

金属表面上のアルカリ金属吸着構造

水野 清義・栃原 浩*

北海道大学触媒化学研究センター ☎ 060 北海道札幌市北区北 11 条西 10 丁目

*九州大学工学部応用物理学教室 (六本松地区) ☎ 810 福岡県福岡市中央区六本松 4-2-1

(1997 年 1 月 6 日受理)

Structures of Alkali-Metal Adsorbed Metal-Surfaces

Seigi MIZUNO and Hiroshi TOCHIHARA*

Catalysis Research Center, Hokkaido University Sapporo, Hokkaido 060

*Department of Applied Physics, Kyushu University, Ropponmatsu, Chuo-ku, Fukuoka, Fukuoka 810

(Received January 16, 1997)

Recently it has been revealed that alkali-metal adsorption on metal surfaces does not always imply overlayer formation. Unusual structures including substitution between alkali-metal atoms and substrate atoms are observed with development of structural determination techniques. We introduce these structures and discuss about the origin of the formation. Main part of this article is Li adsorption on Cu(001) surface. With increasing Li coverage, the surface structure of Cu(001) evolves as (2×1) , (3×3) and (4×4) at room temperature. The (2×1) structure consists of missing-rows in the top layer of the Cu(001) surface, in which Li atoms are located. The (3×3) and (4×4) structures are complex structure including substituting Li atoms and Li adatoms.

1. は じ め に

金属表面上のアルカリ金属吸着は仕事関数の低下や触媒反応の活性化などからたいへん興味を持たれている表面系である。イオン化ポテンシャルの小さなアルカリ金属原子は金属表面上で正にイオン化または分極し、表面垂直方向を向いたダイポールを形成する。これにより金属表面の仕事関数が低下するため、電子放射材料に利用されている。触媒反応においては微量のアルカリ金属を添加することにより、大幅に触媒機能が向上することが経験的に知られている。この触媒機構を解明するための金属単結晶表面上における基礎研究が盛んに行われている。

さて、金属表面上のアルカリ金属吸着というと、通常は表面第 1 層の上に吸着したアルカリ金属原子をイメージするであろう。吸着アルカリ金属原子は、被覆率や基板表面の対称性により様々な 2 次元周期構造を形成する¹⁾。一方、fcc(110) 表面上にアルカリ金属を吸着させると基板表面の構造が変化する(表面再構成)ことが知られている²⁾。これらについては、これまでに数多くの

研究が行われてきた。ところが最近、上の 2 つの場合とは異なる、基板原子とアルカリ金属原子の置き換わりを伴った新しいタイプの構造が見出された³⁾。本解説では Cu(001) 表面上へのリチウム吸着によって形成する構造を中心に紹介し、そのような構造が形成する理由について考察する。

2. 単純吸着と置換吸着

我々は Cu(001) 表面上へのリチウム吸着において、低温 (180 K) と室温 (300 K) で吸着様式が異なることを見出した⁴⁾。低温では通常のアルカリ吸着系と同様に、Cu(001) 表面の上にリチウムの吸着層が成長した。このような場合を単純吸着と呼ぶことにする。これに対して、室温では銅原子とリチウム原子の置き換わり(置換吸着と呼ぶ)を伴った構造が形成した。

リチウムの吸着様式の相異はオージェ電子分光で示唆された。銅表面上におけるリチウムの KVV オージェピークは 49 eV (ピーク A) と 46 eV (ピーク B) の 2 本ある^{4, 5)}。Noro らはクラスターモデル計算によってオージェ遷移に関係する軌道を明らかにした⁶⁾。それによる

と Fig. 1(a) に示したように、ピーク B は Cu(3d) 軌道と関係しており、Fig. 1(b) のように基板銅原子と結合したリチウムだけが寄与する。したがって、リチウム吸着層が 1 層ずつ成長するのであれば、ピーク B は 1 層が完成するまで直線的に増加し、その後増加しなくなるはずである。Fig. 1(c) に示したように、低温でリチウムを蒸着した場合、ピーク A は単調に増加していくが、

ピーク B は途中から増加しなくなり、この折れ曲がり が 1 原子層完成に対応している。これに対して室温でリチウムを蒸着した場合は、Fig. 1(d) に示したように、ピーク B に明瞭な折れ曲がりは見られず、だんだんと増加している。明らかに、低温と室温ではリチウムの吸着様式が異なっている。室温の場合、1 層ずつの単純吸着ではなく、置換吸着を伴っている可能性がある。

