総論／原子レベルでみた表面構造

村 田 好 正*

Yoshitada MURATA: Introduction to Structural Studies of Solid Surfaces on an Atomic Scale

The background of the recent developments in studies of surfaces is critically described. Next, the adsorption site and adsorption species for hydrogen adsorption on W(100) are discussed on the basis of experimental data, which have been obtained extensively by using various methods such as low energy electron diffraction, flash desorption, electron spectroscopy, work function measurements, and electron stimulated desorption. [J. Cryst. Soc. Japan 20, 43 (1978)].

1. はじめに

近年、単結晶の清浄表面や清浄表面に一定量の気体が吸着した表面の構造と物性が研究されるようになり、近頃は一種のブームの観さえある。これは超高真空技術、電子を数えるなどの計測技術、電子計算機の発達が、きれいなままで固体表面をしらべるいろいろな測定法を可能にし、その結果物理的に意味のある測定値を得ることが可能になってきたためである。そして固体表面の研究は実験と理論の両面から急速に進展しつつある。しかし、現段階ではまだ何もわかっていないに近い状態である。特に、バルクの固体の場合とは大いに異なり、研究をすすめて行く上で最も基本になる構造がほとんどわかっていない。単純な系について、低速電子回折(LEED)による構造解析が可能になってきたが¹⁾、また、これは表面構造決定法の本命であるが、現段階は万能というにはほど遠い。そこで、この特集号で述べられているように、LEEDの他にイオン散乱²⁾、反射高速電子回折、光電子分光の角度依存性、原子(分子)線の散乱等のいろいろな測定法からの知見を用いて、総合的に判断する必要がある。しかし、後にも述べるように、いろいろな測定法で得た測定結果が一つのモデルで矛盾なく説明できるわけではない。これらを矛盾なく説明するには理論面の発展が肝要であるが、なかには不純物、格子欠陥などの影響があらわれている場合もある。固体表面の今後の研究発展のためには、確かな実測値を得ることが特に重要である。というのは測定値に未知の誤差が含まれる可能性がまだ沢山残されている未熟な分野である。例えば、ニッケルの(100)面上にナトリウムが $\frac{1}{2}$ 単原子層規則的に配列している表面のLEEDによる構造決定で、ニッケルの表面第1層とナトリウム原子(イオン)の吸着層の距離が誤差の範囲をはるかに越えて異っている2つの構造が得られている。すなわちPendryらが $2.9 \pm 0.1 \text{ \AA}$ ⁴⁾、Demuthらが $2.23 \pm 0.1 \text{ \AA}$ ⁴⁾という結果を報告している。この違いは前者の測定値を得る際に不純物が含まれた試料を用いたためらしい。というのは、吸着原子のナトリウム源にナトリウム・ゼオ

* 東京大学物性研究所

ライトを用いるが、これから不純物が出て吸着したと考えられる。従って、後者が正しい結果を与えている。このようなことを防ぐにはデータの再現性をしっかりチェックすることも肝要である。これらの観点も含めて、もう少し立ち入ってみることにする。

2. 測定の背景にあるもの

2.1 真 空

例えば、金属の清浄表面について測定しようとした場合、どの程度の真空度が必要なのか、タングステンの(100)面を例にとって考えてみる。表面第1層には原子が $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ ある。一方室温の気体中で酸素分子、水素分子はそれぞれ 3×10^4 , $1.2 \times 10^5 \text{cm/s}$ の速度で運動している。従って $1 \times 10^{-6} \text{Torr}$ の真空度のとき、1秒間に酸素、水素分子はそれぞれ表面原子の数の1および4倍の分子が表面に衝突することになる。気体分子が表面に衝突し、そのまま表面原子につかまって吸着してしまう割合を附着確率 S と呼んでいるが、結晶が清浄表面の場合、すなわち、 S の初期値は室温で酸素、水素分子についてそれぞれほぼ $1^{3)}$ および $0.5^{4)}$ である。そしてこれらの分子は原子状に解離して吸着する。

