

放射光励起による表面吸着分子のイオン脱離反応

関谷 徹司・田中 健一郎

広島大学理学部 ☎ 739-8526 広島県東広島市鏡山 1-3-1

(1997年5月19日受理)

Ion Desorption Reaction of Surface Admolecules Induced
by Synchrotron Radiation

Tetsuji SEKITANI and Kenichiro TANAKA

Department of Physical Science, Faculty of Science, Hiroshima University
1-3-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, Hiroshima 739-8526

(Received May 19, 1997)

Studies of surface photochemical reactions induced by core excitation have developed with the advance of synchrotron radiation technique over a range extending from vacuum ultraviolet to soft X-ray. Studies of the photon stimulated ion desorption (PSID) have been carried out mainly on the basis of the initial excitation energy dependence of the desorption yield. In particular, site-specific reactions have been found in PSID following core electron excitation. This is very interesting from the viewpoint of the control of chemical reactions using monoenergetic photo-excitation. The Auger stimulated ion desorption (ASID) mechanism is widely proposed as a model of PSID. As the Auger final state is directly related to the ion desorption in this model to elucidate the PSID mechanism, it is essential to get the information about the Auger final state. In this article, we have described about PSID of formic acid induced by carbon core excitation using ion TOF method and about PSID of condensed H₂O induced by oxygen core excitation using Auger electron-photoion coincidence (AEPICO) method.

1. はじめに

光速に近い速さで運動している電子が磁場によって曲げられるときに、軌道の接線方向に赤外から真空紫外、X線までの白色光が高い指向性で放出される。これが放射光である。放射光はエネルギー連続光であるため、分光器を用いて欲しいエネルギーの光を取り出すことが必要であるが、近年、光源や分光装置の技術の進歩により、強度の大きい、高分解能の軟X線を利用することが可能になってきた。軟X線領域は、軽元素のK殻電子の束縛エネルギー(例えば、炭素~290 eV、窒素~400 eV、酸素~530 eV)をカバーしており、この領域の光を用いた内殻励起に関する研究が急速に進展し、電子状態や分子構造についての研究が多種多様な系で行われるようになった。それによって、内殻励起が引き金となって起こる新しい化学反応の研究も始まり、価電子帯励起の反応とは違う特異な反応が見いだされている。

内殻励起には次のような特徴がある。まず、内殻電子軌道は特定の原子に局在し、化学結合に関与しない。また、内殻電子の束縛エネルギーは原子の種類により異なるが、同種の原子の場合でも、分子内の化学的性質の異なる部位(サイト)の原子では、化学シフト(0~数 eV)と呼ばれる量だけ異なる。また、内殻電子の非占有軌道(π^* , σ^* , リドベリーなど)への遷移は、大きな遷移確率を持つものがあり、また特異な偏光依存性を示す。さらに、内殻電子励起で生じた内殻正孔は、オージェ過程により短時間に崩壊し、価電子軌道に2個以上の正孔を生じる。このような状態は非常に不安定で高い確率でイオン分解する。

内殻吸収端近傍のX線吸収微細構造(NEXAFS)スペクトルは、多くの分子で詳しく調べられており、内殻軌道から種々の非占有軌道への共鳴吸収が数多く観測されている^{1,2)}。この共鳴吸収の励起エネルギーは、上述したように、分子内の異なるサイトの原子で異なり、同

種の官能基を持つ分子は、ほぼ同じ位置に共鳴吸収が観測される。そこで、放射光のエネルギー連続性、直線偏光性などの優れた特徴を生かし、内殻共鳴吸収を利用することにより、分子内の特定の原子を選択的に励起することができ、反結合性の励起状態の局在性とオージェ過程による近傍の結合性電子の排除により、励起した原子近傍での選択的な結合切断が期待できる。この反応は、分子内サイトを選別した化学反応と呼ばれ、化学者の永年の夢である「分子メス」を実現できる有力な候補の一つとして注目されている。このような観点からの最初の実験は、気相のアセトン分子³⁾で行われ、内殻励起による分子内サイトを選別した化学反応を最初に観測した例として大いに注目された。その後、他の系で同様の実験が行われたが、アセトンでみられたような顕著な選択性は観測されていない。その理由として、気相分子の場合には、励起エネルギーが分子全体へ拡散（非局在化）した後の分解反応による生成物が大部分を占めるために、サイト選択性を示す成分がそれに隠れてしまうものと考えられている。一方、固体表面分子では、気相分子とは異なり、分子全体へ拡散した励起エネルギーは、急速に固体中に拡散し、分解反応にほとんど寄与できない。そのため、反応の収率そのものは減少するが、サイト選択性を顕著に示す励起直後の反応だけを観測することが期待できる。これが、近年放射光励起による表面吸着分子のイオン脱離反応の研究が盛んに進められている大きな理由である。

