

XAFS による自己組織化膜の研究

近 藤 寛

東京大学大学院理学系研究科化学専攻 113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

(2002 年 3 月 11 日受理)

XAFS Study of Self-Assembled Monolayers

Hiroshi KONDOH

Department of Chemistry, Graduate School of Science, the University of Tokyo
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033

(Received March 11, 2002)

The molecular orientation and the molecule-substrate interface structure of self-assembled monolayers of alkanethiol and its related molecules have been investigated by use of X-ray absorption fine structure (XAFS). The molecular orientation is mainly dependent on the molecular density, while for the ordering of molecular arrangement, which is necessary for self-assembly, the key factor is the balance between structures demanded by intermolecular and molecule/substrate interactions. The internal degree of freedom of the molecule plays an important role in the balancing. In the case of alkanethiols this condition is fulfilled at the saturated coverage, while in the case of a thiophene-substituted alkanethiol, the interaction between thiophene moieties prevent its monolayer from self-assembling at the saturated coverage but leads to form a self-assembled monolayer at a lower coverage. The molecular orientation in a monolayer exerts a strong effect on the orientation in a multilayer that is formed on the monolayer. This suggests that the structure of three-dimensionally self-assembled molecular aggregation can be controlled by using self-assembled monolayers as the template.

1. は じ め に

自己組織化膜は固体基板上に自発的に形成される一定の秩序を持った分子膜のことであり、その秩序性が基板の表面構造と分子自身の形質によって決まるという特徴がある。このような吸着の特徴は、超高真空中で調製した清浄な単結晶表面に分子を導入した場合に広く見られるもので、30 年以上前から表面科学の世界ではよく知られていることである。そのような分子吸着系が改めて「自己組織化膜」と名付けられ、今日、多くの研究分野でポピュラーなキーワードになっている背景には、超高真空装置を用いなくても、金基板とチオール基を持つ両親媒性分子を組み合わせることで、大気中や溶液中で簡単に高度な秩序性を持つ単分子膜を作れることが見いだされたことがある¹⁾。それ以来、チオール系自己組織化膜は機能をもつナノスケールの構造体を基板上に整列さ

せて特性を調べるための便利なプラットフォームとして、物理・化学・生物・工学など様々な分野の研究に幅広く用いられている²⁾。

チオール基を持つ両親媒性分子の中で最も単純な分子であるアルカンチオール ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1}\text{SH}$) の自己組織化膜は、チオール系自己組織化膜の基本形として、その構造や形成過程が様々な表面科学的手法によって研究されてきた³⁾。特にその中でも走査型トンネル顕微鏡 (STM) による膜形成過程の直接観察では、この分子が自己組織化する際の重要な構造変化の特徴が明らかになった⁴⁻⁷⁾。しかし STM では、分子のどこがイメージされているのかわからない場合があったり、ある程度以上の速さで動き回るものはきちんと捉えることができないために、原子レベルの定量的な情報を得られないことが多い。このアルカンチオールの自己組織化膜の場合でも、STM からは分子の配向や吸着サイトといった基本的な構造がわからない。一方、X 線吸収微細構造 (XAFS) は元素選択的に分子の局所構造を定量的に調べることが

E-mail: kondo@chem.s.u-tokyo.ac.jp

できるために、STM ではわからない吸着構造の詳細を調べることができる。特に、アルカンチオールのように硫黄を含むチオール基部分で特異的に基板と強く相互作用する系では、分子と基板の界面構造は硫黄の XAFS から、アルキル基部分の配向性は炭素の XAFS から、それぞれの構造要素を分けて詳細に調べることができる。ただし、分子配置の周期性、アイランド形成、それらへのステップの寄与といった分子の集団的配置の特徴は STM でないとわからないので、局所構造解析手法である XAFS は STM と相補の関係にある。

我々はこれまで XAFS と STM を組み合わせて、金、銀、銅の 3 種類の金属基板におけるアルカンチオレート自己組織化膜（チオールはこれらの基板上で解離してチオレートとして基板に結合する）の構造とその形成過程を系統的に調べ、分子が自己組織化するのにどのような点が重要なのかという問題に取り組んできた⁸⁻¹³。さらに、アルカンチオールだけでなく、チオフェンなどの官能基を導入したチオール分子の自己組織化膜の構造を調べ、官能基が自己組織化に与える影響についても検討してきた^{14, 15}。本稿では、これらの研究を通して見えてきたチオール分子の自己組織化の特徴について、主に XAFS による研究から紹介する。

