Si(100)表面へのエチレンの環化付加反応 における前駆状態の直接観測[†]

梅山裕史・長尾昌志*・向井孝三・山下良之・吉信 淳

東京大学物性研究所 ☎ 277-8581 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

*分子科学研究所 ☎ 444-8585 愛知県岡崎市明大寺町字西郷中 38

(2005 年 3 月 22 日受付; 2005 年 5 月 2 日掲載決定)

Precursor Mediated Cycloaddition Reaction of Ethylene on Si(100)c(4×2)

Hirobumi UMEYAMA, Masashi NAGAO*, Kozo MUKAI, Yoshiyuki YAMASHITA
and Jun YOSHINOBU

The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8581

*Institute for Molecular Science, Myodaiji, Okazaki, Aichi 444-8585

(Received March 22, 2005 ; Accepted May 2, 2005)

The adsorption states of ethylene on Si(100)c(4×2) were studied by means of high-resolution electron energy loss spectroscopy at low temperatures. We found that some of ethylene molecules are weakly bonded to the surface as a π -complex type at low temperatures (~ 50 K). This species is converted to di- σ bonded ethylene by heating. Thus, we conclude that the π -complex species is a stable intrinsic precursor for the cycloaddition reaction (the di- σ bond formation) of ethylene on Si(100)c(4×2). The activation energy from the π -complex precursor to the di- σ chemisorption state is experimentally estimated to be 0.20 eV.

1. はじめに

有機分子/Si(100) ハイブリット系は、表面の Si ダイマールをテンプレートとして分子を配列することが可能なことや、吸着エネルギーが大きく熱的に安定であることから、将来分子デバイスへの応用が期待されている¹⁻³⁾。有機分子を基板に接合する反応として、エチレン⁴⁾やアセチレン⁵⁾などの不飽和炭化水素が環化付加によって Si(100) 表面に di- σ Si-C 化学結合を形成する反応がある (Fig. 1 (c))。この反応の発見以来、様々な不飽和炭化水素の化学吸着状態が研究されてきた。しかしながら、この di- σ 結合形成のメカニズムについては研究例が少なく、現在も議論されている。Liu と Hamers は、赤外分光法を用いることで Si(100) 表面へのエチレンの環化付加反応に対する可能な 2 つのモデルを提案した⁶⁾。1 つは 3 原子結合状態 (π -complex 状態) を経

由するモデル (Fig. 1 (a)) で、もう 1 つはラジカル状態 (diradical 状態) を経由するモデル (Fig. 1 (b)) である。一方、この反応は量子化学計算によって理論的にも研究され、エチレン⁷⁾やアセチレン⁸⁾の場合、 π -complex 状態と diradical 状態の両方が安定な前駆状態であり、これらを経由して化学吸着すると報告された。また、シクロペンテン^{9, 10)}や 1,3-シクロヘキサジエン¹¹⁾の場合、 π -complex 前駆状態に引き続いて化学吸着するという計算結果が報告されている。このように、 π -complex 状態は化学吸着への環化付加反応における安定中間体であることが示唆されている。

最近、Nagao らはエチレンの臭素一置換体であるビニルプロマイド ($\text{CHBr}=\text{CH}_2$) を用いて、低温での高分解能電子エネルギー損失分光 (HREELS) 測定により、di- σ 結合形成の前駆状態を観測し、 π -complex 前駆状態であると結論づけた¹²⁾。HREELS スペクトルの時間変化を追跡することによって π -complex 前駆状態から di- σ 吸着状態にいたる速度論的パラメータを得た。Nagao らの結果は、Si(100) 表面へのアルケン分子の環化付加反

[†] 第 24 回表面科学講演大会 (2004 年 11 月 8 日~11 月 10 日) にて発表

E-mail: yoshinobu@issp.u-tokyo.ac.jp

Fig. 1. Proposed models for the adsorption processes of ethylene on Si(100). (a) π -complex intermediate and (b) diradical intermediate.

