

平成22年 3月31日現在

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2006～2008

課題番号：18340085

研究課題名（和文） 電子・振動励起による単一吸着分子ダイナミックスの理論

研究課題名（英文） Theory of single adsorbate dynamics induced by electronic and vibrational excitation

研究代表者

上羽 弘 (UEBA HIROMU)

富山大学・大学院理工学研究部（工学）・教授

研究者番号：70019214

研究成果の概要（和文）：トンネル電子やフェムト秒レーザーパルスによって直接あるいは間接的に励起された振動数モード（分子を構成する原子間の伸縮モード、基板 - 分子伸縮、束縛並進、束縛回転などの低振動数モード）との非調和相互作用による反応座標モードの振動加熱の理論構築を行い、これらの分野での先駆的な実験結果を説明することで、電子・振動励起による一酸化炭素などの吸着分子ダイナミックスの理論で世界をリードする研究成果を挙げることができた。

研究成果の概要（英文）：

Adsorbate motions have been investigated with a primary attention focused on the coupling between a vibrational mode excited by ultrafast laser heated hot-electrons or by inelastic tunneling electrons with scanning tunneling microscope and the reaction coordinate (RC) mode. Recent experimental results have demonstrated an efficient reaction pathways involving an indirect excitation of a frustrated translational mode, rather than its direct excitation for adsorbate hopping on surfaces. Elementary processes are clarified for hopping of CO molecules on a laser heated stepped Pt surface, where excitation of the frustrated rotation mode has been found to plays an indispensable. Calculation of the inelastic tunneling current (ITC) for excitation of the C-O stretch mode of a CO molecule is combined with a theory of anharmonic mode coupling to activate the frustrated translation mode above the barrier. The hopping rate as a function of the bias voltage agrees with the experimental result. A unified theory of single-, and two-electron processes for ITC-induced motions induced by an indirect excitation of the RC-mode via mode coupling has also been established in this project.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	1,800,000	0	1,800,000
2007年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
総計	5,900,000	1,230,000	7,130,000

研究分野：表面物性理論

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：走査トンネル顕微鏡, 振動励起, 電子励起, 吸着, フェムト秒, 表面反応

### 1. 研究開始当初の背景

次世代を切り拓く究極の技術としてのナノデバイスの実現に向けて固体表面上で一つの原子や分子を「積み木遊び」のごとく操り、表面に特異な機能を有した新奇なナノ構造を創り出すことが求められている。分子の動きそのものに情報伝達を担わせる分子デバイス（例えば、単一分子回転による分子スイッチ）の実現や化学反応を単一分子レベルで制御する究極の“ナノ表面科学”の創成に向けて、単一分子ダイナミックスの理論構築を目指す。

この全体構想のもとで、本研究では金属表面やその上に吸着した原子や分子の構造および電子状態を原子スケールで調べることができる走査トンネル顕微鏡 (STM) によるトンネル電子や超短レーザーパルスによる電子・振動励起で誘起される単一分子ダイナミックスの素過程を理論的に調べる。

具体的には吸着分子の振動励起を介した非弾性トンネル電流、フェムト秒レーザーパルス照射による過渡的な基板電子系での非平衡ホットエレクトロンと吸着分子の共鳴散乱を介した多重振動励起（振動加熱）による吸着分子の運動と反応の理論を世界に先がけて構築し、単一分子レベルでの表面反応の制御・設計に向けて理論サイドから提言ができることを目指した。

### 2. 研究の目的

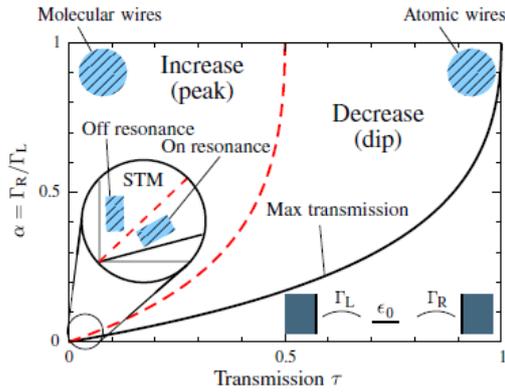
金属表面やその上に吸着した原子や分子の構造および電子状態を原子スケールで調べることができる走査トンネル顕微鏡 (STM) によるトンネル電子や超短レーザーパルスによる電子・振動励起で誘起される単一分子ダイナミックスの素過程を理論的に調べる。

### 3. 研究の方法

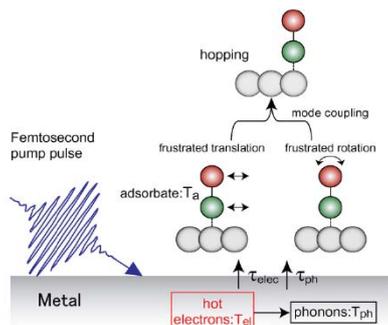
走査トンネル顕微鏡を用いた非弾性トンネル電流とそれによる振動励起に誘起される単一分子運動と反応の理論構築には非平衡 Keldysh グリーン関数法および Pauli master 方程式による定式化を用いて行なった。また、フェムト秒レーザー励起により金属内に生成されるホット・エレクトロンからのエネルギー（熱）移動による表面吸着分子の異運動の理論に関しては従来からの調和ポテンシャル近似と線形電子・フォノン相互作用を超えた一般的なエネルギー（熱）移動の表式を得た。