2. アルカンチオールの自己組織化

2.1 自己組織化過程におけるアルキル鎖の配向変化

初めに、自己組織化膜ができる過程で、アルキル鎖の配向がどのように変化していくかについて炭素 K 吸収端 (C-K) Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure (NEXAFS) を用いて調べた。Au(111)¹¹, Cu(111)⁹, Cu(100)⁹, O/Cu(111)⁵ などいくつかの基板を用いて調べたが、いずれの基板でも共通の配向変化が見られたので、ここでは代表例として Au(111) の場合について述べる。Fig. 1 にヘキサチオール ($\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{SH}$) を Au(111) 基板上に吸着させていったときの C-K NEXAFS の変化¹³を示す。この測定では、超高真空中で Au(111) 表面を清浄化し、ヘキサチオレートの被覆率を変えながらそれぞれの被覆率において、X 線の入射角を変えて偏光依存性を調べた。0.4 ML 以下の低被覆率のスペクトルを見ると、288 eV と 292.5 eV の付近に互いに反対の偏光依存性を示す 2 つのピークが観察される。これらは、 $1s \rightarrow \text{Rydberg}/\sigma^*(\text{C-H})$ と $1s \rightarrow \sigma^*(\text{C-C})$ に帰属され、それぞれアルキル鎖に垂直方向と平行方向の遷移モーメントを持つ。アルキル鎖に平行な遷移モーメントを持つ $\sigma^*(\text{C-C})$ ピークについて見てみると、直入射 (90°) で強いことから、アルキル鎖が表面に寝ていることがわかる。0.4 ML がちょうど分子が寝て敷き詰まったときの

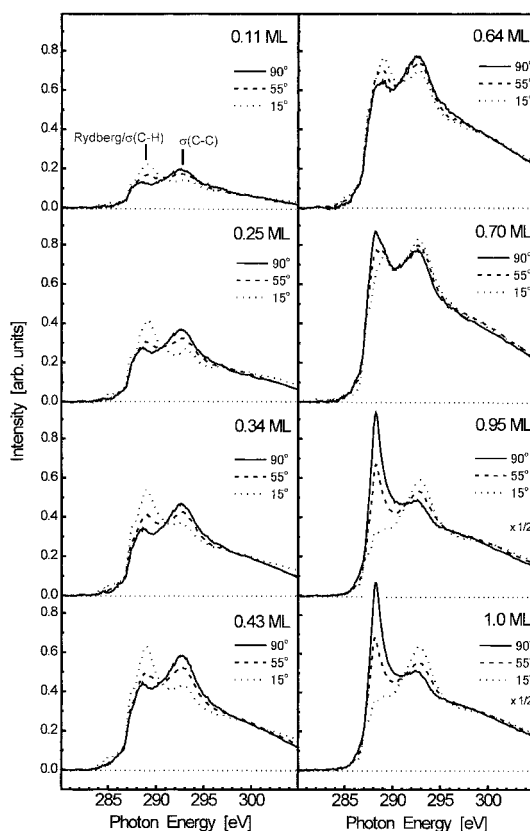


Fig. 1 Coverage dependence of C K-edge NEXAFS spectra for hexanethiolate monolayers on Au(111). The full monolayer of hexanethiolate on Au(111) ($\theta = 0.33$ with respect to the surface Au atoms) is defined as 1 ML.

密度に対応するが、これを超えてさらに被覆率を増やすと 0.6–0.7 ML で偏光依存性がほとんど見られなくなる。これは、分子軸が基板平行から傾くと同時に配向性に大きな乱れがあることを意味する。さらに被覆率を増やすと、0.4 ML のときと反対の偏光依存性を示すようになり、分子軸が立っている状態で配向するようになる。最終的には表面垂直から 35° 分子軸を傾けて配向する。初めに分子軸が寝た相が敷き詰まり、その後、無秩序相を経由して立って配向した飽和吸着相に至るという配向変化は基板によらない共通の成長様式である。このような配向変化は、アルカンチオレートのような直鎖分子に限らず、チオフェンやピリジンのようなヘテロ芳香環分子でも見られる一般的傾向である。

2.2 自己組織化過程における界面構造変化

次に、自己組織化過程に界面構造がどのように関わっているのかを硫黄 K 吸収端 (S-K) Surface Extended X-ray

Absorption Fine Structure (SEXAFS) を用いて調べた。最もよく研究されている Au(111) 基板の場合は、硫黄 K 吸収端に金 M 吸収端が重なってしまうため S-K SEXAFS スペクトルを得ることが極めて困難である。最近、全反射条件を用いた測定によってかうじてスペクトルが得られているが、完全に金基板の信号を除去できないために、定量的な解析を行うに至っていない¹⁶⁾。我々は Au(111) 基板については他の手法 (X 線光電子回折法) を用いて¹⁷⁾、銀及び銅基板については S-K SEXAFS を用いて界面構造を調べた (Cu(111)⁹⁾, Cu(100)⁹⁾, Ag(111)¹⁰⁾, Ag(100)¹¹⁾, O/Cu(100)¹²⁾)。ここでは、特に詳細な解析を行った Cu(100) 基板の場合について紹介する。Cu(100) 基板は、STM の観察によって、ヘキサチオールを導入すると飽和吸着まで速やかに分子が吸着するものの、吸着直後はランダムな配置をとっており、数十時間以上かけてゆっくりと自己組織化することがわかった。そのため、データ取得に通常十時間程度かかる S-K SEXAFS でも界面構造の変化をとらえることができた。

