

シリコン単結晶表面と分子の相互作用

東京大学物性研究所 吉信 淳

§ 1. はじめに

電子分光が発展し普及した1980年前半以降、シリコン表面と簡単な原子・分子の相互作用についての研究がいくつかのグループにより精力的に行われてきたが、1990年代以降、特にSi(100)(2x1)における有機分子の研究が急激に増えている。これは次の様な背景・要因が考えられる。(1) 1970年代に提唱された分子エレクトロニクスが、局所プローブ法などの測定技術が整ってきた今、ナノテクノロジーの柱の一つとして改めて注目を集めている。(2) 有機分子の大きさはそれ自身サブ・ナノメートルからナノメートルのオーダーの大きさで、ナノ構造を構築する時のユニットとして利用できる。(3) 有機分子は精密合成により分子自身の個性・物性を化学的にデザインしやすい。(4) Si(100)は、もっとも良く使われているデバイス基板である。(5) Si(100)(2x1)清浄表面にはダングリングボンドがあり、不飽和炭化水素やアルコールなどと容易に化学反応し共有結合を作る。このため、吸着構造は比較的安定で、室温における表面拡散がほとんど起こらないので、局所プローブ法で単一分子を観測できる。(6) Si(100)(2x1)表面のダイマー列構造をテンプレートとして、吸着分子の配向・配列が制御できる。

本稿では、シリコン単結晶表面、特にSi(100)(2x1)表面と分子との相互作用をとりあげる。現在までに報告された研究例から導きだされた吸着に関する一般則、および、吸着分子の多様性について、基礎的なことをまとめた。

§ 2. Si(100)(2x1)清浄表面

Si(100)では最表面のシリコン原子がダイマーを形成し、それらが列をなし(2x1)周期構造を形成している [S1]。各々のダイマーの構造が対称より非対称の方が安定であることがChadiにより理論的に示された [C1]。室温では、非対称ダイマーはランダムにバックリング振動しており、低速電子回折 (LEED) や走査トンネル顕微鏡 (STM) では(2x1)構造に見える。低温ではバックリングが凍結され、非対称ダイマー間の相互作用によりc(4x2)構造が形成される (図1)。この相転移は2次の規則不規則転移であることがわかっている [T1]。

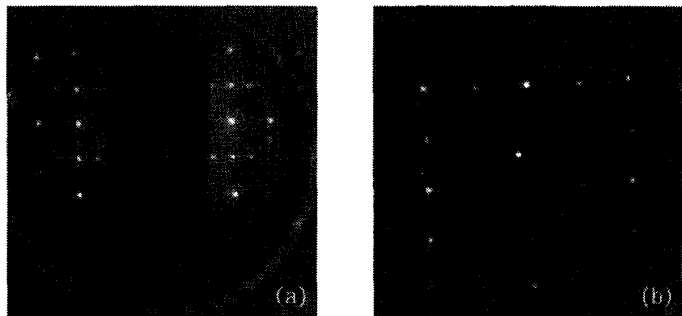


図1 Si(100)のLEED像 (a) c(4x2), 100K (b) (2x1), 300K

室温でもダイマーが非対称であることは、イオン散乱 [A1]、高分解能Si2p光電子分光 [L1]、電子回折 [A2] などにより実証されている。表面構造解析によると、ダイマーの傾きは表面平行方向から約18°である [A2]。図2にSi(100)(2x1)表面の非対称ダイマーの模式図を示す。この構造から分かるように、Si(100)(2x1)の表面ダイマー原子は化学的に等価ではない。ダイマーの上部原子 (Suとする) は正四面体構造に近づこうとしているのでsp³的であり、非対称ダイマーの下部Si原子 (Sd) は平面的なsp²に近い。

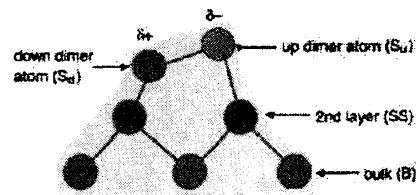


図2 Si(100)(2x1)の非対称ダイマー構造

図3はフェルミレベル近傍の占有状態および非占有状態の局所電子状態密度を理論的に計算したものである [P1]。Su近傍で占有状態の密度が高くなっており、Sdでは非占有状態の密度が比較的高い。図4はフェルミレベル近傍のエネルギースペクトルを示している [K1]。図4の下は理論計算によるもの、上は光電子分光 (占有状態) と逆光電子分光 (非占有状態) の結果がまとめて示されている。E_F直下のピークは主にSuに由来し、E_F直上のピークは主にSdに由来することがわかる [K1]。

