吸着有機分子の非接触型原子間力顕微鏡観察 分子像の定量的理解に向けて

笹原 亮・上塚 洋・石橋孝章・大西 洋

(財) 神奈川科学技術アカデミー 極限表面反応プロジェクト
〒213 0012 神奈川県川崎市高津区坂戸 3-2-1 KSP 東棟 404

(2001 年 10 月 18 日受理)

Noncontact Atomic Force Microscope Topography of Adsorbed Organic Molecules

Akira SASAHARA, Hiroshi UETSUKA, Taka-aki ISHIBASHI and Hiroshi ONISHI

Surface Chemistry Laboratory, Kanagawa Academy of Science and Technology
KSP East 404, 3-2-1 Sakado, Takatsu-ku, Kawasaki, Kanagawa 213-0012

(Received October 18, 2001)

Noncontact atomic force microscopy (NC-AFM) images of the mixed monolayers of carboxylates prepared on a TiO_2 (110)-(1 × 1) surface are presented. The order of the height of formate, acetate, pivalate, and propiolate molecules is reproduced in the NC-AFM images, while the difference in the height is smaller than that expected from their true heights. The shrinkage of the height difference is ascribed to the contribution of several molecules to the tip-molecule force. On the other hand, trifluoroacetate is imaged as a spot shorter than the acetate though the two ions have an equal true height. This indicates that the image contrast reflects the permanent dipole moment of the molecules. The experimental results show that the organic molecules can be individually identified by the NC-AFM and the experimentally obtained topography is interpreted referring to physical and chemical characteristics of the molecules.

1. はじめに

非接触型原子間力顕微鏡 (NC-AFM) は原子間にはたらく微弱な引力の相互作用を測定量とする走査プローブ顕微鏡である。探針・試料間にはたらく力の大きさは、先端に探針のついた梃 (カンチレバー) を共振周波数 (f_0) で加振して試料表面に接近させ、振動数の変化分 (Δf) として検出される (周波数変調検出法¹⁾)。設定した大きさの力を検出するように制御した探針の位置を画面上に表示したものが凹凸像となる。

ここで、NC-AFM 像の凹凸が何を表しているかを考えてみる。試料表面が均質な場合には探針・表面間の距離が常に一定になるので、画像の凹凸は表面の凹凸を再現するように思える。単結晶表面で平坦なテラスや結晶構造から推定される高さに等しいステップが観察されること^{2,3)}はこの予想を裏付ける。また、試料表面が平坦

でも相互作用に局所的な違いがある場合には、 Δf が一定になるように探針・表面間の距離が制御されるため、あたかも凹凸があるような画像が得られるだろう。Meyer らは $\text{Si}(111)$ 面の平坦なテラスで観察された凹凸が、不純物による局所的な静電気力に起因すると報告している⁴⁾。このように比較的広い走査範囲では画像の凹凸は理解しやすいものとなる。

では、単一分子レベルで観測される凹凸も同様に解釈してよいだろうか？この疑問に答えることは容易ではない。なぜなら、原子・分子スケールで凹凸や物性を制御した試料表面の作製は困難だからである。本研究では NC-AFM 像の凹凸を試料表面の特性を踏まえた上で理解することを目的とし、異なる種類の有機分子を同一走査範囲内で画像化した。構造や電子配置が既知の有機分子を利用することで、凹凸や物性が単分子スケールで異なる表面を作製できる。一連の実験結果から NC-AFM により分子を 1 つ 1 つ識別できることを実証し、画像の凹凸を分子の大きさや性質と対比しながら考察する。

E-mail: oni@net.ksp.or.jp

2. カルボン酸イオンの吸着構造

本研究では二酸化チタン (TiO_2) 表面に吸着させたカルボン酸イオン (RCOO^-) を観察対象とした。Fig. 1 (a), (b) に $\text{TiO}_2(110)(1 \times 1)$ 面, 観察した 5 種類の RCOO^- , ギ酸イオン (HCOO^-), 酢酸イオン (CH_3COO^-), ピバール酸イオン ($(\text{CH}_3)_2\text{CCOO}^-$), プロピオール酸イオン ($\text{HC}\equiv\text{CCOO}^-$), トリフルオロ酢酸イオン (CF_3COO^-) のモデルを示す。