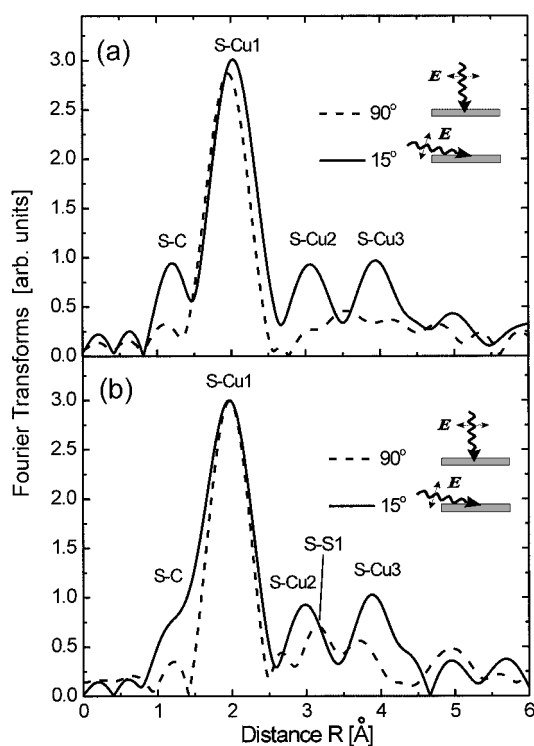


Fig. 2 Fourier transforms of S K-edge SEXAFS oscillation functions $k^2\chi(k)$ of a hexanethiolate saturated Cu(100) surface taken just after exposure (a) and 36-h after exposure (b).

Fig. 2 に Cu(100) 基板にヘキサチオールを室温で飽和吸着させた直後の表面と、吸着させてから 36 時間経過した表面の S-K SEXAFS のフーリエ変換を示す。両者を比べると、定性的には大きな違いがないことから吸着サイトの局所構造は時間がたっても変化しないことがわかる。定量的な解析の結果、硫黄は、Fig. 3 に示すように、再構成していない基板の 4-fold hollow サイトに 2.26 Å の S-Cu 距離で結合することがわかった。しかし、注意深く見ると、自己組織化した後の試料では、直入射のカーブに新しいピークが 3.2 Å 付近に現れていることと、斜入射のカーブに見られる炭素の散乱に由来する 1.2 Å 付近のピークが弱くなり、肩構造になっていることに気づく。直入射に見られる 3.2 Å の新しいピークは、最

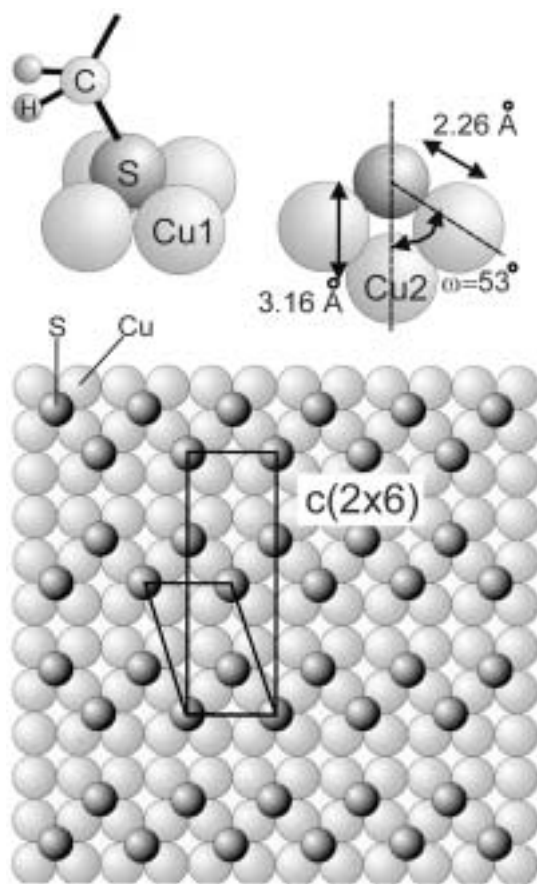


Fig. 3 Schematic illustration for the local structure around the sulfur atom of the thiolates on Cu(100) with the saturated coverage deduced from S-K SEXAFS (upper). Structural model for the arrangement of the sulfur atoms deduced from SEXAFS using the observed unit cell ($c(2 \times 6)$) and molecular density ($\theta = 0.33$) (lower).