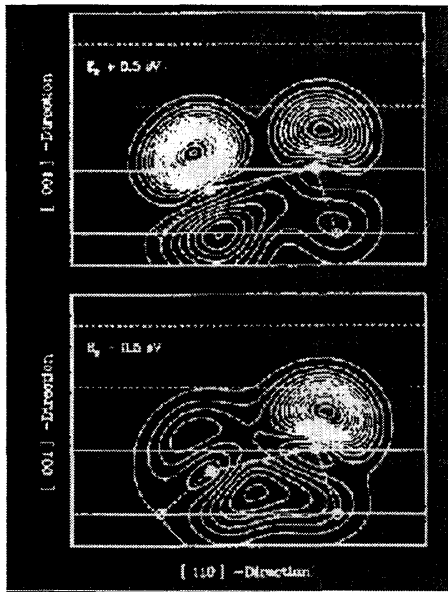


図3 Si(100) (2x1)非対称ダイマーの局所状態密度

SuとSdの化学状態の違いは、高分解能Si2p光電子スペクトルにも顕著に現れる。図5は、シンクロトロン放射光 ($h\nu=129\text{eV}$)で励起したSi2p光電子スペクトルである [Y1]。Si2pのピークはスピン軌道相互作用のために、 $2p_{3/2}$ (低結合エネルギー側)と $2p_{1/2}$ (高結合エネルギー側)に分裂し、そのエネルギー差は602meVである(図5で横軸はバルクのSi $2p_{3/2}$ を0とした相対結合エネルギーで示してある)。Si2pの結合エネルギーは約100eVなので、ここでの光電子の平均自由行程は数Åの領域に相当する。出射角が 60° の時はさらに表面敏感になる(図5b)。様々な出射角度でスペクトルを測定し、全てのスペクトルでつじつまが合うようにスペクトルのデコンボリューションを行うと、SuとSdに起因するコンポーネントの他に、バルク(B)、表面第2層(SS)、未知(X)のコンポーネントからなることが分かる。この結果は、Landemarkらの結果 [L1] とほぼ等しい。表面コアレベルシフトによりマイナスに荷電しているSuが最も低結合エネルギー側に観測される。プラスに荷電しているSdが表面第2層のSSよりバルクピーク寄りに観測されるのは、内殻正孔生成による終状態効果で説明される [P2]。

ところが、100K以下の低温STM観察により(2x1)構造が報告され、Si(100)表面の安定構造に関する議論が再燃している [H1,Y2,M1,K2]。報告によれば、80K以下では低温になるに従い対称ダイマー像の見える領域が増加している。しかしながら対称ダイマー像の起源については解釈が分かれている。すなわち、(1)表面ダイマーの基底状態が対称ダイマーなのか、(2)非対称ダイマーだがSTM測定による外因的摂動により動いているのか、さらに(3)低温により揺らぎが大きくなったという解釈もある。我々はこの問題を解決するために測定温度を低温まで拡張して高分解能Si2p光電子分光測定を行った(図6) [Y3]。光電子放出過程は原子振動と比較すると瞬間的であり、いわば構造のスナップショットを見ることが出来る。図6によると、55Kまで非対称ダイマーの特徴は保たれており低温STM観察で得られた対称ダイマー像は

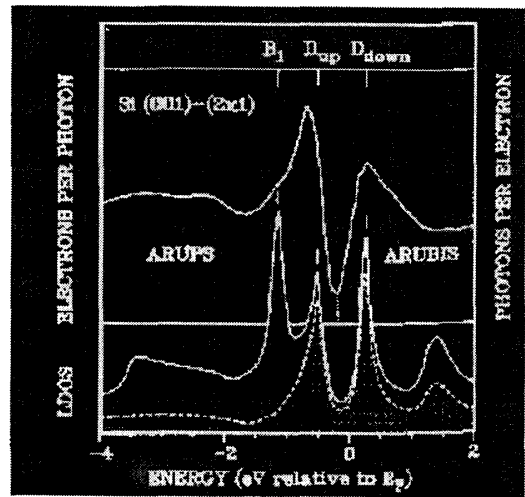


図4 Si(100) (2x1)表面のエネルギースペクトル

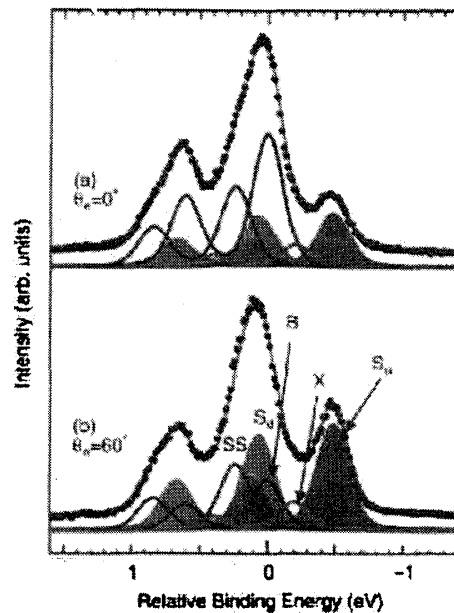


図5 Si(100)c(4x2)表面のSi2p光電子スペクトル

外因的（あるいは動的揺らぎ）であると考えている [Y3] . 最近30Kにおいても同様の結果を得ている.

