Pt(111)表面に吸着した NO 分子の振動スペクトル

—第一原理計算による解析—

相澤秀昭・森川良忠*・常行真司**

福谷克之***・大野隆央

物質・材料研究機構計算材料科学研究センター ☎ 305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1
*産業技術総合研究所計算科学研究部門 ☎ 305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1
**東京大学大学院理学系研究科 ☎ 113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1
***東京大学生産技術研究所 ☎ 153-0092 東京都目黒区駒場 4-6-1

(2003 年 3 月 5 日受理)

Vibrational Spectra of NO Molecules Adsorbed on the Pt(111) Surface

—Analysis by First-principles Calculations—

Hideaki AIZAWA, Yoshitada MORIKAWA*, Shinji TSUNEYUKI**,

Katsuyuki FUKUTANI*** and Takahisa OHNO

Computational Materials Science Center, National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047

*Research Institute for Computational Sciences, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,
1-1-1 Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-8568

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

***Institute of Industrial Science, University of Tokyo, 4-6-1 Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153-0092

(Received March 5, 2003)

We performed *ab initio* plane-wave calculations for NO/Pt(111) using a slab model. The results show that at a low coverage of 0.25 ML, the fcc-hollow site is the most stable adsorption site. Our calculations at a higher coverage of 0.50 ML indicate that NO molecules prefer to be adsorbed at both fcc-hollow and on-top sites rather than only at hollow sites. This adsorption arrangement is consistent with a recent scanning tunneling microscopy experiment. We then calculated the peak intensities of the N-O stretching modes in vibrational spectra. It turned out that the peak corresponding to the fcc-hollow species becomes very small in the presence of the on-top species. This effect is not explained only in terms of the well-known intensity-transfer effect derived from vibrational couplings, but a short-range dipole-dipole interaction involving charge transfer between the substrate and adsorbates turns out to play a major role.

1. は じ め に

自動車排気ガス中の有毒成分の 1 つである窒素酸化物 (NO_x) の還元過程は、空気汚染を防ぐためにはとても重要な化学反応である。いわゆる三元触媒の利用により、この反応は同じく排気ガスの有毒成分である炭化水素 (HC) および一酸化炭素 (CO) の酸化反応とともに効

率よく進めることができる¹⁾。三元触媒は通常、酸化物サポート上に担持した白金、パラジウム、およびロジウムから成る遷移金属微粒子を含んでいる。それゆえ、最も単純な窒素酸化物である一酸化窒素 (NO) がそれらの遷移金属表面上に吸着した系は盛んに研究されてきた。しかし、驚くべきことに、Pt(111) 平坦表面に吸着した NO 分子のようなとても単純な系でさえも、吸着サイトや吸着配向は長い間、誤解されてきた。1980 年に Gland らはこの系に対して電子エネルギー損失スペクト

E-mail: Aizawa.Hideaki@nims.go.jp

ルを測定し²⁾, その3年後にはHaydenが赤外反射吸収スペクトルを測定した³⁾。2つの実験の結果は次に記す2つの点で本質的に同じであった。(1) NOの被覆度が低いときにはN-O結合の伸縮振動モードに対応する単一のピークが、およそ 1490 cm^{-1} の振動数において観測された。(2) 被覆度が高くなるにつれて、上述のピークが減衰していき、その代わりに振動数が 1710 cm^{-1} のあたりに別のN-O伸縮振動ピークが顕著に大きくなっていく。観測された振動数を様々なニトロシル錯体の振動数と比べることにより、 1490 cm^{-1} および 1710 cm^{-1} におけるピークは、それぞれブリッジサイト吸着種およびオントップサイト吸着種に由来するものと考えられた。したがって、低被覆度では、NO分子はPt(111)表面のブリッジサイトに吸着し、被覆度が高くなるにつれて、NOはブリッジサイトからオントップサイトに移動するものと長年にわたって信じられてきた。ところが、1993年にMatererらは低速電子線回折の実験を行い⁴⁾, NOが0.25 MLの被覆度でfcc-ホローサイトに吸着するというモデルを提案した。また、Geらにより行われた密度汎関数法(Density Functional Theory; DFT)および一般化された密度勾配近似(Generalized Gradient Approximations; GGA)に基づく計算⁵⁾により、NOの被覆度が0.25 MLの場合はfcc-ホローサイトがエネルギー的に最も安定な吸着サイトであることを示し、低速電子線回折実験の結果を支持した。しかし、Matererら⁴⁾やGeら⁵⁾による研究は高被覆度での振動スペクトルで見られた、明らかにホローサイト吸着種の振動数範囲の外にある 1710 cm^{-1} の大きなピークの存在については説明していなかった。最近、相澤らはDFTおよび局所密度近似(Local Density Approximation; LDA)に基づく計算により被覆度が0.50 MLであるときにfcc-ホロー吸着種とオントップ吸着種が共存する構造モデルを提案した⁶⁾。また、ほぼ同じ時期に松本らはこの系に関して、走査トンネル顕微鏡⁷⁾および高分解能の電子エネルギー損失分光法⁸⁾による実験を行い、その結果に基づいて同様の共存モデルを提案した⁸⁾。だが、高被覆度における振動スペクトルにおいて大きなピークが2つの吸着種に対応する2つではなく、ただ1つしか観測されないという事実の原因は依然不明のままである。その理由を解明するために、そしてPt(111)表面上の様々なNO被覆度に対する原子構造をはっきりと決定するために、我々はスラブモデルおよび平面波基底を用いたNO/Pt(111)系に対する第一原理計算を行った。