### 4. 研究成果

単一吸着分子の非弾性トンネル分光において、トンネル電流の電圧に関する二次微分（非弾性トンネルスペクトル）がピークを示す場合とディップを示す場合があることが多くの先駆的な実験で報告されてきたが、それらがトンネル電流に負の寄与をする弾性トンネル成分と正の寄与をする非弾性トンネル電流の競合によることを今まで発表してきた理論に基づく数値計算で明らかにした。さらに、この競合が系の透過率でユニークに表現できることを示した。また、電子・振動励起によって誘起される吸着分子の運動で吸着分子の振動モード結合が重要な役割を果たすことを種々の実験結果から指摘し、その素過程を理論的に明らかにした。さらに、非弾性トンネル電子による振動励起に加えて、振動励起状態からのトンネル過程で発現する単一吸着子の表面反応の理論構築を世界に先駆けて行なうことができた。次頁の図は原子・分子細線における透過率 ( $\tau$ ) と左右電極との結合定数の比に対して非弾性電流の電圧に関する二次微分がピークあるいはディップを示すことを統一的に描いた相図である（下記の論文1より転載）



また、フェムト秒レーザーパルス励起で金属内に作られた過渡的なホットエレクトロンからの熱移動によって、吸着分子の振動温度が過渡的に上昇し、吸着分子の運動が誘起される“表面フェムト光化学反応”の分野で従来の考え方を大きく超えた新しい理論構築を行った。従来の熱移動方程式が実は吸着分子の運動に関与するポテンシャルが調和振動と考え、さらに電子系との線形結合に対してのみ成立することを解析的に明らかにして、吸着分子のダイナミクスを調べるために運動に関与する非調和ポテンシャルにおける振動は導関数をあからさまに考慮する必要があること示し、この新規な理論に基づく具体的な数値計算を行った。さらに、フェムト秒レーザー励起で誘起される吸着分子の運動でも、金属内のホットエレクトロンと強く結合するモードと運動に関与する反応座標モードとの相互作用が重要な役割を果たすことを白金表面における一酸化炭素分子のホッピング運動について明らかにした。これらの研究成果を発表した論文の中でPhysical Review Bに掲載された4編の論文はいずれも同誌各号に掲載された論文で注目の論文のみが厳選されるアメリカ物理学会が出版するバーチャルジャーナルにも掲載された。(下図はフェムト秒レーザー励起によって誘起される一酸化炭素分子の表面ホッピング運動における束縛回転モードから束縛並進運動への熱移動素過程の概略を示したものである。)



5. 主な発表論文等  
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計11件)

1) **Unified Description of Inelastic Propensity Rules for Electron Transport through Nanoscale Junctions**, M. Paulsson, T. Frederiksen, H. Ueba, N. Lorente, M. Brandbyge, Physical Review Letters **100** 226604 (4 pages) 2008.

2) **Heat transfer between adsorbate and laser-heated hot electrons**, H. Ueba and B.N.J. Persson, Journal of Physics: Condensed Matter, **20**, 224016 (11pp) 2008

3) **Heating of adsorbates by vibrational mode coupling**, H. Ueba and B.N.J. Persson, Physical Review B **77**, 035413 (5 pp) 2008.

4) **Adsorbate hopping via vibrational mode coupling induced by femtosecond laser pulses**, H. Ueba, M. Hayashi, M. Paulsson and B.N. J. Persson, Physical Review B **78**, 113408 (4 pp) 2008.

5) **Theory of inelastic tunneling spectroscopy of a single molecule - Competition between elastic and inelastic current-** H. Ueba, T. Mii and S. G. Tikhodeev, Surface Science **601**, 5220-5225, 2007.

6) **Adsorbate motions induced by vibrational mode coupling**, H. Ueba, Surface Science, **601**, 5212-5219, 2007.

7) **Action spectroscopy for single-molecule motion induced by vibrational excitation with a scanning tunneling microscope**, \* H. Ueba and B.N.J. Persson, Physical Review B **75**, 041403(R) (4 pp) 2007

8) **Heat transfer at surfaces exposed to short-pulsed laser fields**, B. N. Persson and H. Ueba, Physical Review B **76**, 125401(4 pp) 2007.

[学会発表] (計6件)

1) **Action spectroscopy of single molecule motion** H. Ueba (招待講演), 54<sup>th</sup> American Vacuum Society International Symposium (2007. 10. 15, シアトル, アメリカ)

2) **Heat transfer at surfaces** H. Ueba, 12<sup>th</sup> International Conference on Vibrations at Surfaces (2007. 7. 24, エリー

チェ、イタリア)

**3) Theory of single molecule motions induced by vibrational excitation with STM, H. Ueba (招待講演)**

232<sup>th</sup> American Chemical Society National Meeting, (2006, September 10-14, San Francisco)

**4) Theory of single molecule motion induced by vibrational excitation, H. Ueba (招待講演)**

CREST Workshop on Physics of a single molecules, 2006, May 16-18, Kanagawa, Japan.

[図書] (計3件)

**1) Inelastic Tunneling Current-Driven Motions of Single Adsorbates,**

H. Ueba, S.G. Tikhodeev and B.N.J. Persson " to be published in *Current-Driven Phenomena in Nanoelectronics*, Editor: T. Seideman, Pan Stanford Publishing, 2009.

**2) Time-resolved investigation of electronically induced diffusion processes,**

J. Guedde, M. Bonn, H. Ueba, and U. Hofer, to be published in "Dynamics at solid state surfaces and interfaces" Editor; U. Bovensiepen, H. Petek, and M. Wolf, Wiley Publishing, 2009.

**3) Inelastic tunneling spectroscopy of single surface adsorbed molecules, S.G. Tikhodeev, H. Ueba,**

International Series of Monographs on Physics "Problems of Condensed Matter Physics" 323-347, 2008, Oxford Science Publications.

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

特になし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

上羽 弘 (UEBA HIROMU)  
富山大学・大学院理工学研究部 (工学)・教授

研究者番号 : 70019214

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者