2. 光刺激イオン脱離過程

光照射により、表面から吸着分子や表面原子の飛び出す現象は、光刺激脱離(PSD, Photon Stimulated Desorption)反応と呼ばれ、表面光化学反応の中では、重要な基本反応の一つである。この現象は、光励起だけでなく、電子励起によっても起こることが知られており、電子遷移による脱離(DIET, Desorption Induced by Electronic Transitions)として、熱励起脱離とは区別して、広く興味を持たれ、この十数年間で研究が大きく進展している⁴⁻⁶⁾。そのなかで、光照射により表面からイオンの飛び出す現象は、光刺激イオン脱離(PSID, Photon Stimulated Ion Desorption)反応と呼ばれている。一般に、イオン脱離は、中性の脱離に比べて二桁以上断面積が小さいものの、検出が中性種より容易であること、内殻電子励起の起こる領域では重要な過程であること、気相での光イオン化過程の詳しい研究が数多くなされており、それとの比較から反応機構の解明が期待されることなどから重要な反応である。

PSID 反応は、次の3段階の過程を経て進むものと考え

えられる^{9, 10)}。

第1過程 初期の速い電子励起 (10^{-16} s)

第2過程 励起状態の緩和、原子位置の組み替えを伴う励起エネルギーの再分配 ($10^{-15} \sim 10^{-14}$ s)

第3過程 表面から離れるときの脱離種のエネルギー、電荷、軌道の修正 ($10^{-14} \sim 10^{-13}$ s)

第1過程は、きわめて速い過程であるため、励起状態の寿命が短くなることによる影響はあるものの、本質的には、気相孤立分子の初期励起過程と同じものと考えられる。第2, 3過程には、固体表面固有の現象が多く含まれておりPSD 反応機構を解明するうえで未解決な問題が多く残っている。PSD 反応を説明するために、これまでさまざまなモデルが提唱されているが、そのなかでもASD (Auger Stimulated Desorption) モデル¹¹⁾は、共有結合系において内殻電子の励起に伴うオージェ遷移後の原子間クーロン反発による脱離過程を説明するものである。

内殻励起による表面吸着分子のイオン脱離の研究としては、これまでに遷移金属表面上の H_2O ¹²⁾、 CO ¹³⁾、 NO ¹⁴⁾、 C_6H_6 ¹⁵⁾などの吸着系で研究が行われている。また、半導体表面上の研究としては、 $\text{Si}(100)$ 清浄表面に H_2O を単分子層吸着した系($\text{Si}(100)$ 表面に室温で H_2O は表面上で解離吸着し、 Si-OH と Si-H として存在する)においてO-K吸収端近傍で H^+ 、 O^+ の脱離イオン収量(PSIDY)スペクトルが測定されている¹⁶⁾。その結果については、本誌でも報告済み¹⁷⁾であるので割愛するが、 H^+ と O^+ のPSIDY スペクトルの違い、および表面吸着種の光吸収スペクトルとの比較から、イオン脱離過程において多電子励起による多重電離過程が重要な役割を果たすことを示した。

本稿では、最近行われた研究を中心に放射光励起による表面吸着分子のイオン脱離反応の研究を紹介する。まず、放射光の単バンチ運転を利用したイオンTOF法による研究例としてシリコン清浄表面に吸着したギ酸分子¹⁸⁾について述べる。また、最近、分子研の間瀬らが電子とイオンの同時計測システムを開発した¹⁹⁾。そこで、その装置を用いてオージェ刺激脱離機構についてイオン脱離とオージェ終状態との関連を調べた例として金箔上に多層吸着した水²⁰⁾について紹介する。

