

触媒反応と STM

中 村 潤 児

筑波大学物質工学系 ☎ 305-8573 茨城県つくば市天王台 1-1-1

(1999 年 1 月 14 日受理)

Catalysis and STM

Junji NAKAMURA

Institute of Materials Science, University of Tsukuba
1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki 305-8573

(Received January 14, 1999)

Recent development in STM measurements allows us to look into the detailed mechanism of catalytic reactions at metal surfaces on the atomic level. The topics for the surface elementary steps such as adsorption, dissociation, diffusion, surface reaction and reconstruction are reviewed in conjunction with surface heterogeneity and molecular interaction, which are essential for the understanding of catalytic reactions at surfaces. As for the heterogeneous character, dissociation of molecules at step edges, surface reactions at the perimeter of island, and precursor state of molecular adsorption are visualized and proved by STM. The other aspects of the topics are related to molecular or atomic diffusion, existence of hot atom, and chemical reconstruction. These insights obtained by STM will provide the basis of a new type of theory for catalytic reactions.

1. は じ め に

触媒反応は、吸着、解離、表面拡散、表面反応および脱離などの表面素過程から構成される。これらの素過程について、特に金属表面における、キネティクス、ダイナミクス、吸着構造および電子状態が、光電子分光法、振動分光法、回折法等によって詳細に調べられてきた。これまでの研究から、表面素過程において、表面の不均一性がきわめて重要であることが示唆されているが、従来の手法ではそれを解明することが困難である。例えば、アイランド周囲やステップエッジでの表面反応に関しては、不明な点が多い。また、アイランド形成や吸着のプリカーサなど、局所的な分子間相互作用の効果についても、未解決な問題である。最近の STM による研究は、これらの問題に対して、説得力を持った回答を与えつつある。これは画期的なことである。さらに、原子・分子の拡散挙動や表面再構成を直接観測できる点は、新しい表面反応論の出現を予感させる。本稿では、以下、表面

拡散、吸着、表面反応、表面再構成という素過程の順に、STM 研究において話題となっている事柄を紹介して行きたい。

2. 表面拡散過程

2.1 CO 分子の表面拡散

Briner ら¹⁾は、Cu(110) 表面に吸着する CO の表面拡散を低温 STM (42-53 K) で直接観察した。CO 分子は、Cu(110) の最外層における on-top サイトに吸着し、ホッピングにより $[1\bar{1}0]$ 方向にのみ移動する。さらに、 $[001]$ 方向に、CO 分子のダイマーや、より長いチェーンが観察され、CO-CO 間に引力相互作用が働くことがわかった。孤立した CO 分子に対する拡散障壁および拡散定数の前指数因子は、それぞれ 97 ± 4 meV および $2.5 \times 10^{-8 \pm 0.37} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ と測定された。ダイマーの方がより拡散速度が大きいが、これは前指数因子がより大きいためである。この原因は、孤立した CO に比べてダイマーの方が、エントロピーが小さいためであると、著者らは考察している。このように異方性の表面拡散および分子間相互作用の効果を直接観察できるようになった。

E-mail: nakamura@ims.tsukuba.ac.jp

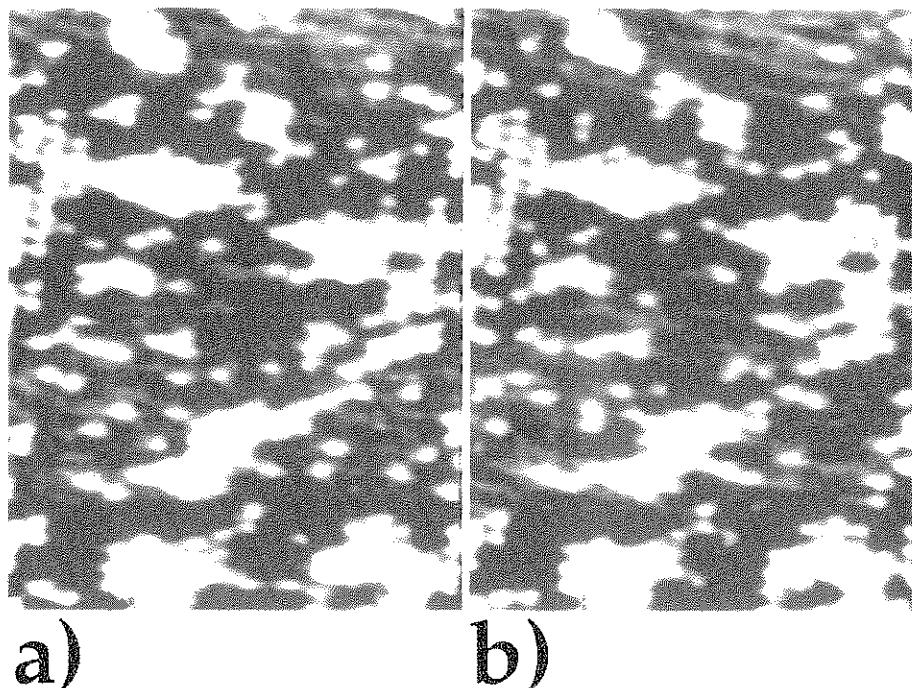


Fig. 1 Constant height STM images from a video sequence recorded at 6 frames s^{-1} displaying islands of oxygen atoms on Ru(0001) at 300 K.²⁾ $\theta = 0.09$, $80 \text{ \AA} \times 190 \text{ \AA}$. (a) $t = 0$; (b) $t = 0.17 \text{ s}$.

