

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 3 日現在

機関番号：13201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25390007

研究課題名(和文) 単一分子接合のスィッチング機構および熱起電力発生・熱生成と散逸の理論

研究課題名(英文) Theory of switching mechanism and heat generation, dissipation of single molecules

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)・名誉教授

研究者番号：70019214

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：金属表面に吸着した単一分子に走査トンネル顕微鏡からのトンネル電子を当て、分子内振動励起によって表面での分子吸着状態(特に配向など)が変化することで高低コンダクタンス状態が発現する。この単一分子スィッチング素子の開発に向け、実験指針ともなるべき理論開発を行った。また、振動励起によっておこる様々な動的変化はその反応速度のバイアス依存性(これをアクションスペクトルと呼ぶ)の極めて一般的な理論を世界に先駆けて構築することに成功し、種々の系での実験結果を再現することで、さまざまなスィッチング機構の素過程を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Tunneling electrons from a tip of a scanning tunneling microscope induce various dynamical change (including its orientation change) by a vibrational excitations. Single molecule switching manifests itself in the high and low current state controlled by a repeated change of a bias polarity. We developed a first comprehensive theory of action spectrum (reaction rate as a function of an applied bias voltage between a STM tip and single molecule). This allows us to reproduce any reaction spectra. We applied this formula to various motions and reactions of single molecules.

研究分野：表面物理

キーワード：走査トンネル顕微鏡 振動励起 表面化学反応 単一分子 スィッチング素子 表面ダイナミクス ナノサイエンス

### 1. 研究開始当初の背景

1991年にIBMのEiglerらによって初めて走査トンネル顕微鏡の探針でNi表面上でXe原子を一個ずつ操作し、“IBM”といロゴを描いた原子文字を描いた後に、彼らはXe原子がNi基盤とWの深針の間に適当な電圧を印加すると可逆的にXe原子往復運動し、高低電流状態が制御できるという単一原子スイッチングを世界で初めて観測した(Nature, Nature, **352**, 600 (1991))。その後、1998年にはW. Hoらが単一アセチレン分子のC-H振動を励起できるトンネル電圧で、表面上で回転運動を行い、それぞれの配向状態に対応して高低電流状態が制御できる単一分子スイッチング機能の発現を見出した(Stipe and Ho, Physical Review Letters, **81**, 1263 (1998))。それ以来、いくつかの単一分子吸着系で分子振動励起による吸着状態の変化によって発現するスイッチング現象が報告され、今後の分子エレクトロニクスの根幹となる単一分子スイッチング機構の解明が求められてきた。また、電極で挟まれた単一分子の熱起電力発生は温度の異なる金電極と金深針に挟まれたベンゼンジチオールなどの分子の接合ゼーベック係数が初めて測定され(Reddyら、Science, **315**, 1568 (2007))、その符号から伝導の型(電子もしくは正孔)が決定され、分子の熱起電力エネルギー変換素子開発にむけて大きく注目された。

### 2. 研究の目的

電極に挟まれた単一分子や少数個の分子から構成されるナノリンク分子を基本構成要素とする”分子エレクトロニクスの設計・開発に向けた理論的基礎研究(新規な動作原理に基づく単一分子スイッチング素子、電子・振動励起に誘起された表面反応の素過程、非弾性散乱を含めた電子輸送、熱発生と散逸および熱起電力発生)を行い分子の特性を生かしたナノリンク分子エレクトロニクスの設計・創成の能性物質探索に向けた理論からの提言を目的とする。

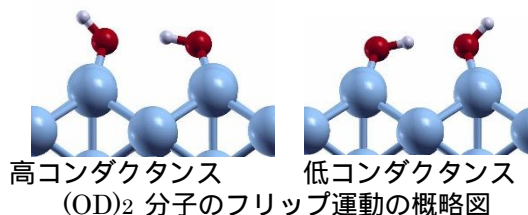
### 3. 研究の方法

金属表面に吸着した分子の電子状態と振動状態を記述するモデルはハミルトニアンを摂動論によって単一分子の反応速度のバイアス電圧依存性(アクションスペクトル)の解析的表式を導出する方法と第一原理密度汎関数理論に基づく大規模数値計算を行う。

### 4. 研究成果

走査トンネル顕微鏡の探針からのトンネル電子によって金属表面に吸着させた単一分子の振動励起や探針を分子に近づけたり離していくことなどによって分子の配向状態変化を代表として吸着状態に特有なトンネル電流の変化から高低電流を制御することで発現するスイッチング現象の微視的素過程を理論的に明らかにした。具体例として発表論文 成果を

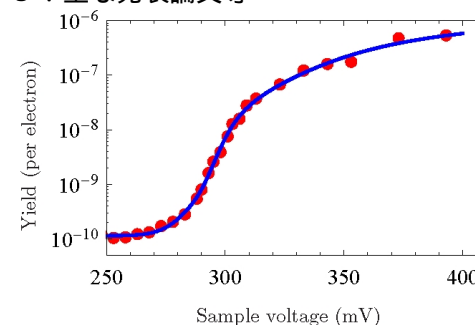
紹介する。Cu(100)表面に吸着させた重水素化水酸基(OD)二量体にあるエネルギーのトンネル電子を当てると下図の概観(白丸はD原子、赤丸は酸素原子、水色は銅原子からなる銅表面とSTM探針)STM探針の下にD原子が位置する高コンダクタンス状態(左図)とこのD原子が隣の水酸基の酸素原子方向を向く低コンダクタンス状態(右図)のスイッチングを可逆的に行うフリップ運動が観測された(京都大学、理学部・化学、奥山准教授らのグループの実験)。本研究ではこの二量体の吸着配置と振動モードを第一原理理論計算で求めた。