3. $\text{Si}(100)$ 表面に単分子吸着したギ酸分子の光刺激イオン脱離

ギ酸(DCOOD)は、最も構造の簡単な有機酸であり、気相、表面・固相での軟X線領域の分光実験が多く行われており、イオン脱離機構の研究に適している。本実験では、 $\text{Si}(100)$ 清浄表面にDCOODを室温で飽和吸着

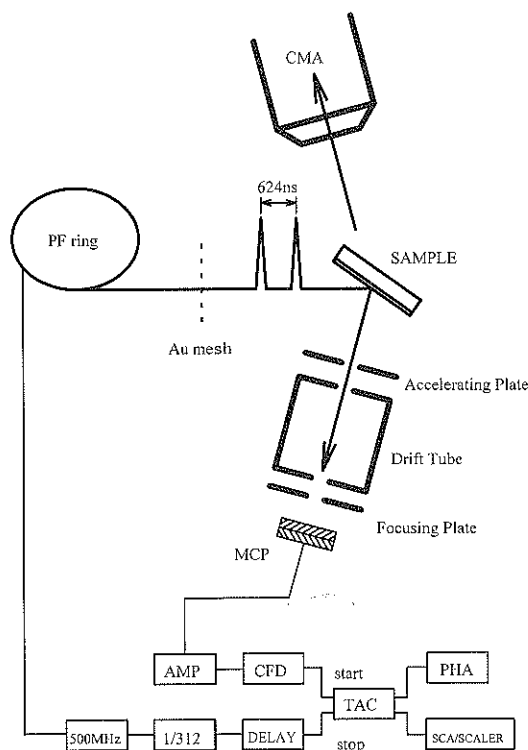


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup.

したものを用いた。振動分光の結果から、Si(100)表面に室温でDCOODを吸着した場合には、解離吸着し試料表面上には、Si-DCOOとSi-Dが存在することが知られている²¹⁾。なお、この系では主たるイオン種は水素イオンであるが、超高真空中での残留ガス（主にH₂O）由来の信号と区別するため重水素化した酸が用いられた。

実験は高エネルギー物理学研究所・放射光実験施設BL-11 Aのグラスホッパー型分光器²²⁾、BL-2 Bの10 m-SGM分光器²³⁾からの単色光を光源として行われた。使用した実験装置の概略をFig. 1に示す。試料から飛び出すイオンの検出には加速電極と飛行管およびMCP型二次電子増倍管からなる飛行時間型(TOF)イオン分析器を、光電子スペクトルおよびオージェ電子スペクトルの測定には円筒鏡型電子エネルギー分析器(CMA)を用いた。イオン種の同定およびその収量スペクトルの測定は、放射光のパルス特性を利用し、リングの単バンチ運転によるパルス光(幅100 ps, 間隔624 ns)を用いたイオンTOF法²⁴⁾を用いた。脱離イオンのTOFスペクトルの測定は、Fig. 1の下部に示した回路を用いて行われ、TACのスタート信号には、リング加速用高周波の分周信号を用い、ストップ信号にイオン信号を用いた。イオ

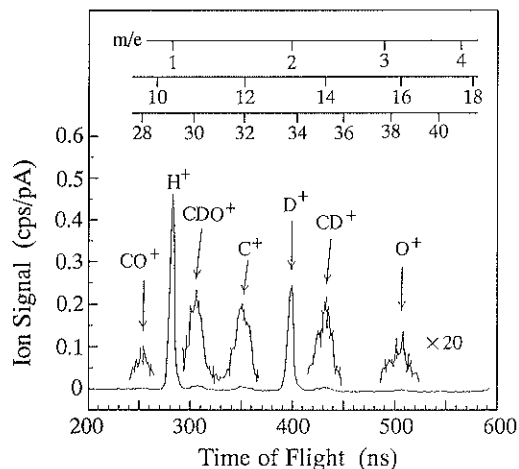


Fig. 2 Typical ion TOF spectrum obtained from DCOOD/Si(100) surface at 400 eV photon energy.

