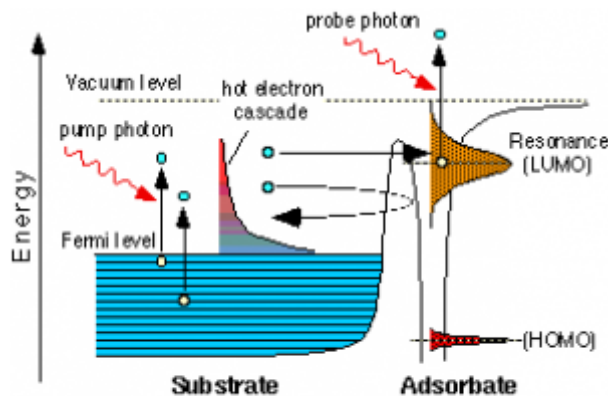
povrchu, bol atóm kyslíka označený čiernou šipkou. Na dolnej časti je už ukázaný povrch po desorpcii jedinej molekuly CO. Táto molekula CO desorbovala z povrchu na hrot.



Obr. 13. Manipulácia CO molekuly pomocou skenujúcej tunelovej mikroskopie.

Za zmienku stojí jasný rozdiel kontrastov v porovnaní s hornou časťou, ktorý je dôsledkom faktu, že dolná vizualizácia je získaná pomocou skenujúcej tunelovej mikroskopie v tomto prípade už však s CO molekulou na hrote. A keďže dôvodom zmeny kontrastu je prítomnosť CO molekuly na hrote, je týmto toto meranie aj dôkazom desorpcie CO molekuly z povrchu na hrot. Táto desorpcia bola jednoznačne vysvetlená elektrónovou excitáciou CO molekuly pomocou tunelového prúdu. Elektrónová excitácia potom prechádza cez vibračnú relaxáciu, ktorej následkom dochádza k desorpcii. Excitovaný stav CO molekuly zodpovedný za desorpciu bol charakterizovaný formou symetrie a polohy v spektre. Táto charakterizácia bola podkladom pre ďalšie skúmanie tohoto excitovaného stavu pomocou časovo rozlíšenej laserovej spektroskopie. O dôvod viac poznať dynamiku tejto excitácie bol fakt, že pravdepodobnosť desorpcie bola nameraná prekvapujúco nízka s hodnotou približne  $10^{-10}$ . Inými slovami, bolo nutné stáť s hrotom skenujúcej tunelovej mikroskopie nad molekulou CO pomerne dlhý čas na to, aby došlo k desorpcii.

Časovo rozlíšená dvojfotónová fotoemisná spektroskopia bola použitá na určenie elektrónovej dynamiky tohoto excitovaného stavu CO molekuly na medi. Prezentovaný experiment bol zameraný na odhalenie možnej súvislosti medzi nameranou nízkou desorpčnou pravdepodobnosťou a dobou života tohoto excitovaného stavu. V mechanizme dvojfotónovej fotoemisnej spektroskopie, prvý laserový pumpovací pulz (pump) excituje vzorku, kedy sa vytvorí populácia normálne neobsadených stavov a potom nasleduje emitovanie týchto stavov do finálneho stavu nad vákuovou hladinou pomocou druhého laserového testovacieho pulzu (probe). Detaily tohoto mechanizmu sú popísané na Obr. 14. Laserové pulzy, červené vlnovité šípky, dodávajú energiu elektrónom, modré krúžky, až do ich emitovania do vákuu, kde sú charakterizované vo forme spektra.



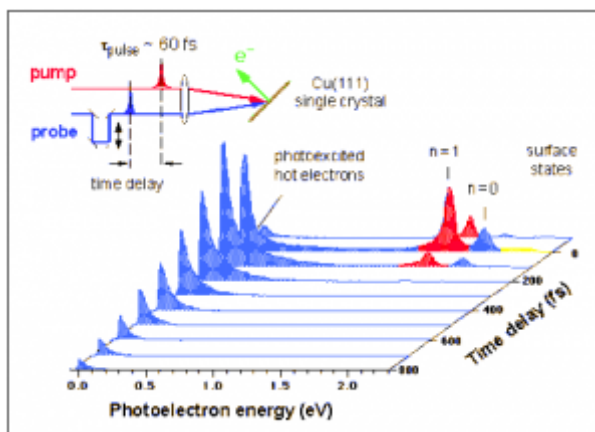
Obr. 14. Schéma dvojfotónovej fotoemisnej spektroskopie.

