

# 単一分子の振動励起による表面ダイナミクスの制御<sup>†</sup>

——Pd(111)上のアセチレン分子——

松本周子<sup>\*, \*\*</sup>・金 有洙<sup>\*</sup>・道祖尾恭之<sup>\*, §</sup>

大川登志郎<sup>\*, \*\*</sup>・川合真紀<sup>\*, \*\*\*</sup>

<sup>\*</sup>理化学研究所 ☎ 351 0198 埼玉県和光市広沢 2 1

<sup>\*\*</sup>学習院大学理学部物理学科 ☎ 171 8588 東京都豊島区目白 1 5 1

<sup>\*\*\*</sup>東京大学大学院新領域創成科学研究科 ☎ 277 8561 千葉県柏市柏の葉 5 1 5

(2004年5月13日受付; 2004年7月20日掲載決定)

## Controlling Surface Dynamics by Vibrational Excitation of a Single Molecule

Acetylene Molecules on Pd(111)

Chikako MATSUMOTO<sup>\*, \*\*</sup>, Yousoo KIM<sup>\*</sup>, Yasuyuki SAINOO<sup>\*, §</sup>,

Toshiro OKAWA<sup>\*, \*\*</sup> and Maki KAWAI<sup>\*, \*\*\*</sup>

<sup>\*</sup>RIKEN, 2 1 Hirosawa, Wako, Saitama 351 0198

<sup>\*\*</sup>Gakushuin University, 1 5 1 Mejiro, Toshima-ku, Tokyo 171 8588

<sup>\*\*\*</sup>The University of Tokyo, 5 1 5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277 8561

(Received May 13, 2004; Accepted July 20, 2004)

We report the control of surface dynamics of individual acetylene molecules on Pd(111) at 4.7 K, which involves (1) determination of adsorption sites of the molecules, and (2) inducing rotational and hopping motions of acetylene by excitation of specific vibrational modes through inelastic electron tunneling process. Topographic STM images of an acetylene molecule on the Pd(111) surface revealed that the molecule occupies the 3-fold hollow site as the most stable adsorption site. When the tunneling electrons were injected, the molecule rotated among three equivalent orientations with two threshold voltages at  $\sim 150$  mV ( $\sim 150$  mV) and at  $\sim 370$  mV ( $\sim 280$  mV) for C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>), which correspond to C-C and C-H stretch modes. On the other hand, when the higher electron energy was applied, the molecule showed lateral hopping motion to the adjacent site in addition to rotational motion. The threshold was obtained at  $\sim 370$  mV ( $\sim 280$  mV) for C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>). The apparent energy dependence of the efficiency of the dynamic motions and the strong isotopic shift indicate that we can control the rotational and hopping motions by the excitation of specific vibrational modes of a single acetylene molecule.

## 1. 緒 言

走査トンネル顕微鏡 (STM) は、原子レベルでの表面観察を可能にするだけでなく、トンネル電子の注入により吸着分子の振動を励起させる理想的なエネルギー

源として利用できる。このような振動励起機構は、単一分子の回転<sup>1</sup>やホッピング運動<sup>2</sup>、化学反応<sup>3</sup>の誘起、非弾性トンネル分光<sup>4</sup>などに応用できる。なかでも回転やホッピングといった単一分子の運動制御は吸着分子の表面素過程の微視的な研究を行う手段としてのみならず、ナノテクノロジー分野の更なる発展に貢献する有力な手段として期待できる。振動励起により引き起こされる単一分子の運動の報告例として、Cu(100)表面に吸着したアセチレン分子の C-H 伸縮モードの励起による回転

<sup>†</sup> 第 23 回表面科学講演大会 (2003 年 11 月 26 日 ~ 11 月 28 日) にて発表

E-mail: maki@riken.jp

<sup>§</sup> 現所属 東北大学多元物質科学研究所

☎ 980 8577 宮城県仙台市青葉区片平 2 1 1

運動<sup>1)</sup>, Pd(110) 表面に吸着した一酸化炭素分子の C-O 伸縮モードの励起によるサイト間ホッピング運動などがある<sup>2)</sup>。また最近, Pascual らは Cu(100) 上のアンモニア分子について N-H 伸縮モードと NH<sub>3</sub> 変角モードの励起によるホッピング運動と脱離などを見出した<sup>5)</sup>。