近接の硫黄原子による散乱と推測される。このことを確認するために、多重散乱 XAFS シミュレーションコード (FEFF 8)⁹⁾ による計算に基づいてこのピークのカーブフィッティングを行った結果、3.6 Å 離れた隣の硫黄からの散乱によるものであることが確認された。3.6 Å 離れたところには 2 番目に近い 4-fold hollow サイトが存在しているので、自己組織化後、隣の硫黄原子は 2 番目に近い 4-fold hollow サイトを占めることを示している。さらに、LEED によって、自己組織化後に $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ という超格子を形成することがわかった。分子密度を考慮すると、単位格子 ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) に 4 分子を含むことになり、Fig. 3 に示すような硫黄原子の配置モデルが導かれる。この配置は、SEXAFS の結果と合致する唯一の配置である。一方、自己組織化する前に最近接の硫黄からの散乱ピークが明確に観測されないことは、硫黄原子がランダムに hollow サイトを占めていることを示している。このように、数十時間かけて界面でどのような吸着配置の秩序化が起きているかがわかった。

2.3 アルキル鎖構造と界面構造の調和

それでは、界面の秩序化に伴って硫黄に結合しているアルキル鎖はどのような変化をするのだろうか。Fig. 3 に示した硫黄の配置はバルクのアルカンの配置とは大きく異なり、そのままでは最大で 31% もの格子不整合が生じてしまう。C-K NEXAFS からわかるアルキル鎖の配向性には界面の秩序化に伴う明確な変化は見られなかった。しかし、Fig. 2 に見られた 1.2 Å 付近のピークの減少は、S-C 結合軸の表面垂直方向からの傾きが界面秩序化後に大きくなることを示唆している。実際、S-K NEXAFS の結果も S-C 軸の傾きが大きくなることを示した。界面秩序化後のアルキル鎖の構造を明確にするために、Fig. 3 に示した硫黄の配置を固定し、それに結合するアルキル鎖がどのように充填するのかを分子力場法によって求めた結果⁹⁾を Fig. 4 に示す。Fig. 4 (a) の鳥瞰図を見ると、分子が立って並んだものとやや傾いて並んだものの 2 種類の一次元鎖を形成し、それらが交互に