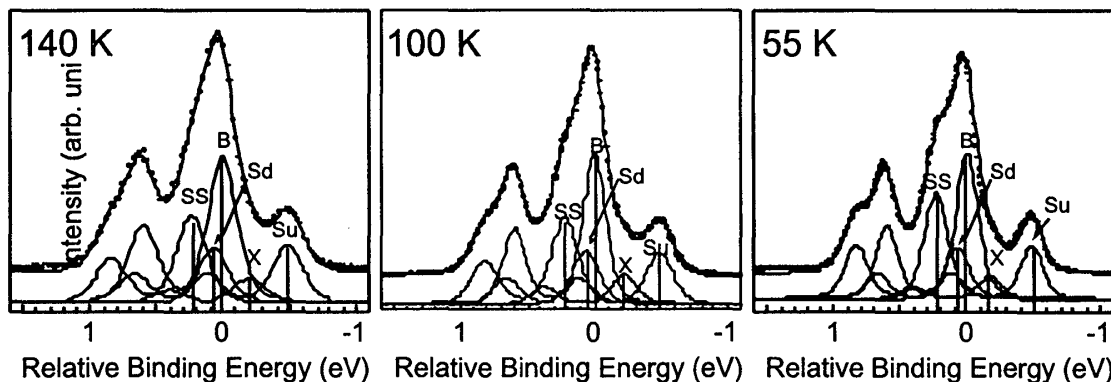
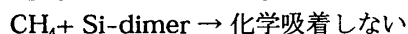
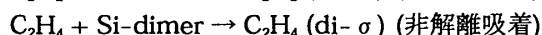
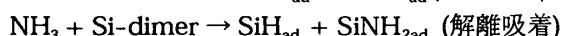
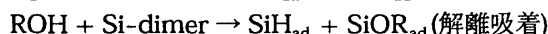
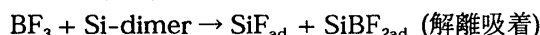
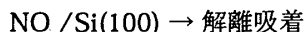
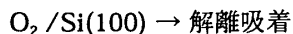
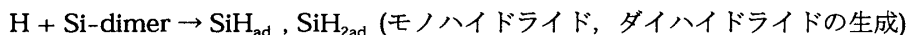


図6 Si(100)(c4x2)表面のSi2p光電子スペクトル（低温領域）

§ 3. Si(100)(2x1)表面への分子の吸着

Si(100)表面における簡単な原子・分子の吸着状態については1980年代から精力的に研究され、すでに総説にまとめられている [Y4, H3] . 1990年代以降のSi表面と有機分子の相互作用についても最近いくつかの総説が出版された [W1, H4, B1, B2] .

室温以下における、簡単な分子の初期吸着状態の実験結果は、以下のようにまとめられる.



e t c .

原子状水素をSi(100)(2x1)表面に反応させると、まずモノヒドライド SiH_{ad} ができ、次に部分的にダイヒドライド SiH_{2ad} ができるが、全面が SiH_{2ad} で覆われることはない (SiH_{2ad} 間の立体障害のため) . 不対電子を持つ酸素 O_2 や一酸化窒素 NO は解離吸着する. 水分子, アルコール, アンモニア, PH_3 など非共有電子対(ローンペア)を持っている分子は一般的に解離吸着する. CO は分子状吸着するが、始めは Sd に選択的に吸着することが最近わかってきた. BF_3 は解離吸着する.

最近急速に進歩した第一原理に基づく理論計算により、これらの反応のメカニズムが明らかにされつつある. 例として、アンモニアがSi(100)(2x1)非対称ダイマー上で解離吸着する過程を図7に示す. アンモニア分子はローンペアをダイマー下部原子(Sd)に供与するように中間体を形成するが、最終的には $SiH_{ad} + SiNH_{2ad}$ という形で解離吸着す

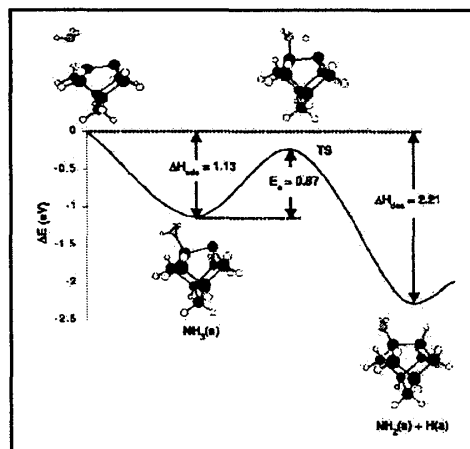


図7 第1原理計算によるSi(100)におけるアンモニアの解離吸着過程

る。この場合NH_{2ad}はSdに、H_{ad}はSuに結合している [W2]。計算によればCOも初めにSd側に分子状吸着することが報告されている [B3]。このようにルイス塩基分子はSd側から反応すると考えられる。一方、ルイス酸であるBF₃は解離吸着するが、Su側から反応が起こることが最近の我々の研究でわかってきた。つまり、非対称ダイマーの上部Si原子 (Su) はsp³的でマイナスに荷電しておりルイス塩基として働く。一方、非対称ダイマーの下部Si原子 (Sd) はsp²的でプラスに荷電しておりルイス酸として振る舞う。

メタンなどの飽和炭化水素は化学吸着しないが、アセチレンやエチレンなどの直鎖型の不飽和炭化水素分子が

Si(100)(2x1)表面と相互作用すると、di-σ吸着構造を形成する [Y5,N1]。1990年代にHamersらは走査トンネル顕微鏡 (STM) や表面赤外分光をもちいて、環状不飽和炭化水素の吸着を研究し、

Si(100)(2x1)表面をテンプレートとして秩

序よく整列することを報告した [H5-H9]。π結合とSi(100)表面のダイマーが相互作用しdi-σ結合する反応は、有機反応における [2+2] 環状付加反応に相当する。フロンティア軌道理論によると [2+2] 反応は熱的に禁制であるが、Si(100)(2x1)表面におけるdi-σ結合吸着は液体窒素温度程度の低温でも容易に起こる。よって、この反応は1段階で協奏的に起こるのではなく、2段階で起こると予想されている [L2,Y6]。