本研究では, Pd(111) 表面上のアセチレン分子の回転とホッピング運動について, トンネル電子のエネルギーを精密に制御することにより, 選択的に振動モードを励起し, 振動励起を介しての分子運動を制御することを試みた。Pd(111) 表面上のアセチレン (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) 分子は, 水素化や脱水素化といった典型的な触媒反応だけでなく, 3つの分子が重合し, 環状化してベンゼン (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) 分子を形成する環化反応を示すことから, 数多くの研究例が報告されている<sup>6-8)</sup>。その1つとして熱的に誘起されたアセチレン分子の回転とホッピング運動についての報告がある<sup>9)</sup>。しかし, そのメカニズムの解明に向けた微視的研究は行われていない。本稿では, トンネル電子注入により引き起こされた振動励起がもたらす非熱的過程での吸着分子の運動制御について微視的機構の解明を試みた。

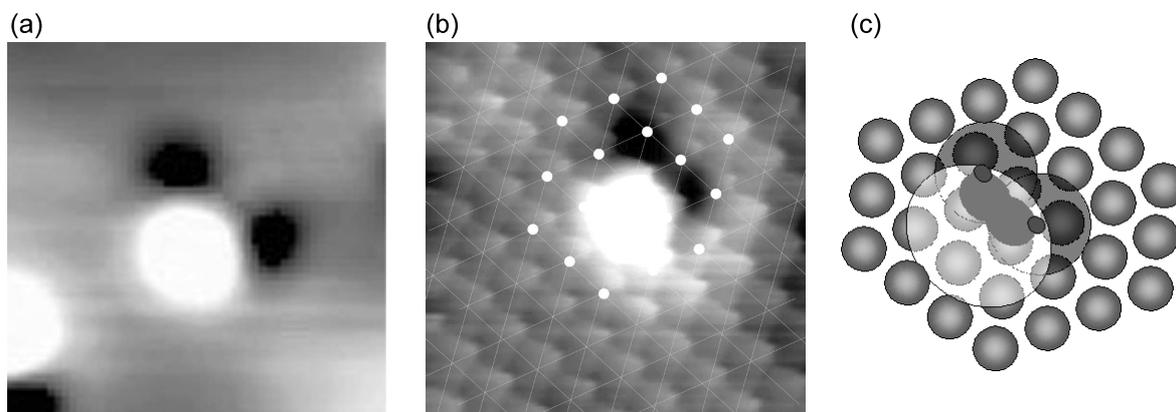
## 2. 実 験

実験は, Omicron 社製低温走査トンネル顕微鏡 (LT-STM) を用い, 超高真空中 ( $3 \times 10^{-11}$  Torr), 極低温 (4.7 K) で行った。アセチレン分子は 50 K 以下で吸着させた。探針は電解研磨をしたタングステン探針を用いた。基板の Pd(111) 清浄表面は Ar<sup>+</sup> スパッタリングとアニーリングを繰り返すことにより得られた。