Na ľavo je os energie, ktorá naznačuje vertikálne dodávanie energie. Horizontálne členenie je na pevnú látku – substrát, vľavo a na adsorbát, vpravo. Prvým laserovým pulzom na ľavej strane je emitovaný elektrón z Fermiho mora elektrónov do spomínaného excitovaného stavu, v tomto prípade do neobsadeného orbitálu, nazvaného LUMO. V tomto excitovanom stave elektrón žije nejaký čas – doba života a potom relaxuje cez kaskádu späť do Fermiho mora. Úlohou druhého laserového pulzu na pravej strane je emitovanie tohoto elektrónu, ktorý sa nachádza v tomto excitovanom stave do vákuu, kde je analyzovaný. Účelom tohoto experimentu je určiť dobu života tohoto excitovaného elektrónu. Ideálnym spôsobom je opäť dvojkrokový mechanizmus, podobne ako otvorenie a zatvorenie objektívu, v tomto prípade prvý a druhý laserový pulz.

Keď prvým laserovým pulzom dostaneme elektrón do excitovaného stavu, potom môžeme oneskorovať druhý laserový pulz a pozorovať, či sa daný elektrón dostal do analyzátoru vo vákuu. Pri istom oneskorení je elektrón pozorovaný, pri vyššom, už nie. Tento výsledok nám hovorí, že druhý laserový pulz prišiel už s takým oneskorením, ktoré elektrónu už dalo dostatok času na to, aby zrelaxoval do Fermiho mora. Ak sa oneskorenia budú meniť vo femtosekundových krokoch, dostaneme potom veľmi presnú informáciu o dobe života elektrónu v jeho excitovanom stave. Princíp oneskorenia a séria spektier je ukázaná na Obr. 15.

Oneskorovací schéma bola už objasnené v predchádzajúcej časti. Dvojrozmerné spektrum, závislé od energie v eV a oneskorenia vo fs predstavuje vznik a zánik pík ako funkcie času. Tento výsledok je v súlade s popisom, že pri istom oneskorení je elektrón pozorovaný a pri vyššom už pozorovaný nie je. Pre jednoduchosť sa zameriame na stav označený ako  $n = 1$ . Pri nulovom oneskorení, čo znamená, že oba laserové pulzy prichádzajú spolu a spolu emitujú elektrón do vákuu, je pozorovaný červený pík.





Obr. 15. Spektrá časovo rozlíšenej spektroskopie.

Ako sa oneskorenie mení, v tomto názornom príklade 100 fs vpravo a 100 fs vľavo, tak sa mení aj intenzita tohoto červeného píku. To znamená, že sa dostávame k oneskoreniu druhého laserového pulzu, ktorým sa emituje stále menej elektrónov v ich excitovaných stavoch. Keď pospájame maximá týchto píkov pozdĺž osi oneskorenia dostávame korelačnú krivku a práve vyhodnotenie tejto krivky dáva dobu života excitovaných elektrónov. V tomto prípade sa tento stav excitoval elektrónmi z Cu d-pásmu Fermiho mora, v prípade skenujúcej tunelovej mikroskopie zasa elektrónmi z hrotu.

Doba života bola teda meraná autokoreláciou dvoch laserových pulzov vo forme elektrónového spektra. V spektre bol identifikovaný excitovaný pík CO molekuly s porovnateľnou pozíciou, ktorá bola nameraná pomocou skenujúcej tunelovej mikroskopie. Doba života tohoto excitovaného stavu bola nameraná a jej hodnota bola približne 5 fs. Táto extrémne krátka doba života je plne v súlade s určenou malo desorpčnou pravdepodobnosťou, ktorá bola určená pomocou skenujúcej tunelovej mikroskopie. V tunelovom režime sa pomocou elektrónov z hrotu excituje tento stav CO molekuly a keďže časovo rozlíšená dynamika jasne ukázala krátkosť existencie tohoto stavu, je potom objasnená nízka desorpčná pravdepodobnosť. Pri krátkej dobe života tohoto excitovaného stavu, veľká väčšina elektrónov v tomto stave zrelaxuje do základného stavu skôr ako sa môže táto elektrónová excitácia pretransformovať do vibračnej relaxácie a následnej desorpcie.

## ZÁVER

Dve unikátne experimentálne techniky boli predstavené, skenujúca tunelová mikroskopie [1] a časovo rozlíšená laserová spektroskopie [2], so zámerom ich kombinácie. Predstavený experiment [3] bol jedným z prvých, ktorý sa pokúsil o kombináciu dvoch ultimátnych rozlíšení, atomárneho v priestore a femtosekundového v čase.

## 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

---