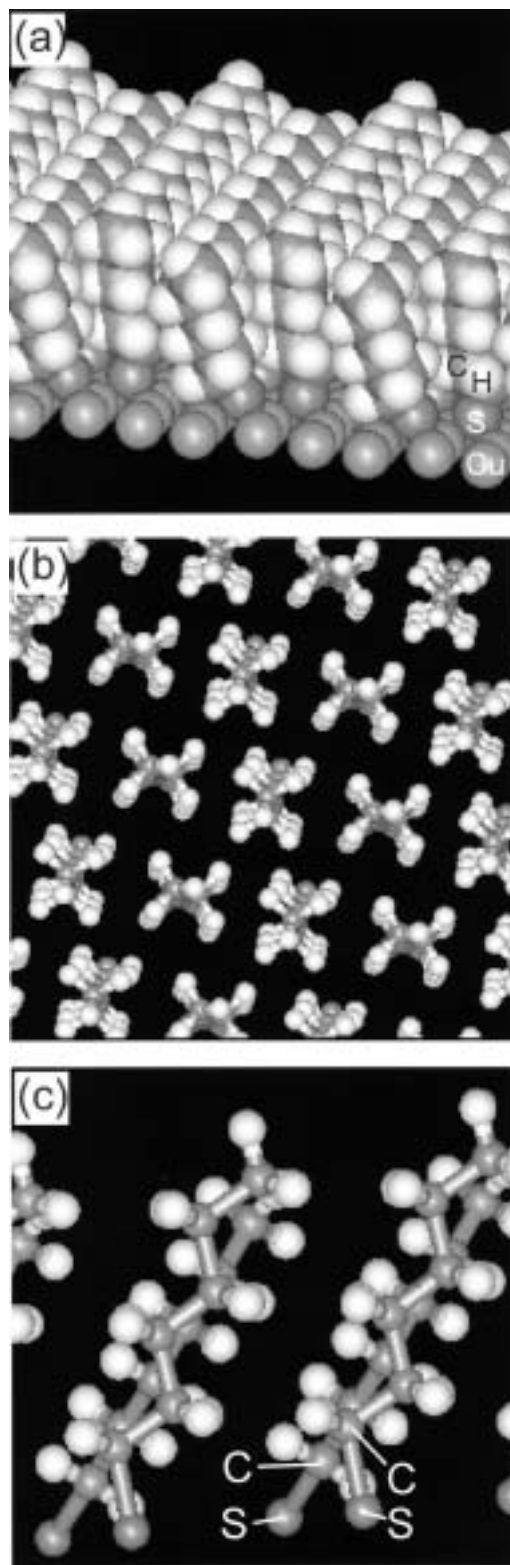


Fig. 4 The geometry of the alkyl chains in the saturated monolayer on Cu(100) was optimized by the force field method assuming the fixed $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ -S lattice (see Fig. 3). (a) A bird's-eye view of the optimized structure. Two inequivalent molecular rows are formed along the close-packed Cu rows. (b) Projected views along the molecular axis. The alkyl chains pack into a quasi-hexagonal arrangement with the C-C-C plane being rotated by 90° alternately. (c) A side view along the next-nearest-neighbor direction. The C-C-C axes are tilted by 32° on the average, and the S-C bonds are tilted in two ways; 5° and 37° from the surface normal.

配列していることがわかる。STM でも非等価な分子列が交互に並んでいることが観察されたが、これはアルキル鎖の配向の違いによると理解される。興味深い点は、Fig. 4 (b) の分子軸方向から眺めた図を見ると、アルキル鎖の C-C-C 面が 90° ずつ交互に回転しながらほぼ六回対称に配列していることである。これはバルクのアルカンの配列と非常によく似ている。このようなアルキル鎖の構造と硫黄の (2×6) 配置との間の大きな不整合を緩和する役割を果たしているのがアルキル鎖と硫黄をつなぐ S-C 結合である。Fig. 4 (c) の側面図を見ると、S-C 結合のうち半分がほぼ垂直方向に立っているが、残りの半分は 40° 近くまで傾いている。この S-C 軸の傾きによって、大きな格子不整合を持つアルキル鎖構造と S/Cu 界面構造が共存することができるのである。これは分子の内部自由度が自己組織化に際して調整機構として機能していることを示すが、今回、S-K XAFS によってその様子を S-C 配向角の傾きの増大として直接とらえることができた。

2.4 自己組織化膜形成に必要な条件

金と銅を基板にした場合について述べてきたが、銀の場合も溶液中で調製すると自己組織化膜を形成することが知られている。ところが、超高真空中で気相から膜を形成すると、大量に分子を導入しても STM や LEED に秩序構造が全く見いだされなかった。このような膜の局所構造を XAFS を用いて調べてみると、意外なことに界面では一定の構造をとっていることが見いだされた¹⁰⁾。Fig. 5 に Ag(100) 基板にヘキサントチオレートが飽和吸着した膜の S-K SEXAFS のフーリエ変換と、それを解析して得られた界面の局所構造を示す。Cu(100) 基板の場合と同様、硫黄原子は 4-fold hollow サイトに結合し、S-C 結合軸が斜めに傾いて配向した構造をとっている。しかし C-K NEXAFS でアルキル鎖の配向性を調べてみると、アルキル鎖がランダムに配向していることが確認された。すなわち界面の S-C 軸が一定角度に配向していても、それによってその上のアルキル鎖が配向するわけではないことを示している。

真空蒸着法による飽和吸着膜は、同じ基板上に溶液法で調製した自己組織化膜と比較すると、吸着密度が 6 割程度しかない。このような低密度では、アルキル鎖を配向させる分子間力が十分に働かない。金の場合でも、飽和吸着の 6 割程度の分子密度では無秩序相ができてしまう¹³⁾。したがって、自己組織化には十分な分子密度で吸着することが必要だと言える。このとき重要なのは分子/基板相互作用であるが、銀の場合、金や銅より d バンドが深い位置にあるため、チオール分子が吸着する際に必要な S-H 結合の解裂が相対的に起きにくくなっている

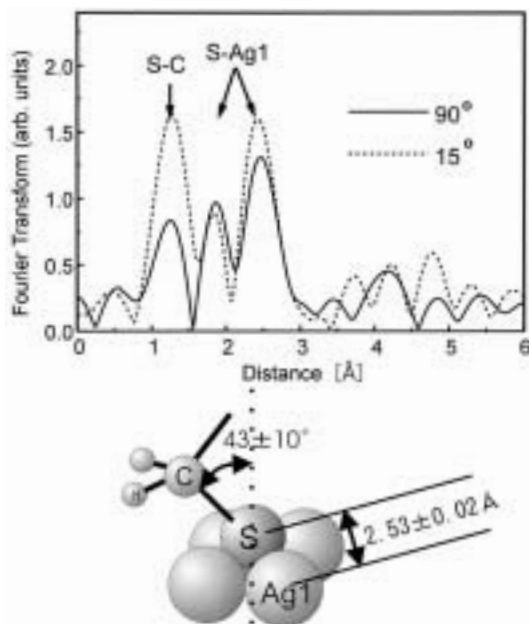


Fig. 5 Fourier transforms of S K-edge SEXAFS oscillation functions $k^2\chi(k)$ of a hexanethiolate saturated Ag(100) surface (upper). The S-C contribution appears as a peak at around 1.2 Å, while the S-Ag 1 one as double peaks at 1.8 and 2.4 Å. Schematic illustration for the local structure around the sulfur atom of the thiolates on Ag(100) (lower).