応における前駆状態を実験的に初めて観測した研究である。しかし、ビニルプロマイドは π -complex 前駆状態から di- σ 吸着状態に反応が進んだ後に、一部の分子の C-Br 結合が切れ、臭素原子が解離することも観測されている。このため、Si(100) 表面へのアルケン分子の環化付加反応による di- σ Si-C 化学結合の形成メカニズムを明確に示すためには、最も単純なアルケン分子であるエチレンを用いて研究を行うことが重要である。

本研究では、Si 基板を低温 (<50 K) に冷却して HREELS 測定を行うことで、Si(100) 表面へのエチレンの環化付加反応 (di- σ 化学結合形成) における安定中間体を探索し、この反応メカニズムを解明することを目的とした。

2. 実験

実験は、HREELS 装置 (LK Technologies, ELS 5000)、低速電子回折装置 (LEED)、四重極質量分析計を備えた超高真空装置 (1×10^{-10} Torr 以下) を用いて行った。HREELS 測定は、エネルギー分解能 16 cm^{-1} (direct mode)、表面垂直方向に対して 60° の入射角の条件で行った。

基板は液体ヘリウムによって冷却され、流量を調節することで温度を調整した。最低到達温度は 46 K である。

基板は、p 型 (B-doped, 3-5 Ωcm) Si(100) ウェハを用いた。Si(100) 表面は、通電加熱により約 900 K で 12 時間脱ガスを行った後、1,000 K から 1,500 K に急激に加熱し再び 1,000 K に冷却する操作を数回繰り返し、その後室温以下に徐々に冷却することで清浄化を行った。低温で LEED により $c(4 \times 2)$ 回折像を確認した。また、吸着分子を導入する直前に、HREELS スペクトル測定によって Si(100) 清浄表面を確認した。

エチレン (C_2H_4) および重水素化エチレン (C_2D_4)

Fig. 2. HREELS spectra: (a) C_2H_4 and (b) C_2D_4 on Si(100) $c(4 \times 2)$ at 48 K, (c) after heating to 150 K, and (d) the multilayer C_2H_4 at 46 K. All the spectra were measured with the in-specular mode at 48 K. $E_p = 5.0 \text{ eV}$.

は、パルスバルブによって制御されたガス導入機構を通じて基板表面に再現性良く導入された。露出量は、ガスの圧力、パルスバルブの開閉時間を一定とし、打ち込む回数 (shots) で制御した。

3. 結果と考察

3.1 低温における吸着状態

Fig. 2 (a, b) に、48 K で Si(100) $c(4 \times 2)$ 表面に C_2H_4 , C_2D_4 を吸着させたときの HREELS スペクトルをそれぞれ示す。また、**Fig. 2** (c) に、**Fig. 2** (a) のスペクトルを測定後、150 K で 1 分間加熱し、再び 48 K に冷却して測定した HREELS スペクトルを示す。このスペクトルは、Si(100) 表面に di- σ 吸着したエチレン (77~600 K) の HREELS スペクトル⁴⁾と良く一致していることから、エチレン分子は全て di- σ 吸着していることがわかる。これらのスペクトルの露出量 (shots) は全て等しく (10 shots)、露出量依存性のスペクトル (**Fig. 3**) から被覆量は単層膜以下である。また、**Fig. 2** (d) に 46 K における C_2H_4 多層膜 (multilayer) のスペクトルを示す。全てのスペクトルの測定条件は、鏡面反射条件 (in-specular mode) で、入射電子エネルギー $E_p = 5.0 \text{ eV}$ である。 C_2H_4 多層膜の振動スペクトルの帰属は、気相の赤外、ラマン分光スペクトル¹³⁾と比較して行った。**Fig. 2** のスペクトルで観測されたピークとその帰属を **Table 1** に示す。ただし、**Table 1** からは除いたが、**Fig. 2** (d) に現れる 819 cm^{-1} のピークは真空中のバックグラウン

Table 1. Observed vibrational loss peaks (cm^{-1}) and assignments for C_2H_4 and C_2D_4 on $\text{Si}(100)$. The vibrational energy ratio ($v_{\text{H}}/v_{\text{D}}$) is also shown.

mode	$\text{C}_2\text{H}_4/\text{Si}(100)$ at 48 K	$\text{C}_2\text{D}_4/\text{Si}(100)$ at 48 K	$v_{\text{H}}/v_{\text{D}}$	$\text{C}_2\text{H}_4/\text{Si}(100)$ di- σ species	$\text{C}_2\text{H}_4/\text{Si}(100)$ multilayer
hindered mode	200	194	1.03		
v_{sic}	642	611	1.05	650	623
CH_2 wag (sp^2)	968	722	1.34		959
$\text{v}_{\text{C-C}}$ (sp^3)	1064	893	1.19	1080	
CH_2 wag (sp^3)	1207			1182	1214
CH_2 rock (sp^2)	1280	973	1.32		1286
CH_2 scis	1394	1053	1.32	1404	1334
CH_2 scis					1429
$\text{v}_{\text{C=C}}$ (sp^2)	1522	1396	1.09		1613
v_{CH} (sp^3)	2915	2160	1.35	2905	
s- v_{CH} (sp^2)	2958				2968
as- v_{CH} (sp^2)	3051	2305	1.32		3064