2. 計 算 手 法

計算手法の詳細は文献9に記述されているので、以下

では概要だけを記す。我々のすべての計算はSimulation Tool for Atom Technology (STATE)というプログラムを用いて行われた¹⁰⁻¹²⁾。手法はDFTおよびGGAに基づいており、Perdew, BurkeおよびErnzerhofにより提案された、いわゆるPBE型交換・相関汎関数¹³⁾を用いた。波動関数は平面波基底で展開され、そのカットオフエネルギーは 30.25 Ry とした。このような低いカットオフエネルギーで十分なのは、ウルトラソフト型の擬ポテンシャル¹⁴⁾を用いたからである。 k 点に関しては 4×4 の2次元一様メッシュを取った。また、NO/Pt(111)系を模するために、NO吸着層およびPt3層からなるスラブを用いた。構造最適化の際はPt第3層のみを固定し、NO吸着層およびPt第1, 第2層を緩和させた。NO/Pt(111)系に対する低速電子線回折による観測⁴⁾が $p(2\times 2)$ パターンを示していることから、計算でも $p(2\times 2)$ 周期のユニットセルを用いた。

3. 結果および考察

我々はまず最初にNOの被覆度が0.25 MLの場合、すなわち $p(2\times 2)$ ユニットセル中に1個のNO分子を置いた場合に関して計算を行った。NOがオントップサイト、fcc-ホローサイト、およびhcp-ホローサイトに吸着した場合の吸着エネルギーについては、それぞれ1.61, 2.09, および1.92 eVという値を得た。ブリッジサイトは不安定(ポテンシャルエネルギー面の極小点になっていない)であることがわかった。なお、吸着配向はN原子がO原子よりも表面に近く、両ホローサイトではN-O分子軸は表面に垂直であるが、オントップサイトでは 52° 傾いている。エネルギー的に最も安定なサイトはfcc-ホローサイトであり、以前の実験^{4, 8)}および第一原理計算^{5, 6)}の結果と一致した。fcc-ホローサイトのN-O結合伸縮モードの振動数は 1512 cm^{-1} と計算され、低被覆度の場合の振動スペクトルで観測された 1490 cm^{-1} という値とほぼ同じであった。したがって、被覆度が低いときはNO分子はまずfcc-ホローサイトに吸着するという結論が得られた。また、実験で観測された 1710 cm^{-1} のピークに関しては、オントップ吸着種に対して計算された振動数 1683 cm^{-1} が極めて実験値に近かった。しかし、オントップサイトにおける吸着エネルギーはfcc-ホローサイトの場合よりもかなり小さいので、fcc-ホローサイト吸着種がオントップサイトに移動する理由はないように思われる。そこで我々は被覆度が0.50 MLの場合、すなわち $p(2\times 2)$ のユニットセル中に2個のNO分子を入れた場合について計算を行った。

