



Title	電気化学電位による金単原子ワイヤーの構造制御
Author(s)	木口, 学; Kiguchi, Manabu; 小西, 達也 他
Citation	表面科学, 26(7), 421-427
Issue Date	2005
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/9099
Type	journal article
File Information	HyomenKagaku_v26p421.pdf



電気化学電位による金単原子ワイヤーの構造制御

木口 学¹、小西達也¹、三浦進一¹、村越 敬^{1,2}

¹北海道大学大学院理学研究科化学専攻
〒060-0810 北海道札幌市北区北 10 条西 8 丁目

²科学技術振興機構・さきがけ研究 21
〒060-0810 北海道札幌市北区北 10 条西 8 丁目

Structural control of gold mono atomic wire by changing electrochemical
potential

Manabu Kiguchi, Tatsuya Konishi, Shinichi Miura, Kei Murakoshi

¹Department of Chemistry, Graduate School of Science, Hokkaido University,

Sapporo, Hokkaido 060-0810

²PRESTO, Japan Science and Technology Agency,

Sapporo, Hokkaido, 060-0810

e-mail: kei@sci.hokudai.ac.jp

Gold nano wire was mechanically fabricated in solution to study their quantized conductance behavior under the electrochemical potential control. A 1 nm length mono atomic wire showing a unit value of the quantized conductance ($G_0 = 2e^2/h$) was fabricated in solution at room temperature by choosing appropriate electrochemical potential and electrolyte. As well as a unit value, several fractional values were also recognized at the quantization. Intensity of the fractional conductance peak at $0.6 G_0$ in the histogram increased as the electrochemical potential of the wire became negative. Conductance trace proves that the fractional peak in the histogram is due to reversible conductance fluctuation between a unit ($1 G_0$) and the fractional value ($0.6 G_0$). These experimental results strongly suggest the formation of a gold mono-atomic wire showing reversible phase transition between a dimerized state and an equal spacing state. Possibility regarding the mono-atomic wire as a predecessor for Pierls transition in 1D metal systems was discussed.

溶液内において機械的に金微小ワイヤーを調製し、その動的な構造変化をコンダクタンスの量子化挙動より推定した。電気化学電位を制御することで溶液内、室温で 1 nm 近い長さの単原子ワイヤーが形成され得ること、また単原子ワイヤーの構造相転移を起こし得ることが示唆された。金微小接合を水素発生電位に保持すると、コンダクタンスヒストグラムにおいて分数コンダクタンスピークが観測され、さらに負に分極するとその分数コンダクタンスピーク強度は増大した。伝導度の時間変化トレースにおいて、特定の分数コンダクタンス値 $0.6 G_0$ と単位値 $1 G_0$ の間をランダムに振動している様子が観察された。分数コンダクタンス値の出現は、1次元単原子ワイヤーにおけるパイエルズ転移によるAuダイマー構造形成を示唆する。以上、電気化学電位制御によって1次元金属系が室温下において安定に形成され、可逆的な構造相転移が可能となることが示された。

1. はじめに

近年、低次元物質、低次元物性が基礎科学的、デバイスへの応用から注目を集めている。特に、1次元金属は低温領域において電荷密度波(CDW)、スピン密度波(SDW)の形成、あるいは朝永ラッテンジャー液体(TLL)状態の出現など魅力的な物性の発現が期待されている^{1,2)}。また1次元系金属単原子ワイヤーは、究極の配線、トランジスタなど将来の電子デバイスとしての応用も期待されている。従来の1次元金属の物性研究は、遷移金属トリカルゴゲナイドに代表される擬1次元金属バンド構造をもつ3次元固体³⁾が中心であったが、最近になってSi表面、金属表面上に異方的に成長させた金属構造(2次元表面)についても検討が行われるようになってきた⁴⁾。しかし、これまで多くの系で低次元に特徴的な物性が観測されてきたが、これらは擬1次元系であり構造を支持する基質との相互作用が無視できない。孤立した一本の金属単原子ワイヤーの創成、及びワイヤーの物性研究が望まれる。

金属単原子ワイヤーを孤立して形成することは一般的に困難であるが、近年、種々の挑戦的な取り組みが成されるようになってきている。例えば、走査トンネル顕微鏡(STM)、Mechanically controllable break junctions (MCBJ)法などを用いて機械的に金接合を引き離す事で、破断直前に金の単原子ワイヤーが形成される事が透過電子顕微鏡(TEM)による直接観察や伝導度測定などの間接的な手法により明らかになった⁵⁻⁷⁾。そして作製された金属単原子ワイヤー、微小接合において、量子化伝導、力、振動の測定、これらの金属依存性などが詳細に検討されてきた⁸⁾。一方で、機械的に作製された単原子ワイヤーの長さは最大で2 nm程度、また常に同じ長さのワイヤーが形成される訳ではなく、安定性という面では従来の擬1次元系に劣ることもわかってきた。しかし、これまでに積極的な外部摂動によりワイヤーの安定性や構造を制御するといった試みはほとんど行われておらず、安定化、構造制御法に関するブレークスルーが求められている。

安定な金属単原子ワイヤーを作製するため、可能な限り揺らぎの少ない場、すなわち極低温、超高真空中でのワイヤー形成がこれまで試みられてきた。実際Pd微小接合の場合、低温にする事で特定の微小構造が安定化される事が示された^{9,10)}。これに対し、我々は分子、イオンなどの微小接合への吸着状態を制御することで、ワイヤーの安定形成、構造保持が可能ではないかと考え、電気化学系に着目した。溶液内では電気化学電位により、電極内電子の絶対的なポテンシャルエネルギーを規定することが可能となる。その結果、金属原子間の結合状態、微小接合を取り巻く溶媒分子、イオンの吸着状態を自在に制御することが可能となる。溶液内の金属微小接合形成に関してはすでにいくつか報告がある。Taoらのグループは電気化学STMを用いてAu微小接合を機械的に作製し、その量子化伝導の測定に成功した¹¹⁾。我々も溶液内室温でPdの溶解、析出反応を精密に制御することで超高真空、極低温同様の量子化コンダクタンス挙動を観測することに成功した¹²⁾。しかし、溶液系では