2.2 酸素原子の表面拡散とアイランドの形成

Winterlin ら²⁾は, Ru (0001) 上, 300 K での, 酸素原子のホッピングとアイランド形成を, 高速スキャン STM (20 frames s^{-1}) で観察した。ホッピング速度は, $14 \pm 3 \text{ s}^{-1}$, 活性化障壁は 0.7 eV と見積もられた。酸素原子間には弱い引力相互作用が生じ, その結果, 低被覆率においても (2×2) のアイランドが形成する。引力相互作用は 25 meV と見積もられた。Fig. 1 に示すように, 平衡状態において, アイランドと孤立した酸素原子が共存する STM 像が得られ, アイランドの周囲で, 酸素原子が離れたり取り込まれたりするというゆらぎが観察された。この結果は, 表面拡散とアイランド形成過程を同時に観測したことを意味し, したがって, 吸着相の平衡状態を原子レベルで観察したという意義を持つ。今後, アイランド形成過程に対する統計力学的なアプローチが待たれる。

3. 吸着過程

3.1 ステップでの解離吸着

固体触媒の分野では「活性点」という概念が大変重要である。これは, 固体表面の原子が一様に触媒活性を有するのではなく, 表面欠陥など一部のサイトが活性であ

るという概念である。Zambelli ら^{3, 4)}はステップエッジが解離の活性点となることを直接示した。ルテニウムは NO の還元に対して触媒活性を示す金属であり, また NO 分子の解離は重要な素過程である。彼らは, Ru (0001) 表面に少量存在するステップでの NO の解離 ($\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$, a は吸着状態を意味する) を調べた。超高真空容器内で, NO を Ru (0001) 表面に室温で触れさせた後, 走査トンネル顕微鏡 (STM) で表面を観察した。Fig. 2 の a) は 6 分後, b) は 2 時間後の STM 像である。斜めに走るのがステップであり, その他の部分は原子レベルで平坦な面である。ステップ付近の黒丸は解離で生じた窒素原子であり, ステップから離れたところどころに写る線状のものが酸素原子である。酸素原子が表面を速く拡散するため, 線状に写りまたステップから離れたところに散在する。窒素原子はゆっくりと拡散し, 2 時間後にはステップからより離れた所に存在することがわかる。この結果は NO 分子の解離がステップで起こったことを物語っている。

彼らはさらに, 約 100 個の窒素原子について, ステップからの距離 (x) の時間変化を追跡し, 表面拡散を調べた。Fig. 3 は 2 乗平均距離を時間に対してプロットしたもののだが, 傾きから拡散定数が $(3.4 \pm 0.4) \times 10^{-18} \text{ cm}^2$

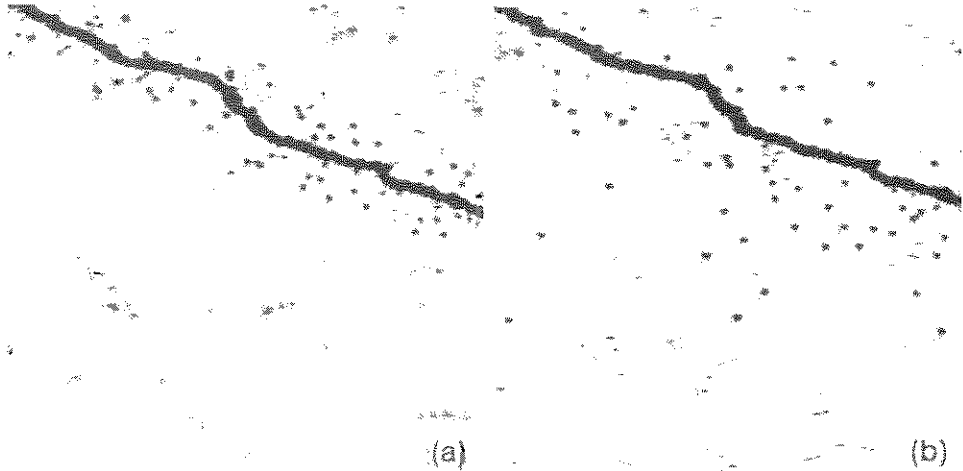


Fig. 2 STM topograph of Ru(0001) recorded 6 min (a) and 2 h (b) after adsorption of 0.1 L NO at 300 K.³⁾ 180 Å × 200 Å.