$\text{TiO}_2(110)(1 \times 1)$ 面は 900 K でのアニーリングと Ar^+ スパッタリングを繰り返すことで得られる。この表面では $[001]$ 方向にのびる Ti 原子列と O 原子列が交互に並んでおり, 単位格子のサイズは $0.30 \times 0.65 \text{ nm}^2$ である⁵⁾。

ギ酸 (HCOOH), 酢酸 (CH_3COOH) 分子は $\text{TiO}_2(110)(1 \times 1)$ 面でそれぞれ HCOO^- と H^+ , CH_3COO^- と H^+ に解離する。 HCOO^- , CH_3COO^- はいずれも OCO から成る平面を表面に対して垂直にして⁶⁾ 2 つの Ti 原子にブリッジ型に吸着する⁷⁾。STM 像では Ti 原子列上の明るい点像として観察され⁸⁾, 飽和吸着状態では基盤に対して $[001]$ 方向に 2 倍の周期を持つ (2×1) 構造 ($0.60 \times 0.65 \text{ nm}^2$) の単分子層を形成する^{8,9)}。福井賢一氏は NC-AFM によるこれらのイオンの観察を達成している¹⁰⁾。

我々の実験で用いた RCOO^- はいずれも Ti 列上に吸着し, 飽和吸着状態で (2×1) 周期に配列することから, HCOO^- , CH_3COO^- と同様にブリッジ型に吸着すると考えられる。Fig. 1 (b) に示した各 RCOO^- の高さは, 各原子間の結合距離および結合角を気相でのカルボン酸 (RCOOH) の値, OCO の角度を HCOO^- での実測値 126°

としたときの, Ti 原子から最上部の H, F 原子までの距離である。異なる種類の RCOO^- がブリッジ型に吸着して混合分子層を形成するならば, 単分子スケールでの表面の凹凸や物性を Fig. 1 (b) に示したモデルにしたがって推定できる。

3. 実験

実験には市販の超高真空型原子間力顕微鏡 (JEOL, JSPM 4500 A) を使用した。装置は試料準備室, 顕微鏡室の 2 つの真空槽から成り, 圧力は $3 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ 以下である。混合吸着層は試料準備室で $\text{TiO}_2(110)(1 \times 1)$ 面を室温で RCOOH ガスに露出して作成し, 2 種類の RCOO^- の比率はガスの導入量を変えて調整した。

本研究で使った顕微鏡は周波数変調検出法を採用している¹¹⁾。NC-AFM 観察は室温で, バネ定数, 共振周波数が $\sim 14 \text{ N/m}$, $\sim 300 \text{ kHz}$ の Si カンチレバー (NSCS 11, NT-MDT) を使用して行った。振動振幅全幅 (A_{p-p}) は約 6 nm とし, 試料電位 (V_s) は探針 試料間の接触電位差による静電的相互作用を排除するため最小の $|\Delta f|$ で画像が得られる値に設定した⁴⁾。

4. 結果

4.1 分子の高さと画像の凹凸

最初に, 試料表面の凹凸が NC-AFM 像中でどの程度再現されるかを検討した結果を紹介する^{12, 13)}。この目的には高さだけが異なり探針との相互作用の種類が同じ RCOO^- を比較することが適当であり, HCOO^- , CH_3COO^- , $(\text{CH}_3)_2\text{CCOO}^-$, $\text{HC}\equiv\text{CCOO}^-$ を観察対象とした。これらの分子は C-H 単結合の水素原子で終端され

Fig. 1 Structure of the substrate and molecules employed. (a): A ball model of the $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ surface where black and gray spheres represent Ti and O atoms, respectively. (b): Atom geometry of the carboxylates adsorbed on the surface. (1): formate, (2) acetate, (3) pivalate, (4) propiolate, and (5) trifluoroacetate.