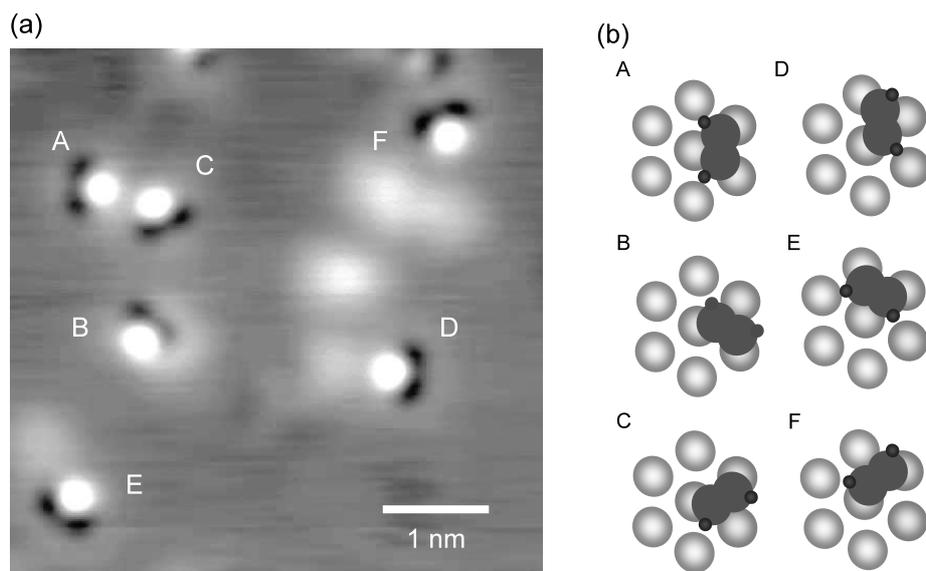
## 3. 結果と考察

Pd(111) 表面上に吸着したアセチレン分子の STM 像を Fig. 1 (a) に示す。分子は明るい円状の表面凸の部位に暗い2つの表面凹の部位をもつ凹凸の対として観察される。Fig. 1 (b) は, 先端が分子で修飾された探針<sup>10, 11)</sup> で得た原子分解能の STM 像である。STM 像上の白い点は Pd 原子の位置を示す。この STM 像から表面凸の明るい円状の中心は, 3 回対称の hollow サイトに位置していることがわかる。また, 分子は [112] 方向について対称であり, 表面凹の2つの暗い部位を結ぶ線は, [110] 方向に平行であることもわかる。この STM 像を説明するモデル図として Fig. 1 (c) に示すような吸着構造が考えられる<sup>9)</sup>。気相で, アセチレン分子は sp 結合の直線形分子であるが, 金属表面上へ吸着すると, 分子の電子状態は下地の Pd 原子の d 軌道と混成する。そのため, H は C-C 軸に対して角度を持つようになる。さらに, 表面に対して傾いて吸着するため, 分子はこのような非対称な凹凸の形に観察されたと考えられている<sup>12)</sup>。また, アセチレン分子は吸着により両端にある水素分子が表面に平行な平面から真空側に折れ曲がっており, C-C 結合と隣接する Pd 原子が相互作用することで, 分子の中心が 3 回対称の hollow サイトに吸着する構造が安定であると報告されている<sup>13)</sup>。このモデルは X 線吸収分光 (NEXAFS)<sup>4)</sup> や高分解能電子エネルギー損失分光 (HREELS) の結果<sup>15, 16)</sup> ともよく一致する。

また Fig. 2 (a) の STM 像を詳細に検討すると, A-F に示すような方向の異なる分子像が観察された。これらは, 60° ずつ異なる 6 方向を向いている。Fig. 2 (b) にそれらのモデル図を示す。A-C, D-F の分子はそれぞれ



**Fig. 1.** (a) STM images of the acetylene molecule adsorbed on Pd(111) obtained with (a) normal bare tip ( $I_t = 0.8$  nA,  $V_s = 20$  mV, scan area:  $1.2 \times 1.2$  nm<sup>2</sup>) and (b) a molecular tip ( $I_t = 0.8$  nA,  $V_s = 20$  mV, scan area:  $1.0 \times 1.0$  nm<sup>2</sup>). The white dots represent the positions of Pd atoms on the substrate. (c) Schematic drawing of acetylene on the Pd(111) surface showing top views of the molecular adsorption site and configuration consistent with the STM image.