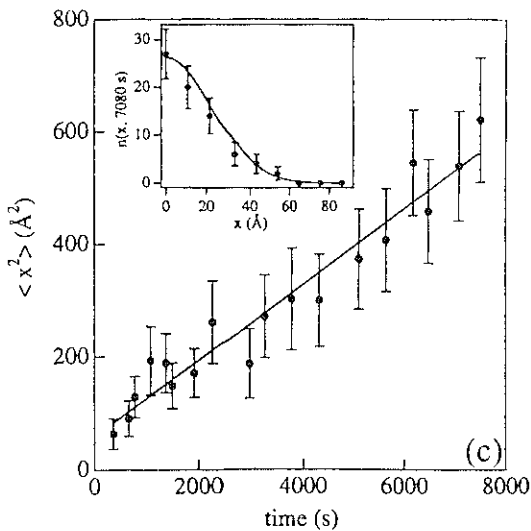


Fig. 3 Mean square distances of N atoms from the step as a function of time after adsorption; the inset shows the measured distribution of distances at 7080 s (points) and a Gaussian with fixed parameters (full line).³⁾

s^{-1} と見積もられた。さらに図中には、7080秒後の距離と窒素原子数との関係を示しているが、この分布はガウス型であることから、フィックの第二法則に従うことがわかった。このような実験を温度を変えて行うことにより、拡散定数の活性化エネルギーや前指数因子を、それぞれ $0.94 \pm 0.15 \text{ eV}$ および $10^{-17 \pm 1.5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 決定することができた。まさにマイクロとマクロをつなぐ研究である。注目すべきは、ごく一部のステップが表面全体の反応性

を決定するという、マクロな視点では見えなかった部分が明らかになったことである。

3.2 吸着のプリカーサ

吸着のキネティクスにおいて、プリカーサ状態（物理吸着状態）の存在が問題となっていた。Zambelli ら⁵⁾は、Pt(111) 表面での O_2 吸着を STM で調べた。実験は、原子状酸素の拡散が無視できる 160 K 以下で行い、酸素分子がどの場所で解離したかを調べた。Fig. 4 (a) に示すように、105 K という十分に低い温度では、解離で生成する酸素原子がペアとなって、曲がりくねったチェーン状に連なった。これは、チェーンの先端にある酸素原子の所で優先的に解離することを示す。一方、140 K に昇温すると (Fig. 4 (b)) 解離吸着速度は著しく減少し、かつチェーンは見られなくなる。これらの実験結果はプリカーサの存在を示している。すなわち、原子状酸素と酸素分子の間に弱い引力相互作用が生じ、プリカーサ酸素分子がその状態にトラップされた後、解離する。低温ほど、プリカーサの寿命が長くなり、チェーン先端まで移動できるため、チェーンは延び、また解離確率は大きくなる。一方、温度が高くなると、プリカーサの寿命は短くなり、その結果、プリカーサの平均自由行程がチェーン長よりも小さくなり、解離せずに脱離する割合が大きくなる。したがって、チェーンは見られず、また、解離速度は小さくなる。

この結果は、酸素分子の解離自身が、表面のポテンシャルにおける不均一性を誘起することを意味する。キネティクスの問題が、STM によって明らかにされた事実は注目すべきことである。

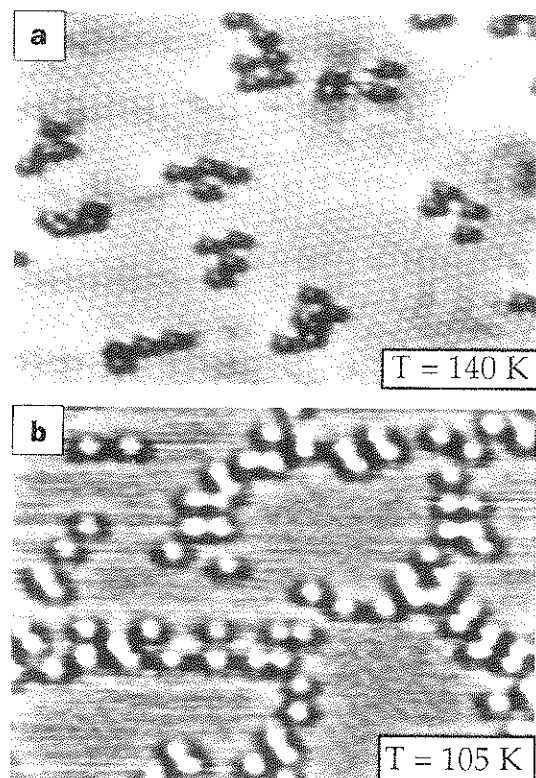


Fig. 4 Atomic images of oxygen islands on Pt(111) recorded after adsorption of O_2 at 140 K and 3 L (a) and at 105 K and 1 L (b). (a) $100 \text{ \AA} \times 60 \text{ \AA}$; (b) $70 \text{ \AA} \times 40 \text{ \AA}$.