と推測される。さらに、銅の場合で明らかのように、十分な分子密度に加えて、分子間相互作用が求める構造と分子/基板界面が求める構造の調和が必要である。このとき、分子内部の自由度が両者の調和に重要な役割を果たしている。

3. 官能基を含むチオール分子の自己組織化

2 節で述べたアルカンチオールは、アルキル鎖と硫黄/金属界面の好む構造の違いが分子内自由度の範囲内で調整がつく系だと言えるが、もし、アルキル鎖の末端に大きな官能基が入った場合はどうなるだろうか。これまで色々な官能基を導入した系が研究されているが、構造がきちんと調べられている例は少ない。我々は、チオフェンを含むアルカンチオレート ($C_6H_5S-CH_2-S$) が基板と commensurate な自己組織化膜を形成することを見いだした¹⁴⁾。この分子を Au(111) 基板上に導入すると、適度な分子密度において Fig. 6 (a) に示すような $p(4 \times 4)$ のユニットセルを持つ自己組織化膜を形成することが STM 観察によってわかった。興味深いのは、さらに分子密度を上げて飽和吸着状態にすると、STM で

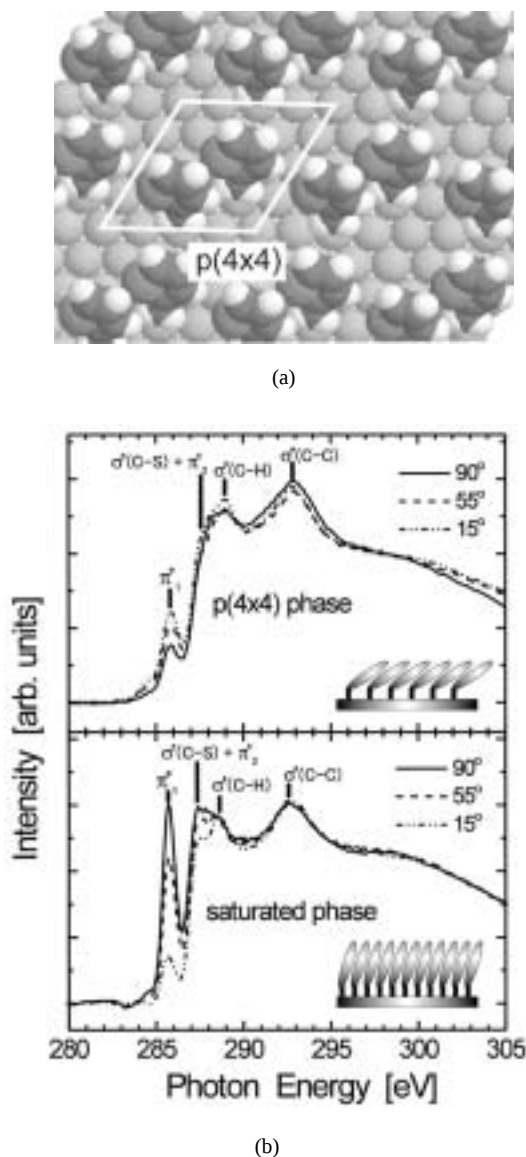


Fig. 6 (a) Structure model for a self-assembled monolayer of mercaptomethyl thiophene ($C_4H_5S-CH_2-SH$) on Au(111). This structure has a $p(4 \times 4)$ unit cell. The molecular geometry was optimized by the force field method assuming a fixed $p(4 \times 4)$ -S lattice deduced from STM observations. (b) C K-edge NEXAFS spectra for the $p(4 \times 4)$ and the saturated phases of mercaptomethyl thiophene adsorbed on Au(111). Inset: Schematic illustration for the orientation of the thiophene moiety determined by the polarization dependence of the $1s \rightarrow \pi^*$ peak.