超高真空、極低温の実験で行われたような詳細な伝導度の動的変化の解析は行われておらず、微小構造に関する議論は殆ど行われていなかった。

本研究では電気化学電位制御下で金微小接合を形成し、その量子化された伝導特性の電気化学電位依存性を測定した。量子化伝導度には、微小接合の構造と電子状態が反映されるため、伝導特性の動的変化を検討することにより金微小接合の構造変化に関する情報を得ることが可能となる。本稿では、電気化学電位による金属単原子ワイヤーの安定化、さらに構造制御の可能性を探った結果について述べる。

2. 溶液内における金微小接合の量子化伝導測定

2.1 量子化伝導

通常、バルク金属の抵抗はオームの法則に従う。しかし原子レベルの金属微小接合においては、室温においても接合部の長さは電子の平均自由行程より短くなるので弾道的な電子輸送が実現する。同時に微小接合の太さも電子のフェルミ波長と同程度になるのでエネルギー準位が離散化され、各準位を占有できる電子数はフント則により有限となる。したがって微小接合に流れこむ電子の流速に上限が生じ、伝導度は量子化された値を示すようになる。金属微小接合の伝導度は T_i を透過確率、 n を伝導に関与するチャンネル数として $G = (2e^2/h) \sum_i^n T_i = G_0 \sum_i^n T_i$ としてLandauerの式で記述できる⁸⁾。透過確率は金属の種類や微小接合の構造に依存するが、金のようなs軌道由来の伝導チャンネルを有する金属では単純に $T_i=1$ となり、 G_0 単位で伝導度は量子化される。図1に金微小接合を引き離した際の伝導度と微小接合の概念図、そして伝導度から求めたヒストグラムを示した。接合を引き離すことで接合部の太さが原子レベルで減少し、対応して金の伝導度が G_0 単位で段階的に減少する。そしてヒストグラムには G_0 の整数倍のコンダクタンス値を示すピークが明瞭に観測されている。一方、遷移金属のように複数の部分的に満たされた電子軌道が伝導に関与する金属では、各チャンネルの透過確率が1以下、チャンネル数も複数となり、単位値は整数値からずれ、複雑な量子化伝導を示すことが知られている。

金属微小接合において伝導度が量子化されること自体、物性的に興味深いだが、量子化伝導は微小接合部の構造に関する情報も与える¹³⁾。たとえば金の場合においては、伝導度が1 G_0 の状態であるとき、接合サイズは単原子レベルであることを意味する。従って、Au微小接合を引き離した際に、伝導度1 G_0 で保持される距離から単原子接合の距離、すなわち単原子ワイヤーの長さを評価することなどが可能となる。本研究では、これら量子化伝導の与える構造情報に着目して、Au微小接合構造の電気化学電位依存性を詳細に検討した。

2.2 溶液内における伝導測定

実験は電気化学走査型トンネル顕微鏡 (EC-STM) をベースに伝導測定のために改良した装置で行った。実験操作は、窒素雰囲気中に制御された環境下、電気化学セル中にて行われた。図 2 に電気化学セルを示した。金の STM 探針は、最先端部を残して周囲をポリマーにて絶縁し、作用極・対極間に流れるファラデー電流の寄与を最小限とした。基板の金単結晶は熔融、急冷法により作製した。電解質は 0.1 M 硫酸ナトリウム、作用極である金単結晶、探針の電気化学電位は対極 Pt 線、参照極 Ag/AgCl としてポテンシオスタット (Pico-Stat, Molecular Imaging Co.) を用いて制御した。探針と金単結晶の電位差 (バイアス電圧) は 20 mV に固定した。金微小接合は探針と金単結晶 (111) 表面を接触させ、その後一定速度で引き離すことで作製した。接合を流れる電流を測定することで微小接合の伝導度を決定した。伝導度測定は各電気化学電位において 1000 回以上連続して行いヒストグラムを作成した。

3. 金微小接合における量子化伝導挙動の電気化学電位依存性

図 3 に 0.1 M 硫酸ナトリウム中における金電極のボルタモグラム、代表的な 3 つの電気化学電位における金微小接合の伝導チャンネルのエネルギダイアグラム、金のコンダクタンスヒストグラムを示した。ボルタモグラムでは -800 mV より負電位側で水素発生に伴う還元電流が観測された。ヒストグラムでは超高真空同様、 $1 G_0$ のピークが観測された。 $1 G_0$ のピークは金微小接合の電気化学電位を 500 mV に保持すると強く観測され、負に分極すると一度小さくなり、さらに負に分極すると再び増大した。また -600 mV より負電位では新たに分数コンダクタンスを示すピークが $0.6 G_0$ 付近に観測された。

3.1 金単原子ワイヤーの創成

まず伝導度 $1 G_0$ に対応する単原子接点の安定性について議論する。図 4 (a) は接合破断直前に観測された伝導度 $1 G_0$ のプラトー長のヒストグラムである。 $1 G_0$ プラトーの長さは単原子接点の長さに対応する。1 nm 近く伸びている単原子接点が存在し、またヒストグラムは 4 つのガウス関数により記述出来た。ガウスピークの中心はそれぞれ 0.00, 0.22, 0.48, 0.75 nm となり、間隔はほぼバルク Au の原子間距離に等しい。以上の結果は、溶液内室温において金単原子ワイヤーが形成されたことを示している。これまでの報告では、超高真空、極低温においても金単原子ワイヤーの長さはたかだか 2 nm 程度であり、溶液内室温という揺らぎの大きな場で 最長で 1 nm 近い単原子ワイヤーの形成が確認されたことは注目に値する。

図 4 (b)は金単原子ワイヤーの平均長の電気化学電位依存性である。+500 mV 付近、比較的正電位において、ワイヤーは安定に形成され 0.2 nm 程度の平均長を示す。電位を負電位にすると -200 mV 付近を境に平均長が短くなり、-400 mV 近傍で最短となり、さらに-500 mV以上負にすると、再びその安定性が回復し、-1000 mV 付近でワイヤー平均長は正電位側とはほぼ等しくなった。この単原子ワイヤー長の変化は可逆であった。これより溶液内で金単原子ワイヤーの安定性が電気化学電位により制御可能となることが示された。観測された金単原子ワイヤーの平均長の電気化学電位依存性の由来について考察する。本系では支持電解質として硫酸ナトリウムを用いているが、硫酸イオンは-200 mVより正電位にて吸着し、その吸着量は電位が正になるに従って増大することが知られている¹⁴⁾。また、本系における水素発生開始電位は-500 mV付近である。これらのことは、正電位側では硫酸イオンの吸着によって、また負電位側では発生する水素によって金単原子ワイヤーが安定化されることが示唆される。視点を変えれば、適切なアニオンやカチオンの選択によりさらなる安定性の増加も期待され、金単原子ワイヤーの安定性制御の指針を示したともいえる。

