

1D16

Cu(110)表面上に吸着した CO 分子の STM 誘起拡散機構

(理研*、東大新領域**)

○金有洙*、岡田智成^{*,**}、片野諭*、川合真紀^{*,**}

【背景】

走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscopy; STM)は、優れた空間分解能で表面上の吸着分子を観察する以外に、最近には STM 探針からのトンネル電子によってさまざまな表面素過程を単一分子レベルで実現することが可能になっている。特にトンネル電子による分子振動の励起はモード選択的な運動・反応制御への道を拓くものであり、その機構について実験・理論の両面から精力的に研究が進められている。

吸着分子の表面拡散は、表面上でおこるさまざまな現象を理解する上で最も重要な反応素過程の一つである。特に金属単結晶表面上に吸着した一酸化炭素(CO)分子は、吸着分子の拡散機構を研究するためのプロトタイプとして古くから活発に研究されてきた。最近の STM による観察は^{1,2,3)}、分子拡散の様子を実空間で定量的に把握することを可能にした。しかし、エネルギーの観点からどの振動モードの励起が拡散現象にどのように寄与するのかについては未だに不明である。

本研究では Cu(110)基板上に吸着した CO 分子を対象として、熱による基板フォノンの励起¹⁾とトンネル電子による分子振動の励起²⁾がそれぞれどの振動モードを励起し、表面拡散に影響を及ぼすのかを調べ、拡散機構の解明を試みた。

【実験】

Ar+スパッタリング、580 °Cでのアニーリングを3回程度繰り返して清浄化した Cu(110)基板上に約 30 K で CO 分子を吸着させたのち、 4×10^{-11} Torr 以下に保たれたチャンバー内に設置された極低温 STM を用いて実験をおこなった。試料の温度は通常 4.7 K に保たれ、必要に応じて金属基板直下に設置した熱源を PID 制御することにより 4.7 K から 45 K までの範囲で温度変化させた。

【結果と考察】

Cu(110)基板上的 CO 分子は atop サイトに吸着しており、低温での吸着により分子同士が十分離れている孤立吸着状態になることが分かった。トンネル電子注入前後の STM 像を図 1 に示す。注入する電子のエネルギーや流束、基板の温度を制御することで、図 1 のようなサイト間ホッピングに要する電子数が変化した。注入する電子のエネ

ルギーおよび基板温度に対するホッピング効率の変化を図2に示す。260 mV 付近でのホッピング効率の増加はCO分子内伸縮振動(260 meV)から表面に平行な振動モードへの非調和カップリングに起因するものである。Cu表面吸着CO分子では非調和カップリングが非常に小さいとされていた²⁾が、本研究においてはその影響が観測された。

また、非調和カップリングを介さない低エネルギーの電子注入でもホッピング運動を引き起こすことに成功した。このエネルギー領域にある表面平行な振動モードは束縛並進振動(6 meV)および束縛回転振動(36 meV)である。これらの振動モードはSTMを用いた単一分子振動分光法により確認された。このうち束縛並進モードのみが基板温度上昇に伴って選択的に励起されていくことを利用し、温度を制御しながらホッピング効率を観察することでホッピング機構の詳しい解析を試みた。解析の結果、ホッピング運動には束縛並進振動に加えて束縛回転振動の励起も必要である⁴⁾ことが示唆された。

References

- 1) B.G. Briner, M. Doering, H.-P. Rust and A.M. Bradshaw, Science 278 (1997) 257
- 2) T. Komeda, Y. Kim, M. Kawai, B.N.J. Persson and H. Ueba, Science 295 (2002) 2055
- 3) L. Bartels, F. Wang, D. Moller, E. Knoesel, T.F. Heinz, Science 305 (2004) 648
- 4) E.H.G. Backus, A. Eichler, A.W. Kleyn and M. Bonn, Science 310 (2005) 1790

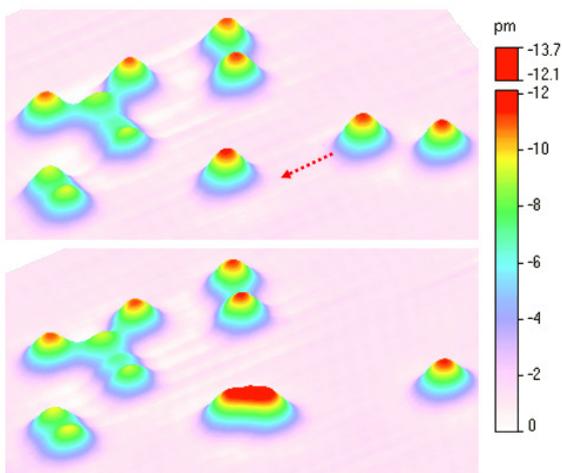


図1 電子注入によるホッピング前後のSTM像。基板温度は45 K。数回にわたってトンネル電子を注入しホッピングさせた。図中には12個のCO分子があるが、電子を注入した分子のみがホッピングしている。

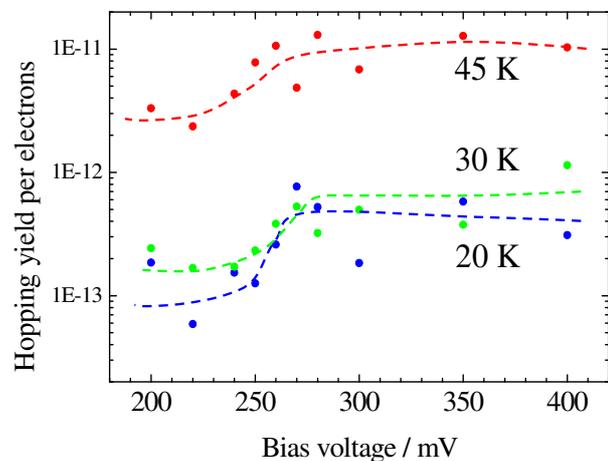


図2 ホッピング効率のエネルギー依存性。260 mV付近でのホッピング効率の上昇は振動モード間の非調和カップリングによるものと考えられる。