Cu(001) 表面に低温でリチウムを蒸着したとき、最初に現れる低速電子回折 (Low-Energy Electron Diffraction: LEED) パターンは $c(2 \times 2)$ である。さらにリチウムを蒸着すると 1 層が完成するまでに様々なパターンが現れ、その後、2 層目が成長していく。LEED パターンから推定される 1 原子層完成に要するリチウムの量はオージェ電子分光の結果と一致した。また、 $c(2 \times 2)$ 構造を LEED により解析した結果、リチウムは Cu(001) 面の 4 回対称の窪み位置 (hollow site) に単純吸着していることがわかった (後述の Fig. 5(a) 参照)。一方、室温で Cu(001) 表面にリチウムを蒸着した時に現れる LEED パターン (2×1) 、 (3×3) 、 (4×4) を Fig. 2 に示す。これらのパターンは低温の場合と異なり、単純吸着モデルでは説明できない。

3. (2×1) 構造

fcc(001) 面上のアルカリ金属吸着で最初に (2×1) 構造が見つかったのは Ag(001)-K 系である。Okada らは Fig. 3(a) のように銀原子が 1 列おきに消失し、できた溝にカリウムが置換吸着していると解釈した⁷⁾。この解釈が正しければ fcc(110) 面上の (1×2) 消失原子列 (missing-row) 構造 (Fig. 3(b) 参照) と類似の構造が fcc(001) 面でも形成したことになる。しかし、構造決定はなされていない。Cu(001)-Li 系でも (2×1) 構造が見つかったので、fcc(001) 面の消失原子列モデルが正しいかどうか、構造を決定して明らかにする必要がある。

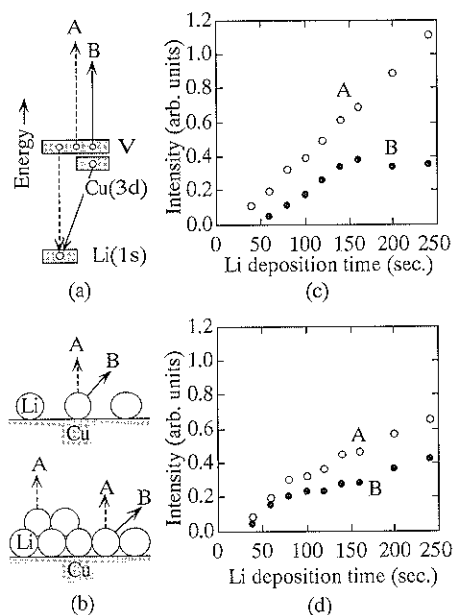


Fig. 1 (a) Schematic diagram for two Auger transitions of Li KVV. Transition A termed Li (1s) VV is shown by dotted arrows and transition B termed Li (1s) Cu (3d) V is shown by solid arrows. (b) Illustrations of the characteristic Auger-electron emissions from the first and second layers of Li adatoms on the Cu surface. (c) Auger peak heights of peak A (open circles) and peak B (solid circles) versus Li deposition time at 180 K. (d) Same as (c) except 300 K.

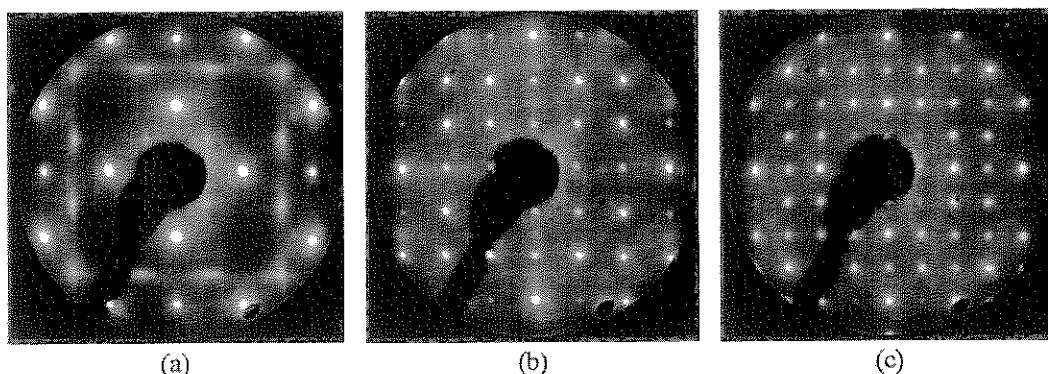


Fig. 2 LEED patterns of the Cu(001)-Li system at 300 K for (a) (2×1) , (b) (3×3) and (c) (4×4) at 50 eV.