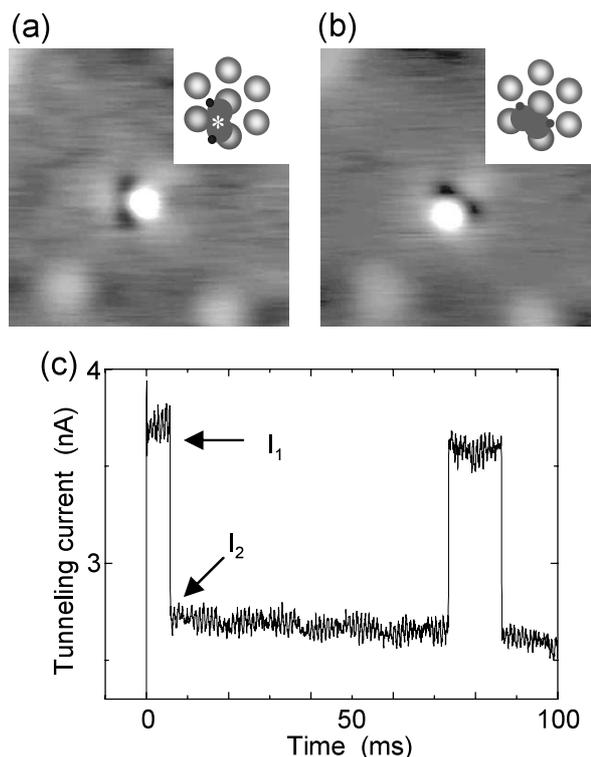


**Fig. 2.** (a) STM image of 6 acetylene molecules adsorbed on Pd(111). ( $I_t = 0.827$  nA,  $V_s = 20$  mV, scan area:  $5 \times 5$  nm<sup>2</sup>) (b) Schematic diagram of acetylene on Pd(111) showing 6 orientations.

120°ずつ異なる、3回対称の等価な吸着位置に対応する。STM像から、A-Cのように観察される分子は82%、D-Fは18%の割合で存在した。A-Fのサイトはfcc, hcpのどちらにも存在し得るが、Pd(111)上のアセチレン分子の吸着では、fccサイトはhcpサイトより13 meV安定であると報告されていることから<sup>13)</sup>、A-Cの分子はfccサイト、D-Fの分子はhcpサイトに吸着していると考えられる。また、A-C、D-Fで見られる方向は、hollowサイトのもつ対称性を反映している。

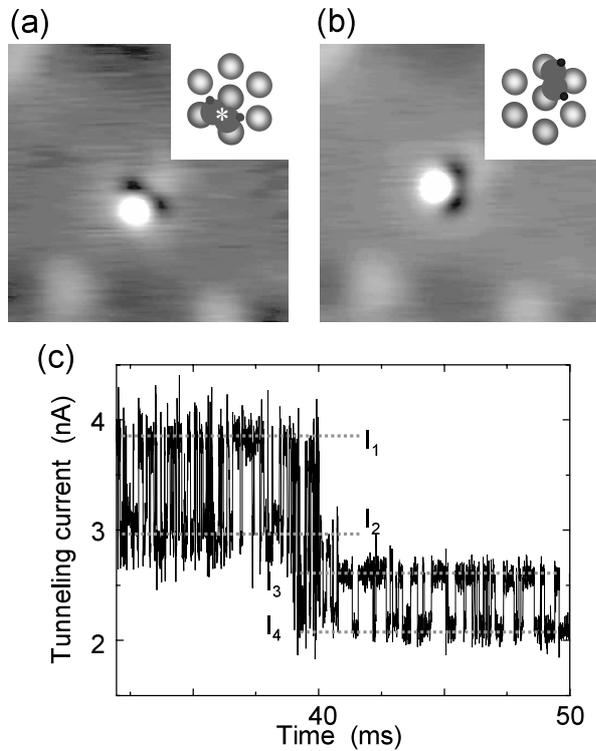
孤立吸着しているアセチレン分子に低いエネルギーのトンネル電子を注入することで、分子は1つのサイト内で回転した。その様子をFig. 3に示す。Fig. 3(a)の像を観察した後、200 mV、4 nAのトンネル電流を0.1秒間注入すると、分子はFig. 3(b)に示すようにAからBに回転した。トンネル電流は図の\*印で示されている位置に注入した。Fig. 3(c)にこのときのトンネル電流の変化を示す。電流は $I_1$ 、 $I_2$ の2値の間で変化している。これははじめ探針が分子の電子密度が高い場所の上にあったため高い電流値が得られたが、分子が回転すると探針は分子の電子密度が高い場所の外側に位置することとなり、電流が低い値に変化したためであると考えられる。したがって、トンネル電流の急激な変化は分子が回転した瞬間を表す。

電流変化は、電子を注入する位置に強く依存する<sup>1)</sup>。3つの分子方向を識別可能な注入位置も存在するが、本研究では常に一定の電流変化を得るためにFig. 3(a)に\*印で示す位置に電子注入を行った。



**Fig. 3.** STM images obtained (a) before and (b) after rotational motions ( $I_t = 0.827$  nA,  $V_s = 20$  mV, scan area:  $3 \times 3$  nm<sup>2</sup>). The asterisk shows the position of the tip while injecting tunneling electrons. The acetylene molecule was rotated by injecting tunneling electrons. (c) Tunneling current during a 160 mV voltage pulse over an acetylene molecule (4 nA for 1s).