3.3 ホットアトム

表面反応において、反応熱などのエネルギーがどのように散逸するかは表面反応のメカニズムを議論する上で重要である。Brune ら^{6, 7)}は、Al(111) で酸素の解離吸着を調べたところ、酸素原子の拡散が無視できる温度において、解離で生じた酸素原子 2 個が 80 Å 以上の間隔に離れて位置することを見出した。この結果は、酸素分子の解離吸着で生じる反応熱が、酸素原子の運動エネルギーに変換していることを意味しており、固体表面の熱浴にただちに散逸するものではないことを示している。このようなエネルギーを授与された原子はホットアトムと呼ばれており、活性な反応種として興味を持たれている。

Pt(111) 表面においても、ホットな酸素原子の存在が注目されている⁸⁾。Winterlin ら⁹⁾は、酸素の表面拡散が無視できる低温 (106-150 K) で、Pt(111) 表面での O_2 の解離吸着を調べた結果、吸着で生じた酸素原子が Pt 最近接距離の平均 2 倍の間隔で存在することを見出し、解離時に非平衡な過程が進行している証拠を得た。彼ら

は、同時に、酸素原子の拡散キネティクスを測定し、拡散障壁と前指数因子が、それぞれ 0.43 eV および $10^{-6.3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ と求められた。

4. 表面反応過程

4.1 アイランドの周囲での反応

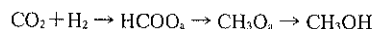
従来の表面科学的手法により、アイランドの周囲で表面反応が進行するというモデルがしばしば提案されていた。反応サイトを決定することは、反応次数および速度定数などのキネティクスの解析にとってきわめて重要である。Winterlin ら¹⁰⁾は、Pt(111) 表面に一定量の酸素を吸着させた後、CO を流しながら STM で表面を観察し、 $CO + O_s \rightarrow CO_2$ という表面反応を追跡した。その結果、Fig. 5 に示すように、酸素原子が形成するアイランドの周囲で反応が起こり、アイランドが縮んで行く様子が映し出された。Fig. 6 に示すように、反応温度を変えて、酸素原子の消失速度および活性化エネルギーを調べた結果、分子線実験での測定値¹¹⁾ (直線) と良く一致することがわかった。すなわち、STM 測定のようなミクロな観測結果がマクロな測定結果に対応するという重要な意味を持つ。さらに、Fig. 7 に示すように、アイランド周囲の長さが反応速度に比例することがわかり、これまで予想されていたように、吸着 CO と吸着酸素との反応は、酸素アイランドの周囲で起こることが示された。

4.2 (2×1)-O/Cu(110) での一次元的な反応

Cu(110) 表面を酸素分子で酸化すると $-O-Cu-O-Cu-O-$ というチェーンができ、さらにチェーンが互いに配列することによって (2×1) 構造が形成する (5.1 参照)。Crew ら¹²⁾は、この (2×1)-O/Cu(110) 表面を CO と反応させると、チェーンの端から酸素が反応して行くこと ($CO + O_s \rightarrow CO_2$) を見出した。同様に、Leibslie ら¹³⁻¹⁵⁾は、(2×1)-O/Cu(110) 表面をメタノールやギ酸と反応させると、チェーンの端の酸素原子がプロトンを引き抜きメトキシやフォーマートが生成することを報告している。ギ酸との反応の場合、端の酸素原子は、チェーンサイドの酸素原子に比べて、500-1000 倍も活性であるという。すなわち、酸素原子の反応性は著しく不均一である。先のアイランド周囲での反応では、反応する部位は 1 次元であるが、チェーン先端での場合は 0 次元であるところが興味深い。

4.3 フォーマートの分解

我々は、銅単結晶表面でのメタノール合成を大気圧以上の条件で行い、そのメカニズムを XPS, AES, LEED, IRAS および STM により研究している¹⁶⁻²³⁾。CO₂ からのメタノール合成の機構は大まかには次のように書ける。