以上の議論はコンダクタンストレースについて統計的な処理に基づくものであったが、1つのトレースを詳細に解析することにより、金単原子ワイヤーの動的な構造変化に関する情報を得ることができる。図 5 は金微小接合を電気化学電位+500 mVに保持した際に観測された金微小接合引き離し距離に対する伝導度変化である。伝導度はほぼ $1 G_0$ であるが、よく見ると伝導度が $0.1 G_0$ 程度スパイク状に変化していることがわかる。さらに矢印に示したように伝導度が急激に減少し、しばらく $0.9 G_0$ 程度の伝導度を示した後、再び $1 G_0$ に回復する現象も観察された。この伝導度変化はチャンネル内を流れる電子の干渉効果によって説明出来る。単純化された 1 次元自由電子モデルにおいて、単原子ワイヤーの伝導度は n をワイヤー構成する原子数、 r を定数として

$$T = \frac{16r^2}{(1+r)^4 + (1-r)^4 - 2(1+r)^4(1+r)^4 \cos(\pi(n+1))}$$

と表現することが出来る¹³⁾。したがって、

ワイヤーを構成する原子数が奇数個の場合、 $T=1$ 、偶数の場合は $T=4r^2/(1+r^2)^2$ となり 1 より小さな値となる。金微小接合を引き離すと両電極から金原子が 1 つずつワイヤーに取り込まれ、構成原子数が偶-奇-偶と交互に変化すると考えられる。単原子ワイヤーの構成原子数の変化に対応して微小接合の伝導度が $0.1 G_0$ 程度揺動したと考えられる。また途中に観測された伝導度の瞬間的な変化は、構造揺動を反映していると思われる。上記の結果は、溶液内でダイナミックに単原子ワイヤーが形成していく過程を伝導度の変化という形で *in-situ* 観測したことを示している。

3.2 分数コンダクタンスピークの発現

つぎに金微小接合を-600mV以下の負電位に保持した際に観測された $0.6 G_0$ 付近の分数コンダクタンスピークの起源について考察する。中性の硫酸ナトリウム溶液における水素発生開始電位は-500 mV付近であるので、この分数コンダクタンスピークの発現は水素が関与していると考えられる。この仮説を確かめるために、電解質を酸性の硫酸に変え分数コンダクタンスピークの発現頻度について検討した。図 6 (a)は 0.1 M硫酸ナトリウムと 50 mM硫酸中における金電極のサイクリックボルタモグラム、図 6(b)は分数コンダクタンスピーク強度の電気化学電位依存性である。電解質を酸性の硫酸に変えた結果、分数コンダクタンスピークの発現する電位は水素発生開始電位と共に**正電位**にシフトし、分数コンダクタンスピークが水素発生に由来することが示された。金電極表面上における水素発生過程については古くから研究が行われているが、これまでに振動分光などの実験的手法により吸着した水素を観測した報告はなく、解離した水素原子の金表面への吸着は考えられない¹⁵⁾。したがって、金微小接合においても、分子状水素が単原子ワイヤー近傍にて弱い相互作用を与えているとしか考えられない。実験結果は、この水素分子の弱い相互作用により分数コンダクタンス値を示す単原子ワイヤーの構造が安定化されたことを示唆しており非常に興味深い。

ここで分数コンダクタンスピークに関し、ピーク強度の電気化学電位依存性は可逆であること、そしてピーク強度が硫酸中では $1 G_0$ よりも強いこと(図 6 (b)挿入図)は注目になる。ピーク強度の可逆性は分数コンダクタンスに対応する構造の安定性を電気化学電位により制御出来たことを意味している。先に単原子ワイヤーの安定性を電位により制御出来る事を示したが、ワイヤーの構造さえも電気化学電位により制御出来るのである。また分数コンダクタンスピーク強度を $1 G_0$ ピークより大きく出来た事は、分数コンダクタンスに対応する準安定構造を硫酸中では最安定構造にすることが出来た事を意味する。

分数コンダクタンスを示す構造についてさらに考察をすすめる。ここで注目すべき現象の特徴が2点ある。1つ目は分数コンダクタンス値がほぼ $0.6\text{-}0.5 G_0$ であり電気化学電位あるいはヒストグラムのピーク強度により変化しない点である。またもう1つは図7に示すように分数値は、単原子ワイヤー形成時に伝導度が $1 G_0$ と分数コンダクタンス値の間を可逆的に、不規則に振動している様子が観測される点である。

分数コンダクタンス値の由来としては、スピン選択的な電子輸送、水素分子吸着による電子散乱などがまず考えられる。強磁性金属においては電子準位の縮退がとけるので、アップ、ダウンスピン電子が独立に伝導に寄与すると考えられ、強磁性金属微小接合においては伝導度の単位値が $0.5 G_0$ になることが期待されている¹⁶⁾。最近の理論計算では非磁性金属の微小ワイヤーが強磁性に転移することなども予言されており¹⁷⁾、水素吸着により金微小ワイヤーが強磁性に転移してスピン選択的な電子輸送が発現した可能性がある。しかし、

スピン選択的な輸送により単位値が $0.5 G_0$ となる場合、微小接合切断直前に伝導度が $0.5 G_0$ となることが期待され、図 7 で観測されたような可逆的な $0.5 G_0$ - $1 G_0$ の間の振動は観察されることは考えにくい。したがって現状では、スピン選択的な電子輸送が寄与する可能性は低いと考えられる。一方、水素分子吸着などによる電子散乱過程については、Cu 微小接合に有機分子が吸着すると、伝導電子が散乱され微小接合の伝導度が減少することが知られており¹⁸⁾、金表面と相互作用する水素分子が伝導電子を散乱し、分数コンダクタンス値が発現した可能性も考えられる。しかし、分子吸着による電子散乱の場合、相互作用する分子数により伝導度が依存することが予測される。電極近傍に存在する水素分子量は電気化学電位により変化すると考えられるので、分数コンダクタンス値は電位によって連続的に変化すると期待される。しかし、実験では分数コンダクタンス値は電気化学電位により変化しなかった。このことより、水素分子との相互作用に基づく電子散乱も寄与としては考えにくい。