被覆度0.25 MLにおいて、fcc-ホローおよびhcp-ホロー吸着種のほうがオントップ吸着種よりもはるかに安定

であることから、ユニットセルに2分子のNOが存在する場合でも、一見ホローサイトのみが吸着される配置(例えばfcc-ホローサイトとhcp-ホローサイトが蜂の巣状に並ぶ配置やfcc-ホローサイトのみが占有され 2×1 の周期性を持つような配置¹⁵⁾)が最安定であるように思われるが、実際には文献6および8で提案されたとおり、Fig. 1に示すようなfcc-ホローサイトとオントップサイトに吸着するような配置が最安定であることがわかった。この配置は 1710 cm^{-1} 付近にのみ大きなピークを示す振動スペクトルの観測データと矛盾するように思える。そこで我々は被覆度が0.25 ML および0.50 ML の場合の振動スペクトルを計算してみた。電子エネルギー損失分光法や赤外反射吸収分光法の場合には、スペクトル中の各ピークの強度はそれに対応するモードに関するユニットセル当たりの動的雙極子モーメントの2乗に比例する。(電子エネルギー損失分光法の場合には若干複雑で比例係数が他のパラメーターにも依存する¹²⁾。)その結果、被覆度が0.25 ML でfcc-ホロー吸着種のみが存在するときにはピーク強度(ユニットセル当たりの動的雙極子モーメントの2乗; 以下同様)は1.171 (任意単位系)と求まった。

一方、被覆度0.50 ML の場合 (Fig. 1 の場合) にはfcc-ホロー吸着種に対応するピークの強度は0.147にまで減少し、またオントップ吸着種に対応するピークの強度は1.475と求まった。表面上にはfcc-ホロー吸着種とオントップ吸着種が同数存在することを考えると、前者に対応するピークの強度が後者のその約10分の1になってしまうという事実は驚くべきことである。Fig. 2に松本らによる高分解能電子エネルギー損失分光法による実験結果と我々が計算した振動数およびピーク強度を示

す。0.50 ML の場合には理論計算が実験データを極めて良く再現していることがわかる。また、Fig. 2 (a) に示した実験データは被覆度が0.25 ML 未満の試料に対するものである¹⁶⁾、0.25 ML を仮定して計算したピーク強度より実験値の方が小さいのはもっともなことである。

ところで、振動数が近い2つの振動モードがあるとき (10 cm^{-1} 程度の振動数差)、低振動数のピークが小さくなり、高振動数のピークが大きくなるという現象が起こることが一般的に知られている。低振動数のピーク強度の減り分と高振動数のピーク強度の増し分がほぼ同じであることから、ピーク強度が低振動数ピークから高振動数ピークへ移行したと考えることができるため、この現象は「強度移行」(Intensity transfer) 現象と呼ばれている¹⁷⁾。「強度移行」現象は振動数の近い2つの振動モードが結合することに由来する。しかし、そのような現象はFig. 2 (b) に示したような約 200 cm^{-1} の振動数差があるモード間では起こりにくいと考えられている¹⁷⁾。そこで、被覆度0.50 ML の場合に見られる異常なピーク強度の起源を明らかにするために、我々はFig. 1に示された吸着配置のときのfcc-ホロー吸着種のN-O結合伸縮振動モードのピーク強度をオントップ吸着種の対応する振動モードとの結合を無視して計算してみた。こうすることによって振動モード間の結合に由来する「強度移行」現象がどれくらいピーク強度に影響を与えているかを見積もることができる。計算の結果、ピーク強度は0.363と求まった。すなわち、「強度移行」現象はピーク強度を0.363から0.147に減少させただけであり、0.25 ML の場合のピーク強度1.171から0.50 ML (振動モード間の結合がない時) の場合の値0.363までの減少は他の要

Fig. 1 (a) The top and (b) side views of the most stable molecular arrangement (fcc-hollow + on-top) at an NO coverage of 0.50 ML. The small black and grey spheres represent oxygen and nitrogen atoms, respectively. The large grey spheres represent Pt atoms. For clarity the surface Pt atoms are shown with a little darker spheres than the other Pt atoms. The dashed lines indicate the $p(2 \times 2)$ unit cells. The on-top NO molecules are tilted from the surface normal. The tilt angles of the N-O and Pt-N bonds with respect to the surface normal are 49° and 4° , respectively.