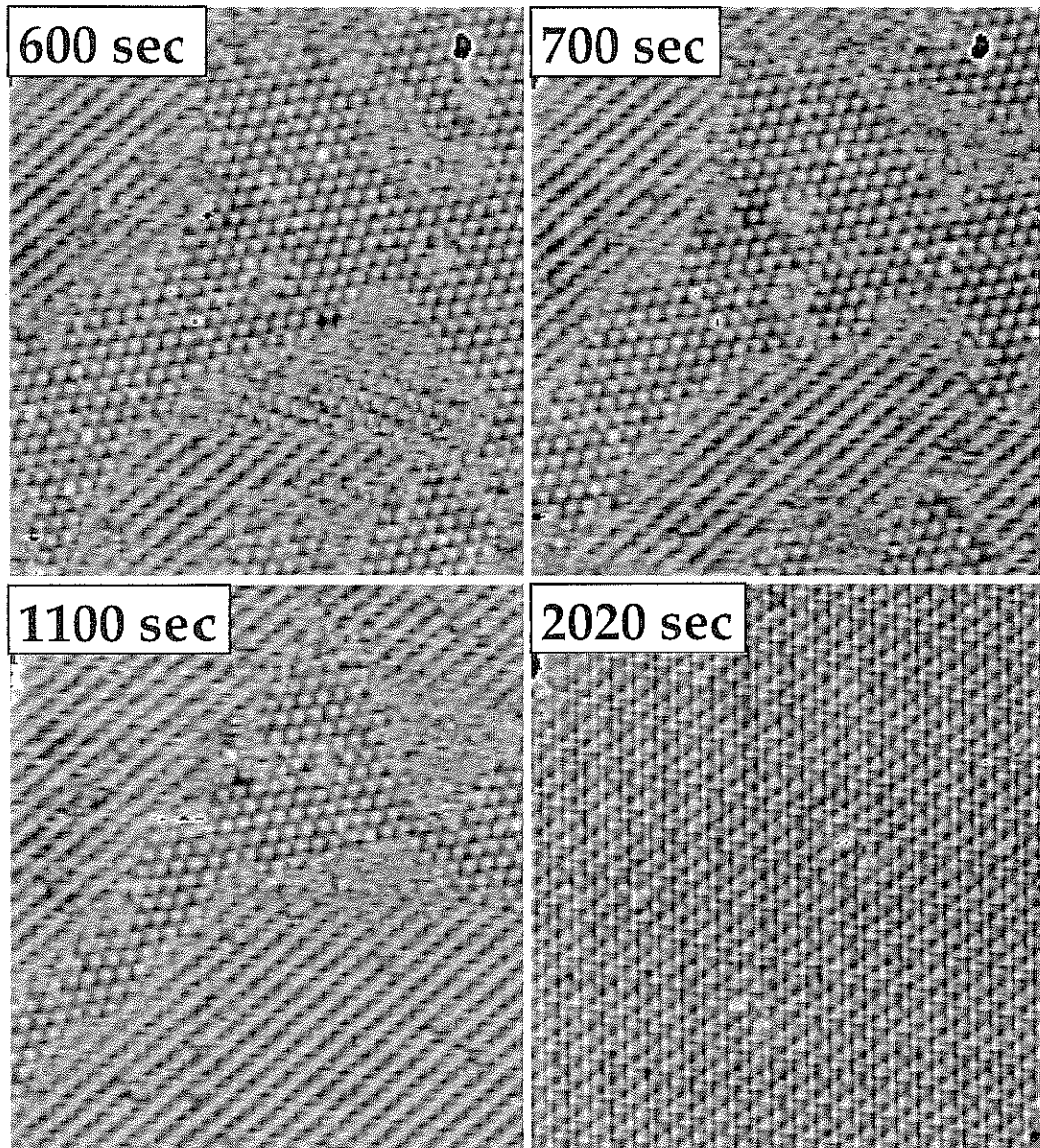


Fig. 5 STM images of Pt(111) during reaction of adsorbed oxygen atoms with coadsorbed CO molecules at 247 K recorded after 600–2020 s.⁹⁾ 180 Å × 170 Å.

我々は、一連の研究の中で、CO₂とH₂からフォーマート中間体(HCOO₂)をCu(111)表面に常圧で合成した後、排気して超高真空中に移し、STM測定を行った。また、Cu(111)でのフォーマートの生成および分解挙動を、XPSおよびIRASで調べ、STMの結果と比較した。Fig. 8は、常圧反応器内で合成したフォーマート種のSTM像である。XPSおよびIRASの結果との比較から、1つ1つのスポットがフォーマート分子に対応することがわかった。フォーマートがチェーン状に並ぶ傾向

があり、チェーン内では、フォーマート分子間距離が、Cu-Cu最近接原子間隔の2倍であった。また、被覆率の増加に対応して、p(2×4)、c(2×8)、(5×5)、c(2×4)と変化し、被覆率の小さな変化に対応して、異なる秩序構造が現れた。

被覆率がより小さい場合には、単独のチェーンが見られた。チェーンが見られる場合、フォーマート間は常にCu-Cu原子間の2倍であり、さらに、被覆率が增大するとチェーン間の距離が短くなった。この結果は、チェー

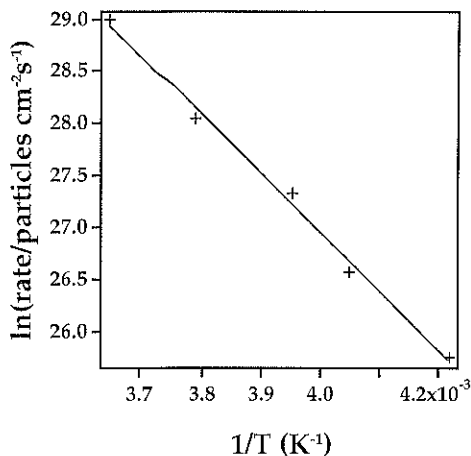


Fig. 6 Arrhenius plot of reaction rates between 237 and 274 K, determined by evaluating the changes in the number of oxygen atoms.¹⁰⁾