はもはや秩序構造が見られなくなることである。この秩序性がないように見える飽和吸着相と $p(4 \times 4)$ 相の C-K NEXAFS を測定した結果¹⁵⁾を Fig. 6 (b) に示す。これを見ると、チオフェンの π^* 軌道への遷移の偏光依存性から $p(4 \times 4)$ 相はチオフェン分子面を $45 \pm 10^\circ$ 傾けて配向しており、STM で無秩序に見えた飽和吸着相も基板垂直から分子面を $17 \pm 10^\circ$ 傾けて配向していることがわかる。 $p(4 \times 4)$ 相は分子の配向と配置の両方の秩序化が起きて自己組織化しているが、飽和吸着相は配向の秩序化しか起きず、厳密な意味では自己組織化膜ではない。配向の秩序化には分子密度が重要であり、分子配置の秩序化には分子間相互作用と分子/基板相互作用の調和が重要である。アルカンチオールの場合は飽和吸着密度で分子間と分子/基板相互作用の両者を満足する構造が存在するため自己組織化できたが、チオフェンが入ることによって、飽和吸着密度では両相互作用が求める構造の折り合いがつかなくなってしまったと考えられる。ある程度分子密度が下がると、分子内自由度も分子の配置の自由度も上がるため、両相互作用を満足する解が見つかるチャンスがある。結果として見いだされた解の1つが $p(4 \times 4)$ 相であろう。Fig. 6 (a) に示した図は $p(4 \times 4)$ 相に対して分子力場法によって構造最適化した結果である。チオフェン環の表面垂直からの傾きは 50° であり、実験結果をほぼ再現している。このようにチオフェン環を傾けることによって、分子密度が低くても互いに相互作用できる。ユニットセル内の2分子が互いに寄り合ってダイマー的な構造を形成し、2つのチオフェン環が横にずれて重なる配置をとる。このような配置はチオフェン環同士の間極性相互作用によって系を安定化するのに役立っていると考えられる。さらに間極性相互作用によってチオフェン環が連なる安定な一次元鎖が形成されていると見ることもできる。分子密度の低い領域では、分子/基板相互作用の影響は相対的に小さく、分子間相互作用によって、いかに安定な構造を作れるかが自己組織化の支配的要因になっている。

4. 単層膜から多層膜の自己組織化へ

これまで、単層膜の自己組織化について述べてきたが、最後に単層自己組織化膜をガイドとした多層膜の配向制御について紹介する。先に述べたように Au(111) 基板上的アルカンチオールは、分子密度に依存した配向性の異なる相を形成する。これらの相の上にそれぞれアルカンの多層膜を形成した場合、一層目の配向性の違いがどのように多層膜に影響するかを C-K NEXAFS を用いて調べた¹³⁾。3種類の分子密度の異なるヘキサチオレート単層膜を金の上に調製し、それぞれの上にヘキサン(n -

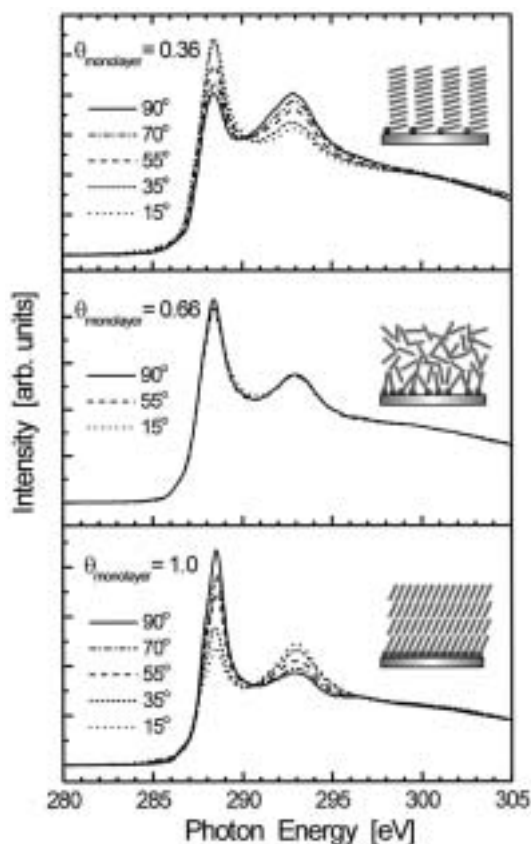


Fig. 7 C K-edge NEXAFS spectra for hexane multilayers formed on hexanethiolate monolayers on Au(111) with different monolayer coverages, $\theta = 0.36, 0.66$ and 1.0 ML, in which the molecular axes are lying down, disordered and standing up, respectively. Inset: Schematic illustration for the molecular alignment of hexane multilayers formed on the hexanethiolate monolayers with three different structures. The multilayers duplicate the molecular orientation of the monolayers.