Fig. 2 The calculated N-O stretching frequencies and peak intensities (squared dynamic dipole moments per unit cell) at NO coverages of (a) 0.25 ML, and (b) 0.50 ML. The corresponding experimental high-resolution electron energy loss spectra are shown for comparison. (See Ref. 8) The peak intensities are normalized so that the peak at 1703 cm^{-1} at a coverage of 0.50 ML becomes identical to the experimental maximum value around that frequency.

Fig. 3 The variations of the peak intensities (squared dynamic dipole moments per unit cell) of the (a) fcc-hollow and (b) on-top adsorbed species. “Coupling” means the vibrational coupling between the fcc-hollow and on-top species. The “Intensity transfer” effect is due to such vibrational coupling. The “Electronic” effect is the reduction of the peak intensities when the NO coverage would be increased from 0.25 ML to 0.50 ML in the absence of vibrational coupling between the fcc-hollow and on-top species. This effect is attributed to the change in the electronic state of the whole adsorption system when the NO coverage is increased from 0.25 ML to 0.50 ML.

因に帰すべきであることがわかる。これらの結果は **Fig. 3 (a)** に示した。後述するように、この「強度移行」効果とは別の要因は、fcc-ホロー吸着種だけが存在している系にオントップ吸着種が加わったときの系の「電子状態変化」に帰することができる。したがって、**Fig. 3** ではこの効果を“Electronic”と記してある。

また、我々は逆の計算、すなわち **Fig. 1** の吸着配置のときのオントップ吸着種のピーク強度を fcc-ホロー吸着

種の振動モードとの結合を無視して計算してみた。また、0.25 ML でオントップ吸着種だけが存在するという仮想的な場合に対する計算も行い、ピーク強度を計算してみた。それらの結果が **Fig. 3 (b)** にまとめられている。振動モード間の結合による「強度移行」効果を無視した場合、0.25 ML から 0.50 ML になるにつれて、ピーク強度は 2.089 から 1.259 まで著しく減少した。そして「強度移行」効果を考慮に入れると、fcc-ホロー吸着種より

高い振動数を持つオントップ吸着種のピーク強度は1.259 から 1.475 まで僅かに増加した。

Fig. 3 に示したように、よく知られている「強度移行」効果よりも、「電子状態変化」の効果のほうがピーク強度に対してはるかに大きな影響を与えていることがわかった。それでは、この「電子状態変化」とは、いったいどのようなものであろうか？これを明らかにするために計算で得られた電荷密度分布を解析する必要がある。まず、計算で用いているスラブの双極子モーメント μ は、以下のように表すことができる。

$$\mu = \int \bar{\rho}(r) z dr \quad (1)$$

ここで z は表面 (スラブ) に垂直な方向の座標であり、また $\bar{\rho}(r)$ は 3 次元空間の電荷密度分布である。ある基準モードに関する動的雙極子モーメントは、基準座標を Q とすると、 $\partial\mu/\partial Q$ で与えられる。今の場合、N-O 伸縮振動モードの基準座標が Q に対応する。数値的には偏微分 $\partial\mu/\partial Q$ は差分 $\Delta\mu/\Delta Q$ として計算する。ここで $\Delta\mu$ は N-O 結合が平衡長から伸縮振動モードにそって微小変位 ΔQ だけ変化したときの双極子モーメントの変化分である。したがって、方程式 (1) より、動的雙極子モーメントは以下のように与えられる。