上で示したように、Si(100)(2x1)表面における数々の無機分子の解離吸着や、C=Cとのdi-σ結合の結果から、Si(100)(2x1)表面の反応では、ダイマーが非対称であることが吸着結合形成に重要な役割を演じていると考えている [Y6]。この考え方を一般的に拡張すると、C=Cのπ電子ははじめ求電子的なSdと相互作用し、カルボカチオンの中間体を経て、マイナスに荷電したSuと相互作用し、di-σ結合形成にいたるといふ反応モデルが考えられる (図8) [Y6]。1段階目の反応に比べて2段階目の反応は圧倒的に速い。このモデルでは、直鎖アルケンや環状アルケンのSi(100)(2x1)への付加反応 (di-σ結合形成) がcis-付加であることが説明できる。

吸着分子が共役ジエンの場合は、シリコンダイマーに対して [4+2] のディールス・アルダー反応が起こることが予想されるが、実際、1,3-ブタジエン [T2,H9] や1,3-シクロヘキサジエン [H6,H9] では、複数の吸着状態が観測されており、[2+2] と [4+2] の両反応とも起こりうるということが報告されている。興味深いことに、表面構造が対称ダイマーとなるダイヤモンド(100)(2x1)表面では、エチレン分子などと [2+2] 反応は起こらず、1,3-ブタジエンとの [4+2] 反応が容易に起こる [H10]。シリコン(100)表面ダイマーの非対称性が分子に対する反応性を特徴づけていることを強調しておきたい。

§ 4. Si(100)(2x1)表面と不飽和炭化水素との相互作用

4.1. エチレン

エチレンはSi(100)(2x1)表面にdi-σ結合することが高分解能電子エネルギー損失分光 (HREELS) による研究で報告されて以来 [Y5]、数々の実験的研究 [C2,C3,M2] や理論的研究 [P3, I1, M3] が行われ、吸着構造として我々が提案したモデル [Y5] が確立している (図9)。ここでは、高分解能Si2p光電子分光 (PES) を用いて分子と直接結合しているSiの状態を観測した例を紹介する。図10は、エチレンを

Si(100)表面に飽和量吸着させたときのSi2p光電子スペクトルである。図5と比較してスペクトルが単純になったことが分かる。表面Siのダン

グリングボンドに由来する成分SuとSdがほとんど消失する一方、新たな単一成分Adを導入することによりスペクトルは再現できる。減少したSuとSdの規格化された強度とAdのそれはほぼ一致する。SiとCの電気陰性度がそれぞれ1.8と2.5であることを考慮すると、Adの相対

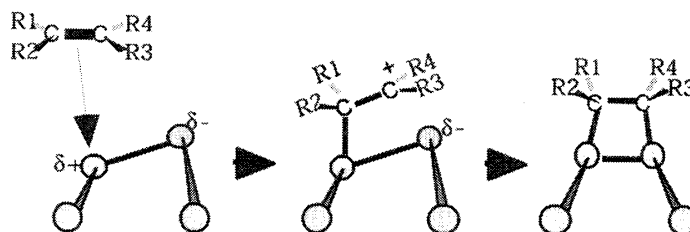


図8 Si(100)非対称ダイマーとアルケンの相互作用

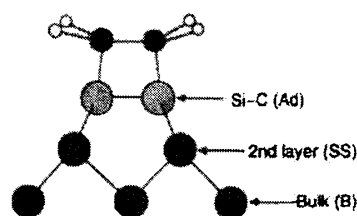


図9 Si(100)(2x1)表面に di-σ結合したエチレン分子

結合エネルギーが262meVであるので、ピークAdはエチレンのCに直接結合したSiに帰属できる。以上のことから、等価なSiC結合が形成されたことがわかる。すなわち、エチレン吸着により非対称ダイマーは対称ダイマーになる。さらに、エチレンの飽和被覆率を0.48MLと見積もることができた。このように、分子と直接結合した表面Si原子の状態を高分解能PESにより明らかにすることができる。

Widdraらは価電子帯の角度分解PES（分散関係の測定）から、ダイマー列が並んでいる方向 [011] に強く分散する非局在化した電子状態が存在することを報告している [W3,B4]。これは、分子間相互作用による1次元的な電子状態であり、分子を表面をテンプレートとして配列させることによる新たな物性の発現が期待できる。

4.2. シクロペンテン

HamersらのSTMおよび多重内部反射赤外分光 (MIRIAS) を用いた研究により、Si(100)(2x1)表面をテンプレートとしてシクロペンテンは(2x1)ダイマー列上に規則正しく配列することが明らかにされている [H5,H6]。しかしながら、STMは最表面の局所状態密度を観測し、MIRIASはCH伸縮振動領域のみを観測しているので、分子と表面との界面結合は明らかでなかった。我々は、価電子帯光電子分光 (PES)、Si2p高分解能PES、HREELSを用いて、分子の電子状態・振動状態を明らかにした [Y7,M4]。