3.3 金単原子ワイヤーにおけるパイエルス転移の可能性

我々は現在の所、溶液内での分数コンダクタンスが動的に準可逆的に観測されたことより、金単原子ワイヤーにおけるある種の構造相転移と伝導度変調が関与していると考えている。このような 1 次元金属系において伝導度変化を伴う構造相転移としてはパイエルス転移が知られている。1 次元金属系において、電子はその波長が格子間隔の 2 倍であるとき、電子-格子相互作用が大きくなり、格子はひずみ 1 次元バンド構造内にエネルギーギャップが生ずる。これがパイエルス、電荷密度波転移である。パイエルス転移が実際に発現するかは全系のエネルギーバランスに依存する。パイエルス転移が起こると、電子はエネルギーギャップの下にのみ充満するので、電子系のエネルギーは下がる。一方、格子系にはひずみエネルギーの増加が起こる。電子系のエネルギーの下がり格子系のエネルギー増加をしのげば全系のエネルギーが下がり、格子は自発的に歪み（パイエルス転移）、電子の密度波が形成される。通常金属状態にある 1 次元鎖を冷却すると、温度が減少するにしたがい波数ベクトル $2k_F$ の格子振動の振幅が増大し、振動数が異常に小さくなる（コーン異常）。ついに振動数が 0 になるところで、波数 $2k_F$ の静的な格子ひずみが成長し、パイエルス転移は発現する。従って、1 次元金属は一般に高温では金属、低温ではパイエルス転移を起こし絶縁化するとされている。

金単原子ワイヤーは孤立した理想的な一次元金属であり、理想的なパイエルス転移することが期待される。理論計算では、極低温における金単原子鎖の最安定構造がダイマーであることを示している¹⁹⁾。さらに計算はダイマーを形成すると伝導度が $1 G_0$ より $0.4 \sim 0.6 G_0$ に減少すると予言している。しかし超高真空中で作製した純粋な金単原子ワイヤーにおいては、極低温に冷却してもパイエルス転移を示唆する挙動は観測されていない。これは、

極低温においても、格子を歪ませるエネルギーは、電子系の安定化エネルギーより小さくできないことを示している。

今回、溶液内金単原子ワイヤーを水素発生電位に保持した際に、分数コンダクタンス値が発現したが、この値は理論計算の予言した金ダイマーの伝導度 $0.4\sim 0.6 G_0$ に一致する。また伝導度の時間変化で $1 G_0$ と $0.4\sim 0.6 G_0$ の間を振動している様子が観測されたが、この伝導度の振動はパリエルス転移における状態相転移の際の特徴と一致する。即ち、本系において観測された分数コンダクタンス値は金ダイマー構造に対応し、伝導度の振動は金単原子ワイヤーが等間隔-ダイマーの間を高速に構造相転移したことに対応する可能性がある。つまり、負電位分極により発生した水素分子との相互作用により金単原子ワイヤーのパリエルス転移が誘起されたものと考えられる。水素分子が金表面に物理吸着すると金表面のひずみエネルギーが特異的に変化すると期待される^{20,21}。この格子を歪ませた際のひずみのエネルギーが電子系の安定化エネルギーより小さくなれば、パリエルス転移を誘起することが可能となる。

ここで超高真空、極低温の実験結果と溶液系の結果の比較を行う。超高真空、極低温においても金微小接合に水素を導入することで、今回の実験同様分数コンダクタンスピークの発現、及び伝導度の揺らぎが観測されており、²⁰上記のパリエルス転移に伴う金ダイマー構造形成の可能性が言及されている。本系においてもこの超高真空、極低温と同様の構造相転移—伝導度変調現象が観測されたものと思われる。ただし、超高真空・極低温系では、分数コンダクタンスピークの出現頻度が $1 G_0$ ピークより大きくなることはなく、また水素導入手量などでその出現頻度を制御することは出来ていない。しかし今回、電気化学系において溶液のpHを選ぶことで、分数コンダクタンスの出現頻度を $1 G_0$ 値のそれよりより大きくすることに成功した。これは、ダイマー構造を常温、溶液内にて最安定構造にしたことを意味する。1次元金属の場合、一般にパリエルス転移温度は極低温であるので、今回のように室温においてパリエルス転移が可能となったことは注目に値する。本系では、電気化学電位により、ピーク強度は任意に制御することが可能である。すなわち、ダイマー構造の安定性を電気化学電位により制御出来ることも電気化学系の大きな特徴である。

今回の検討により、単原子ワイヤーの構造転移の安定性を電気化学電位という外部摂動で制御することが可能となった。最近、原子の移動を伴う原子スイッチが新しい原理の電子デバイスとして注目を集めている。原子スイッチでは Ag_2S の酸化、還元²²あるいは Cu の電析反応²³を利用して1原子コンタクトを形成、消滅させてスイッチとしている。原子スイッチは興味深い現象であるが、酸化還元反応を伴う限り反応に関与するイオンあるいは原子1個が実際に移動する拡散過程が関与するためスイッチング速度には限界がある。一方、今回我々が観測した伝導度の変化がパリエルス転移由来とすると、原子の移動距離は原子

振動の振幅程度の微量でよく、原理的には転移の速度は原子振動の速度程度となり、時間スケールが桁違いに小さくなることが期待される。現在、電気化学系における測定限界以下(50 μ sec)で伝導度の転移が起こっていることが確認されており(図7)、すでに既存の原子スイッチの報告よりも早いことが示されている。将来、この伝導度の転移をスイッチング素子として使うことが出来れば、究極のスイッチング素子としての応用も期待できる。