ており、探針の Si 原子との化学結合力は無視できる。また、 CH_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{C}$, $\text{HC}\equiv\text{C}$ の分極は小さいため、各 RCOO^- の永久双極子の大きさはほぼ等しいと考えられる。以下に示す結果は、全て同一のカンチレバーを使用して得られたものである。

Fig. 2 (a) は HCOOH ガスに露出した $\text{TiO}_2(110)$ 面の NC-AFM 像である。(2×1) 周期に配列した一様な高さ(明るさ)の点像 1 つ 1 つが HCOO^- であり¹⁰⁾、暗い部分は HCOO^- が吸着していない空きサイトである。断面図から高さ方向の精度は 0.01 nm 程度であることがわかる。この表面を 0.6 L ($1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ Torr s}$) の CH_3COOH ガスに露出すると高さの異なる点像が観察されるようになる (Fig. 2 (b))。高い点像の数は CH_3COOH ガスの導入量に伴い増加するので、 HCOO^- と交換吸着した CH_3COO^- に帰属できる。 HCOO^- , CH_3COO^- は (2×1) 周期を保って配列しているため、混合吸着層においてもブリッジ型に吸着すると考えてよい。画像内での HCOO^- と CH_3COO^- の高さの差は断面図から 0.06 nm であることがわかる。

同様の実験を RCOO^- の組み合わせを換えて行った結果を次に示す。Fig. 3 (a), (b), (c) はそれぞれ HCOO^- と $(\text{CH}_3)_2\text{CCOO}^-$, CH_3COO^- と $(\text{CH}_3)_2\text{CCOO}^-$, HCOO^- と $\text{HC}\equiv\text{CCOO}^-$ の混合吸着層の NC-AFM 像である。いず

れの画像でも明るさの異なる点像が (2×1) 周期に配列している。(a), (b) における高い点像は $(\text{CH}_3)_2\text{CCOO}^-$ であり, (c) では $\text{HC}\equiv\text{CCOO}^-$ である。各画像の断面図より得られる 2 種類の RCOO^- の像の高さの差はそれぞれ 0.11, 0.04, 0.20 nm となる。

RCOO^- の NC-AFM 像中での高さと実際の高さとの関係は Fig. 4 のようになる。横軸は Fig. 1 (b) に示した各 RCOO^- の実際の高さであり、縦軸は HCOO^- を基準とした画像中での高さである。各 RCOO^- の先端の H 原子をファンデルワールス半径を持つ剛体球と仮定し、その凹凸を探針がなぞるとすると、画像中での高さは実際の高さと一対一に対応することになる (図中破線)。しかし実測した点を結ぶ直線 (図中実線) の傾きは 0.7 となり、画像中での高さの差は実際の高さの差の約 70 % となることがわかる。

画像中での RCOO^- の高さの差が実際の差より小さくなる理由を、 $\text{HC}\equiv\text{CCOO}^-$ と HCOO^- の共吸着表面について簡単なシミュレーションを行って考察してみる¹³⁾。Fig. 3 (c) における 4 つの実測値, Δf (- 99 Hz), $\text{HC}\equiv\text{CCOO}^-$ と HCOO^- の高さの差 (0.20 nm, 断面図 A), HCOO^- 層の凹凸 (0.02 nm, 断面図 B), $\text{HC}\equiv\text{CCOO}^-$ 像の半値全幅 (0.88 nm) を再現するようにシミュレーションを構築した。

Fig. 2 NC-AFM images ($10 \times 10 \text{ nm}^2$) of the $\text{TiO}_2(110)$ surfaces covered by carboxylates. (a): Pure formate monolayer. $\Delta f = -132 \text{ Hz}$, $V_s = +0.4 \text{ V}$ and $A_{p-p} = 6.8 \text{ nm}$. (b): The surface in (a) exposed to 0.6 L of acetic acid. $\Delta f = -106 \text{ Hz}$, $V_s = +0.3 \text{ V}$, and $A_{p-p} = 7.2 \text{ nm}$. Cross sections were determined on the lines inserted in the images.