他方、注入する電子のエネルギーを、回転運動を誘起するときよりも高くすると、分子は近くの吸着位置へホッピングした。その例を Fig. 4 に示す。Fig. 4 (a) の像

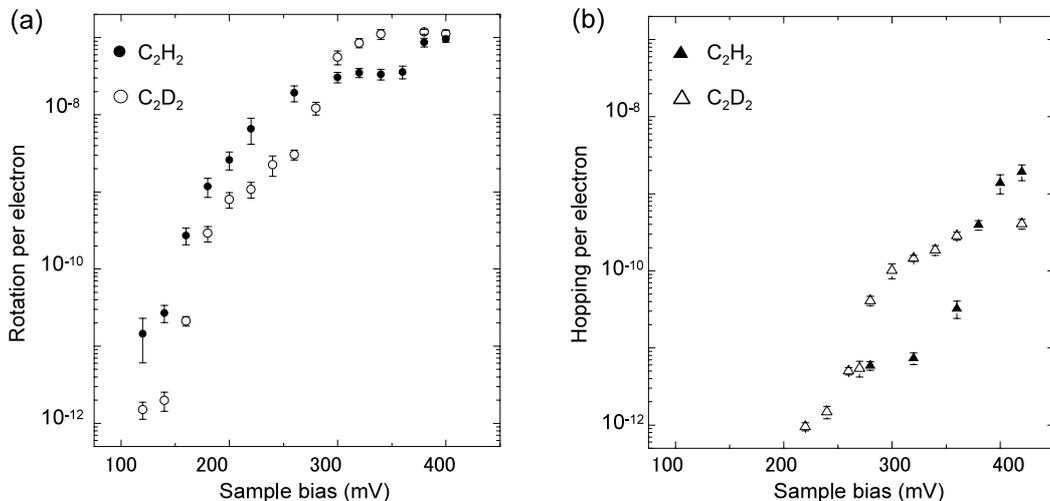


**Fig. 4.** STM images obtained (a) before and (b) after hopping motion of the molecule ( $I_t = 0.827$  nA,  $V_s = 20$  mV, scan area:  $3 \times 3$  nm<sup>2</sup>). The asterisk shows the position of the tip while injecting tunneling electrons. The acetylene molecule hopped by injecting tunneling electrons. (c) Tunneling current during a 380 mV voltage pulse over an acetylene molecule (4 nA for 0.5 s).

を観察した後、380 mV、4 nA のトンネル電流を 0.5 秒間注入すると、分子は Fig. 4 (b) に示すように fcc サイトの B から隣の hcp サイトの D へホッピングした。この時の電流変化を Fig. 4 (c) に示す。 $I_1, I_2$  間の電流変化は、前述の回転運動に対応する。繰り返して実験を行うことにより、トンネル電流の変化する幅が ( $I_1, I_2$ ) から ( $I_3, I_4$ ) へ変化した時がホッピングした瞬間を表すことが明らかとなった。また、トンネル電流はホッピングする前に、 $I_1, I_2$  間での電流変化が観測されていることから、分子は回転運動の途中でホッピングしていると考えられる。またホッピングした後も  $I_3, I_4$  間のような双安定な電流変化が観測されている。これは探針の真下から数 の距離にある分子に対して流れる微小なトンネル電流の効果により、ホッピングした後のサイトで分子が回転することを示すと考えられる。トンネル電子注入時の電流変化の様子の違いと、注入前後での STM 像の変化から、回転とホッピング運動を確実に見分けることができる。

次に、トンネル電子の注入によって起こるアセチレン分子の運動のメカニズムを明らかにするため、アセチレン分子 ( $C_2H_2$ ) とすべての水素を重水素に置換したアセチレン分子 ( $C_2D_2$ ) のそれぞれについて、運動が起こる確率をトンネル電子注入の条件を変えて調べた。

まず、Fig. 5 (a) ではトンネル電流一定 (4 nA) の条件で回転運動の電圧依存性を調べた。その結果、 $C_2H_2$  ( $C_2D_2$ ) 分子では 150 mV (150 mV) と 370 mV (280 mV) 付近に閾値がみられた。高分解能電子エネルギー損失分光 (HREELS) の実験結果から C-H 伸縮モードが 370 meV、C-C 伸縮モードが 168 meV、C-H 面内非対称変角モードが 129 meV、C-H 面内対称変角モードが 108 meV、



**Fig. 5.** (a) Rotations and (b) hoppings per electron for both  $C_2H_2$  and  $C_2D_2$  at 4 nA as a function of sample bias voltage.