そこで、LEED による構造解析を行った。Fig. 4 (a), (b), (c) の3つのモデルについて I-V カーブ (入射電子エネルギーに対するスポット強度の変化) を計算し、実験と比較した結果、Fig. 4(a) のモデルが最も良く一致し、一致度も十分 (信頼度因子が十分小さい) であることがわかった⁹⁾。これにより、fcc(001) 面上のアルカリ吸着でも消失原子列構造が形成することが明らかとなった。Fig. 2(a) に見られるストリーク状の弱いスポットは、すぐ後に述べるように、溝の中に吸着しているリチウム原子に起因する。強度が弱いため構造解析には影響がなかった⁹⁾。したがって、Fig. 4(a) のモデルではリチウム原子を無視している。ストリーク状のスポットの出現は次のように考えられる。リチウム原子は銅原子より 20% 程度大きいいため溝の中で 1 倍周期に並ぶことが

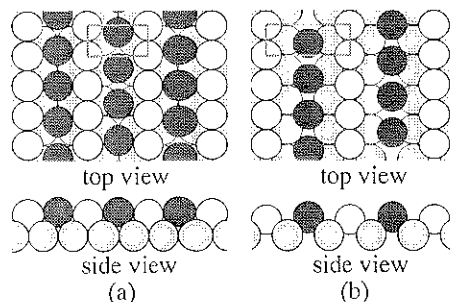


Fig. 3 Top and side views of (a) fcc(001)-(2×1)-AM and (b) fcc(110)-(1×2)-AM. Light-gray spheres represent substrate atoms in the first complete substrate layer, blank spheres represent substrate atoms in the mixed layer, while dark-gray spheres are alkali-metal (AM) atoms. Rectangles indicates (2×1) and (1×2) unit cells for (a) and (b), respectively.

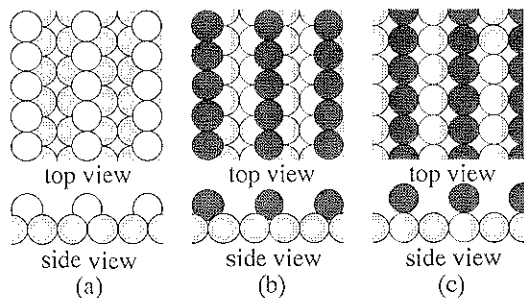


Fig. 4 Top and side views of (a) missing-row model, (b) hollow site adsorption model and (c) on-top site adsorption model for Cu(001)-(2×1)-Li system. Light-gray spheres represent substrate atoms in the first complete Cu layer, blank spheres represent Cu atoms in the reconstructed layer, while dark-gray spheres are Li atoms.

できず、不整合原子列となっている。また、隣の溝の中のリチウム原子列との相互作用が弱いために、短距離秩序構造となり、ストリーク状の回折スポットを与えている。ストリーク状スポットの位置から溝の中のリチウム原子間の距離を見積もると 3.4~3.2 Å であり、被覆率に換算すると 0.375~0.4 となる。一方、基板の消失原子列に起因する (1/2 0) スポットは被覆率 0.2 から現れ、被覆率 0.4 で強度が最大になる。リチウム原子列の短距離秩序については Yagi らが 1 次元 XY 模型による取り扱いを行っている⁹⁾。

Ag(001) と Au(001) 表面のナトリウムまたはカリウム吸着系でも、Cu(001)-Li 系と同じ (2×1) 消失原子列構造が形成する^{7, 10~12)}。一方、Al(001)-Na 系では置換吸着の c(2×2) 構造が形成する (Fig. 5 (c) 参照)^{13~15)}。また、Al(111)-アルカリ (Li, Na, K, Rb) 系では ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R 30° 構造 (Fig. 10(b) 参照)^{16, 17)}、Au(111)-Na 系では c(4×2) と (1.08 $\sqrt{3} \times 1.08\sqrt{3}$)R 30° 構造¹⁸⁾が形成する。fcc(110)-(1×2)-アルカリ系²⁾を含めて、これらは全て置換吸着構造であるという共通点を持つ。

Cu(001) 表面上のリチウム吸着において形成が期待できる構造として、(2×1) 消失原子列構造 (model B)