Fig. 3 NC-AFM images ($10 \times 10 \text{ nm}^2$) of mixed monolayers of (a) formates and pivalates, (b) pivalates and acetates, and (c) formates and propiolates. (a): $\Delta f = -83 \text{ Hz}$, $V_s = +0.2 \text{ V}$, $A_{p-p} = 7.2 \text{ nm}$. (b): $\Delta f = -99 \text{ Hz}$, $V_s = +0.2 \text{ V}$, and $A_{p-p} = 6.8 \text{ nm}$. (c): $\Delta f = -99 \text{ Hz}$, $V_s = +0.1 \text{ V}$, and $A_{p-p} = 5.4 \text{ nm}$. Cross sections were determined on the lines inserted in the images.

Fig. 4 The relation between the image height and physical height of the adsorbed carboxylates.

Fig. 5はシミュレーションに用いた探針、試料のモデルである。探針はバルクを表すSiでできた球体と先端のSi原子クラスター、試料は平板で近似した TiO_2 基板と RCOO^- 単分子層から成るとしている。単分子層では中心に1個の $\text{HC}\equiv\text{CCOO}^-$ が孤立している。Fig. 3(c)で $\text{HC}\equiv\text{CCOO}^-$ 像の形状が真円であることから探針先端が水平方向に対称な構造を持つと考えてよいので、クラスターは正四面体としている。

Fig. 5 The overview of the model of the tip and surface used in the simulation.

Δf は、調和振動子とみなした探針が検出する力の、試料表面に接近するほど値が大きくなるように重みをつけた平均値から計算できる¹⁴⁾。探針が検出する力は球体 TiO_2 基板、球体 RCOO^- 吸着層、Si クラスタ TiO_2 基板、Si クラスタ RCOO^- 吸着層間の相互作用力の和とした。球体 TiO_2 基板、球体 RCOO^- 吸着層、Si クラスタ TiO_2 基板間のポテンシャルには構成原子間に距離の6乗に反比例する引力項のみを、最も近接した Si クラスタ RCOO^- 層間には構成原子間に斥力項を含むレナード・ジョーンズポテンシャル ($m, n = 6, 12$) を仮定した¹⁵⁾。

Fig. 6 (a) は RCOO^- の C 原子と探針先端の Si 原子の距離を z として計算した $z \Delta f$ カーブである。 $\text{HC}\equiv\text{CCOO}^-$ と HCOO^- の高さの差が 0.20 nm となる Δf は -144 Hz となる。 HCOO^- 、 $\text{HC}\equiv\text{CCOO}^-$ の分子軸を通る

断面図を [001] 方向に $\Delta f = -144$ Hz で描くと Fig. 6(b) のようになり、 $\text{HC}\equiv\text{CCOO}^-$ と HCOO^- の高さの差、 HCOO^- 層の凹凸 (0.016 nm) を同時に再現できる。Fig. 3(c) を与えた実測の Δf との差違は、厳密に実測できないカンチレバーの振動振幅、バネ定数等のパラメータのためであると考えられる。また、分子像の半値全幅は 0.656 nm となるが、探針先端の Si 原子の配置の差違によるものと考えられ、シミュレーションの結果はほぼ実験結果を再現しているとしてよいだろう。

このシミュレーションの結果から求めた HCOO^- 、 $\text{HC}\equiv\text{CCOO}^-$ の真上に探針がいるときの全 Δf (-144 Hz) に対する RCOO^- の寄与を Table 1 に Δf で示す。 HCOO^- 上では探針先端は H 原子から 0.46 nm 上方にあり、直下の HCOO^- 、周囲の RCOO^- の寄与はそれぞれ 23, 22% となる。一方、 $\text{HC}\equiv\text{CCOO}^-$ 上では H 原子から 0.40 nm

Fig. 6 The calculated $z \Delta f$ curve. The right, center, and left curves in (a) were obtained above the propiolate, the formate, and at the hollow. (b) Line profile crossing the propiolate isolated in the formate monolayer obtained by the simulation. The dotted line shows the profile experimentally obtained in Fig. 3 (c).