Fig. 3. HREELS spectra of C_2H_4 on $\text{Si}(100)\text{c}(4\times 2)$ at 48 K as a function of exposure (the number of shots). All the spectra were measured in specular mode and with $E_{\text{p}}=5.0$ eV.

ドからの水の解離吸着による SiOH 伸縮振動および SiOH 変角振動¹⁴⁾, 1912 cm^{-1} のピークは 959 cm^{-1} に現れる sp^2 炭素由来の CH_2 縦揺れ (wag) の倍音振動である。

48 K で C_2H_4 を単層膜以下吸着したときの HREELS スペクトル (Fig. 2 (a)) には, di- σ 吸着したエチレンのピーク (Fig. 2 (c)) に加えて, いくつかの新たなピーク ($200, 968, 1280, 1522, 2958, 3051\text{ cm}^{-1}$) が観測された。

まず, 200 cm^{-1} に観測されたシャープなピークについて帰属を行う。 C_2H_4 吸着面 (Fig. 2 (a)) の振動エネ

ルギーと C_2D_4 吸着面 (Fig. 2 (b)) の振動エネルギーの比 $v_{\text{H}}/v_{\text{D}}$ を Table 1 に併せて示す。 200 cm^{-1} に現れるピークはこの比が 1.03 である。これは, 水素原子に関係しない損失ピークであることを示している。Fig. 3 に, 48 K で $\text{Si}(100)\text{c}(4\times 2)$ に C_2H_4 を吸着させたときの露出量依存の HREELS スペクトルを示す。 200 cm^{-1} のピーク強度は, 多層膜ができ始めるまで被覆量に比例して増大し, 多層膜ができ始めるとその強度が増大しないことがわかった。以上により, 200 cm^{-1} に現れるピークはエチレンと基板との間の束縛モードであると帰属した。

次に, $968, 1280, 1522, 2958, 3051\text{ cm}^{-1}$ に現れるピークについて帰属を行う。これらのピークは, 多層膜のピーク (Fig. 2 (d)) と比較することで全て内部振動モードに起因し, それぞれ sp^2 炭素に由来する CH_2 縦揺れ (wag) (968 cm^{-1}), CH_2 横揺れ (roc) (1280 cm^{-1}), CC 二重結合伸縮振動 (1522 cm^{-1}), CH 対称伸縮振動 (2958 cm^{-1}), CH 逆対称伸縮振動 (3051 cm^{-1}) と帰属した。

48 K で単層膜以下の C_2H_4 を吸着させたときの HREELS スペクトル (Fig. 2 (a)) に, 束縛モード (200 cm^{-1}), CC 伸縮振動 (1522 cm^{-1}), CH 対称伸縮振動 (2958 cm^{-1}), CH 逆対称伸縮振動 (3051 cm^{-1}), 非常に強度が大きい CH_2 縦揺れ (wag) (968 cm^{-1}) のピークが存在することから判断して, これらのピークは Si 表面に弱く吸着したエチレンに由来していると結論した。気相のエチレンの CC 伸縮振動の振動数は 1623 cm^{-1} ¹³⁾, 多層膜 (Fig. 2 (d)) の CC 伸縮振動の振動数は 1610 cm^{-1} であるのに対して, 単層膜以下 (Fig. 2 (a)) の CC 伸縮振動の振動数が 1522 cm^{-1} に観測され, レッドシフトしている。このことから, エチレン分子は物理吸着では

なく、Si(100)c(4×2) 表面と弱いながらも化学的相互作用していることが示唆される。

遷移金属に吸着したエチレンで同様の現象が報告されている¹⁵⁾。例えば、Pd(110) 表面に吸着させたエチレンの内部振動モードは、気相と比較して、CH 伸縮振動で 10~30 cm⁻¹ レッドシフト、CC 伸縮振動で 100 cm⁻¹ レッドシフトしている。また、エチレン分子と金属表面との相互作用のためにいくつかの束縛モードが観測されている。これらの結果から、エチレン分子が金属基板に π 供与吸着していると結論づけられた。以上より、48 K では π 電子を求電子的な Si ダウンダイマーに供与し、 π 供与錯体型 (π -complex) で弱く吸着するエチレンが存在すると結論した。