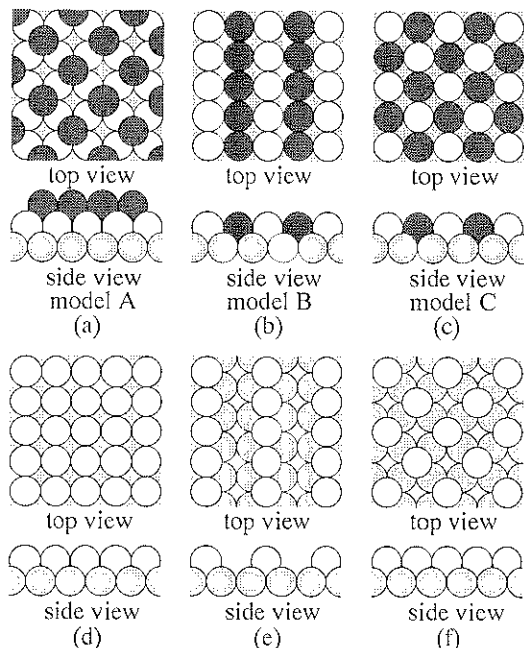


Fig. 5 Top and side views of (a) c(2×2) overlayer model, (b) (2×1) missing-row model and (c) c(2×2) substituting model. Light-gray and blank spheres represent substrate atoms, while dark-gray spheres are alkali-metal atoms. In (d)–(f), alkali-metal atoms are removed from surface structures of (a)–(c), respectively.

以外に、単純吸着 $c(2 \times 2)$ 構造 (model A) と置換吸着 $c(2 \times 2)$ 構造 (model C) が考えられる。Fig. 5 にそれぞれのモデルを示す。ただし、model B では簡単のために、リチウムを (2×1) の溝の中に1倍周期で入れた。リチウムの被覆率は0.5で、3つのモデルで同じである。吸着原子に注目が集まるが、基板銅原子の形態が3つのモデルで全く異なることも重要である。まず、銅原子のみを考えたとき、model AはCu(001)清浄表面と同じであり、model Bは1列おきに原子列が消失しており、model Cは縦横1個おきに銅原子が消失している。Fig. 5 (d), (e), (f) にリチウム原子を除いた構造を示す。表面第1層の銅原子の最近接銅原子数(配位数)はmodel A, B, Cでそれぞれ8, 6, 4であり、その順に不安定になると考えられる。次に、リチウムの吸着エネルギーについて考える。リチウム-リチウム間よりリチウム-銅間の結合の方が強いので、銅との配位数が多いほど吸着エネルギーは大きくなると予想できる。model A, B, Cに対してそれぞれ4, 6, 8であり、その順に安定になると考えられる。これら2つの効果のエネルギー損得により、最も安定な構造が実現する。Oosakiらは第一原理計算を行い、Cu(001)-Li系ではmodel Bの方がmodel Cより安定であることを示した¹⁹⁾。model Cはリチウムの吸着エネルギーは大きいですが、表面第1層の銅原子がバラバラであるため表面エネルギーがかなり大きく、全体としては不安定である。これに対して、model Bは表面第1層の銅原子が列になっているために表面エネルギーは比較的小さく、吸着エネルギーも中程度に大きいので、全体として安定である。また、第一原理計算から得られた構造パラメータはLEED構造解析により決定した構造パラメータと良い一致を示した。これに対して、Al-Na系ではmodel Cが形成する。この違いが何に支配されているのか、今後、第一原理計算により明らかになることが期待される。

4. (3×3) , (4×4) 構造

Cu(001)- (2×1) -Li表面上にさらにリチウムを吸着させていくと、 (3×3) , (4×4) というLEEDパターンが現れる。これらの複雑な長周期構造を解析するためにFig. 6のようなシステムを構築した。LEEDによる構造解析においては、電子エネルギーに対する回折ビーム強度変化(I-Vカーブ)を測定し、計算と比較する。実験のI-Vカーブを測定する上で重要なことの1つは、電子ビームを正確に表面垂直方向から入射させることである。入射方向が0.5度ずれるとI-Vカーブの形状は著しく影響を受ける²⁰⁾。垂直入射の条件が十分に達成されているかどうかは、等価な回折ビームのI-Vカーブを実際

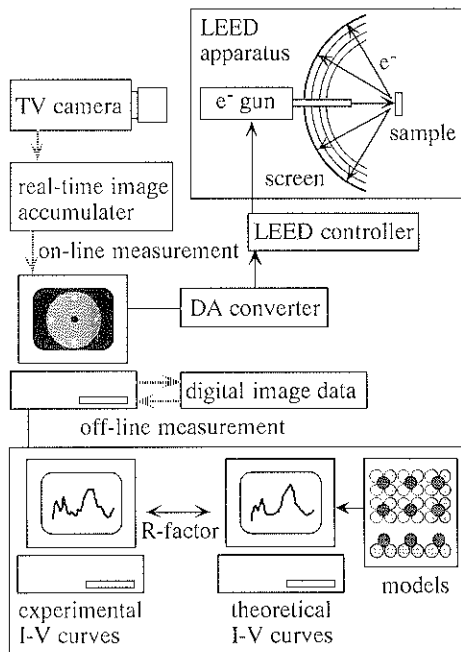


Fig. 6 Schematic diagram of the LEED structure analysis system.