ンのTOFは、両者の信号の時間差として記録され、 $TOF \sim (m/q)^{1/2}$ の関係式から、イオン種が同定できる。次に、TACの信号に特定のイオン種のTOFに対応したウィンドウを設定すると、全信号の中から特定の信号だけが選別でき、波長を変えて計数することにより特定のイオン種の収量スペクトルが得られる。

試料を400 eVで励起したときの脱離イオンTOFスペクトルをFig. 2に示す。C 1s吸収端近傍での内殻励起により生成する主な脱離イオン種は、TOF法により同定された。TOFが0 nsに観測されるピークは、検出器の印加電圧を変えても位置が変わらないことから、試料表面での励起光の乱反射によるprompt信号と判定できる。このprompt信号を時間の原点とし、それからの時間差から、ここで観測されたイオン種は図に示したようにそれぞれD⁺、CDO⁺、CO⁺、CD⁺、C⁺、O⁺と同定された。例えば、H⁺イオンのTOFは図に示したように280 nsであるが、図中510 nsに観測されるイオンは、そのTOFからは該当するイオン種がない。そこで、一周期前のパルス光により生じたものとする、TOFは1134 ns (H⁺の4倍)となり、O⁺と同定できる。また、ここでみられたように、放射光の繰り返しパルス特性はきわめて優れているので、パルス周期の整数倍ごとのスペクトルが一周期の時間領域に正確に重なって観測され、飛行時間がパルスの間隔(624 ns)よりも十分長い場合でもこの方法が使用できる。ここで観測されたイオン種のうち、H⁺は残留ガス由来の信号と思われる。また、各イオン種のTOFにウィンドウをかけ、励起波長の関数として計数することにより、各イオンの脱離収量曲線を測定した。また、表面吸着種の光吸収断面積を得るため

に, CMAを用いて C(KVV) オージェ電子収量曲線を測定した。C-K 吸収端近傍で測定した D^+ , CDO^+ , O^+ および CD^+ の脱離イオン収量 (PSIDY) スペクトルを Fig. 3 に示す。オージェ電子収量 (AEY) スペクトルで観測された 289 eV, 292 eV, 298 eV, 304 eV の共鳴は、炭酸固体の NEXAFS²⁹⁾ に基づいて低エネルギー側からそれぞれ C 1s 軌道から非占有軌道 $\pi^*(C=O)$, $\sigma^*(C-D)$, $\sigma^*(C-O)$, $\sigma^*(C=O)$ への遷移とそれぞれ同定された。各 PSID スペクトルは AEY スペクトルと大きく異なっている。このことは PSID が非占有軌道への初期励起に強く依存していることを示している。 D^+ と CDO^+ の PSID スペクトルは $\sigma^*(C-D)$, $\sigma^*(C-O)$ 共鳴でそれぞれ増加している。また、 O^+ 収量の増加が $\sigma^*(C=O)$ 共鳴で観測された。また、 C^+ と CD^+ は、いずれも $\pi^*(C=O)$ への共鳴励起で増加している。これらの結果は結合選択的な脱離が起きることを示しており、イオン脱離が初期励起状態の結合性/反結合性や局在性に強く依存することが明らかである。二種類の結合切断 ($C-O$ および $C=O$) により生じる CD^+ および C^+ は $\pi^*(C=O)$ 軌道が $C=O$ 結合だけではなく $C-O$ 結合に対しても反結合性を示すことから、 $\pi^*(C=O)$ で増加すると考えられる。また、 $\pi^*(C=O)$ 共

鳴で CD^+ の収量は増加するものの、 CDO^+ の収量は抑制されているのも、同様に $\pi^*(C=O)$ 軌道が $C=O$ 結合に沿って局在している強い反結合性軌道とともに $C-O$ 結合に対しても反結合性軌道であることによって説明される。このような初期励起状態に対する依存性から、(1) 反結合性軌道に電子を残したまま起こるオージェ過程 (スペクテータ型オージェ過程), (2) 内殻励起状態において結合距離が延びた後に起こるオージェ過程 (解離過程と競合したオージェ過程), のどちらかの過程を経てイオン脱離が起こっていることが推察される。特に D^+ は $\sigma^*(C-D)$ 励起で特異的に増加しており、 D^+ の質量数が小さいことから、(2) の過程を経て起こっている可能性が強いものと考えられる。以上のことより、初期励起状態の電子配置における反結合性に依存して結合切断が起こることが明らかとなった。