C-H 面外非対称変角モードが 93 meV, C-H 面外対称変角モードが 83 meV, および Pd-C 伸縮モードが 60 meV にピークが観測されたと報告されている<sup>17)</sup>。HREELS の結果との比較から,  $C_2H_2$  ( $C_2D_2$ ) 分子での 370 mV (280 mV) 付近での回転効率のエネルギー閾値は, C-H (C-D) 伸縮モードの振動エネルギー値が対応する。C-H と C-D 間の同位体シフトが明瞭に確認されていることから, アセチレン分子の回転運動には C-H 伸縮モードの励起が強く関与すると考えられる。また, 150 mV (150 mV) 付近で見られる回転効率の増加には, 同位体間でほとんど変化がみられない。このことから, C-C 伸縮モードに対応すると考えられる。

他方, ホッピング運動の電圧依存性のグラフ (Fig. 5 (b)) では,  $C_2H_2$  ( $C_2D_2$ ) 分子は 370 mV (280 mV) 付近でホッピング効率に急激な増加がみられる。回転の場合と同様に C-H と C-D 間の同位体シフトが確認されていることから, ホッピング運動には C-H 伸縮モードの励起が強く関与していると考えられる。

Fig. 5 (a)(b) から明らかなように, 回転はホッピング運動に比べ, すべての測定電圧についておよそ 100 倍の効率で誘起される。そのため, 与える電流や注入時間の制御により, 回転・ホッピング運動の制御が可能である。

より詳細な振動励起メカニズムを議論するために, 単位時間あたりの回転運動効率の電流依存性を調べた (Fig. 6)。図の直線は実験データの最小二乗法を用いた線形近似の結果を示している。励起過程を調べる上で, トンネル電流 ( $I$ ) と回転効率 ( $P$ ) の関係を調べ反応次数 ( $N$ ) を導き出す方法が有効である。これらのパラメーターの間には,  $P = I^N$  の関係が成立する<sup>18)</sup>。Fig. 6 に示すように, 回転運動は  $C_2H_2$  分子と  $C_2D_2$  分子の両方

について 200 mV で反応次数がおおよそ 1 であり, 1 電子過程で進行していることが明らかとなった。これはポテンシャル障壁の高さが回転について 200 meV より小さいことを示していると考えられる。この結果は, Pd(111) 上のアセチレン分子について, 熱的に誘起された回転運動の研究により得られたエネルギー障壁が 113 meV<sup>9)</sup> であることと矛盾しない。他方, 140 mV では 2 電子過程で進行していることが明らかとなった。これらのことから 200 mV では C-C 伸縮モードの励起を介して回転運動が誘起されると考えられる。また 140 mV では, C-C 伸縮モードより低いエネルギーをもつ振動モードを直接 2 段階励起することにより回転のエネルギー障壁を越えると考えられる。これらのメカニズムの詳細については以下に述べる。

回転およびホッピング運動はトンネル電子の注入による振動励起を介して誘起されると考えられる。そこで, 以下の 2 点について考察する。

(1) トンネル電子の非弾性過程による振動励起について

振動励起により, 金属表面上の吸着分子の運動を誘起できる。トンネル電子注入から振動励起までの過程におけるメカニズムは, 次のような共鳴モデルにより説明できる<sup>19)</sup>。探針から基板にトンネルする電子は, 吸着分子の形成する電子状態に一時的に捕獲される。このとき, 分子は一時的に負イオン状態になり, 電子が捕獲されている間にエネルギーを再安定化するように変形する。その後, 電子は基板金属へ移動し, 分子の形状は再び基底状態に変化する。この過程で, トンネル電子のエネルギーが振動モードのエネルギーより大きい時, 振動モードの励起が起こる。