に測定してみるのがよい。このため、迅速にI-Vカーブを測定できるシステムを構築する必要がある。また、LEEDによる構造決定の特徴として、単位格子が大きく、決定しなければならない構造パラメータの数が多い場合でも、回折ビームの数も多くなるために解析に十分な数のI-Vカーブを得ることができるという点がある。この利点を活かすために、できるだけ多くの回折ビームのI-Vカーブを測定できるシステムを構築する必要がある。そのためには、十分な画素数、十分な画質の画像データを迅速に保存できなければならない。これらの条件を満足し、効率よく使えるように工夫した²¹⁾。

実験で得られたI-Vカーブと、多重散乱を取り扱った理論計算によって得た構造モデルのI-Vカーブとを比較し、両者が一致すればこのモデルが正しい構造であるということになる。理論計算はVan Hoveらが開発したテンソル法のプログラム²²⁾を使用した。彼らのプログラムは対称性を考慮に入れてあるので、対称性の良い構造については大幅に計算時間が短縮された(文献24を参照のこと)。これにより、 (3×3) , (4×4) といった複雑な構造でもパソコンで計算が可能となり、測定から計算までの全てを1台のパソコンで統一して行うシステムができあがった。

構造決定の詳細については文献23, 24を見ていただくこととして、ここでは決定した (3×3) , (4×4) の構

造を Fig. 7 に示す。特徴として、置換吸着リチウム原子 (Substitutional atoms) と、単純吸着リチウム原子 (Adatoms) の両方を含んでいることがあげられる。さらに単純吸着リチウム原子が乗っている基板原子の島 (Substrate small island) の存在も重要な構成要素であり、これら3つの要素の英語の文字をとり、(3×3), (4×4) 構造を SAS 構造と名付けた (文献 27 参照)。SAS 構造は Cu(001)-Li で初めて見出されたが、その後、Ag(001)-Na 系でも (3×3), (4×4) 構造^{25, 26)}が、Ni(001)-Li 系では (4×4), (5×5) 構造²⁷⁾ができることが明らかとなった。これらの構造ファミリーを fcc(001)-(n×n) SAS 構造と総称する。それらについても構造を決定した。

アルカリ金属と基板金属との金属結合半径の比を比較すると、Cu-Li, Ag-Na, Ni-Li 系についてそれぞれ 1.18,

1.27, 1.21 と同程度である。これに対して、Ag-K 系は比が 1.56 と大きく、(2×1) の次に (3×3) ではなく (3×1) が形成する。Ag(001) 上でナトリウムとカリウムを (3×3) の溝の中に並べてみると Fig. 8 のようになる。ナトリウムの場合は溝の中に収まるが、カリウムの場合は収まらない。このように (3×3) の形成条件の1つとして原子半径の比が適切であることがあげられる²⁵⁾。

もし (2×1) 構造がそのままその上にリチウムが吸着するなら、1 列に並んだ銅原子上の bridge site への吸着となってしまう。このような吸着位置は吸着エネルギーが小さいと考えられるため、より安定な構造へ変化することが期待できる。構造決定によって得られた (3×3) 構造が、そのリチウムの被覆率において最も安定であるので、その構造の特徴から安定化の要因を知ることができる。第一にリチウム (すなわち単純吸着および置換吸着原子) の吸着位置は全て hollow-site である。第二に置換吸着リチウムの割合が比較的多い。第三に銅原子が 4 つずつ集まることにより銅原子間の結合の数 (配位数 = 6) は、(2×1) 構造の場合と同じである。

5. fcc(110) 面と fcc(111) 面の場合

fcc(001) 面以外でも、(110) 面と (111) 面で置換吸着リチウムと単純吸着リチウムを含んだ類似の構造ができる。

Cu(110) 上に室温でリチウムを吸着させると (1×2), (4×1), (5×1), (n×1) ($n=6, 7, 8$) と構造が変化する^{28, 29)}。(1×2) は Fig. 3(b) に示した。(4×1) について構造決定を行った結果を Fig. 9 に示す²⁹⁾。(4×1) の missing-row の方向は (1×2) の missing-row の方向と 90° 異なる。(5×1) については湯村らがイオン散乱により類似のモデルを提案している³⁰⁾。Cu(111) 上のリチウム吸着では、はじめ単純な吸着が進み、1 層程度吸