Table 1 Contribution of the forces to the frequency shift set at -144 Hz.

Force	On the formate (Si-H = 0.46 nm)	On the propiolate (Si-H = 0.40 nm)
Sphere-substrate	- 77.4 Hz	- 59.4 Hz
Sphere-carboxylate		
	(A) formate at (3.00, 3.25) - 0.5 Hz	(A) propiolate at (3.00, 3.25) - 0.7 Hz
	(B) other carboxylates - 12.8 Hz	(B) other carboxylates - 8.0 Hz
	(A) + (B) - 13.3 Hz	(A) + (B) - 8.7 Hz
Cluster-substrate	- 1.5 Hz	- 0.8 Hz
Cluster-carboxylate		
	(A) formate at (3.00, 3.25) - 32.6 Hz	(A) propiolate at (3.00, 3.25) - 66.4 Hz
	(B) other carboxylates - 19.0 Hz	(B) other carboxylates - 8.6 Hz
	(A) + (B) - 51.6 Hz	(A) + (B) - 75.0 Hz
Total	- 143.8 Hz	- 143.9 Hz

上方にあり、直下の $\text{HC}\equiv\text{CCOO}^-$ の寄与は 47%，周囲の HCOO^- の寄与は 12% となる。 Si-H の化学結合距離は 0.15 nm であるため 0.4 nm 以上離れた RCOO^- 探針間の化学結合的な相互作用は無視でき、シミュレーションが矛盾のない結果を導いていることもわかる。

シミュレーションの結果は次のように解釈できる。探針が HCOO^- 層上にいるときには、検出する力の距離依存性が小さいために複数の HCOO^- との相互作用の総和が $\Delta f = -144$ Hz に相当する力となる。 $\text{HC}\equiv\text{CCOO}^-$ 上にくると、周囲の HCOO^- の寄与は探針との距離が大きくなるために低下する。したがって探針は $\text{HC}\equiv\text{CCOO}^-$ に 0.40 nm まで接近し、力の減少分を補償するのである。結果として生じる探針先端と $\text{HC}\equiv\text{CCOO}^-$ 、 HCOO^- の距離の差 0.06 nm が、実際の高さの差 (0.26 nm) と画像内での高さの差 (0.20 nm) との差違として現われることになる。

このような描像が正しければ、十分な広さを持つ HCOO^- 層と CH_3COO^- 層の画像内での高さの差は HCOO^- と CH_3COO^- の実際の高さの差に等しくなるはずである。Fig. 7 は HCOO^- の単層を 0.9 L の CH_3COOH に露出した表面の画像であり、 CH_3COO^- の密度が高い部分がより明るいことがわかる。断面図では周囲に

Fig. 7 NC-AFM image ($10 \times 10 \text{ nm}^2$) of the formate-covered surface exposed to 0.9 L of acetic acid. $\Delta f = -118$ Hz, $V_s = +0.2$ V, and $A_{p-p} = 7.4$ nm. Cross sections were determined on the lines inserted in the images.

HCOO^- の多い CH_3COO^- (A) は HCOO^- より 0.06 nm 高いが、集まっている部分の CH_3COO^- (B) は 0.09 nm 高く実際の高さの差に近くっており、上記の考察を裏付ける。

4.2 分子の永久双極子と画像の凹凸

次に、試料表面の局所的な相互作用の違いが画像の凹凸に及ぼす影響を調べた結果を紹介する¹⁶⁾。1節で述べたように、実際の高さが等しく探針との相互作用が異なる分子がある場合、より強く相互作用する分子が高い点像として観察されると予想される。実験には実際の高さが等しい RCOO^- を比較することが適当であり、 CH_3COO^- と CF_3COO^- を観察対象とした。