4. まとめ

本研究では溶液内にて電気化学電位を制御することにより、金の単原子ワイヤーが形成可能となることを示した。さらに、金単原子ワイヤーを水素発生電位に保持する事でダイマー構造に対応すると考えられる分数コンダクタンス値を発現させることに成功した。1G₀ピークと分数コンダクタンスピークの出現頻度は電気化学電位によって連続的に変化し、単原子ワイヤーの安定性、ダイマー構造の安定性を電位によって任意に制御出来ることが示された。溶液組成、電気化学電位を適切に選択することでダイマー構造を最安定構造にすることも成功した。これらは、単原子ワイヤーの2状態の相対的なエネルギー安定性を電気化学電位という外部パラメータにより制御出来たことを意味し、温度、圧力といった従来とは異なる外部摂動に基づく新たな構造制御法としての応用を期待させる。この電気化学電位に依存した構造双安定性は、新しい高速スイッチング素子として応用される可能性を有している。さらにこの観測された分数ピークの由来が1次元金属に特有のパイエルス転移に起因とすると、孤立した1次元金属でパイエルス転移が室温下溶液内にて観測可能となったことを意味する。これにより従来の擬1次元系とは異なる純粋1次元金属の物性探索が可能となることが期待される。

1. R. E. Peierls: *Quantum Theory of Solids* (Clarendon, Oxford, 1964).
2. J. M. Luttinger: *J. Math. Phys.* **4**, 1154, (1963).
3. B. Dardel, D. Malterre, M. Grioni, P. Weibel, and Y. Baer, F. Levy: *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3144, (1991).
4. H. W. Yeom, S. Takeda, E. Rotenberg, I. Matsuda, K. Horikoshi, J. Schaefer, C. M. Lee, S. D. Kevan, T. Ohta, T. Nagao, and S. Hasegawa: *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4898, (1999).
5. J. I. Pascual, J. Mendez, J. Gome-Herrero, A. M. Baro, and N. Garcia: *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1852, (1993).
6. H. Ohnishi, Y. Kondoh, and K. Takayanagi: *Nature* **395**, 780, (1998).
7. T. Kizuka, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 4448, (1998).
8. N. Agrait, A.L. Yeyati, J.M. van Ruitenbeek, *Physics Reports* **377**, 81, (2003).
9. A. Enomoto, S. Kurokawa, and A. Sakai: *Phys. Rev. B* **65**, 125410, (2002).
10. Sz. Csonka, A. Halbritter, and G. Mihaly, O. I. Shklyarevskii, S. Speller, and H. van Kempen: *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 16802, (2004).
11. C. Shu, Z.Z. Li, H.X. He, A. Bogozzi, J.S. Bunch, and N.J. Tao: *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5196, (2000).
12. J. Li, T. Kanzaki, K. Murakoshi, Y. Nakato: *Appl. Phys. Lett.* **81**, 123, (2002).
13. R.H.M. Smit, C. Untiedt, G. Rubio-Bollinger, R.C. Segers, and J.M. van Ruitenbeek: *Phys. Rev. Lett.* **91**, 76805, (2003).
14. H. Uchida, M. Hiei, and M. Watanabe: *J. Electroanal. Chem.* **452**, 97, (1998).
15. B.E. Conway and L. Bai: *Electrochimica Acta* **31**, 1013, (1986).
16. V. Rodrigues, J. Bettini, P. C. Silva, and D. Ugarte: *Phys. Rev. Lett.* **91**, 96801, (2003).
17. N. Zabala, M. J. Puska, and R.M. Nieminen: *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3336, (1998).
18. C. Z. Li, H. X. He, A. Bogozzi, J. S. Bunch, and N. J. Tao: *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1333, (2000).
19. M. Okamoto and K. Takayanagi: *Phys. Rev. B* **60**, 7808, (1999).
20. S. Csonka, A. Halbritter, G. Mihaly, E. Jurdik, O. I. Shklyarevskii, S. Speller, and H. van Kempen: *Phys. Rev. Lett.* **90**, 116803, (2003).
21. S. Armyanov and G.S.Sotirova-Chakarova: *Metal Finishing* **91**, 59, (1003).
22. K. Terabe, T. Hasegawa, T. Nakayama, and M. Aono: *Nature* **433**, 47, (2005).
23. F.Q.Xie, L. Nittler, Ch. Obermair, and Th. Schimmel: *Phys. Rev. Lett.* **93**, 128303, (2004).

☒ 1 : (a) The stretch length dependence of the conductance of the Au nano constrictions, and the schematic view of the atomic structure of the Au nano constriction. (b) Conductance histograms of Au nano constructions.

☒ 2: A schematic view of the electrochemical STM cell under electrochemical potential control. C.E. Counter electrode, R.E. Reference electrode.

☒ 3: (a) Voltammogram of the Au electrode in 0.1 M Na₂SO₄ solution. (b) A schematic view of the electron flow through a conduction channel at (1)-1000 mV, (2)-600 mV, (3)+500 mV vs. Ag/AgCl. (c) Conductance histograms of Au nano constructions at -1000 mV, -600 mV, +500 mV vs. Ag/AgCl.

☒ 4 : (a) Histogram of the length of the 1 G_0 plateau. dot: experimental data, line: fitting results with 4 Gaussian functions. Inset: Typical stretch length dependence of the conductance of the Au nano constrictions in solution. (b) Electrochemical potential dependence of the length of the average mono atomic wire.

☒ 5: The stretch length dependence of the conductance of the Au nano constrictions at 500 mV vs. Ag/AgCl.

☒ 6: (a) Cyclic voltammogram of the Au electrode in 0.1 M Na₂SO₄ solution (dotted-line) and 50 mM H₂SO₄ solution (line). (b) Electrochemical potential dependence of the intensity of the fractional conductance peak normalized by that of 1 G_0 peak in 0.1 M Na₂SO₄ solution (filled-circle) and 50 mM H₂SO₄ solution (circle). Inset: the conductance histogram in 0.1 M Na₂SO₄ solution at -1000 mV vs. Ag/AgCl, and in 50 mM H₂SO₄ solution at -300 mV vs. Ag/AgCl.

☒ 7: The time dependence of the conductance of the Au nano constrictions at -1000 mV vs. Ag/AgCl. Inset: Schematic view of the atomic structure of the Au mono atomic wire with the conductance of 1 G_0 and 0.5 G_0 .