固体表面に吸着させたエチレンやアセチレンの CC 結合長 (Å) に対する CC 伸縮振動の振動数 (cm⁻¹) の関係を Fig. 4 に示す¹⁵⁾。Fig. 4 の各点は、過去の文献より、気相の C₂H₂ (1.207 Å, 1974 cm⁻¹), C₂H₄ (1.337 Å, 1623 cm⁻¹), C₂H₆ (1.535 Å, 995 cm⁻¹)¹³⁾, Zeise's salt (1.375 Å, 1515 cm⁻¹)^{16~18)}, Cu(100) 表面上の C₂H₄ (1.44 Å, 1557 cm⁻¹)^{19, 20)}, Cu(100) 表面上の C₂H₂ (1.42 Å, 1320 cm⁻¹)^{21, 22)}, Ni(111) 表面上の C₂H₂ (1.45 Å, 1220 cm⁻¹)^{23, 24)}, Pt(111) 表面上の C₂H₂ (1.45 Å, 1428 cm⁻¹)^{25, 26)}, Pt(111) 表面上の C₂H₄ (1.49 Å, 1050 cm⁻¹)^{25, 27)}, di- σ 吸着した Si(100) 表面上の C₂H₄ (1.62 Å, 1080 cm⁻¹)²⁸⁾ から得た。Si(100) 表面で観測された π -complex エチレンの CC 伸縮振動の振動数は 1522 cm⁻¹ であるので、Fig. 4 の関係式を用いることにより、 π -complex エチレンの CC 結合長を 1.37 Å と見積もることができる。他のエチレン (アセチレン) 錯体と比較す

ると、基板と弱く相互作用していることがわかる。

48 K で Si(100) 表面に吸着させた後 150 K に加熱すると (Fig. 2 (c)), 束縛モード (200 cm⁻¹), CH₂ 縦揺れ (wag) (968 cm⁻¹), CC 二重結合伸縮振動 (1522 cm⁻¹), CH 逆対称伸縮振動 (3051 cm⁻¹) などの π -complex エチレン由来のピークは全て消失し、SiC 伸縮振動 (650 cm⁻¹), CC 単結合伸縮振動 (1080 cm⁻¹), CH 伸縮振動 (2905 cm⁻¹) などの di- σ 吸着したエチレン由来のピーク強度が増大した。したがって、この π -complex エチレンは、di- σ 吸着に対する中間体、すなわち前駆状態 (precursor state) であると考えられる。前駆状態には intrinsic 前駆状態と extrinsic 前駆状態があるが、今回観測した前駆状態は、低被覆量 (Fig. 3) から存在し、かつ多層膜と異なる分子内振動数を示すので、intrinsic 前駆状態であると考えられる。

48 K で吸着させたときのスペクトル (Fig. 2 (a)) は、真空中のバックグラウンドからの水の解離吸着によるピークを除いて、時間に対して変化しなかったため、この前駆状態は 48 K では安定である。さらに、 π -complex 前駆状態由来のピークと di- σ 吸着状態由来のピークが同時に存在していることから、48 K では π -complex 前駆状態と di- σ 吸着状態は混在していると考えられる。この状況は低被覆量 (Fig. 3) から観測され、その比は少なくとも飽和被覆量の半分の被覆量までは比例している。これは、気相のエチレン分子が Si(100)c(4×2) 表面での吸着ポテンシャルに入ったとき、ある分子は前駆状態にトラップされるが、他の分子は di- σ 吸着へと反応が進行すると考えられる。この分岐比を決定する要因としては、分子のエネルギー、入射角、配向や表面での衝突サイトなど、微視的な吸着ダイナミクスが影響していると考えられる。