$$\partial\mu/\partial Q \approx \int \Delta\rho(r) z dr / \Delta Q \quad (2)$$

ここで、 $\Delta\rho(r)$ は基準座標 Q が ΔQ だけ変位したときの電荷密度分布の変化分である。そこで、N-O 結合長が平衡長から伸縮振動モードに従って微小量だけ伸びた時の電荷密度分布の変化分を計算すれば、その量が動的雙極子モーメントの大きさを決定していることになる。N 原子と O 原子の正電荷イオンの位置は微小量しか変化しないので、実際には電子密度分布の変化分を解析すればよい。0.25 ML (fcc-ホロー吸着種のみが存在する場合) と 0.50 ML (fcc-ホロー吸着種とオントップ吸着種が共存する場合) の 2 つの場合に対して、fcc-ホロー吸着種の N-O 結合を伸縮振動モードに沿って同一量だけ変位させたときの電子密度分布の変化分を、それぞれ $\Delta\rho_{1/4}(r)$ および $\Delta\rho_{1/2}(r)$ とする。そうすると、被覆度が 0.25 ML から 0.50 ML (「強度移行」効果を無視したとき) になったときに動的雙極子モーメントの 2 乗が 1.171 から 0.363 まで急激に減少する現象は、 $\Delta\rho_{1/4}(r)$ と $\Delta\rho_{1/2}(r)$ の違いに起因することになる。そこで $\Delta\rho_{1/2}(r) - \Delta\rho_{1/4}(r)$ という量を Fig. 4 に示す。オントップ吸着種において NO 分子から Pt 基板表面へ電子が移動していることがこの図からはっきりと見てとれる。注意深く観察すると、主に NO 分子の π 軌道から表面 Pt 原子の $d\sigma$ 軌道に電子が移動していることがわかる。NO 分子が Pt(111) 表面に吸着している状態では O 原子から N 原子への方向 (表面方向) へ永久雙極子モーメントを持っているが、

N-O 結合長が伸びたときは表面方向にさらに大きな双極子モーメントを持つことになり、双極子モーメントの変化分は表面方向を向いている。Fig. 5 (a) の橙色の矢印が正味の双極子モーメントの変化分を表している。一方、電子が NO 分子から基板表面に移動すると正味の双極子モーメントの変化分は真空方向 (表面方向の逆) に向いている (Fig. 5 (a) の茶色の直線矢印)。したがって、fcc-ホローサイトに吸着した NO 分子における双極子モーメントの変化を、オントップサイトの NO 分子から基板表面への電子移動による逆向きの双極子モーメントの変化によって遮蔽しているといえる。逆に fcc-ホロー吸着種の N-O 結合の長さが縮んだときは、その NO 分子の双極子モーメントの変化分は真空方向を向いているので、それを遮蔽するためにオントップサイトでは基板表面から NO 分子へ電子が移動することにより表面方向に双極子モーメントを変化させる (Fig. 5 (b))。このような遮蔽の起源は、一般に 2 つの平行な双極子が存在するときはお互いに逆向きの双極子モーメントを持つように作用する双極子-双極子相互作用であると考えられる。この相互作用は 2 つの双極子間の距離 r に対して $1/r^3$ で減少するので、この相互作用に起因する「電子状態変化」が振動ピーク強度に及ぼす効果は、被覆度が極めて低く吸着子間の距離が大きいときはあまり重要ではないが、高被覆度で分子が密に吸着しているときには非常に重要になってくると考えられる。実際、CO/Rh(111) 系および NO/Rh(111) 系で吸着分子の被覆度が 0.75 ML の場合に同様の現象が起こることが第一原理計算によりわかっている。

4. 結 論

振動スペクトル中に複数のピークがあるとき、ピーク強度が低振動数のピークから高振動数のピークへ移行する「強度移行」現象が以前から知られているが、各ピークの振動数の差が大きいときにはピーク強度はあまり変化を受けない。NO/Pt(111) 系の被覆度 0.50 ML の場合には、ピーク強度に対して「強度移行」現象よりもはるかに重要な影響を及ぼす「電子状態変化」による効果があることを見出した。この効果は双極子-双極子相互作用により、あるサイトの分子の双極子モーメントの変化分を、近接した他の双極子モーメントの変化分の一部相殺することにより系の動的雙極子モーメントを小さくする。興味深いことに、上記の近接サイトでは NO 吸着分子内ではなく、NO と基板表面の間に電子移動が起こっていることがわかった。これまで、多くの研究で双極子-双極子相互作用に基づく基準振動数のシフトやピーク強度の変化について議論されていたが、それらの研究

Fig. 4 The plot of the quantity $\Delta\rho_{1/2}(\mathbf{r}) - \Delta\rho_{1/4}(\mathbf{r})$ (left) at the plane indicated as a dashed line in the right figure (and perpendicular to the surface). $\Delta\rho_{1/4}(\mathbf{r})$ and $\Delta\rho_{1/2}(\mathbf{r})$ represent the changes in the electronic density when the N-O bond is slightly elongated from the equilibrium length at coverages of 0.25 ML (where only fcc-hollow species exist) and 0.50 ML (where fcc-hollow and on-top species co-exist), respectively. In the left figure, electron increase and decrease are shown in red and blue, respectively, while green indicates no change in the electron density. The positions of the oxygen, nitrogen and surface platinum atoms at the on-top site are indicated as small black spheres. In the right figure, red, purple and green spheres represent oxygen, nitrogen and platinum atoms, respectively.