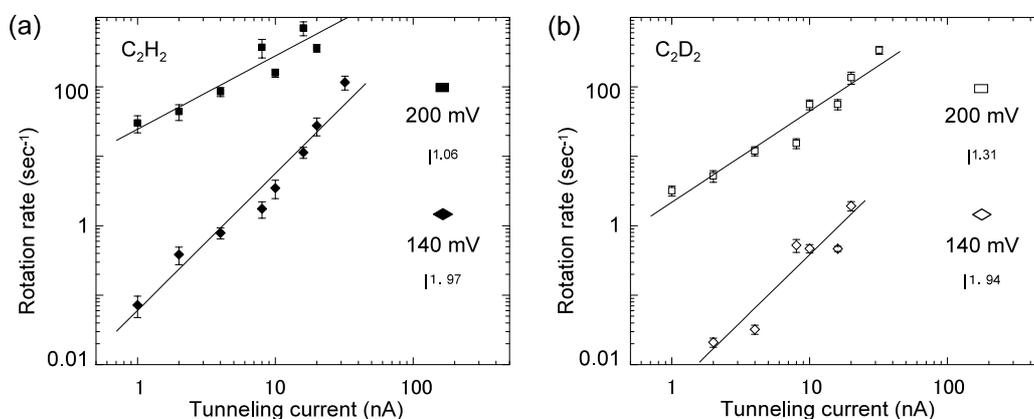


Fig. 6. Rotation rates for both (a)  $C_2H_2$  and (b)  $C_2D_2$  as a function of tunneling current for various sample bias voltages. The lines in both graphs correspond to the linear fit using the least square method.

## (2) 回転運動のメカニズムについて

回転運動の電圧依存性 (Fig. 5) から, C-H 伸縮モードと C-C 伸縮モードに相当するエネルギーで閾値が観測された。以下, エネルギー領域を 3 つに分けて考察する。

1 トンネル電子のもつエネルギーが C-C 伸縮モードのエネルギーよりも低い場合。

C-C 伸縮モードは励起できないと考えられる。これは, 電圧依存性で 150 mV に比べ 140 mV での運動効率が一桁異なり, 電流に対して 1 次の依存性でないことから理解できる。140 mV で励起されているモードが何かを現在特定するには至っていないが, 回転運動のエネルギー障壁が 113 meV である<sup>9)</sup>ことから, 調和振動子モデル<sup>3)</sup>に基づいて, 57 meV ( $113/2$  meV) から 113 meV の間に回転の反応座標に対応する低振動モードがあり, それを直接 2 段階励起することにより回転のエネルギー障壁を越えると考えられる。HREELS の結果<sup>17)</sup>との比較から, この反応座標に対応する振動モードとして, C-H 変角モードか Pd-C 伸縮モードが考えられる。それに加え, その他の振動モードとして従来の表面振動分光法では測定が困難である束縛回転モードも考えられる。

このような反応座標に対応する振動モードを直接励起することにより引き起こされる運動例として, Pd(110) 表面に吸着したトランス 2 ブテン分子の研究が報告されている<sup>3)</sup>。この研究では, 反応座標に対応する C-H 伸縮モードを直接, 多段階励起することによって C-H 結合が切断され, 脱水素反応を引き起こすことが見出されている。

2 C-C 伸縮モードと C-H 伸縮モードの間のエネルギーのトンネル電子を与えた場合。

C-C 伸縮モードを励起するのに十分なエネルギーであることから, C-C 伸縮モードを励起し, その後緩和過程を経て回転運動に直接関わっていると考えられる低振動数モードを多段階励起することにより回転運動のエネルギー障壁を越えることができる。我々は, C-H 伸縮モードや C-C 伸縮モードはエネルギーの入り口にすぎず, 直接に運動に関与しているのは 1 で述べた低振動数モードであると考えている。

このような非調和カップリングによる分子運動の誘起は, Pd(110) 表面に吸着した一酸化炭素分子の研究でも報告されている<sup>2)</sup>。CO 分子のホッピング運動は, 平面に垂直な方向成分のみをもつ高振動数モードである, C-O 伸縮モードの励起で蓄えられたエネルギーがその振動緩和過程で, 低振動数モードと結合することで誘起される。