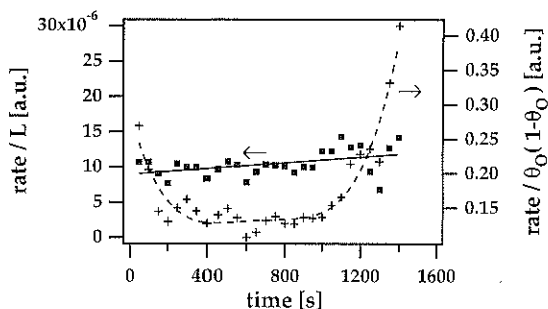


Fig. 7 Reaction rates at 247 K, normalized to the length of the boundary between oxygen and CO domains (squares) and divided by $\theta_O/(1-\theta_O)$, which is equal to $\theta_O\theta_{CO}$.¹⁰⁾

ン内では分子間引力が働き、チェーン間では斥力が働いていることを意味している。

10-1000 Langmuir のギ酸分子 (HCOOH) を銅表面へ吸着させても、フォーマットが容易に生成する。我々は、 CO_2 と H_2 から合成した場合とギ酸吸着の場合での、分解のキネティクスや秩序構造をそれぞれ調べた。面白いことに、ギ酸からのフォーマットの方が2桁近くも分解速度が大きい、両者の活性化エネルギーはほとんど変わらない。STM 測定の結果、ギ酸吸着の場合には、フォーマットチェーンが見られなかった。この構造の違いは、共存水素の効果と考えられるが、詳細は不明である。いずれにしても、分子間の相互作用が、分解のキネティクス、特に速度定数の頻度因子に影響しているという点で、速度論的に興味深い現象である。

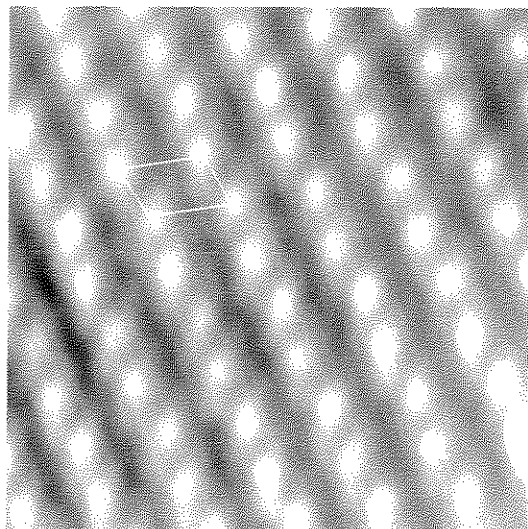


Fig. 8 STM image of Cu(111) after exposure to a mixture of 380 Torr CO_2 and 380 Torr H_2 for 30 min at 343 K.²⁰⁾ $50 \text{ \AA} \times 50 \text{ \AA}$.

5. 表面再構成過程

5.1 Chemical reconstruction

表面再構成のメカニズムに対する理解はSTMによって画期的に進展した。特に、広範囲な原子の移動 (mass transport) や低次元化合物の生成を伴う再構成や、表面応力による再構成が、普遍的な現象として明らかとなった。

Cu(110) の表面に O_2 を触れさせると、 $[001]$ 方向のチェーン ($-\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}-\text{O}-$) が(110) 表面上に乗ったいわゆる added row が形成する²⁰⁾。チェーン内の Cu 原子は、ステップエッジから表面拡散によって供給され、この供給過程が律速と考えられている。同様なチェーンは Ag(110) および Ni(110) 表面でも観察されている。チェーンは室温でも動きやすく、あたかも分子のように振る舞う。田中らは、このようなチェーンを擬分子 (pseudo molecule) とみなし²⁵⁾、また、表面再構成が化学反応を含むとみなせるとして、chemical reconstruction と呼んだ²⁶⁾。すなわち、低次元の表面化合物の生成と、拡散による配列で、表面再構成が起こると指摘している。実際、酸素量が増えるとチェーンが良く配列した STM 像が得られる。Cu(110) の場合、チェーン同士が互いに集まり (2×1) の構造を作るのに対して、Ag(110) ではチェーン同士が反発し互いに離れた位置に存在し、酸素被覆率が大きくなるとチェーン間の距離が小さくなる。