Fig. 8 は CH_3COO^- および CF_3COO^- の単分子層の NC-AFM 像である。これらの表面の作製前には装置全体をベークアウトしており、異種の RCOO^- は混入していない。 CH_3COO^- および CF_3COO^- は (2×1) 周期に配列したような高さの点像として観察されている。暗い部分は Fig. 2 (a) と同様、空きサイトである。

Fig. 9 (a) は共吸着表面の作製を数度くり返したのち、 $\text{TiO}_2(110)(1 \times 1)$ 面を 4 L の CF_3COOH ガスに暴露した表面の NC-AFM 像である。表面は完全には被われておらず、高さの異なる点像が観察されている。高い点像、低い点像、空きサイトの数は画像中でそれぞれ 36, 128, 60 である。この表面に 3 L の CH_3COOH ガスを導入すると Fig. 9 (b) に示すように高い点像の数が増え、点像がきれいな (2×1) 周期に配列する。高い点像、低い点像、空きサイトの数はそれぞれ 71, 119, 13 となる。したがって高い点像は CH_3COO^- であり、ガスの導入前にあった空きサイトに CH_3COO^- が吸着したことになる。 CH_3COO^- は CF_3COO^- より 0.04 nm 程度高い点像として観察されている。

なぜ CH_3COO^- は CF_3COO^- より高い点像として観察されたのだろうか？ Cu 表面にブリッジ型に吸着した CH_3COO^- および CF_3COO^- の Cu-O 結合距離、OCO の角度は等しいことが報告されており¹⁷⁾、 $\text{TiO}_2(110)$ 表面においても両 RCOO^- の構造はほぼ等しいと考えられる。したがって、基板の Ti 原子から先端の H 原子、F 原子までの高さは等しいことになる (Fig. 1 (b))。H, F 原子のファンデルワールス半径はそれぞれ 0.12, 0.13, 0.15 nm なので¹⁸⁾、剛体球の H, F 原子の凹凸を探針がなぞるとすると、むしろ CF_3COO^- の方が若干高く観察されるはずである。

CH_3COO^- と CF_3COO^- の画像中での高さの差は各 RCOO^- の実際の高さで説明できないことから、探針との間にはたらく相互作用の大きさが異なるためと結論される。相互作用の大きさに差を生じさせる分子の性質と

Fig. 8 NC-AFM images ($9 \times 9 \text{ nm}^2$) of the (a) pure acetate monolayer and (b) pure trifluoroacetate monolayer. (a): $\Delta f = -88 \text{ Hz}$, $V_s = -0.2 \text{ V}$, and $A_{p-p} = 6.8 \text{ nm}$. (b): $\Delta f = -81 \text{ Hz}$, $V_s = +0.1 \text{ V}$, and $A_{p-p} = 6.8 \text{ nm}$. Cross sections were determined on the lines inserted in the images.

Fig. 9 NC-AFM images ($9 \times 9 \text{ nm}^2$) of the mixed monolayers of the acetates and trifluoroacetates. (a): $\Delta f = -75 \text{ Hz}$, $V_s = +0.3 \text{ V}$, and $A_{p-p} = 6.8 \text{ nm}$. (b): $\Delta f = -75 \text{ Hz}$, $V_s = +0.1 \text{ V}$, $A_{p-p} = 6.9 \text{ nm}$. Cross sections were determined on the lines inserted in the images.

して永久双極子を考えてみる。Fig. 1 (b) で COO⁻ は上向きに分極しており、CH₃ の分極は小さいため、CH₃COO⁻ は上向きの双極子となる。その大きさは TiO₂ (110) 面上の HCOO⁻ と同程度と考えられ、約 0.9 D⁽¹⁹⁾ (1 D = 3.336 × 10⁻³⁰ C m) であろう。一方、CF₃COO⁻ の C-F 結合は C^{δ+}-F^{δ-} のように強く分極しており、CF₃ の分極は Fig. 1 (b) で下向きとなる。その大きさは HCF₃ 分子と同程度の約 1.65 D⁽²⁰⁾ と考えられる。したがって CF₃COO⁻ は Fig. 1 (b) で下向きの約 0.75 D の永久双極子となり、永久双極子の絶対値は CH₃COO⁻ の方が CF₃COO⁻ より大きいと予想される。CH₃COO⁻ と CF₃COO⁻ はそれぞれ探針に双極子を誘起し、双極子誘起双極子相互作用の大きさの差が各 RCOO⁻ の画像中での高さの差として現れると理解できる。