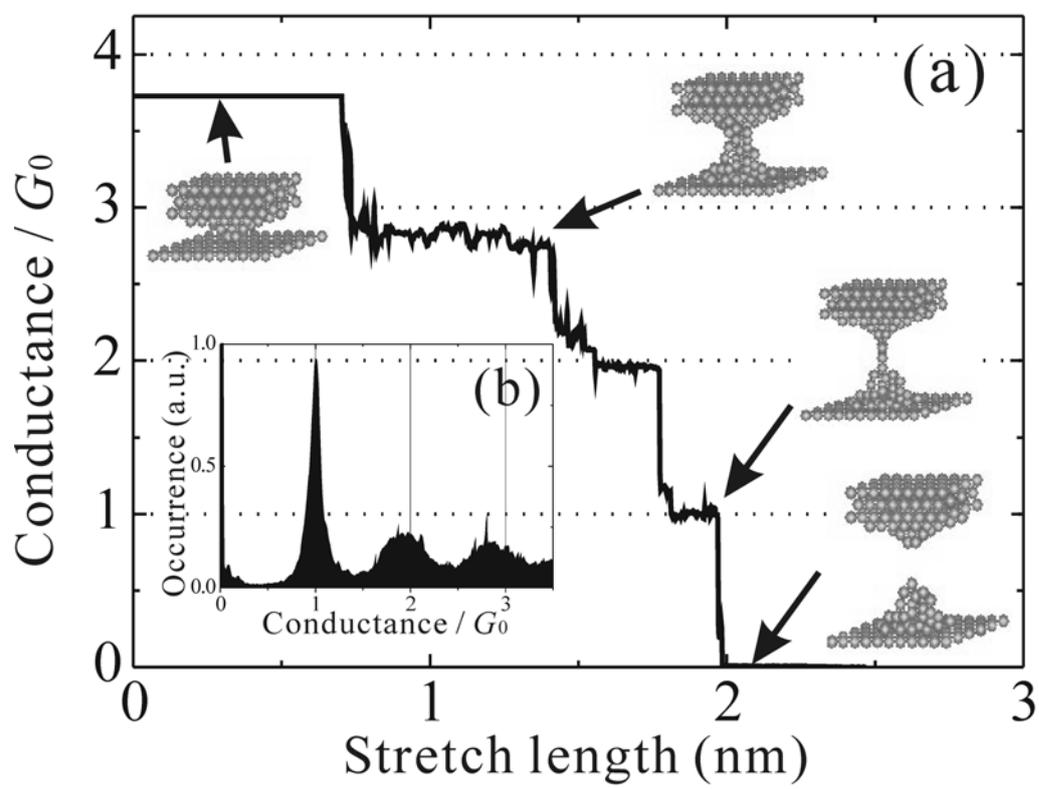


图 1

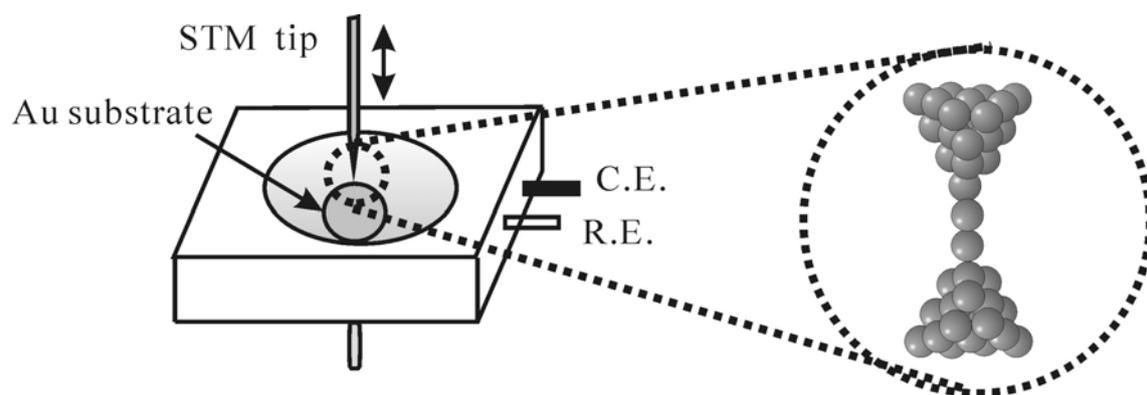


图 2