価電子帯PESによると、Si表面のダングリングボンドと分子の π 結合が相互作用して吸着結合が生じていることが分かる。さらに、分子由来のエネルギー準位を調べると、吸着分子はシクロペンテンよりもシクロペンタンに良く似ていることが分かる。Si2pのPESからは、吸着によりSuおよびSd由来のピークがほぼ80%消失し、新たにSiC由来の単一ピークが出現することが分かった。更に、HREELSによる吸着分子の振動スペクトルからも、 π 結合（2重結合）が消失し、シクロペンタン的になっていることを支持する結果を得た。また、吸着状態が被覆量に依存せず単一であることが価電子帯PESとHREELSから分かった。このことは、HamersらのSTM観察とも一致する。以上のことから、シクロペンタンとSi(100)(2x1)表面のダイマーが一对一で相互作用し、di- σ SiC結合が形成され吸着していると結論できる。

4.3. シクロヘキセン

5員環のシクロペンテンの吸着状態は単一であった。不飽和結合を同様に1ヶ所だけもつ6員環のシクロヘキセンの吸着状態はどうなるであろうか？というのも、良く知られているように、シクロヘキセンには半椅子型と半舟型の配座異性体があり、さらに飽和環状炭化水素のシクロヘキサンには椅子型と舟形などの配座異性体があるからである [S2]。

価電子帯PESによると、シクロペンテンの場合と同様、Si表面のダングリングボンドとシクロヘキセン分子の π 結合が相互作用して吸着結合が生じている [Y6]。また、HREELSの結果から分子状で吸着していることが分かっている。よって、分子とSi(100)(2x1)は、§3で述べたようにcis付加で表面とdi- σ 結合すると考えられる。ところが、STM像を観察すると、2種の吸着状態が存在することが分かった (図11) [Y6]。一つは複数の突起からなる非対称なもの (A型とする)、もう一つは対称性が良い一つの突起として観測されるもの (B型とする)。吸着分子の電子状態がシクロヘキサン的であるとすると、表面との結合は同等のまま、いくつかの立体配座=吸着構造をとる可能性がある。図12に横方向から見た吸着構造モデルのうち2つを描いた。STM像におけるA型はねじれ舟型、B型は舟型と考えられる。垂直方向から表面を見下ろすと、舟型は対称的、ねじれ舟型は非対称で複雑な構造をしている。

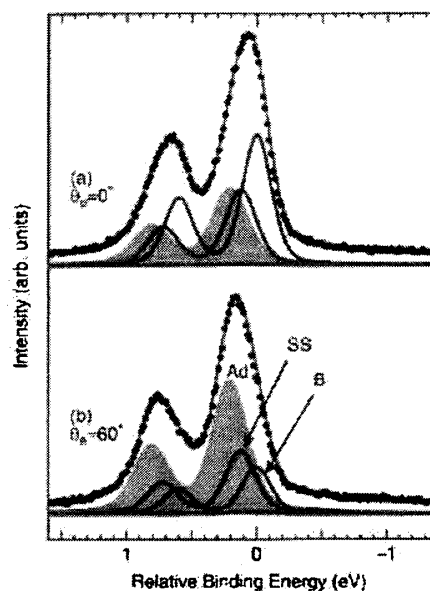


図10 エチレンが飽和吸着したSi(100)(2x1)表面の高分解能Si2p光電子スペクトル

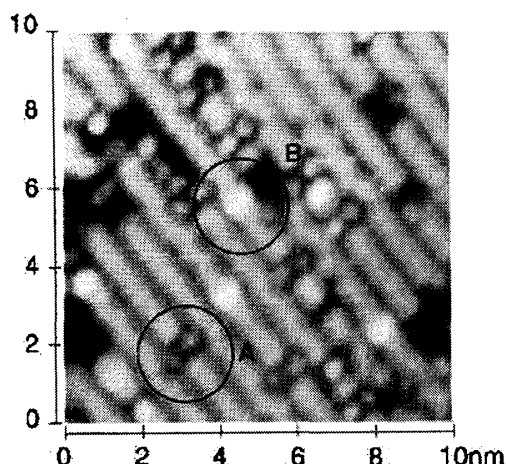


図11 Si(100)(2x1) 表面におけるシクロヘキサンのSTM像

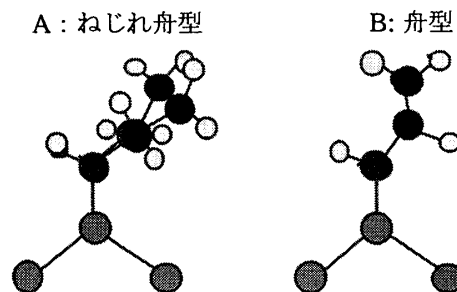


図12 Si(100)(2x1) におけるシクロヘキサンの吸着構造モデル (横から見た図)

STMの観察中に、A型とB型の間の転移は観測されなかった。つまり、立体配座間を転移するための活性化エネルギーは、室温程度の熱エネルギーでは越えられないことを示唆している。もし、配座間の転移がなんらかの摂動で制御が可能になれば、分子1個単位の究極のメモリーと見なせるかもしれない。

4.4. 1,4-シクロヘキサジエン

1,4-シクロヘキサジエンは、六角形の対辺に2重結合を2ヶ所持つ分子である。この分子の吸着構造モデルとしては、2つの π 結合が2つのダイマーと相互作用して吸着するtetra- σ 型(机型)と、1つの π 結合のみダイマーとdi- σ 結合するモデルが考えられる(図13)。

