

2Dp06

振動モードの選択的励起による単一分子の表面プロセスの制御

(理研¹・東北大多元研²) 金有洙¹・道祖尾恭之¹・米田忠弘²・川合真紀¹

【序】通常の弾性トンネリングでは、終始状態で電子は同じ準位にトンネルする。しかし、トンネル障壁内に分子のような振動モードをもつ構造が存在する場合、トンネル障壁間に印加する電圧が振動モードに対応するエネルギーに達した時、弾性トンネリングに加えて、電子はトンネルしている最中に分子の振動を励起してトンネルすることが可能となる。このような非弾性トンネリングによる表面吸着分子に対する振動励起機構の応用として、STM のプローブでもあるトンネル電流の性質を活用し、空間極限での単一分子に対する振動分光や、特定モードを選択的に励起してその応答反応を制御することが考えられる[1]。本講演では、Pd(110)上に吸着したシス、トランス構造を持つ、孤立 2-butene 分子($\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$)に対し、特定な振動モードを選択的に励起することによる、回転運動[2]や化学反応[3]の誘起について得られた結果を発表する。

【方法】すべての実験は市販の LT-STM (Omicron 社製)を用いて 4.7 K の低温で行った。基板の Pd(110)表面は超高真空チャンバーの中で Ar イオンスパッタリングとアニーリング、そして酸素処理を繰り返し行って清浄化し、この表面上に trans-2-butene 及び幾何異性体である cis-2-butene($\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$)分子を導入し孤立吸着させた。

【結果】Fig. 1 に、Pd(110)上に共吸着した cis- (C)・trans- (T)-2-butene 分子の STM 像を示す。構造幾何異性体であるこれらの分子は STM により完全に識別できる。下地

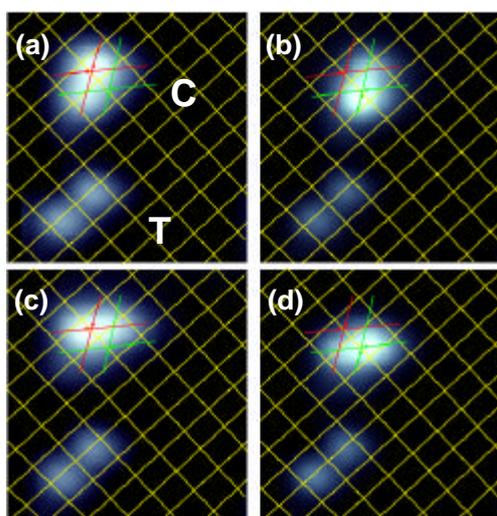


Fig. 1 STM images of trans-(T) and cis-(C) 2-butene co-adsorbed on Pd(110) surface. ($I_t=0.5\text{nA}$, $V_s=-20\text{mV}$). Crosses of the grid lines show the positions of the Pd surface atoms.

との整合性から trans-2-butene が下地の Pd 原子の on-top サイトに吸着するのに対し、cis-2-butene は基板の Pd 原子の on-top サイトから若干ずれて吸着しており 4 つの等価な吸着位置が存在することが明らかになった (Fig.1 (a)~(d))。注入するトンネル電子のエネルギーを調整することにより、これらサイト間で cis-2-butene の吸着配向を変える運動を誘起すること、また、cis-,trans-2-butene とも C-H 伸縮振動を十分に励起することで、脱水素反応と思われる化学反応を誘起することにも成功した。エネルギー閾値から、これらの応答反応にかかわる振動モードの特定を行った。

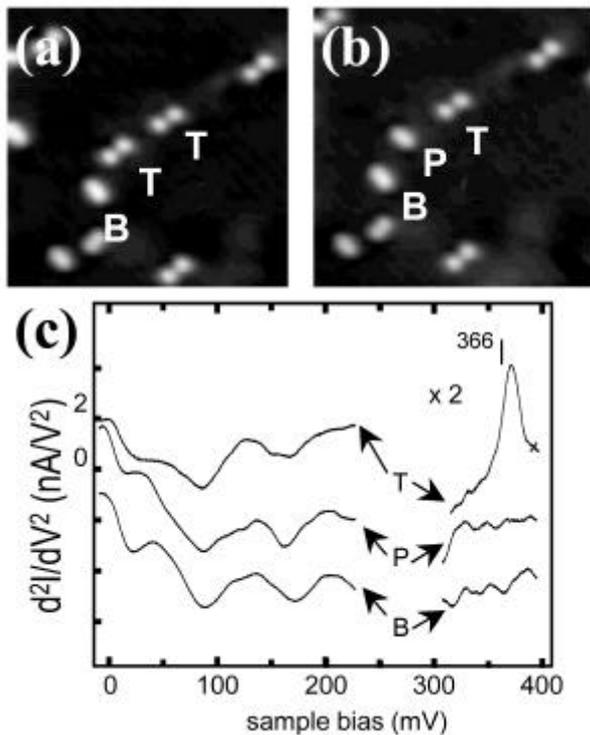


Fig.2 STM images of co-adsorption surface (area = $20 \times 20 \text{ \AA}^2$, $V_s = -200 \text{ mV}$, $I_t = 0.86 \text{ nA}$) (a) before and (b) after dosing tunneling electrons on a *trans*-2-butene. (c) Vibrational spectra for T, P and B in (b), respectively.

高解像度 STM 観察により、ダンベル模様に見えているトランス-2-ブテン分子と楕円型の1,3-ブタジエン分子はそれぞれの分子内の二重結合が下地のPd原子のオントップで p-d 結合をしていることが分かった。Fig.2(a)のトランス2-ブテン分子 T に STM の探針から 450 mV の電圧を 1 秒間流した結果、分子の形状が Fig.2(b)の P の様に変化することが観察された。これは、トランス2-ブテン分子がトンネル電子の注入により脱水素化反応し、1,3-ブタジエン分子になったと考えられる。この反応の閾値は約 365meV で、反応速度は電流の 2 乗に比例すると見積られた。また、反応物と生成物それぞれの分子に対して単一分子振動分光を行った結果、Fig.2(c)に示されるようにトランス2-ブテンの 1,3-ブタジエンへの脱水素化反応が確認された。

- [1] T. Komeda, Y. Kim, M. Kawai, B.N.J. Persson and H. Ueba, *Science*, **295** (2002). 2055
- [2] Y. Sainoo, Y. Kim, T. Komeda, M. Kawai and H. Shigekawa, *Surf. Sci.*, **536** (2003) L403
- [3] Y. Kim, T. Komeda, and M. Kawai, *Phys. Rev. Lett.*, **89** (2002) 126104