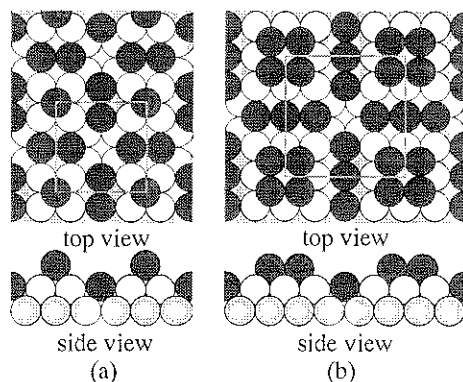


Fig. 7 Top and side views of (a) Cu(001)-(3×3)-5 Li structure and (b) Cu(001)-(4×4)-10 Li structure. Light-gray spheres represent Cu atoms in the first complete Cu layer, blank spheres represent Cu atoms in the mixed layer, while dark-gray spheres are Li atoms. Squares indicate (3×3) and (4×4) unit cells.

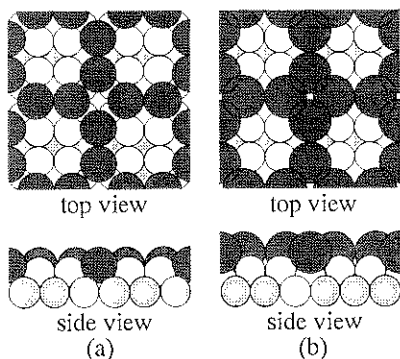


Fig. 8 Top and side views of (a) Ag(001)-(3×3)-Na and (b) virtual Ag(001)-(3×3)-K. Alkali-metal adatoms on small islands of four Ag atoms are not depicted.

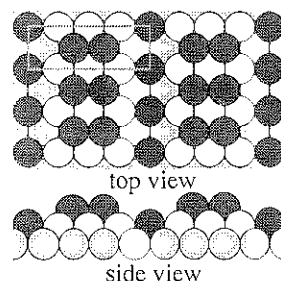


Fig. 9 Top and side views of Cu(110)-(4×1)-3Li structure. Light-gray spheres represent Cu atoms in the first complete Cu layer, blank spheres represent Cu atoms in the mixed layer, while dark-gray spheres are Li atoms. A rectangle indicates (4×1) unit cell.

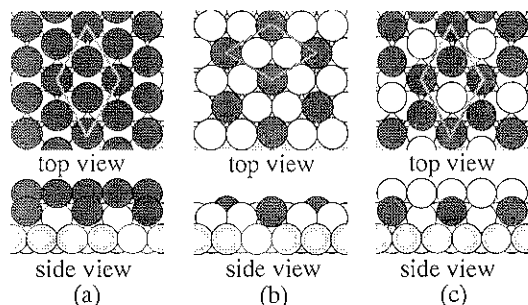


Fig. 10 Top and side views of (a) Cu(111)-(2×2)-3Li structure, (b) Al(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R 30°-Na structure, and (c) Al(111)-(2×2)-2Na structure. Light-gray spheres represent Cu or Al atoms in the first complete Cu or Al layer, blank spheres represent Cu or Al atoms in the mixed layer, while dark-gray spheres are Li or Na atoms. Gray lines outline each unit cell.

着したところで突然 Fig. 10(a) の (2×2) 構造に変化する³¹⁾. Cu(110)-(4×1)-Li と Cu(111)-(2×2)-Li は共に、単純吸着リチウムと置換吸着リチウムでできている点で Cu(001)-(3×3)-Li と類似の構造である。

Al(111)-Na の系でも置換吸着ナトリウムを含んだ構造が形成することがわかっている。($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R 30° 構造は Fig. 10(b) に示したように置換吸着構造である。さらにナトリウムを吸着させると (2×2), ($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$) R 30° 構造が現れる。このうち、構造が決定されている (2×2) を Fig. 10(c) に示す^{32, 33)}. Cu(111)-(2×2)-Li と比較すると、Cu-Li 系の場合、表面第1層はリチウムだけであるのに対して、Al-Na 系の場合はアルミニウムとナトリウムが表面第1層でも混在している。このように Al-Na 系と Cu-Li 系では (001) 面だけでなく、(111) 面においても異なるタイプの置換吸着構造が形成している。