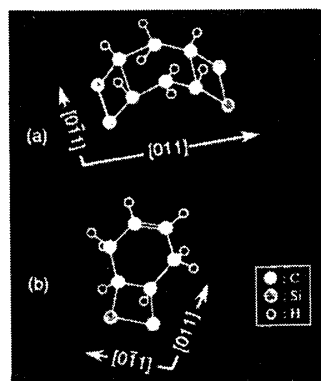


図13 1,4シクロヘキサジエンの吸着構造モデル

価電子帯PESより、表面に吸着している分子の占有分子軌道を調べると、2つの π 結合のうち1つのみが相互作用していることが分かった(図14) [H11,H12]。シンクロトロン放射光の直線偏光と光電子放出の選択則を用いることにより、分子はSi(100)(2x1)基板のダイマー列をテンプレートとして配向して並んでいることがわかった [H11]。di- σ 吸着した1,4-シクロヘキサジエンはシクロヘキサンのようになっていて、半椅子型と半舟型の2種の配座をとることが予想される。しかし、吸着量を変化させたときの価電子帯PES, HREELS, STMの結果は、吸着状態が単一であることを示している。これは、分子内に残った π 結合と、表面とのdi- σ 結合の2ヶ所で、分子内の炭素原子を平面内に位置させようとする力が働いているためと考えられる。実際、実験(価電子PESとSTM)でも [H11,H12] 第1原理計算による理論予測でも [A3], Si(100)(2x1)表面にdi- σ 吸着した1,4-シクロヘキサジエンの対称性は高い(Cs)ことが示唆されている。以上のように、この系は未反応の π 結合が真空側に張り出した配向をしているが(図

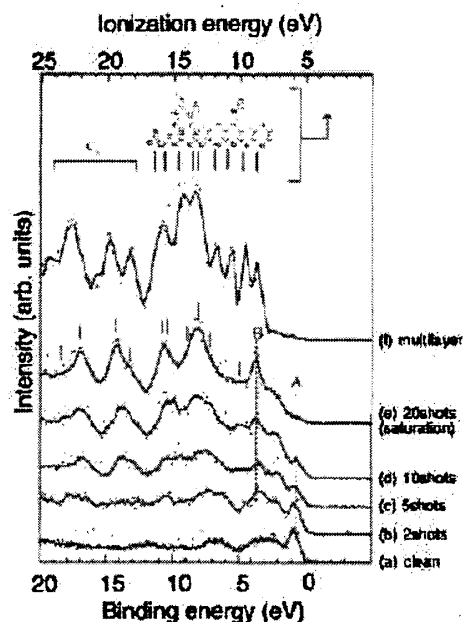


図14 1,4シクロヘキサジエンが吸着したSi(100)(2x1) 表面の価電子帯光電子分光スペクトル

13b), このことはSTMで直接観察することができる(図15). STMではフェルミレベル近傍のティップ位置における局所状態密度を観ていることになるので, 真空側に最も突き出しかつエネルギー的にもフェルミエネルギーに近い π 状態が優先的にSTM像に反映するものと考えている [H12].

対辺に2重結合を持つ不飽和炭化水素である1,5-シクロオクタジエンもSi(100)(2x1)表面上で同様の吸着状態をとることが既にHovisらによるSTMと表面赤外分光による研究で明らかにされている [H8].

4.5. ベンゼン

ベンゼンはHREELSの結果から [T3], Si表面上に $di-\sigma$ 結合を形成する吸着構造モデルが提案された(図16の(a)と(b)). (a)はバタフライ型と呼ばれている). その後STMの結果から, 室温で吸着すると時間の経過とともに(c)の机型に変化することが示唆された [L3]. 低温で飽和量吸着させた場合はバタフライ型がほとんどを占めることが報告されている [G1]. この場合, 価電子領域の光電子分光やSi2p光電子分光においてダングリングボンドに因るピークが約半分残存することが分かった [N2]. つまり, ベンゼン分子がバタフライ型で表面に吸着すると分子間相互作用(立体障害)により, ダイマー列内に2個の分子が最近接のダイマー上で吸着することはできないのである.

4.6. 1,3-シクロヘキサジエン

1,3-シクロヘキサジエンは共役な2重結合を持つ環状の不飽和有機分子である. したがって, 不飽和有機分子の二重結合とSi(100)表面のダングリングボンドとの反応が[4+2]反応及び[2+2]で反応が起こることが予想される(図17a,b). 図17cのSTM像から, 複数の吸着状態が存在することがわかる[H6]. 理論計算によると, 両方の反応が起こりえるが, 吸着エネルギーとしては[4+2]の方が安定らしい [C4]. [2+2]反応の吸着構造においては配座異性体が存在し, その結果3種類の吸着状態が考えられている. 価電子帯光電子分光およびHREELSの結果から1,3-シクロヘキサジエンはSi(100)表面で分子状で結合していることが分かっている [Y7,N2]. 被覆率が増えてくると比較的「立っている」図18(1)の構造の割合が増すことがHREELSの結果から分かった [N2]. これは, 吸着量が増えてくると分子間相互作用により立体障害が大きくなるので, できるだけ反発エネルギーを減少する配向をとるためだと考えられる.