4. オージェ電子-イオンコインシデンス法による H_2O 多層吸着系の研究

前に述べたように、内殻励起による光刺激イオン脱離の機構に関してはオージェ刺激脱離機構が広く提唱されているが、この機構ではイオン脱離がオージェ終状態と直接関係づけられるため、オージェ終状態についての情報が必要となる。分子研の間瀬らのグループは最近、電子-イオンコインシデンス分光装置を開発し、この装置を用いて表面に多層吸着した水分子やアンモニアにおいて内殻励起による光刺激イオン脱離の研究を行っている。間瀬らの作製した電子-イオンコインシデンス装置の概略を Fig. 4 に示す。この装置は、TOF 型質量分析器と CMA 型電子エネルギー分析器で構成され、まず表面を放射光で励起し、CMA によりエネルギーを選別した

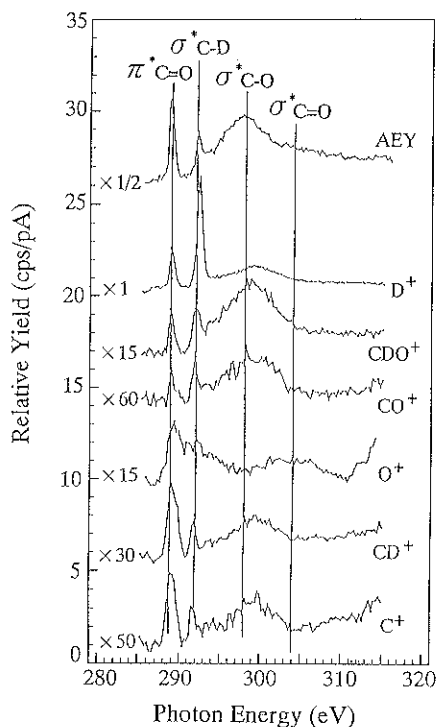


Fig. 3 C(KVV) Auger electron yield spectrum and PSID yield spectra from DCOOD/Si(100) surface in the carbon K-edge region.

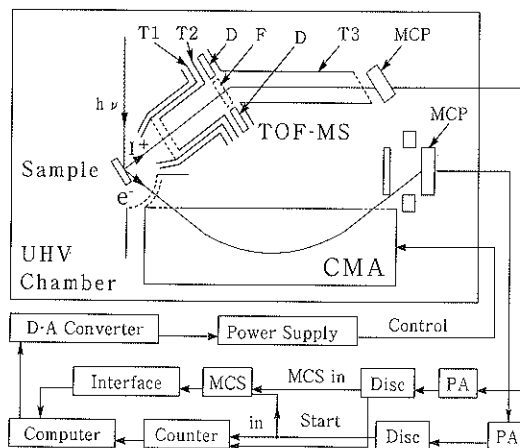


Fig. 4 Schematic diagram of AEPICO apparatus.

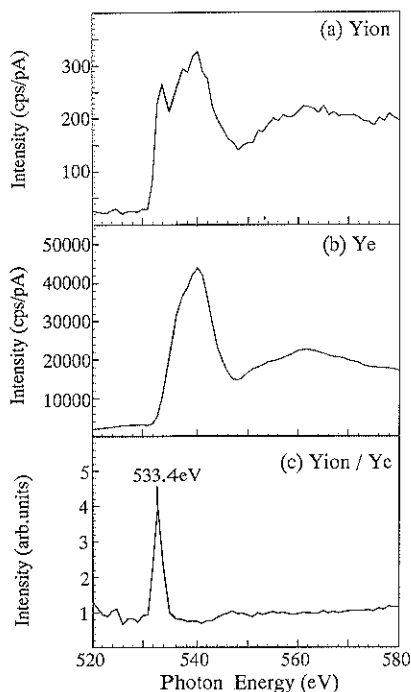


Fig. 5 Total ion yield (Yion) (a), Total electron yield (Ye) spectrum (b) and Yion divided by total electron yield (Ye) spectrum (c) for condensed H₂O following carbon core excitation.