このフリップ収率(反応速度をトンネル電流で割ったものとして定義される)のバイアス電圧依存性の実験結果からトンネル電子によって励起される振動モードはD原子が真空側を向くO-D伸縮モード(336 meV)と隣のOD分子の方を向くOD-O伸縮モード(299 meV)であることを見出した。フリップ運動によるスイッチング収率(単位は1/e)のバイアス電圧依存性の実験結果(下図の赤点)を構築した解析理論式を用いて実験結果の再現を試み、下図の青線で示すように極めて良い一致を得た。ここで、この解析に必要なパラメータはトンネル電子によって励起される振動モードのエネルギーとその状態密度および反応の素過程(上記の場合は励起された振動モードと反応座標モードの非調和相互作用および振動緩和速度の比)で決まる量の3つである。

(OD)ダイマーのフリップ運動のバイアス電圧と依存性の実験結果と理論計算の比較((下記の発表論文より転載))

### 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 10 件)

Y.E. Shchadilova, S. G. Tikhodeev, M. Paulsson and H. Ueba,  
Rotation of a Single Acetylene Molecule

on Cu(001) by Tunneling Electrons in STM, Physical Review Letters, 査読有、Vol. **111**, pp.186102 (5 pages) (2013). DOI:10.1103/PhysRevLett.111.186102

T. Frederiksen, M. Paulsson and H. Ueba, Theory of action spectroscopy for single-molecule reactions induced by vibrational excitations with STM Physical Review B, 査読有 vol. **89**, pp. 0354271 (10 pages) (2014).

DOI: 10.1103/PhysRevB.89.035427  
Y.E. Shchadilova, S. G. Tikhodeev, M. Paulsson and H. Ueba, Isotope effect in acetylene C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>D<sub>2</sub> rotations on Cu (001), Physical Review B, 査読有, vol. **89**, pp. 165418 (10 pages) (2014). DOI: 10.1103/PhysRevB.89.165418

K. Motobayashi, Y. Kim, R. Arafune, H. Ueba and K. Kawai, Dissociation of C<sub>8</sub>disulfide on Cu(111): reaction induced by simultaneous excitation of two vibrational modes, Journal of Chemical Physics, 査読有、 vol. **140**, 194705 (9 pages) (2014). <http://doi.org/10.1063/1.4875537>

A. Gustafsson, H. Ueba and M. Paulsson, Theory of vibrationally assisted tunneling for hydroxyl monomer flipping on Cu(110), Physical Review B, 査読有, vol. **90**, 165413 (7 pages), (2014).

Y. Kim, K. Motobayashi, H. Ueba and M. Kawai, Action Spectroscopy for Single-Molecules Reactions-Experiments and Theory, Progress in Surface Science, 査読有, vol. **90**, 85 (9pages), (2015) <http://dx.doi.org/10.1016/j.progsurf.2014.12.001>

Y. Kitaguch, S. Habuka, H. Okuyama, S. Hatta, T. Aruga, T. Frederiksen, M. Paulsson and H. Ueba, Controlling single-molecule junction conductance by molecular interactions, Scientific Reports 査読有, vol. **5**, 11796 (11pages), (2015), DOI:10.1038/srep11796

Y.Kitaguch, S.Habuka, H. Okuyama,

S. Hatta, T. Aruga, T. Frederiksen, M. Paulsson and H. Ueba, Belstein J. Nonotechnology, 査読有, vol. **6**, 2088 (8 pages), (2015), doi:10.3762/bjnano.6.213

K. Motobayashi, Y. Kim, H. Ueba and M. Kawai, The role of thermal excitation in the tunneling electron induced reaction, Dissociation of dimethyl disulfide on Cu(111), Surface Science, 査読有, vol. **643**, 18 (4 pages), (2016), doi.org/10.1016/j.susc.2015.08.008

H. Ueba, Analysis of action spectra of vibrationally mediated single molecule motions on metal surface, Surface Science, 掲載決定印刷中, (2017)

[学会発表] (計 1 件)

招待講演 :

H. Ueba, Vibrationally mediated single molecule reactions in real space and in real time, presented at International workshop on Controlled Atomic Dynamics on Solid Surfaces: Atom and Molecular Manipulation, Donostia International Physics Center, San Sebastian, Spain, May 13-16, 2013

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

出願状況 (計 0 件)

名称 :  
発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :  
出願年月日 :  
国内外の別 :

取得状況 (計 0 件)

名称 :  
発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :  
取得年月日 :  
国内外の別 :

[その他]

ホームページ等  
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)・

名誉教授

研究者番号：70019214

(2)研究分担者

なし ( )

研究者番号：

(3)連携研究者

なし ( )

研究者番号：

研究協力者

なし ( )