このことから、表面原子の1/10の数の水素または酸素原子が表面に吸着するのに要する時間は、それぞれの気体の分圧を $1 \times 10^{-10} \text{Torr}$ とした場合、5~10分にすぎない。超高真空装置の残留気体は、排気用いるポンプの種類によるが、水素、ヘリウム(一酸化炭素)が大部分である。このことを考えると、金属の清浄表面について信頼できるデータを得ようとした場合、どうしても $1 \times 10^{-11} \text{Torr}$ の真空度がほしいことになる。しかし現状は測定時の真空度 $1 \times 10^{-11} \text{Torr}$ を得るのは非常に困難である。

2.2 計 測

原子の計数は連続ダイノード型の2次電子増倍管であるチャンネルترونなどが開発され、 1×10^8 以上の利得で、しかも出力は狭いパルス幅(10ns以下)で増幅が容易に行なえるようになった。増倍管からの出力 V はパルス幅が狭いため、 $V=Q/C_s$ で与えられる。ただし Q は増倍管の出口で1つのパルスに含まれる電気量 $=e \times (\text{利得})$ で、 C_s は増倍管の出力端と前置増幅器の間の浮遊容量である。 $C_s=100 \text{pF}$ 以下にすることは比較的容易に実現できるので、利得を 1×10^3 とすると、 $V=160 \text{mV}$ となり、 S/N よくパルス計測できる出力電圧が得られていることになる。

しかし、2次電子増倍管は真空槽の中で裸で使っているので、利得の劣化は避けられない。またエネルギー分析器の電極表面の酸化に伴う電子の透過率の減少、超高真空を得るための真空槽のベーク・アウトや、結晶の清浄化のための加熱による分析器等に生じる熱みずみなど、実験上でのトラブルが発生する個所は沢山ある。また電子銃、エネルギー分析器の前段のレンズ系の強度に対するエネルギー依存性なども、大きな誤差が入る可能性を含んでいる。

2.3 計算機

金属表面やそこへの化学吸着の電子状態は結晶面、吸着位置、吸着量によっても大きく変化する構造の敏感な現象である。従って金属表面の電子状態や、気体が金属表面に吸着したときの電子状態の計算は、本来は無限に近い金属原子を、電子ガスのな扱いではなく、ゴロゴロのままに扱う必要がある。このような計算は不可能に近いが、電子計算機の発達とともに

に、Hartree-Fock-Slater の X_α 法⁵⁾、それを改良した方法の開発^{6,7)} などにより、短い計算時間で、しかもよい精度の計算が可能になってきた。この X_α 法は 10~数 10 ケの原子で構成するクラスターを考える。

このようにして得た計算値をヘリウムイオン He^+ の共鳴線* ($h\nu=40.8\text{eV}$) を用いた光電子スペクトルの角度依存性⁸⁾、シンクロトロン軌道放射による偏光した光を用いた光電子放出の偏光角依存性⁹⁾ の測定値と比較し、Ni(111), Ni(100) 上で CO 分子は非解離で、分子軸が金属表面に垂直に、炭素原子が金属に直接結合して吸着しているという構造が妥当であることを示している。

もう一つ例を上げる。セルフ・コンシステントな擬ポテンシャルを用いて計算した値と、偏光したシンクロトロン軌道放射の p -偏光と s -偏光による光電子放出の実測のエネルギー分布曲線とを比較し、Si(111), Ge(111) 上での Cl 原子の吸着位置を決めている¹⁰⁾。これは吸着位置により、 σ 結合的な結合がある場合（下地の表面の原子の真上に位置するとき）とない場合（下地表面の 3 つの原子に囲まれた位置）で偏光の影響を強く受けるか受けないかの違いが出てくることを用いている。

このように実測と妥当なモデルとの一致がよい理論的計算が行なわれるようになってきたが、化学吸着の場合、吸着原子は大変規則的に配列する場合が多いのでもわかるように、吸着原子間の相互作用は重要である。これを取り入れるためには、例えば X_α 法ではクラスターを大きくする必要があるが、それは今のところ、計算機の容量として、不可能に近い。