電子を検出してトリガーをかけ、TOFにより質量を選別したイオンを検出する。オージェ電子と相関のあるものがコインシデンスピークとして観測され、相関のないものはバックグラウンドを生じる。そのため、特定のオージェ遷移により引き起こされた選択的な脱離チャンネルのイオン質量スペクトルを得ることができる。

ここでは、金箔上に多層吸着した水の系においてオージェ電子-イオンコインシデンス (AEPICO, Auger electron-photoion coincidence) 測定を行った結果を示す。実験は、分子科学研究所 UVSOR BL 2 B 1 のグラスホッパー型分光器²⁶⁾からの単色光を光源として行われた。

Fig. 5 に金箔上に多層吸着した水からの酸素吸収端近傍の全イオン収量、全電子収量、および全イオン収量を全電子収量で割ったイオン脱離効率を示す。イオン脱離効率は 533.4 eV に特徴的なピークを示した。このピークは O1s から最低非占有軌道である OH* 軌道への励起と同定された¹²⁾。あとで述べるように観測された脱離イオンは H⁺のみだったため、この結果は、H⁺の脱離が OH の反結合性軌道への励起により促進されたことを示す。AEPICO スペクトルの例として、励起光エネルギーが 533.4 eV で、オージェ電子エネルギー 515 eV のときの

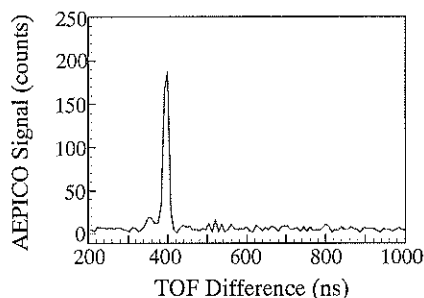


Fig. 6 Typical AEPICO spectrum of condensed H₂O obtained at $h\nu=533.4$ eV and Auger electron energy $E_k=515$ eV. The accumulation time is 285 s. The ion and electron count rates are 11 and 0.63 kcps, respectively.

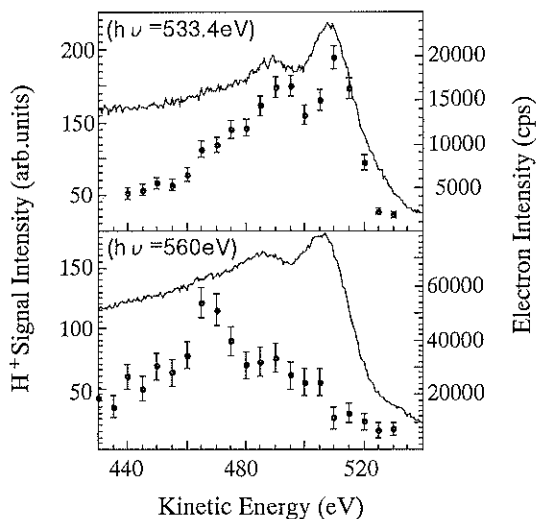


Fig. 7 AEPICO H⁺ signal intensities of condensed H₂O as a function of C(KVV) Auger-electron kinetic energy (closed circles) at $h\nu=533.4$ and 560 eV, respectively. Solid line shows non-derivative Auger-electron spectrum.

AEPICO スペクトルを Fig. 6 に示すが、400 ns に H⁺ によるコインシデンス信号のはっきり観測されている。なおここにはすべてを示していないが、TOF の長時間域での H⁺ 以外の有意なイオン信号は観測されなかった。

Fig. 7 に励起光エネルギーが 533.4 eV と 560 eV のときのオージェ電子スペクトルを実線と示す。560 eV でのオージェスペクトルは 640 eV のものと一致しており、ノーマルオージェによるものと考えられる。533.4 eV で観測されたオージェスペクトルは 560 eV のものと似ているが、これは OH* 軌道の電子が水素結合によりバンドを形成したためオージェ遷移の前に隣の H₂O 分子に