3 C-H 伸縮モードよりも高いエネルギーのトンネル

電子を与えた場合。

C-H 伸縮モードの励起が可能となるので, 1 と 2 の場合に加え, 前述と同様にして, C-H 伸縮モードと回転運動に直接関わっていると考えられる低振動数モードとの非調和カップリングが予想される。

## 4. ま と め

本研究において, Pd(111) 面に吸着した単一アセチレン分子について, 表面ダイナミクスの制御を行い, その運動の微視的機構を詳細に検討した。Pd(111) 上のアセチレン分子の STM 像から, 分子の最も安定な吸着位置は 3 回対称の hollow サイトであることを明らかにした。またトンネル電子を注入すると, 分子は 1 つのサイト内で回転した。さらに電子のエネルギーを増やすと, 分子は回転運動の他, 近接サイトへホッピングした。そこで回転とホッピングの両方の効率の電圧依存性を求めたところ, 回転は C-H 伸縮モードと C-C 伸縮モードが関与していることがわかった。また, ホッピングは C-H 伸縮モードの励起によって引き起こされることを明らかにした。運動効率の明瞭なエネルギー依存性と同位体シフトから, 単一アセチレン分子の特定の振動モードを励起することにより, 回転とホッピング運動を制御することが可能であることを示した。

本研究から, 単一分子の振動状態や動的過程への理解が深まったといえるだろう。今後, 単一分子の運動や化学反応の制御への新たな展開がもたらされることを期待する。

## 謝 辞

本研究にあたり貴重な助言をいただきました東北大学多元物質科学研究所の米田忠弘教授に深く感謝いたします。本研究の一部は, 平成 15 年度新エネルギー・新技術総合開発機構 (NEDO) の国際共同研究助成事業として実施されたものである。

## 文 献

- 1) B.C. Stipe, M.A. Rezaei and W. Ho: Phys. Rev. Lett. **81**, 1263 (1998).
- 2) T. Komeda, Y. Kim, M. Kawai, B.N.J. Persson and H. Ueba: Science **295**, 2055 (2002).
- 3) Y. Kim, T. Komeda and M. Kawai: Phys. Rev. Lett. **89**, 126104 (2002).
- 4) B.C. Stipe, M.A. Rezaei and W. Ho: Science **280**, 1732 (1998).
- 5) J.I. Pascual, N. Lorente, Z. Song, H. Conrad and H.P. Rust: Nature **423**, 525 (2003).
- 6) W. Sesselmann, B. Woratschek, G. Ertl, J. Kupperts and

- H. Haberland: Surf. Sci. **130**, 245 (1983).
- 7) W.T. Tysoe, G.L. Nyberg and R.M. Lambert: Surf. Sci. **135**, 128 (1983).
- 8) T.V.W. Janssens, S. Volkening, T. Zambelli and J. Wintterlin: J. Phys. Chem. B **102**, 6521 (1998).
- 9) J.C. Dunphy, M. Rose, S. Behler, D.F. Ogletree, M. Salmeron and P. Sautet: Phys. Rev. B **57**, R 12705 (1998).
- 10) L. Bartels, G. Meyer and K.H. Rieder: Surf. Sci. **432**, L 621 (1999).
- 11) Y. Kim, T. Komeda and M. Kawai: Surf. Sci. **502**, 7 (2002).
- 12) P.A. Sheth, M. Neurock and C.M. Smith: J. Phys. Chem. B **107**, 2009 (2003).
- 13) J.W. Medlin and M.D. Allendorf: J. Phys. Chem. B **107**, 217 (2003).
- 14) H. Hoffmann, F. Zaera, R.M. Ormerod, R.M. Lambert, J. M. Yao, D.K. Saldin, L.P. Wang, D.W. Bennett and W.T. Tysoe: Surf. Sci. **268**, 1 (1992).
- 15) J.A. Gates and L.L. Kesmodel: J. Chem. Phys. **76**, 4281 (1982).
- 16) P. Jakob, A. Cassuto and D. Menzel: Surf. Sci. **187**, 407 (1987).
- 17) I. Jungwirthova and L.L. Kesmodel: J. Phys. Chem. B **105**, 67 (2001).
- 18) B.C. Stipe, M.A. Rezaei and W. Ho: Phys. Rev. Lett. **78**, 4410 (1997).
- 19) B.N.J. Persson and A. Baratoff: Phys. Rev. Lett. **59**, 339 (1987).