計算機が最も偉力を発揮するのは、現在のところ表面構造の分野では LEED による表面の構造解析である¹¹⁾。大容量の計算機を用いて、いろいろなモデルについて回折強度を計算し、結晶表面に垂直な方向で回折点を結んだロッド（2次元格子の逆格子）に沿って測定した回折強度曲線との比較から、実測値とよく一致するモデルを採用する。このような方法で解析を行なうため、計算時間も長時間になる。現在、吸着構造で解析が行なわれたものは、Ni(001) 面上にカルコゲナイトが $c(2\times 2)$ 構造** で吸着したものなど十数例にすぎない。

Ni(001) 面上に O, S が $c(2\times 2)$ 構造で吸着した場合、3 つのグループで、独立に解析がすすめられている^{12,13,14,15)}。 $c(2\times 2)$ 構造の場合、対称性のよい吸着構造として、第 1 図 (a), (b) に示すように、下地の原子が再配

第 1 図 fcc, bcc 結晶の (100) 面上での吸着位置。白丸：下地原子、斜線をほどこした丸：吸着原子。(a) 下地が再配列を起していない場合、A, B, C の 3 つの位置の可能性がある。(b) 再配列を起した場合。(c) (a) 図の B 位置のとき側面図。

* He^+ の $(2p)^1$ の状態である $^2P_{1/2}$ から $(1s)^1$ の $^2S_{1/2}$ へ落ちる許容遷移に伴う放出光

** 2次元格子を考えた場合、fcc 結晶の (001) 面は単純正方格子になっている。これから期待できる回折像を (1×1) 構造と呼ぶ。そして回折スポットを $(0,0)$, $(0,1)$, $(1,1)$, ... と整数で指数づけする。(これらはそれぞれ 3次元の fcc 格子の逆格子点 $(00l)$, $(11l)$, $(20l)$, ... ; $l=0,1,2,\dots$ を結んだ逆格子ロッドに対応している)。このスポットの他に、 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ などのスポットが現れた場合を $c(2\times 2)$ と呼ぶ。c は centered の略である。従ってこの場合は実空間の単位格子が (1×1) の場合の単位格子の $\sqrt{2}\times\sqrt{2}$ 倍で、 45° 回転させたものとなっている。単位格子の面積が 2 倍になっているので、 $\frac{1}{2}$ 単原子層吸着したときなどにこの回折像が観測される。

列を起していない (a) の A, B, C の位置, 再配列を起している (b) が考えられる*. O が吸着した場合, モデル B で吸着層と表面層との距離 d (第 1 図 (c) 参照) $= 0.9 \pm 0.1^{12)}$, $1.5 \pm 0.1 \text{Å}^{13)}$, と再配列したモデル D¹⁵⁾, S の場合, モデル B で, $d = 1.30 \pm 0.1^{12)}$, $1.70 \pm 0.1 \text{Å}^{14,15)}$ と, 誤差をはるかに越えて相違する結果が得られている. このことはかなり問題になり, LEED の構造解析の結果の信頼性にかかわることであった. 幸なことに現在は解決し, モデル B で, O は $d = 0.9 \pm 0.1 \text{Å}$, S は $d = 1.30 \pm 0.1 \text{Å}$ が正しい結果と考えられている¹⁶⁾. O で $d = 1.5 \text{Å}$ になったのは解析に用いた Hartree-Fock ポテンシャルが良くなかったため, その判定に Wakoh のポテンシャル¹⁷⁾ が重要な役割りを果たしている. S で $d = 1.7 \text{Å}$ となったのは実験データの解釈の誤りで, エネルギーが 2.5 eV ずれていたためである.

2.4 試料の作成

試料の処理, すなわち清浄表面などの作成法は結晶作りと同様, 物質の種類により異なる. また結晶面により構造, 物性が大いに異なるので, 特定の結晶面を用意する必要があるが, 結晶面によっても清浄化法は異なる. 最も一般性があるのは, アルゴンイオン衝撃, 加熱を不純物が結晶内部から拡散して偏析しなくなるまで繰り返す方法である. そしてオージェ電子分光法¹⁸⁾, 2 次イオン質量分析法¹⁹⁾ などにより表面近傍の化学分析を行ない, 不純物が十分に減少したことを確認する. このようにして化学的には不純物が少ないと確信できる表面を作り出すことができる. しかし, 表面に存在する格子欠陥などの検出は今のところ不可能に近く, これが測定結果に影響を及ぼすことは確かだが, まだよくわかっていない. 表面として面白い物性を持った物質, 例えば MgO (001) 劈開面²⁰⁾, Pt (001) 面²¹⁾, の場合には試料表面の特別な処理法が重要になる.