以上のような現象は、明らかに、チェッカーボードへの吸着モデルすなわち Langmuir 的な取り扱いでは説明

できない。

Ni, Cu, Pd および Ag の (110) 面上のアルカリ吸着 (Na, K, Cs) の場合には、いわゆる missing row 型の再構成が起こる。例えば、Cu(110) では、K の蒸着に伴い、 $[1\bar{1}0]$ 方向の Cu 原子 2 または 3 個が表面から抜き出され、その穴に K が入り込む²⁷⁾。この核発生はランダムに起こる。さらに K を蒸着すると、K が 1 次元的に並び、0.13 ML では (1×3) 再構成表面を形成する。この場合には、放出された Cu 原子がステップエッジへ拡散するという mass transport を含んでいる。

added row と missing row が同時に生成する場合もある。室温における Ni(110) 表面での H_2 の解離吸着の場合に、Ni-H-Ni の added row と Ni 原子が抜けた missing row が $[11\bar{0}]$ 方向に形成する²⁸⁾。H の被覆率 1.5 ML で (1×2) 再構成表面が完成する。

また、既に再構成している清浄な表面が、分子の吸着によって、準安定な理想表面構造に変化する現象は、deconstruction と呼ばれている。 (5×20) Pt(100) や (1×2) Pt(110) 表面²⁹⁾は、CO の吸着によって (1×1) に変化するが、この場合にも Pt 原子の mass transport が含まれている。

5.2 表面応力による表面再構成

上記の表面再構成とは対照的に、表面応力による表面再構成が明らかとなっている。田中らの言葉を使えば、reconstruction by physical process となる³⁰⁾。

代表的な例として、Ni(111) や Ni(100) 表面の、カーバイド生成に伴う clock 再構成がある。Ni(100) 表面で、Boudouard 反応 ($2CO \rightarrow CO_2 + C$) を 400–500 K で行わせ、カーバイドを生成させると、低被覆率では $p(2 \times 2)$ 構造であるが、 $\theta_c = 0.2$ 以上では $p4g(2 \times 2)$ 構造が生じる。炭素は four fold hollow に位置するが、Ni 原子を外へ押しやるため、Ni 原子の表面密度は減少し、その結果、表面応力が生じる。さらに炭素被覆率が増すと、応力を緩和するために、炭素と結合する Ni 4 原子の正方格子が回転して、clock 再構成が起こる。Sander ら³⁰⁾は、C/Ni(100) の表面応力を測定し、これが表面再構成の駆動力であると報告している。Onuferko ら³¹⁾は、20 年も前に、LEED の $I-V$ 特性から $p4g$ 構造のモデルを提出していたが、その後、Klink ら³²⁾が STM 測定によって、モデルの妥当性を確かめた。また、He ら³³⁾は水素化により CH 種が生成すると、 $p2g(2 \times 2)$ は $c(2 \times 2)$ へと変化する、表面応力が緩和すると報告している。

Ni(111) 表面でも clock 再構成が起こることは知られているが、我々は、炭素被覆率が 0.3 より小さい場合には、Fig. 9 に示すように、Ni(111) 表面が (100) のように再構成することを見出した。向かって左側に Ni



Fig. 9 STM image of Ni(111) after exposure to 100 L CO at 500 K. $56 \text{ \AA} \times 56 \text{ \AA}$.

(111) の原子像、右側にカーバイドの正方格子が見られる。その一辺は、Ni(111) の基本ベクトルに一致している。この再構成により、表面 Ni 原子の密度は低下し、そのため表面に歪みが生じる。被覆率が 0.3 を越えると、その表面応力を低減するために、clock 表面再構成が起こると考えられる。また、(100) 型への再構成の場合、120 度回転した 3 つのドメインが予想されるが、興味深いことに、LEED ではシングルドメインしか観察されなかった。この結果は、Ni(111) サンプルが有する特定方向のステップエッジに沿ってカーバイドが生成することを示唆している。

$(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R 45^\circ O/Cu(100)$ ³⁴⁾ と $(5\sqrt{3} \times 2)-S/Ni(111)$ ³⁵⁾ も表面応力による再構成であるが、これらの場合は missing row が生じる。

6. ま と め

以上述べてきたように、STM を用いた表面素過程の研究によって、これまで推測の域に留まっていた原子レベルでのメカニズムが明らかとなってきた。特に大きな意義は、反応性における表面の不均一性が浮き彫りとなった点である。ミクロなレベルで反応速度や反応挙動を調べると、表面の不均一性がマクロな測定値に大きく影響する。不均一性とは、表面欠陥など表面固有のものと、吸着種によって誘起されるものとに分けられる。前者の例として、ステップエッジでの分子の解離、後者の例としては、プリカーサ状態やアイランド周囲での反応について紹介した。

また、分子間相互作用が、表面反応過程において大きな働きをすることを述べた。アイランドの形成、表面拡散および反応の頻度因子において、分子間相互作用の効果が、STM で直接観られたことは特筆すべきである。

さらに、ホットアトムや chemical reconstruction という新しい概念が導入されたことを述べた。

以上の成果の中には、既にマクロな手法で予測されていたものが少なからずあるが、重要な点は、それらに確証を与えたところにある。すなわち、表面の不均一性、分子間相互作用および表面拡散を取り入れた新しい表面反応論を構築するための確固たる土台となる。また、原子レベルでの実験研究の進展は、理論研究に大きな刺激を与えるものと期待される。