3.2 前駆状態から化学吸着状態への反応キネティクス

一定温度で、C₂H₄ 吸着後からの時間に対するスペクトルの変化を測定することによって、 π -complex 前駆状態から di- σ 吸着状態への反応キネティクスを調べることができる。本研究では、実験条件の制限から、48~55 K, 70 K にて測定を行った。55 K では、Si(100)c(4×2) 表面に C₂H₄ を吸着後、少なくとも 1,500 秒以内にスペクトルの変化は観測されなかった。一方、70 K では、測定時 (180 秒後) に di- σ 吸着状態を示すスペクトルのみ観測された。 π -complex 前駆状態から di- σ 吸着状態への反応を一次反応として解析する。経過時間を t , 吸着時 ($t=0$) での反応物の量を $[A]_0$, 測定開始時での反応物の量を $[A]$ とすると、速度定数 k は以下の式 (1) で表される。

Fig. 4. The relation between the CC bond length (Å) and CC stretching energy (cm⁻¹) for small hydrocarbon molecules (◆), ethylene (acetylene) complex and adsorbed ethylene (acetylene) species (●).

Fig. 5. Schematic potential energy diagram for the adsorption of ethylene on Si(100). E_1 and E_2 were experimentally estimated by Clemen et al.²⁹⁾ E_a was obtained in the present study.

$$k = -\frac{1}{t} \ln \frac{[A]}{[A]_0} \quad (1)$$

HREELS の検出限界を 2% とすると, 55 K では 1,500 秒後に反応物の 98% 以上が未反応のままであり, 70 K では 180 秒後に未反応の反応物は 2% 以下であると見積もることができる。これより, 速度定数 k は, 55 K のとき $1.35 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 以下, 70 K のとき $2.17 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 以上と見積もった。

次に, これらの速度定数を用いて, アレニウスの式から π -complex 前駆状態から di- σ 吸着状態への活性化エネルギー E_a を求める。アレニウスの式は式 (2) で表される。ここで, 前指数因子を ν , 気体定数を R , 温度を T とする。

$$k = \nu \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

Si(100)c(4×2) 表面におけるビニルブロマイドの前駆状態から化学吸着状態への反応キネティクス解析では, 前指数因子を $1.5 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$, π -complex 前駆状態から di- σ 吸着状態への活性化エネルギーを 283 meV と見積もった¹²⁾。ここで, 前指数因子を 10^{13} s^{-1} と仮定すると, 算出した速度定数より, 活性化エネルギーは, 55 K のときは 0.195 eV より大きく, 70 K のとき 0.203 eV よりも小さいことになる。よって, 前駆状態から di- σ 吸着状態への活性化エネルギーを 0.20 eV と見積もった。

Clemen らの実験結果から, di- σ 吸着したエチレンの脱離エネルギー E_2 は 1.64 eV, 前駆状態からの脱離エネルギー E_1 と前駆状態から di- σ 吸着状態への活性化エネルギー E_a のエネルギー差 ($E_1 - E_a$) は 0.13 eV と報告されている²⁹⁾。これらを用いて, Si(100)c(4×2) 表面へのエチレンの環化付加反応に対する一次元のポテンシャルエネルギー図を Fig. 5 に描いた。気相から入射したエチレンは, バリアレスで di- σ 吸着状態に到達するように見えるが, 多次元ポテンシャルの中を分子は運動して

いることに注意したい。第一原理計算によると, エチレン分子がシリコンダイマーへ接近する方向により, ポテンシャル障壁が変化することが示唆されている³⁰⁾。したがって, 入射したエチレンの一部はその多次元ポテンシャル障壁によってエネルギーを散逸し, π -complex 前駆状態のポテンシャル井戸にトラップされると考えられる。その結果, 低温では, π -complex 型と di- σ 型の両方が観測されたと考えられる。

4. ま と め

低温における Si(100) 表面でのエチレン分子の吸着状態とその温度依存性を HREELS により測定し, 以下のことが明らかになった。(1) 低温 (~50 K) で π -complex 型の吸着エチレンが安定な前駆体として存在する。(2) Si(100) 表面へのエチレンの環化付加反応 (di- σ 結合形成) は, 前駆状態を経由して進行する。(3) π -complex 前駆状態から di- σ 吸着状態への活性化エネルギー E_a を 0.20 eV と見積もった。(4) 低温 (~50 K) で π -complex 前駆状態と di- σ 吸着状態は混在している。

謝 辞

本研究は科学研究費補助金 (基盤研究 B) の助成を受け行われた。研究内容について有益な議論をいただいた東京大学の赤木和人博士, 常行真司助教授に感謝いたします。

