

## STM 誘起 Melamine/Cu(001) スイッチの第一原理伝導計算

(東大院工<sup>1</sup>、Trinity College Dublin<sup>2</sup>、産総研ナノシステム研究部門<sup>3</sup>)  
 大戸達彦<sup>1</sup>、Ivan Rungger<sup>2</sup>、山下晃一<sup>1</sup>、中村恒夫<sup>3</sup>、Stefano Sanvito<sup>2</sup>

## First Principles Transport Calculation of STM-Induced Melamine/Cu(001) Switch

(The University of Tokyo<sup>1</sup>、Trinity College Dublin<sup>2</sup>、AIST-NRI<sup>3</sup>)

Tatsuhiko Ohto<sup>1</sup>、Ivan Rungger<sup>2</sup>、Koichi Yamashita<sup>1</sup>、Hisao Nakamura<sup>3</sup> and Stefano Sanvito<sup>2</sup>

## 【序】

STM に誘起される分子の反応を理論的に理解することは、表面反応の理解と制御の上で重要である。最近報告された Melamine/Cu(001)系は、図 1 に示した 3 つの構造の間を STM 誘起反応によって行き来することが知られている。[1]このうち、GS  $\Rightarrow$  C1 の反応は 2.6V という反応障壁よりも高い電圧を必要とし、逆向きの反応は観測されていない。一方 C1-C2 間では可逆なスイッチングが  $\pm 1.0V$  という非常に広く、また低い電圧で誘起できることが示されている。スイッチ確率は電圧に依存して大きく変化するが、活性障壁の高さや分子軌道のアラインメントなど、どの要素が電圧の影響を受け、ひいてはスイッチ確率に大きな影響を与えるかは明らかになっていない。本研究では、①なぜ GS  $\Rightarrow$  C1 の反応が起こりやすく逆が起こりにくいのかという選択性の問題と、②C1-C2 間のスイッチ機構について第一原理計算を用いて解析した。

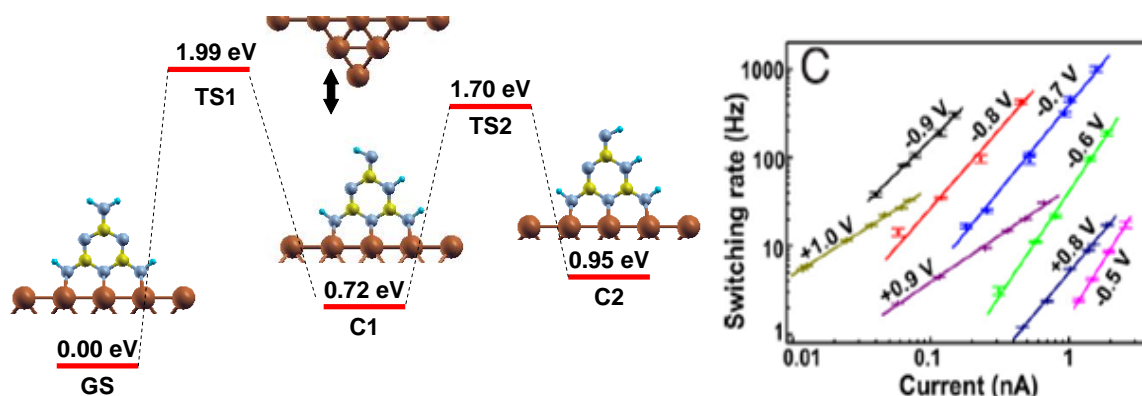


図 1 (左)Melamine/Cu(001)の構造と計算によるエネルギー準位  
 (右)実験により報告されている C2-C1 間のスイッチ確率[1])

## 【計算方法】

密度汎関数法 (DFT)、非平衡グリーン関数法 (NEGF)に基づく SMEAGOL[2]、HiRUNE[3]を用いて、I-V 曲線から inelastic tunneling spectroscopy (IETS)強度まで計算を行った。C1-C2 間の活性障壁を求めるためには Nudged Elastic Band (NEB)法を用いたが、有限バイアス下では全エネルギーが定義できないため、反応経路に沿って力を積分することでエネルギーを求めた。また力としては、通常の DFT forceではなく、current induced forces を計算して用いた。

## 【結果と考察】

図 2(左)の IETS 強度に示されているように、GS では多くの振動モードが励起されるのに対し、C1 では反応座標方向のモードが限定的に励起される。この選択性は、空間的に局在化した分子軌道と振動モードの間の振電相互作用の大きさによって説明される。また IETS の結果から C1-C2 の反応座標に対して単一の振動モードとフロンティア軌道との相互作用を仮定し、図 2(右)のようにスイッチ確率を求めた。モデルとしては流入電子による振動モードの多段励起[4]を想定し、必要なパラメータは第一原理計算に基づいて決定した結果、図のような良い一致を得た。発表当日は、印加電圧による活性障壁の変化など、スイッチ確率に影響を与える諸要因について議論する予定である。

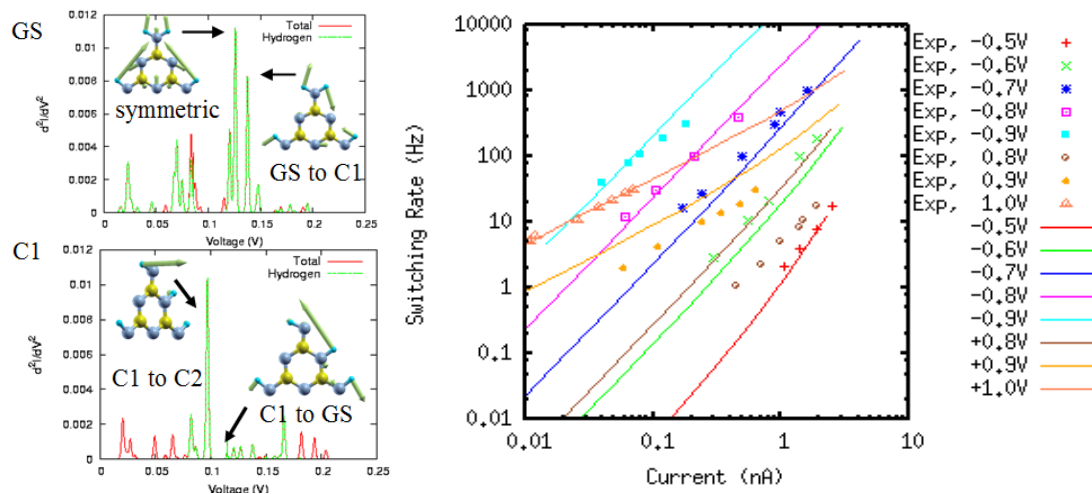


図 2(左) GS、C1 構造の IETS 強度。

(右) 実験 (ポイント) と計算 (曲線) による C2-C1 間のスイッチ確率

[1] Pan et al. PNAS106(2009)15159

[2] A. R. Rocha et al. PRB73(2006)085414

[3] H. Nakamura et al. PRB78(2008)235420

[4] B. C. Stipe et al. PRL78(1997)4410