文 献

- 1) B.G. Briner, M. Doering, H.-P. Rust and A.M. Bradshaw: *Science* **278**, 257 (1997).
- 2) J. Winterlin, J. Trost, S. Renisch, R. Schuster, T. Zambelli and G. Ertl: *Surf. Sci.* **394**, 159 (1997).
- 3) T. Zambelli, J. Trost, J. Winterlin and G. Ertl: *Phys. Rev. Lett.* **76**, 795 (1996).
- 4) T. Zambelli, J. Winterlin, J. Trost and G. Ertl: *Science* **273**, 1688 (1996).
- 5) T. Zambelli, J.V. Barth, J. Winterlin and G. Ertl: *Nature* **390**, 495 (1997).
- 6) H. Brune, J. Winterlin, R.J. Behm and G. Ertl: *Phys. Rev. Lett.* **68**, 624 (1992).
- 7) H. Brune, J. Winterlin, J. Trost, G. Ertl, J. Wiechers and R.J. Behm: *J. Chem. Phys.* **99**, 2128 (1993).
- 8) A.N. Artsyukhovich and I. Harrison: *Surf. Sci.* **350**, L 199 (1996).
- 9) J. Winterlin, R. Schuster and G. Ertl: *Phys. Rev. Lett.* **77**, 123 (1996).
- 10) J. Winterlin, S. Volkening, T.V.W. Janssens, T. Zambelli and G. Ertl: *Science* **278**, 1932 (1997).
- 11) C.T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers and J. Segnar: *J. Chem. Phys.* **73**, 5862 (1980).
- 12) W.W. Crew and R.J. Madix: *Surf. Sci.* **319**, L 34 (1994).
- 13) F.M. Leibsle, S.M. Francis, S. Haq and M. Bowker: *Surf. Sci.* **318**, 46 (1994).
- 14) S. Haq and F. M. Leibsle: *Surf. Sci.* **375**, 81 (1997).
- 15) F.M. Leibsle: *Surf. Sci.* **401**, 153 (1998).
- 16) T. Fujitani, I. Nakamura, T. Uchijima and J. Nakamura: *Surf. Sci.* **383**, 285 (1997).
- 17) J. Nakamura, I. Nakamura, T. Uchijima, T. Watanabe and T. Fujitani: *Studies in Surface Science and Catalysis* **101**, 1389 (1996).
- 18) I. Nakamura, H. Nakano, T. Fujitani, T. Uchijima and J. Nakamura: *Surf. Sci.* **402-404**, 92 (1998).
- 19) J. Nakamura, Y. Kushida, Y. Choi, T. Uchijima and T. Fujitani: *J. Vac. Sci. Technol. A* **15**, 1568 (1997).
- 20) 柿田泰宏, 崔 永樹, 藤谷忠博, 内島俊雄, 中村潤児: *表面科学* **18**, 26 (1997).
- 21) 中村潤児, 藤谷忠博, 内島俊雄: *表面* **34**, 527 (1996).
- 22) 中村潤児: *触媒* **40**, 250 (1998).
- 23) I. Nakamura, H. Nakano, T. Fujitani, T. Uchijima and J. Nakamura: *J. Vac. Sci. Technol.*, in press.
- 24) D. Coulman, J. Winterlin, R.J. Behm and G. Ertl: *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1761 (1990).
- 25) K. Tanaka: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 1389 (1993).
- 26) K. Tanaka and Y. Okawa: *Surf. Sci.* **386**, 56 (1997).
- 27) R. Shuster, J.V. Barth, G. Ertl and R.J. Behm: *Phys. Rev. B* **44**, 13689 (1991).
- 28) L.P. Nielsen, F. Besenbacher, E. Laegsgaard and I. Stensgaard: *Phys. Rev. B* **44**, 13156 (1991).
- 29) E. Ritter, R.J. Behm, G. Potschke and J. Winterlin: *Surf. Sci.* **181**, 403 (1987).
- 30) D. Sander, U. Linke and H. Ibach: *Surf. Sci.* **272**, 318 (1992).
- 31) J.H. Onuferko, D.P. Woodruff and B.W. Holland: *Surf. Sci.* **87**, 357 (1979).
- 32) C. Klink, L. Olesen, F. Besenbacher, I. Stensgaard, E. Laegsgaard and N.D. Lang: *Phys. Rev. Lett.* **71**, 4350 (1993).
- 33) H. He, Y. Okawa and K. Tanaka: *Surf. Sci.* **376**, 310 (1997).
- 34) T. Fujita, Y. Okawa, Y. Matsumoto and K. Tanaka: *Phys. Rev. B* **54**, 2167 (1996).
- 35) M. Foss, R. Feidenhans'l, M. Nielsen, E. Findoisen, R.L. Johnson, T. Buslaps, I. Stensgaard and F. Besenbacher: *Phys. Rev. B* **50**, 8950 (1994).