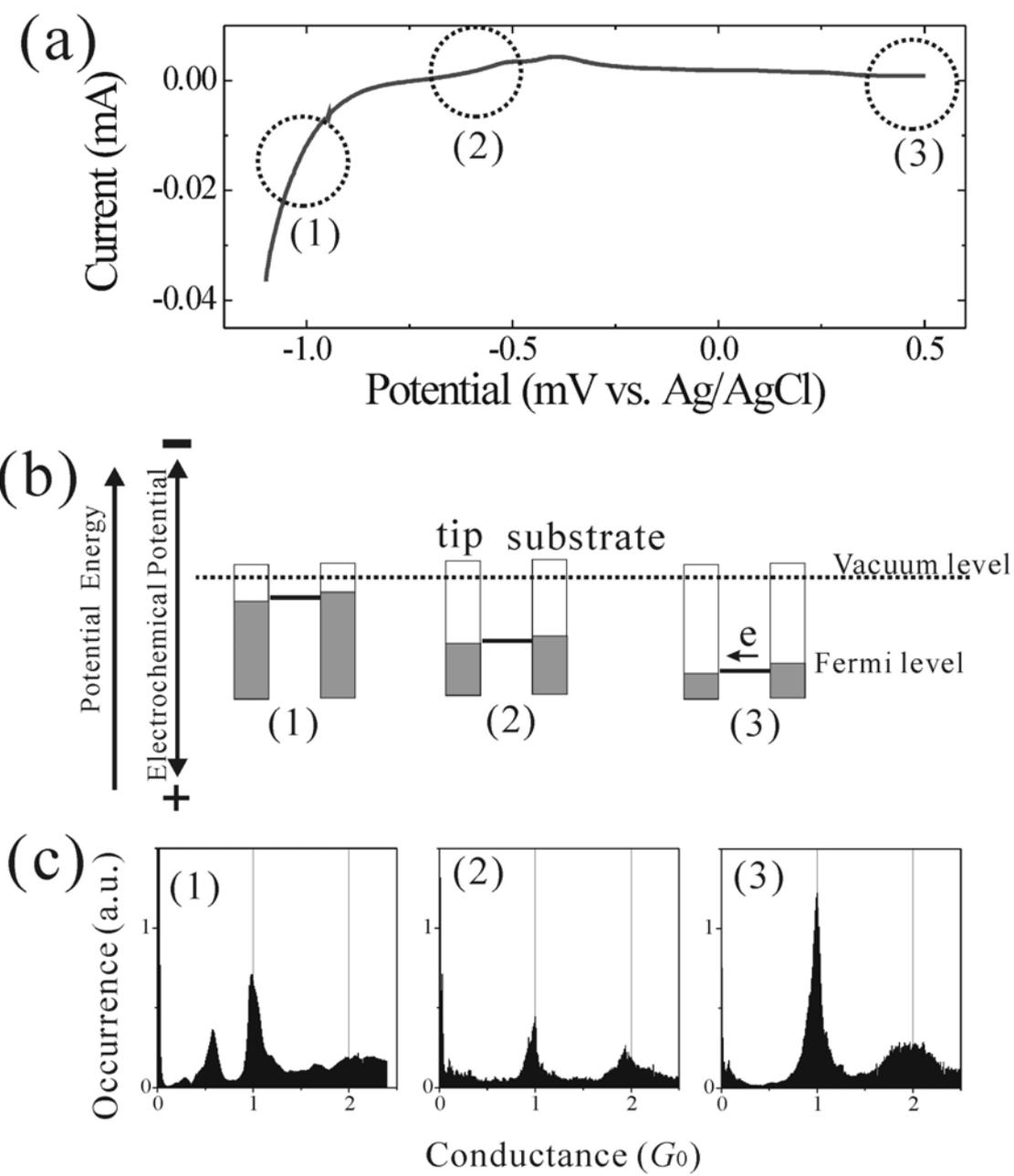


图 3

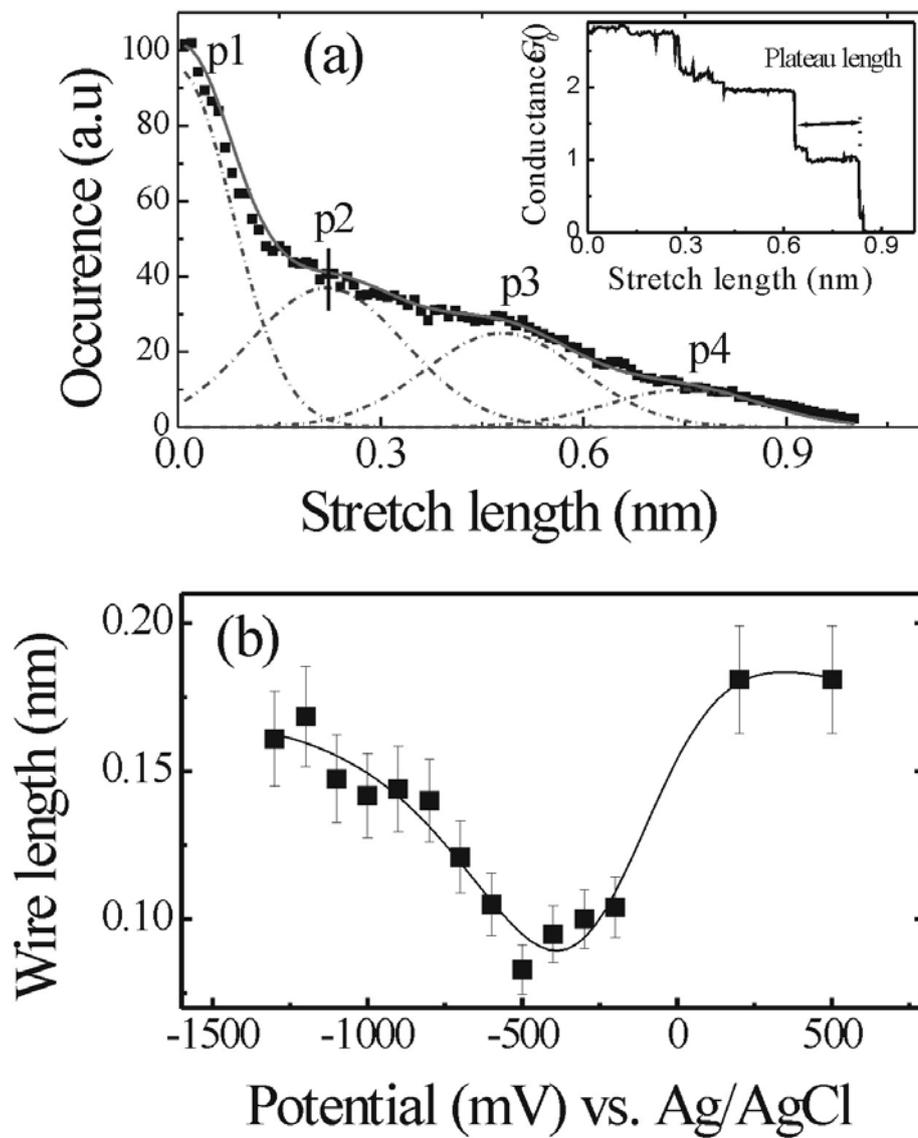


图 4

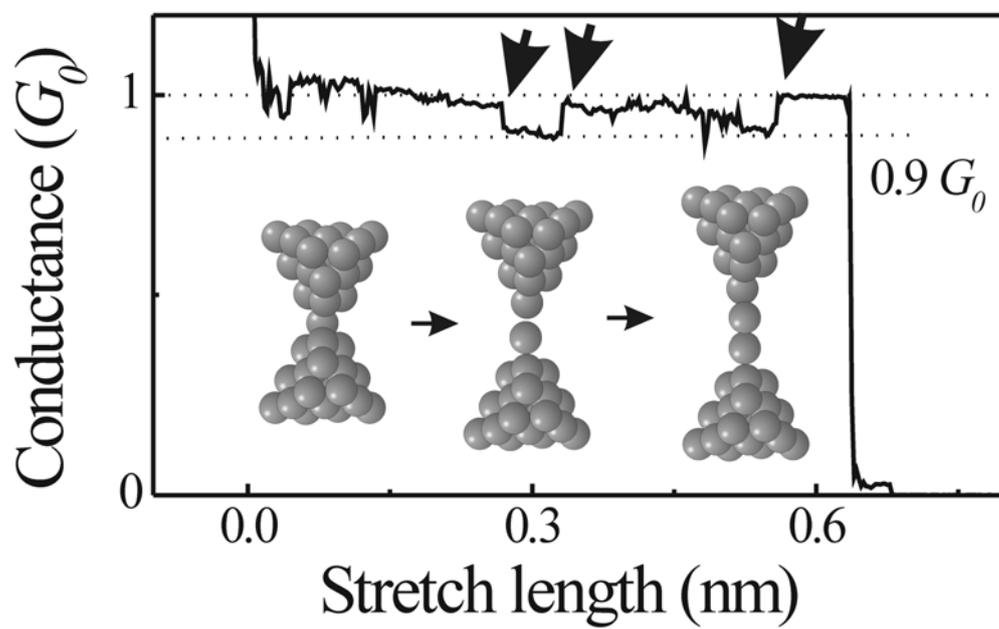