5. ま と め

本研究では NC-AFM 像の凹凸をどのように理解すべきに焦点を当てて有機分子を観察した。得られた画像では有機分子が 1 つ 1 つ識別でき、NC-AFM が異種の分子を識別する能力を持つことを初めて実証した。この分子識別能は有機分子デバイス、化学反応のその場観察等に応用する分析ツールとして不可欠なものである。また、高分解能 NC-AFM 像の凹凸が探針試料間の相互作用の距離依存性や強さを考慮して理解できることを示した。NC-AFM の測定精度が現在以上に向上すれば吸着分子の形状や物性について精密な評価が可能になると期待できる。

文 献

- 1) T.R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne and D. Rugar: J. Appl. Phys. **62**, 668 (1991).
- 2) F.J. Giessibl: Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 3726 (1994).
- 3) W. Allers, S. Langkat and R. Wiesendanger: Appl. Phys. A **72** [Suppl.], S 27 (2001).
- 4) E. Meyer, L. Howald, R. Lüthi, H. Haefke, M. Rüttschi, T. Bonner, R. Overney, J. Frommer, R. Hofer and H.-J. Güntherodt: J. Vac. Sci. Technol. B **12**, 2060 (1994).
- 5) V.E. Henrich and P.A. Cox: "The Surface Science of Metal Oxides" (Cambridge University Press, Cambridge, 1994).
- 6) Q. Guo, I. Cocks and E.M. Williams: J. Chem. Phys. **106**, 2924 (1997).
- 7) S. Thevuthasan, G.S. Herman, Y.J. Kim, S.A. Chambers, C.H.F. Peden, Z. Wang, R.X. Ynzunza, E.D. Tober, J. Morais and C.S. Fadley: Surf. Sci. **401**, 261 (1998).
- 8) H. Onishi and Y. Iwasawa: Chem. Phys. Lett. **226**, 111 (1994).
- 9) H. Onishi, Y. Yamaguchi, K. Fukui and Y. Iwasawa: J. Phys. Chem. B **100**, 9582 (1996).
- 10) K. Fukui, H. Onishi and Y. Iwasawa: Appl. Surf. Sci. **140**, 259 (1999).
- 11) S. Kitamura and M. Iwatsuki: J. Appl. Phys. **34**, L 145 (1995).
- 12) A. Sasahara, H. Uetsuka and H. Onishi: Surf. Sci. **481**, L 437 (2001).
- 13) A. Sasahara, H. Uetsuka and H. Onishi: Appl. Surf. Sci. in press.
- 14) F.J. Giessibl: Phys. Rev. B **56**, 16010 (1997).
- 15) H. Hölscher, W. Allers, U.D. Schwarz, A. Schwarz and R. Wiesendanger: Phys. Rev. B **62**, 6967 (2000).
- 16) A. Sasahara, H. Uetsuka and H. Onishi: Phys. Rev. B **64**, 121406 (R) (2001).
- 17) K.-U. Weiss, R. Dippel, K.-M. Schindler, P. Gardner, V. Fritzsche, A.M. Bradshaw, A.L.D. Kilcoyne and D.P. Woodruff: Phys. Rev. Lett. **69**, 3196 (1992).
- 18) A. Bondi: J. Phys. Chem. **68**, 441 (1964).
- 19) H. Onishi, T. Aruga, C. Egawa and Y. Iwasawa: Surf. Sci. **193**, 33 (1988).
- 20) D.R. Lide (ed.): "CRC Handbook of Chemistry and Physics, 81st Edition" (CRC Press, Boca Raton, FL, 2000).