3. タングステン (100) 面上の水素吸着

タングステンの酸化物は蒸気圧が高く, 酸化物は結晶の瞬間加熱により, 容易に除去できる. 一番単純な (100) 面の場合, 前にも述べたように, 水素は室温での附着確率 S の初期値は 0.5 であり, H_2 を導入するだけで容易に吸着する. そして室温では LEED 像の (1×1) 構造が完成したところで飽和吸着となり, もはやそれ以上吸着はすまない. このように試料の取扱いが容易なため多くの測定が行なわれてきている. そこでこれを具体例にして表面構造を原子レベルでみることにする.

W(100) の清浄表面は室温で (1×1) 構造であり**, LEED 像は水素の吸着量を増して行くと, $c(2 \times 2)$ を経て, $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ のスポットが 4 つに分裂し, ストリーク・パターンを経て再び (1×1) 構造になる²⁴⁾. 結晶を加熱することにより吸着水素を脱離させ, 全放出ガスを測定すると, 吸着量と LEED 像の関係, 吸着量と S との関係が求まる. $c(2 \times 2)$, (1×1) 像ではそれぞれ 2.5×10^{13} , 10×10^{14} 分子/cm² の水素が吸着している. また S は水素の表面被覆率 θ の増加とともに直線的に減少する^{23,4)}. また仕事関数 ϕ は θ の増加とともに直線的に増加し, 飽和吸着時に清浄表面に比べ 0.95 eV 増加している²⁵⁾. これらのことから, 次の結論が得られる. 吸着量とともに結合の性質は変化せず, 水素は解離吸着している***. ま

* 以後これらをそれぞれモデル A, B, C, D と名付ける.

** 液体窒素温度にすると $c(2 \times 2)$ になる^{22,23)}.

*** 従って飽和吸着種である水素原子が表面のタングステン原子の 2 倍存在する. これをここでは $\theta = 2.0$ とする ($\theta = 1.0$ としている場合もある).

第2図 W(100)に水素が吸着したときのモデル。(a)(b)はEstrupとAndersonのモデル。(c)(d)はTammとSchmidtのモデル。(e)はIbachらのモデル。白丸：タングステン原子。黒丸：水素原子。斜線をほどこした丸：水素分子。(a),(c),(e)は $c(2 \times 2)$ 構造。(b),(d)は (1×1) 構造

た吸着位置は θ に無関係に第1図のモデルAである。そして $c(2 \times 2)$, (1×1) に対応し、第2図(a),(b)のモデルが考えられている²⁴⁾。

W(100)面に室温で水素を飽和吸着させて、結晶の温度を一定速度で上げ、十分に早い排気速度で排気しながら放出される水素分子を検出すると、第3図に示す昇温脱離スペクトルが得られる²⁶⁾。 β_1 , β_2 と名付けた2つのピークが観測され、昇温の際の曲線の立ち上りより、脱離エネルギーが求まる。 β_1 , β_2 に対してそれぞれ26.3, 32.3kcalである。またこの面積から β_1 , β_2 に属する相対的な原子数が求まり、2:1の割合になっている。さらに吸着量を変えて昇温脱離スペクトルを観測することにより、脱離の際の反応の次数が求まる。 β_1 が1次、 β_2 が2次であ

第3図 W(100)上に水素を室温で飽和吸着させたときの昇温脱離スペクトル。横軸は温度で、縦軸は単位時間あたりに脱離する分子数に比例する量。

る。これらのことから、 β_1 , β_2 に対応して、2種の結合の性質が異なる吸着種が存在し、 β_1 は分子状吸着、 β_2 は原子状に解離吸着していると考えられる。そしてLEED像が $c(2 \times 2)$ を経て飽和吸着時に (1×1) であることも考慮し、第2図(c)(d)に示すモデルが提唱されている²⁷⁾。このモデルでは初期吸着時の吸着位置はモデルBになっている。また飽和吸着時の吸着量は 7.5×10^{14} 分子/cm²である。