6. 形成過程

(2×1) の形成過程についてはまだ全く研究が行われていないが、おそらく Cu(110) 表面上でのカリウム吸着において Schuster ら³⁴⁾が観察したのと同じように、1個のリチウム原子が1~2個の銅原子と置き換わる局所的な機構であると考えている。Cu(001)-Li 系で (2×1) が形成するために必要な最低温度は 200 K 程度（それ以下では単純吸着になる）であり、この温度はリチウムが銅原子と置換する際のエネルギー障壁と関係があるのではないかと考えられる。Schuster らの走査トンネル顕微鏡による観察では、テラス上でカリウム原子が2~3個の銅原子と置き換わっていき、最終的に (1×2) missing-row ができあがる様子がとらえられている³⁴⁾。

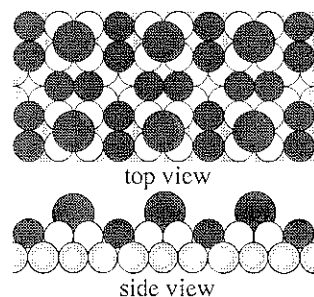


Fig. 11 Top and side views of Ag(001)-(3×3)-4Na, K structure. Light-gray spheres represent Ag atoms in the first complete Ag layer, blank spheres represent Ag atoms in the mixed layer, larger dark-gray spheres represent K atoms on the small island of four Ag atoms, while smaller dark-gray spheres are Na atoms in missing-rows.

(2×1) が形成するためには表面第1層の50%の銅原子が移動する必要がある。また、(2×1) から (3×3), (3×3) から (4×4) へ変化する過程でも銅原子の除去・補給の必要がある。(4×4) が完成した表面の走査トンネル顕微鏡像からは銅原子の除去・補給の痕跡は見られなかったので、余った銅原子はステップに吸収され、足りなくなった銅原子はステップから供給されると考えられる³⁵⁾. Al(111)-(2×2)-Na の場合には Brune らによってテラスに穴または丘ができてい様子が走査トンネル顕微鏡により見出されている³⁶⁾. 走査トンネル顕微鏡像だけから、ここで紹介した複雑な構造を推定することは困難であることを強調しておきたい。LEED による構造決定が威力を発揮する。

7. おわりに

我々は fcc(001) 表面上のアルカリ吸着において基板金属原子とアルカリ金属原子の置換を伴った構造を見出し、それらの構造の形成理由を考察した。特に、(3×3), (4×4), (5×5) 構造は置換吸着アルカリ原子と単純吸着アルカリ原子を含んだ新しいタイプの構造であり、これらの構造ファミリーを fcc(001)-(n×n)SAS 構造と名付けた。Ag(001) 表面のカリウム吸着では、カリウム原子が大きすぎて置換吸着位置に収まらないため (3×3) 構造は形成しない。しかし、カリウム原子は単純吸着位置には吸着できるはずである。そこで、置換吸着位置にはナトリウム原子、単純吸着位置にはカリウム原子を吸着させることができるのではないかと考え、共吸着の実験を行ってみると、Fig. 11 のような構造ができることを明らかにすることができた³⁷⁾. 類似の構造が Al(111) 上のナトリウムとカリウムの共吸着でも見つかつてい

る³⁶⁾。Fig. 11 の構造はナトリウム原子とカリウム原子の大きさの違いを利用して意図的に作成した構造である。表面の構造は非常に多様であるが、今後その性質が明らかになるにつれて、その性質を利用して狙った表面構造を作成することができるようになるのではないかと期待している。