Fig. 5 Schematic illustrations of the electron transfer between the NO molecule and the Pt surface at the on-top site (shown with curved arrows) which takes place when the N-O bond length is slightly (a) increased and (b) decreased at the fcc-hollow site. The directions of the net changes in the dipole moments at the fcc-hollow and on-top sites are shown in straight orange and brown arrows, respectively.

はすべて吸着子層の中だけの相互作用のみを考慮に入れており、基板表面も重要な役割を果たすことを明らかに示したのは初めてのことである。また、この効果による振動スペクトル中のピーク強度の変化は、CO分子やNO分子が遷移金属表面上に高被覆度で密に吸着している場合に一般に起こると考えられるため、実験家が振動スペクトルの解釈をするときには、この効果を心に留めておくべきであると思われる。

謝 辞

東京大学生産技術研究所の松本益明博士には貴重な実験データを提供していただいただけでなく、有益な議論もしていただきました。ここに感謝の意を表したいと思います。また、第一原理計算は物質・材料研究機構の材料数値シミュレーター (NEC SX-5)、東京大学物性研究所スーパーコンピュータシステム A (Hitachi SR-8000)、および大阪大学サイバーメディアセンターの NEC SX-5 を用いて行いました。この研究は科学技術振興事業団の

計算科学技術活用型特定研究開発推進事業 (ACT-JST) のサポートを受けて行われました。

文 献

- 1) 例 えば E.S.J. Lox and B.H. Engler: "Environmental Catalysis", ed. by G. Ertl, H. Knözinger and J. Weitkamp (Wiley-VCH, Weinheim, 1999) Chapter 1 を 参 照 の こ と。
- 2) J.L. Gland and B.A. Sexton: *Surf. Sci.* **94**, 355 (1980).
- 3) B.E. Hayden: *Surf. Sci.* **131**, 419 (1983).
- 4) N. Materer, A. Barbieri, D. Gardin, U. Starke, J.D. Batteas, M.A. Van Hove and G.A. Somorjai: *Phys. Rev. B* **48**, 2859 (1993); *Surf. Sci.* **303**, 319 (1994).
- 5) Q. Ge and D.A. King: *Chem. Phys. Lett.* **285**, 15 (1998).
- 6) 相澤秀昭, 福谷克之, 常行真司: 日本物理学会講演概要集 1999 年秋季大会第 54 巻第 2 号, 第 4 分冊 845 (1999).
- 7) M. Matsumoto, N. Tatsumi, K. Fukutani, T. Okano, T. Yamada, K. Miyake, K. Hate and H. Shigekawa: *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**, 1577 (1999).
- 8) M. Matsumoto, K. Fukutani, T. Okano, K. Miyake, H. Shigekawa, H. Kato, H. Okuyama and M. Kawai: *Surf. Sci.* **454** **456**, 101 (2000).
- 9) H. Aizawa, Y. Morikawa, S. Tsuneyuki, K. Fukutani and T. Ohno: *Surf. Sci.* **514**, 394 (2002).
- 10) Y. Morikawa, K. Iwata, J. Nakamura, T. Fujitani and K. Terakura: *Chem. Phys. Lett.* **304**, 91 (1999).
- 11) Y. Morikawa, K. Iwata and K. Terakura: *Appl. Surf. Sci.* **169/170**, 11 (2001).
- 12) Y. Morikawa: *Phys. Rev. B* **63**, 033405 (2001).
- 13) J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof: *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- 14) D. Vanderbilt: *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
- 15) 文献 9 の Fig. 3 を参照のこと。
- 16) 松本益明: private communication.
- 17) 例 えば P. Hollins and J. Pritchard: *Prog. Surf. Sci.* **19**, 275 (1985) およびそこで引用されている文献を参照のこと。