文 献

- 1) R.A. Wolkow: Annu. Rev. Phys. Chem. **50**, 413 (1999).
- 2) R.J. Hamers, S.K. Coulter, M.D. Ellison, J.S. Hovis, D.F. Padowitz, M.P. Schwartz, C.M. Greenlief and J.N. Russell, Jr.: Acc. Chem. Res. **33**, 617 (2000).
- 3) M.A. Filler and S.F. Bent: Prog. Surf. Sci. **73**, 1 (2003).
- 4) J. Yoshinobu, H. Tsuda, M. Onchi and M. Nishijima: J. Chem. Phys. **87**, 7332 (1987).
- 5) M. Nishijima, J. Yoshinobu, H. Tsuda and M. Onchi: Surf. Sci. **192**, 383 (1987).
- 6) H. Liu and R.J. Hamers: J. Am. Chem. Soc. **119**, 7593 (1997).
- 7) X. Lu: J. Am. Chem. Soc. **125**, 6384 (2003).
- 8) Q. Liu and R. Hoffmann: J. Am. Chem. Soc. **117**, 4082 (1995).
- 9) J.-H. Cho and L. Kleinman: Phys. Rev. B **64**, 235420 (2001).
- 10) J.-H. Cho and L. Kleinman: Phys. Rev. B **67**, 115314 (2003).
- 11) C.H. Choi and M.S. Gordon: J. Am. Chem. Soc. **121**, 11311 (1999).
- 12) M. Nagao, K. Mukai, Y. Yamashita and J. Yoshinobu: J. Phys. Chem. B **108**, 5703 (2004).
- 13) T. Shimanouchi: Tables of Molecular Vibrational Fre-

- quencies, Natl. Stand. Ref. Data Ser. Natl. Bur. Stand. **39** (1972) Vol. I.
- 14) H. Ibach, H. Wagner and D. Bruchmann: Solid State Commun. **42**, 457 (1982).
 - 15) M. Nishijima, J. Yoshinobu, T. Sekitani and M. Onchi: J. Chem. Phys. **90**, 5114 (1989).
 - 16) J. Hiraishi: Spectrochim. Acta A **25**, 749 (1969).
 - 17) D.B. Powell, J.G.V. Scott and N. Sheppard: Spectrochim. Acta A **28**, 327 (1972).
 - 18) R.A. Love, T.F. Koetzle, G.J.B. Williams, L.C. Andrews and R. Bau: Inorg. Chem. **14** 2653 (1975).
 - 19) C. Nyberg, C.G. Tengstål, S. Andersson and M.W. Holmes: Chem. Phys. Lett. **87**, 87 (1982).
 - 20) D. Arvanitis, U. Döbler, L. Wenzel, K. Baberschke and J. Stöhr: Surf. Sci. **178**, 686 (1986).
 - 21) D. Arvanitis, L. Wenzel and K. Baberschke: Phys. Rev. Lett. **59**, 2435 (1987).
 - 22) Ts. S. Marinova and P.K. Stefanov: Surf. Sci. **191**, 66 (1987).
 - 23) R.G. Carr, T.K. Sham and W.E. Eberhardt: Chem. Phys. Lett. **113**, 63 (1985).
 - 24) H. Ibach and S. Lehwald: J. Vac. Sci. Technol. **18**, 625 (1981).
 - 25) J. Stöhr, F. Sette and A.L. Johnson: Phys. Rev. Lett. **53**, 1684 (1984).
 - 26) H. Ibach, H. Hopster and B. Sexton: Appl. Surf. Sci. **1**, 1 (1977).
 - 27) H. Steininger, H. Ibach and S. Lehwald: Surf. Sci. **117**, 685 (1982).
 - 28) P. Baumgärtel, R. Lindsay, O. Schaff, T. Gießel, R. Terborg, J.T. Hoeft, M. Polcik, A.M. Bradshaw, M. Carbone, M.N. Piancastelli, R. Zanoni, R.L. Toomes and D.P. Woodruff: New J. Phys. **1**, 20. 1 (1999).
 - 29) L. Clemen, R.M. Wallace, P.A. Taylor, M.J. Dresser, W. J. Choyke, W.H. Weinberg and J.T. Yates, Jr.: Surf. Sci. **268**, 205 (1992).
 - 30) M. Nagao, H. Umeyama, K. Mukai, Y. Yamashita, J. Yoshinobu, K. Akagi and S. Tsuneyuki: J. Am. Chem. Soc. **126**, 9922 (2004).