文 献

- 1) K. Müller, G. Besold and K. Heinz: "Physics and Chemistry of Alkali Metal Adsorption", ed. by H.P. Bonzel, A. M. Bradshaw and G. Ertl (Elsevier, Amsterdam, 1989) p. 65.
- 2) R.J. Behm: *ibid.*, p. 111.
- 3) R.D. Diehl and R. McGrath: *Surf. Sci. Rep.* **23**, 43 (1996).
- 4) H. Tochiyara and S. Mizuno: *Surf. Sci.* **279**, 89 (1992).
- 5) S. Mizuno, H. Tochiyara and T. Kawamura: *Phys. Rev. B* **50**, 17540 (1993).
- 6) T. Noro, H. Yamagishi and E. Miyoshi: *Chem. Phys. Lett.* **261**, 75 (1996).
- 7) M. Okada, H. Tochiyara and Y. Murata: *Phys. Rev. B* **43** (1991) 1411.
- 8) S. Mizuno, H. Tochiyara and T. Kawamura: *Surf. Sci.* **292**, L 811 (1993).
- 9) Y. Yagi, K. Kakitani and A. Yoshimori: *Surf. Sci.* **363**, 331 (1996).
- 10) M. Imaki, S. Mizuno and H. Tochiyara: *Surf. Sci.* **357**, 145 (1996).
- 11) M. Okada, H. Iwai, R. Klauser and Y. Murata: *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, L 593 (1992).
- 12) J.V. Barth, R. Schuster, R.J. Behm and G. Ertl: *Surf. Sci.* **302**, 158 (1994).
- 13) W. Berndt, D. Weick, C. Stampfl, A.M. Bradshaw and M. Scheffler: *Surf. Sci.* **330**, 182 (1995).
- 14) C. Stampfl, J. Neugebauer and M. Scheffler: *Surf. Rev. Lett.* **1**, 213 (1994).
- 15) R. Fasel, P. Aebi, J. Osterwalder, L. Schlappach, R.G. Agostino and G. Chiarello: *Phys. Rev. B* **50**, 14516 (1994).
- 16) A. Schmalz, S. Aminpirooz, L. Becker, J. Haase, J. Neugebauer, M. Scheffler, D.R. Batchelor, D.L. Adams and E. Bøgh: *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2163 (1991).
- 17) C. Stampfl, M. Scheffler, H. Over, J. Burchhardt, M. Nielsen, D.L. Adams and W. Moritz: *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1532 (1992).
- 18) J.V. Barth, H. Brune, R. Schuster, G. Ertl and R.J. Behm: *Surf. Sci.* **292**, L 769 (1993).
- 19) I. Oosaki and T. Oguchi: to be published.
- 20) 我々は比較的容易に垂直入射の条件を達成する方法を考案した。S. Mizuno, H. Tochiyara and T. Kawamura: *J. Vac. Sci. Technol. A* **12**, 471 (1994).
- 21) Macintosh による測定用ソフトを無料配布中。問い合わせは水野まで。
- 22) Barbieri/Van Hove symmetrized automated tensor LEED package.
- 23) S. Mizuno, H. Tochiyara, A. Barbieri and M.A. Van Hove: *Phys. Rev. B* **51**, 1969 (1995).
- 24) S. Mizuno, H. Tochiyara, A. Barbieri and M.A. Van Hove: *Phys. Rev. B* **52**, R 11658 (1995).
- 25) H. Tochiyara and S. Mizuno: *Surf. Sci.* **357/358**, 10 (1996).
- 26) H. Jiang, M. Imaki, S. Mizuno and H. Tochiyara: *Surf. Rev. Lett.* **4** (1997), in press.
- 27) H. Jiang, S. Mizuno and H. Tochiyara: *Surf. Sci.* **380**, L 506 (1997).
- 28) S. Nakanishi, T. Yumura, K. Umezawa, H. Tochiyara and S. Mizuno: *Phys. Rev. B* **49**, 4850 (1994).
- 29) S. Mizuno, H. Jiang and H. Tochiyara: *Surf. Rev. Lett.* **4** (1997), in press.
- 30) 湯村太洋, 中西繁光, 梅澤憲司: *真空* **38**, 971 (1995).
- 31) S. Mizuno, H. Tochiyara, A. Barbieri and M.A. Van Hove: *Phys. Rev. B* **51**, 7981 (1995).
- 32) C. Stampfl and M. Scheffler: *Surf. Sci.* **319**, L 23 (1994).
- 33) J. Burchhardt, M.M. Nielsen, D.L. Adams, E. Lundgren, J.N. Andersen, C. Stampfl, M. Scheffler, A. Schmalz, S. Aminpirooz and J. Haase: *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1617 (1995).
- 34) R. Schuster, J.V. Barch, G. Ertl and R.J. Behm: *Surf. Sci.* **247**, L 229 (1991).
- 35) S. Mizuno, H. Tochiyara, Y. Matsumoto and K. Tanaka: *Surf. Sci.*, in press.
- 36) H. Brune, J. Winterlin, R.J. Behm and G. Ertl: *Phys. Rev. B* **51**, 13592 (1995).
- 37) M. Imaki, S. Mizuno and H. Tochiyara: to be published.
- 38) S.V. Christensen, J. Nerlov, K. Nielsen, J. Burchhardt, M. M. Nielsen and D.L. Adams: *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1892 (1996).