タングステン（W）の尖針からの電界放出電子のエネルギー分布曲線（第4図）²⁷⁾と、フッ化リチウムの窓が使える $h\nu = 10.2$ eV の紫外光を

用いた光電子スペクトル（UPS、第5図）²⁸⁾から、電子状態に関する知見が得られる。そして θ 依存性も含めて、両者で一致した結果が得られている²⁹⁾。 θ が小さいときと大きいときとは全く電子状態が異なり、第2図(d)に示すような飽和吸着時に β_1 , β_2 に相当する異った吸着種が存在するのではなく、第5図の $\theta = 0.6$ 前後での大きな変化は吸着原子間の相互作用によっていると考えられる。従って電子状態の測定結果からは第2図(a)(b)のモデルの方が(c)(d)のモデルと比べた場合妥当であると思われる。100 eV程度の電子を衝突させて放出してくるイオンを検出する電子衝撃脱離の結果からも化学吸着の結合に関する知見が得られる³⁰⁾。 $H_2/W(100)$ の系で H^+ を検出した結果も上記のスペクトルによる電子状態の測定結果と一致する結果が得られている⁴⁾。

入射電子を単色化して、高分解能で電子のエネルギー損失スペクトルを測定すると、吸

着種の振動に関する知見が得られる。入射エネルギー 5 eV, エネルギー分解能 7.5 meV で

第4図 W(100) 上は水素が吸着したときの電界放出電子のエネルギー分布曲線。300Kで測定。水素の吸着量をいろいろと変えて測定している。 θ は被覆率。

第5図 W(100) 上に水素吸着したときの紫外光電子スペクトル。 $h\nu = 10.2$ eV。一番下の曲線がW(100) 清浄面のUPSで、他の曲線は実測のスペクトルから清浄面のスペクトルを差し引いたものになっている。 θ は被覆率

得られたエネルギー損失スペクトルを第6図に示す³¹⁾。 β_2 の状態*である $\theta=0.18$ ではエネルギー損失 $E_L=159\pm 1\text{meV}$ にただ1つのピークが、 β_1 の $\theta=2$ では $E_L=132\pm 1\text{meV}$ にやはりただ1つのピークが観測されている。これらはW-Hの伸縮振動の励起によるエネルギー損失で、 D_2 の吸着での同位体効果(それぞれ $E_L=114, 94.5\text{meV}$ に観測される)からもそのように結論づけられる。 β_1, β_2 の状態それぞれただ1つの伸縮振動が観測され、 β_1 の方が振動のエネルギーが小さいことと、飽和吸着時は第2図(b)のモデルが妥当であることから、 β_2 はモデルC、すなわち $c(2\times 2)$ では第2図(e)のモデル、 β_1 はモデルAの吸着位置だと実験結果からうまく説明できる³²⁾。またHDを吸着させたときの測定結果を併用して考察することにより、 β_1 でも原子状に解離吸着しているという結論が得られる。

このようにW(100)上の室温での水素吸着を考えた場合、水素が常に解離吸着しているのは確からしい。しかし、 β_2 では今まで述べてきたように吸着位置はモデルA, B, Cの3種類、すなわち $c(2\times 2)$ では第2

図(a), (c), (e)が提唱されていることになる。さらに、モデルBを仮定した HW_9 クラスターの X_α 法による計算結果はUPSの測定結果をよく説明するという報告がある³³⁾。このクラスターは水素原子がただ1つであるから、 β_2 に相当している。すなわち、 $c(2\times 2)$ では第2図(c)になる。このように最も基本的な系であっても、表面構造はわかっていないのだということがわかったであろう。

UPSの角度依存性も測定されている。そして吸着層が2次元格子を作っているとして、分散関係を求めている³⁴⁾。これからは各準位の波動関数の性質に関する知見が得られる。また回折効果も観測されているが³⁵⁾、この種の実験は今後の研究の発展に重要な役割をはたすであろう。