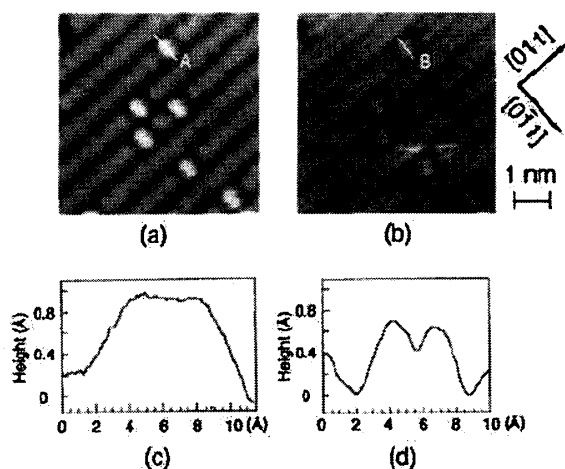


図15 1,4-シクロヘキサジエン/Si(100)(2x1)/STM像. (a) 占有状態像 (b) 非占有状態像 (c) Aの断面 (d) Bの断面. 非占有状態像では節が観測されている.

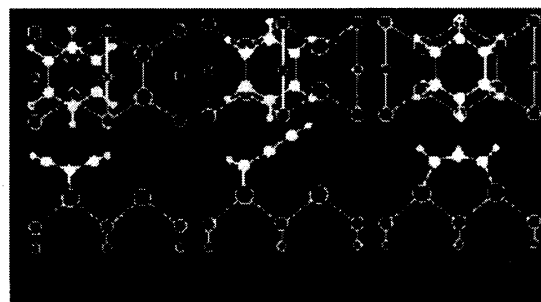


図16 ベンゼン/Si(100)(2x1)の吸着状態モデル

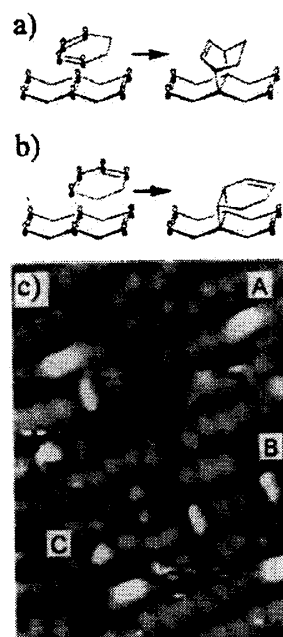


図17 1,3-シクロヘキサジエンの吸着メカニズムとSTM像

§ 5. まとめ

本稿では、簡単な分子および有機分子とSi(100)(2x1)表面の相互作用について最新の成果を中心に概観した。重要なことは、非対称ダイマーの上部Si原子 (Su) はルイス塩基として振る舞い、一方、非対称ダイマーの下部Si原子 (Sd) はルイス酸として振る舞う。個々の分子の吸着構造は分子固有の特徴が反映されている。今後、分子の特徴を活かした興味深い「有機分子/シリコン表面ハイブリッド系」の構築が期待されている [Y8] .