C_6H_{14} ）多層膜を数千 程度蒸着してC-K NEXAFSを測定した結果をFig. 7に示す。偏光依存性からわかるとおり、3種類の多層膜は全く異なる配向性を示している。すなわち、分子が寝た単層膜の上には寝た多層膜ができ、立った単層膜の上には立った多層膜ができる。定量的な解析によれば、単層膜と多層膜の配向角は一致している。そして配向がランダムな単層膜の上には無秩序な多層膜ができる。多層膜の厚みは数千 程度なので千層程度に相当するが、第一層の配向をそのまま保持している。単に基板の上にヘキサンを蒸着した場合には完全に横に寝た相しかできないので、この結果は単純なバルク薄膜形成と異なり、アルカンチオレートの第一層が存在する条件

下で初めて起きる三次元的自己組織化を観察しているといふことができる。言い換えれば“分子が分子を並べる”現象の一つを見ていることになるが、そのしくみの理解は、将来、液晶分子のデザインや生体組織の形成・機能の解明に重要になると考える。

5. お わ り に

XAFSの局所構造解析能を用いて、分子配向と界面構造の両面から自己組織化膜形成の様子を調べた研究について紹介した。XAFSは複数の化学種が混在する系においては個々の化学種を識別する能力が振動分光などに比べて必ずしも高くないが、既知の化学種の構造やその変化について明確な情報を与えてくれる。ここでは自己組織化過程における構造変化を詳細に調べることによって、チオール系分子の自己組織化に重要な因子を明らかにした。このような自己組織化因子は、固体基板上的の両親媒性分子の振舞いについても広くあてはまるはずである。さらに、二次元系である膜から三次元的な分子集合系へ自己組織化的に発展する例を紹介した。このような系をモデル系として、今後、分子が分子を並べるミクロスコピックなメカニズムを調べる研究がXAFSだけでなく様々なアプローチによって発展していくことを期待している。

謝 辞

本研究は東京大学大学院理学系研究科化学専攻の太田俊明教授、分子科学研究所の横山利彦教授、産業技術総合研究所の中村 徹主任研究員と共同で行いました。また、太田研究室の大学院生の皆さんの多大なる協力の下に行われました。本研究は科学研究費補助金（No. 11640576）及び豊田理化学研究所の助成を受け、Photon Factoryの共同利用実験課題（97 G 313, 99 G 078）として行われました。

文 献

- 1) R.G. Nuzzo and D.A. Allara: J. Am. Chem. Soc. **105**, 4418 (1983).
- 2) 例えば, I. Rubinstein, S. Steinberg, Y. Tor, A. Shanzer and J. Sagiv: Nature **332**, 426 (1988); W. Müller, H. Ringsdorf, E. Rump, G. Wildburg, X. Zhang, L. Angermaier, W. Knoll, M. Liey and J. Spinke: Science **262**, 1706 (1993); R.P. Andres, T. Bein, M. Dorogi, S. Feng, J. I. Henderson, C.P. Kubiak, W. Mahoney, R.G. Osifchin and R. Reifengerger: Science **272**, 1323 (1996).
- 3) 最近の総説として, F. Schreiber: Prog. Surf. Sci. **65**, 151 (2000).
- 4) G.E. Poirier: Chem. Rev. **97**, 1171 (1997).

- 5) R. Yamada and K. Uosaki: *Langmuir* **13**, 5218 (1997).
- 6) 近藤 寛, 野副尚一: *日本物理学会誌* **53**, 573 (1998).
- 7) H. Kondoh, C. Kodama, H. Sumida and H. Nozoye: *J. Chem. Phys.* **111**, 1175 (1999).
- 8) A. Imanishi, K. Isawa, F. Matsui, T. Tsuduki, T. Yokoyama, H. Kondoh, Y. Kitajima and T. Ohta: *Surf. Sci.* **407**, 282 (1998).
- 9) H. Kondoh, N. Saito, F. Matsui, T. Yokoyama, T. Ohta and H. Kuroda: *J. Phys. Chem. B* **105**, 12870 (2001).
- 10) H. Kondoh, N. Saito, M. Iwasaki, A. Nambu, I. Nakai, T. Yokoyama and T. Ohta: to be published.
- 11) H. Kondoh, H. Tsukabayashi, T. Yokoyama and T. Ohta: *Surf. Sci.* **489**, 20 (2001).
- 12) 近藤 寛, 太田俊明: *豊田研究報告* **54**, 51 (2001).
- 13) H. Kondoh, F. Matsui, Y. Ehara, T. Yokoyama and T. Ohta: *Langmuir* **17**, 8178 (2001).
- 14) T. Nakamura, H. Kondoh, M. Matsumoto and H. Nozoye: *Surf. Sci.* **404**, 701 (1998).
- 15) H. Kondoh, T. Nakamura, F. Matsui, T. Yokoyama, T. Ohta and M. Matsumoto: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, in press.
- 16) P.N. Floriano, O. Schlieben, E.D. Doomes, I. Klein, J. Janssen, J. Hormes, E.D. Poliakoff and R.L. McCarley: *Chem. Phys. Lett.* **321**, 175 (2000).
- 17) H. Kondoh, M. Iwasaki, A. Nambu, I. Nakai, K. Amemiya, T. Yokoyama, T. Ohta, M. Shimomura and S. Kono: to be published.
- 18) A.L. Ankudinov, B. Ravel, J.J. Rehr and D. Condrason: *Phys. Rev. B* **58**, 7565 (1998).