4. おわりに

表面構造の解析法の本命はLEEDによる構造解析である。しかし、残念なことに、我が国ではこの分野は大変立ち遅れている。そのため、適当な執筆者が居ないので本特集号で欠けているが、その代わりに文献¹¹⁾を上げておいた。その他に、本特集号の他の稿や、前節ま

* これ以降 β_1, β_2 としただけで昇温脱離スペクトルがそれぞれ $\beta_1+\beta_2, \beta_2$ のみが観測されるはずの吸着量の状態を呼ぶのに用いることにする。

第6図 W(100)上に水素吸着したときの電子のエネルギー損失スペクトル。入射エネルギー5eV, エネルギー分解能7.5meV。 θ は被覆率。エネルギー損失ピークは振動励起にもとづいている。

で述べた事例でも触れられていない。しかも原子レベルからみた表面構造を知るという立場から有用な測定法と考えられるものとして、電界イオン顕微鏡³⁶⁾、EXAFS(Extended X-Ray Absorption Fine Structure)^{37,38)}、反射型赤外線吸収スペクトル³⁹⁾、電子状態間の遷移にともなう電子のエネルギー損失スペクトル^{40,41)}、電子衝撃脱離の角度依存性⁴²⁾、メスバウアー効果⁴³⁾などがある。また低エネルギーの電子の散乱に表面波共鳴を利用し、表面のポテンシャル・マップを書く⁴⁴⁾、表面波共鳴条件下での菊池パターンの温度依存性から表面状態を効果的にしらべる⁴⁵⁾などのように、今後新しい方法が開発されて行くであろうことは大いに期待できる。

そして表面構造としては古くから知られていて、今だに解決していないSi(111)の(7×7)構造^{46,47)}が解かれる時が一刻も早く来てほしいし、その努力もしている。

文 献

- 1) 神戸恭三郎：日本結晶学会誌，**16**，209 (1974)。
- 2) 大槻義彦，村田好正：日本結晶学会誌，**18**，337 (1976)。
- 3) T. E. Madey: Surf. Sci., **33**, 355 (1972)。
- 4) T. E. Madey: Surf. Sci., **36**, 281 (1973)。
- 5) J. C. Slater: Phys. Rev., **81**, 385 (1951)。
- 6) K. H. Johnson: J. Chem. Phys., **45**, 3085 (1966)。
- 7) F. W. Averill and E. Ellis: J. Chem. Phys., **59**, 6413 (1973)。
- 8) G. Apai, P. S. Wehner, R. S. Williams, J. Stöhr and D. A. Shirley: Phys. Rev. Letters, **37**, 1497 (1976)。
- 9) R. J. Smith, J. Anderson and G. J. Lapeyre: Phys. Rev. Letters, **37**, 1081 (1976)。
- 10) M. Schulster, J. E. Rowe, G. Margaritondo, K. M. Ho and M. L. Cohen: Phys. Rev. Letters, **37**, 1632 (1976)。
- 11) M. R. Webb and M. G. Legally: *Solid State Physics* ed. H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull, Vol. 28, p. 301. Academic Press (1973)。
J. B. Pendry: *Low Energy Electron Diffraction*. Academic Press (1974)。
C. B. Duke: *Advances in Physical Chemistry*, ed. I. Prigogine and S. A. Rice, Vol. 27, p. 2. Wiley-Interscience (1974)。
S. Y. Tong: *Progress in Surface Science*, ed. S. G. Darison, Vol. 7, Part 2. Pergamon (1975)。
- 12) J. E. Demuth, D. W. Jepsen and P. M. Marcus: Phys. Rev. Letters, **31**, 540 (1973)。J. E. Demuth, D. W. Jepsen and P. M. Marcus: Solid State Commun. **13**, 1311 (1973)。
- 13) S. Andersson, B. Kasemo, J. B. Pendry and M. A. Van Hove: Phys. Rev. Letters, **31**, 595 (1973)。
- 14) C. B. Duke, N. O. Lipari, G. E. Laramore and J. B. Theeten: Solid State Commun., **13**, 579 (1973)。
- 15) C. B. Duke, N. O. Lipari and G. E. Laramore: J. Vac. Sci. Technol., **11**, 180 (1974)。
- 16) T. N. Rhodin and D. S. Y. Tong: Physics Today, October 1957, p. 23。
- 17) S. Wakoh: J. Phys. Soc. Japan, **20**, 1894 (1965)。
- 18) 日本化学会編：新実験化学講座，18巻「界面とコロイド」丸善 (1977)。
- 19) A. Benninghoven: Appl. Phys., **1**, 3 (1973)。
- 20) Y. Murata, S. Murakami, H. Namba, T. Gotoh and K. Kinoshita: *Proc. 7th Int. Vac. Congr. & 3rd Int. Conf. on Solid Surfaces*, p. 2439 (Wien, 1977)。