文献

- [A1] M.Aono et al, Phys. Rev. Lett.49(1982) 567.
 [A2] T. Abukawa, et.al, Phys. Rev. B62(2000)16069 and references therein.
 [A3] K. Akagi and S. Tsuneyuki, Surf. Sci. 493(2001)131.
 [B1] S.F.Bent, Surface Science 500 (2002)879 –903.
 [B2] S.F.Bent, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 2830-2842.
 [B3] F. T. Bacalzo, D. G. Musaev and M. C. Lin, J. Phys. Chem. B , 102 (1998) 2221-2225.
 [B4] U. Birkenheuer, U. Gutdeutsch, N. Rösch,, A. Fink, S. Gokhale, D. Menzel, P.Trischberger, and W. Widdra, J. Chem. Phys. 108, (1998) 9868.
 [C1] D.J.Chadi, Phys. Rev. Lett., 43(1979)43 & J. Vac. Sci. Technol. 16 (1979) 1290.
 [C2] C. C. Cheng, R. M. Wallace, P. A. Taylor, W. J. Choyke, and J. T. Yates Jr., J. Appl. Phys. 67, (1990) 3693.
 [C3] L. Clemen, et. al., Surf. Sci., 268 (1992) 205
 [C4] J. H. Choi and M. S. Gordon, J. Am. Chem. Soc. 121, I 131 1 (1999).
 [F1] R. E. Schlier and H. E. Farnsworth, J. Chem. Phys. 30, 917 (1959).
 [G1] S. Gokhale, P. Trischberger, D. Menzel, W. Widdra, H. Droege, H.-P. Steinruck, . Birkenheuer, U. Guideutsch. and N. Roesch, J. Chem. Phys. 100, 5554 (1998).
 [H1] K. Hata et al., PRL 86(2001)3084.
 [H2] S.B.Healy et al., PRL 87(2001)016105.
 [H3] R. J. Hamers and Y. Wang, Chem. Rev. 96 (1996)1261.
 [H4] R. J. Hamers, S.K. Coulter, M.D.Ellison, J.S.Hoivis, D.F.Padowitz, M.P.Schwartz, C.M.Greenliff, J.N.Russell, JR., Acc. Chem. Res. 33 (2000) 617-624
 [H5] J. S. Hovis, S. Lee, H. Liu, and R. J. Hamers, J. Vac. Sci. Technol. B 15, (1997) 1153.
 [H6] J. S. Hovis, H. Liu, and R. J. Hamers, Surf. Sci. 402-404, (1998) 1.
 [H7] R. J. Hamers, J. S. Hovis, S. Lee, H. Liu, and J. Shan, J. Phys. Chem. 101, (1997) 1489.
 [H8] J. S. Hovis and R. J. Hamers, J. Phys. Chem. 101, (1997) 9581.
 [H9] J. S. Hovis, H. Liu, and R. J. Hamers, J. Phys. Chem.B 102(1998)6873.
 [H10] M.Z.Hossain et al., Japn. J. Appl. Phys. 38(1998)L1496.
 [H11] K. Hamaguchi, S. Machida, K. Mukai, Y. Yamashita, and J. Yoshinobu, Phys. Rev. B62(2000)7576.
 [H12] K. Hamaguchi, et.al., J. Phys. Chem. B. 105 (2001) 3718..
 [I1] Y. Imamura, Y. Morikawa, T. Yamasaki, and H. Nakatsuji, Surf. Sci. 341, (1995) L1091.
 [K1] P. Krüger,, A. Mazur, J. Pollmann and G. Wolfgarten, Phys. Rev. Lett.57(1986)1468.
 [K2] Y.Kondo et al., Surf. Sci 453 (2000) L318.
 [L1] E. Landemark, C.J. Karlsson, Y.-C. Chao, and R.I.G. Uhrberg, Phys. Rev. Lett., 69 (1992) 1588
 [L2] H. Liu, R.J. Hamers, J. Am. Chem. Soc., 119 (1997) 7593
 [L3] G. P. Lopinski, D. J. Moffatt, and R. A. Wollkow, Chem. Phys. Lett. 282, 305(1998).
 [M1] T. Mitsui and K. Takayanagi, PRB 62(2000)R16251.
 [M2] F. Matsui, H. W. Yeom, A. Imanishi, K. Isawa, I. Matsuda, and T. Ohta, Surf. Sci. 401, (1998) L413.
 [M3] B. Meng, D. Maroudas, and W. H. Weinberg, Chem. Phys. Lett. 278, (1997) 97.

- [M4] S. Machida et al., *J. Phys. Chem. B* 106(2002)1691-1696.
- [N1] M. Nishijima, J. Yoshinobu, H. Tsuda, and M. Onchi, *Surf. Sci.*, 192 (1987) 383
- [N2] M. Nagao et al., unpublished.
- [P1] J. Pollmann, P. Krüger, and A. Mazur, *J. Vac. Sci. Tech. B* 5 (1987)945.
- [P2] E.Pehl and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.*, 71(1993)2338.
- [P3] Wei Pan, Tianhai Zhu, and Weitao Yang, *J. Chem. Phys.* 107, (1997) 3981.
- [S1] R. E. Schlier and H. E. Farnsworth, *J. Chem. Phys.* 30, 917 (1959).
- [S2] 須網哲夫「立体配座解析」(東京化学同人, 1968), ほかに有機化学の教科書.
- [T1] T. Tabata, T. Aruga and Y. Murata, *Surf.Sci* 179 (1987) L63.
- [T2] A.V.Teplyakov, M.J.Kang, S.F.Bent, *J. Am. Chem. Soc.* 119(1997)11100.
- [T3] Y. Taguchi, M. Fujisawa, T. Takaoka, T. Okada, and M. Nishijima, *J. Chem. Phys.* 5, 6870 (1991).
- [W1] R.A. Wolkow, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 50 (1999) 413
- [W2] Y. Widjaja, M. M. Mysinger, and C. B. Musgrave, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 2527-2533.
- [W3] W. Widdra, A. Fink, S. Gokhale, P. Trischberger, D. Menzel, U. Birkenheuer, U. Gutdeutsch, and N. Rösch, *Phys. Rev. Lett.* 80, (1998) 4269.
- [Y1] Y. Yamashita, K. Hamaguchi, S. Machida, K. Mukai and J. Yoshinobu, *J. Electron Spec. Rel. Pheno.* 114/115 (2001)389.
- [Y2] T.Yokoyama and K. Takayanagi, *PRB* 61(2000)R5078.
- [Y3] Y. Yamashita, S. Machida, M. Nagao, S.Yamamoto, Y. Kakefuda and K.Mukai and J. Yoshinobu, *Jpn. J. Appl. Phys* 41(2002)L272-L274.
- [Y4] J. Yoshinobu, S. Tanaka and M. Nishijima, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) 1171.
- [Y5] J. Yoshinobu, H. Tsuda, M. Onchi, and M. Nishijima, *J. Chem. Phys.* 87, (1987) 7332.
- [Y6] J. Yoshinobu, et.al., *J. Electron Spec. Rel. Pheno.* 114/115 (2001)383-387.
- [Y7] Y. Yamashita, K. Hamaguchi, S. Machida, K. Mukai, J. Yoshinobu, S. Tanaka and M. Kamada, *Appl. Surf. Sci.*, 169/170(2001)172.
- [Y8] J. T. Yates Jr., *Science* 279 (1998) 335.