移るため、533.4 eV でもノーマルオージェが支配的になっていると考えられる。560 eV と 533.4 eV のオージェスペクトルの差スペクトルをとってみると、各ピークが数 eV 大きい運動エネルギー側へシフトしており、これらは終状態が価電子軌道に 2 正孔、非占有軌道に 1 電子の 2 正孔 1 電子状態であるスペクテータ型オージェ遷移によるものと考えられる。スペクテータ型のオージェ電子の運動エネルギーは、オージェ電子と非占有軌道の電子の間のクーロン相互作用のため、対応するノーマルオージェのものより数 eV 高くなったと考えられる²⁹⁾。

Fig. 7 の黒丸は各オージェ電子エネルギーでの H⁺ のコインシデンス信号強度を示す。コインシデンス信号強度がオージェスペクトルに沿っておらず、イオン脱離がオージェ終状態に依存していることがわかる。533.4 eV でのピーク位置は上で述べた差オージェスペクトルのピークと一致しており、これはスペクテータ型オージェ遷移に由来するとみられる。また、533.4 eV でのオージェ電子で割った AEPICO 収量は、560 eV でのものよりも一桁大きい。スペクテータ型オージェ刺激イオン脱離では、反結合性軌道に電子が存在することにより終状態の反発ポテンシャルエネルギー面の急峻さが増すためと思われる。

このように、オージェ電子と脱離イオンの同時計測を行うことにより、オージェ終状態に依存してイオン脱離が起こることがわかった。ここでは信号強度の得やすい多層吸着の例について紹介したが、この手法はイオン脱離機構の研究に有力と思われるので、単分子吸着系にも幅広い適用が期待される。

5. 最 後 に

以上、放射光を励起光として用いた表面吸着分子のイオン解離反応の研究を紹介した。イオン TOF 法を用いた Si(100) 表面のギ酸の光刺激脱離の研究より、イオン脱離種の種類と強度が内殻共鳴励起状態の性質に強く依存することが明らかとなった。また、AEPICO 法による H₂O 多層吸着系での研究より、イオン脱離とオージェ終状態の相関が得られた。

励起光源としての放射光利用技術の進展、および本稿で紹介した電子-イオンコインシデンス装置のような新たな手法の開発により、この分野はダイナミックな進展を遂げつつある。

本稿では、表面吸着分子について述べたが、薄膜表面においても同様の研究が行われ、ポリメチルメタクリレート (PMMA) 薄膜ではサイト選択性を顕著に示す興味深い光分解反応が見いだされている²⁸⁾。

現在、広島大学では放射光科学研究センターが、国立

大学としては全国初の学内共同利用教育研究センターとして発足し、放射光施設が建設され、調整段階にはいつている。この施設からの放射光を用いて放射光励起による表面光化学反応の研究を行う予定である。また、PF の高輝度化、SPRING-8、東京大学の高輝度光源計画など全国で放射光利用の整備計画が進められており、それらが相互に個々の特徴を生かした研究を行うことにより、放射光利用研究が大きく進展することが期待される。

最後に、ここで紹介した研究は、宇理須恒雄、間瀬一彦、田中慎一郎、永園 充、上野信雄、関口哲弘、関口広美、池永英司各氏らと共同で行ったものである。ここに感謝します。