- 21) C. R. Helms, H. D. Bonzel and S. Keleman: J. Chem. Phys., **65**, 1773 (1976).
- 22) K. Yonehara and L. D. Schmidt: Surface Sci. **25**, 238 (1971).
- 23) T. E. Felter, R. A. Barker and P. J. Estrup: Phys. Rev. Letters, **38**, 1138 (1977).
- 24) P. J. Estrup and J. Andersson: J. Chem. Phys., **45**, 2254 (1966).
- 25) B. D. Bartord and R. R. Rye: J. Chem. Phys., **60**, 1046 (1974).
- 26) P. W. Tamm and L. D. Schmidt: J. Chem. Phys., **51**, 5352 (1969).
- 27) E. W. Plummer and A. E. Bell: J. Vac. Sci. Technol., **9**, 583 (1972).
- 28) B. Feuerbacher and B. Fitton: Phys. Rev. B **8**, 4890 (1973).
- 29) E. W. Plummer: *Interactions on Metal Surfaces*, ed. by R. Gomer, p. 144, Springer-Verlag (1975).
- 30) T. E. Madey and J. T. Yates, Jr.: J. Vac. Sci. Technol. **8**, 525 (1971).
- 31) A. Adnot and J. D. Carette: Phys. Rev. Letters, **39**, 209 (1977).
- 32) H. Froitzheim, H. Ibach and S. Lehwald: Phys. Rev. Letters, **36**, 1549 (1976).
- 33) T. Tanabe, H. Adachi and S. Imoto: Japan. J. Appl. Phys., **17**, 49 (1978).
- 34) W. F. Egelhoff and D. L. Perry: Phys. Rev. Letters, **34**, 93 (1975).
- 35) J. Anderson and G. J. Lapeyre: Phys. Rev. Letters, **36**, 376 (1976).
- 36) 西川治: 日本結晶学会誌, **19**, 1 (1977).
- 37) P. A. Lee: Phys. Rev., B **13**, 5261 (1976).
- 38) E. A. Stern, D. E. Sayers, J. G. Dash, H. Shechter and B. Bunker: Phys. Rev. Letters, **33**, 767 (1977).
- 39) J. Pritchard, T. Catterick and R. K. Gupta: Surface Sci., **53**, 1 (1975).
- 40) Y. Murata, S. Ohtani and K. Terada: Japan. J. Appl. Phys. Suppl. **2**, Pt. 2, 837 (1974).
- 41) R. Ludeke and A. Koma: Phys. Rev. Letters, **34**, 1170 (1975).
- 42) T. E. Madey, J. J. Czyzewski and J. T. Yates, Jr.: Surface Sci., **49**, 465 (1975).
- 43) H. Shechter, J. G. Dash, M. Mor, R. Ingalls and S. Bukshpan: Phys. Rev. B **14**, 1876 (1976).
- 44) E. G. McRae and C. W. Caldwell: Phys. Rev. Letters, **38**, 1422 (1977).
- 45) Y. Murata and S. Murakami: *Inst. Phys. Conf. Ser.* No. 41 (1978) in press
- 46) J. J. Lander and J. Morrison: J. Chem. Phys., **37**, 729 (1962).
- 47) J. J. Lander and J. Morrison: J. Appl. Phys., **34**, 3517 (1963).
- 48) S. Andersson and J. B. Pendry: J. Phys. C: Solid State Phys., **5**, L 41 (1972). *ibid.*: **6**, 601 (1973).
- 49) J. E. Demuth, D. W. Jepsen and P. M. Marcus: J. Phys. C: Solid State Phys. **8**, L 25 (1975).