图 5

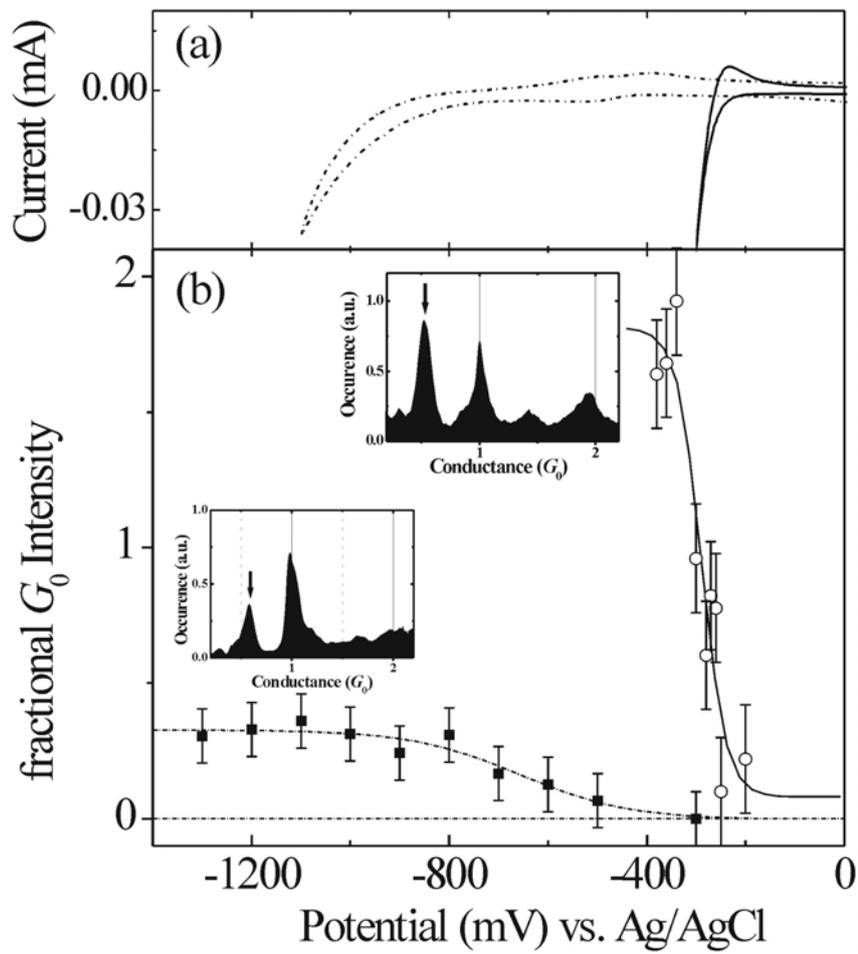


图 6

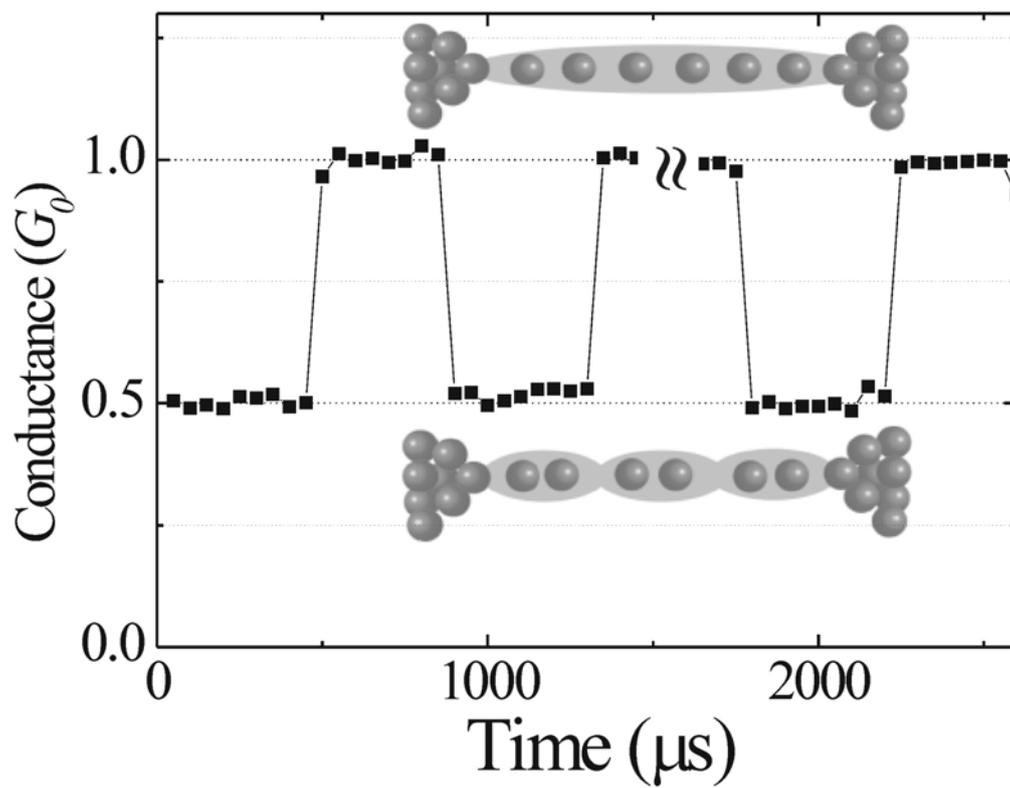


图 7