文 献

- 1) A.P. Hitchcock: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **25**, 245 (1982); *ibid.*, **67**, 1 (1994).
- 2) J. Stöhr: "NEXAFS Spectroscopy", Springer Ser. Surf. Sci. 25 (Springer-Verlag, Berlin, 1992).
- 3) W. Eberhardt, T.K. Sham, R. Karr, S. Krummacher, M. Strongin, S.L. Weng and D. Wesner: *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1038 (1983).
- 4) "Desorption Induced by Electronic Transitions, DIET I", ed. by N.H. Tolk, M.M. Traum, J.C. Tully and T.E. Madey (Springer-Verlag, Berlin, 1983).
- 5) "Desorption Induced by Electronic Transitions, DIET II", ed. by W. Brenig and D. Menzel (Springer-Verlag, Berlin, 1985).
- 6) "Desorption Induced by Electronic Transitions, DIET III", ed. by R.H. Stulen and M.L. Knotek (Springer-Verlag, Berlin, 1988).
- 7) "Desorption Induced by Electronic Transitions, DIET IV", ed. by G. Betz and P. Varga (Springer-Verlag, Berlin, 1990).
- 8) "Desorption Induced by Electronic Transitions, DIET V", ed. by A.R. Burns, E.B. Stechel and D.R. Jennison (Springer-Verlag, Berlin, 1993).
- 9) T.E. Madey, D.E. Ramaker and R. Stockbauer: *Ann. Rev. Phys. Chem.* **35**, 215 (1984).
- 10) V. Rehn and R.A. Rosenberg: "Synchrotron Radiation Research—Advances in Surface and Interface Science, Vol.1, Techniques", ed. by R.Z. Bachrach (Plenum, New York, 1992) p.327.
- 11) D.E. Ramaker, C.T. White and J.S. Murday: *J. Vac. Sci. Technol.* **18**, 748 (1981); *Phys. Lett. A* **89**, 211 (1982).
- 12) D. Coulman, A. Puschmann, U. Höfer, H.-P. Steinrück, W. Wurth, P. Feulner and D. Menzel: *J. Chem. Phys.* **93**, 58 (1990).
- 13) R. Treichler, W. Wurth, W. Riedl, P. Feulner and D. Menzel: *Chem. Phys.* **153**, 259 (1991).
- 14) R. Treichler, W. Riedl, P. Feulner and D. Menzel: *Surf. Sci.* **243**, 239 (1991).
- 15) D. Menzel, G. Rocker, H.-P. Steinrück, D. Coulman, P.

- A. Heimann, W. Hüber, P. Zebisch and D.R. Lloyd: *J. Chem. Phys.* **96**, 1724 (1992).
- 16) T. Sekiguchi, H. Ikeura, K. Tanaka, K. Obi, N. Ueno and K. Honma: *J. Chem. Phys.* **102**, 1422 (1995).
- 17) 田中健一郎: *表面科学* **14**, 153 (1993).
- 18) H. Ikeura, K. Tanaka and T. Sekiguchi: *Atm. Col. Res. Jpn.* **20**, 97 (1994); *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **80**, 121 (1996); H.I. Sekiguchi, T. Sekiguchi and K. Tanaka: *Phys. Rev. B* **53**, 12655 (1996).
- 19) K. Mase, M. Nagasono, S. Tanaka, M. Kamada, T. Urisu and Y. Murata: *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 1703 (1997).
- 20) K. Mase, M. Nagasono, S. Tanaka, T. Urisu, E. Ikenaga, T. Sekitani and K. Tanaka: *Surf. Sci.* **390**, 97 (1997).
- 21) S. Tanaka, M. Onchi and M. Nishijima: *J. Chem. Phys.* **91**, 2712 (1989).
- 22) M. Yanagihara, H. Maezawa, T. Sasaki, Y. Suzuki and Y. Iguchi: KEK Report, 84-17 (1984).
- 23) A. Yagishita, S. Masui, T. Toyoshima, H. Maezawa and E. Shigemasa: *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 1383 (1992).
- 24) 田中健一郎: *放射光* **4**, 29 (1991); K. Tanaka, M.C.K. Tinone, H. Ikeura, T. Sekiguchi and T. Sekitani: *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 1474 (1995).
- 25) D.A. Outka, J. Stöhr, R.A. Madix, H.H. Rotermund, B. Hermsmeier and J. Solomon: *Surf. Sci.* **185**, 53 (1987).
- 26) S. Tanaka: UVSOR Activity Report **23**, 13 (1995).
- 27) G. B. Armen, T. Åberg, J.C. Levin, B. Crasemann, M. H. Chen, G.E. Ice and G.S. Brown: *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1142 (1985).
- 28) M.C.K. Tinone, K. Tanaka, J. Maruyama, N. Ueno, M. Imamura and N. Matsubayashi: *J. Chem. Phys.* **100**, 5988 (1994); M.C.K. Tinone, T. Sekitani, K. Tanaka, J. Maruyama and N. Ueno: *Appl. Surf. Sci.* **79/80**, 89 (1994).