パラジウムによる水素吸収と水素化反応

有 賀 哲 也

京都大学大学院理学研究科化学専攻 ☎ 606-8502 京都府京都市左京区北白川追分町

(2006 年 3 月 10 日受理)

Hydrogen Absorption and Hydrogenation by Palladium

Tetsuya ARUGA

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University
Kyoto 606-8502

(Received March 10, 2006)

Palladium absorbs hydrogen exothermically. Under the industrial conditions for hydrogenation reactions over palladium catalysts, palladium particles should be working as palladium hydride α' -PdH_x ($x > 0.6$), which suggests the enrollment of absorbed hydrogen in the hydrogenation reaction. In this article, after the energetics, kinetics, and microscopic mechanism of the hydrogen absorption and release processes on palladium surface is reviewed, the recent research on the role of absorbed hydrogen on the alkene hydrogenation reaction on palladium is briefed.

1. は じ め に

遷移金属とりわけパラジウム、白金、ロジウムなどの貴金属は、アルケンの水素化反応に優れた触媒作用を示すことが知られている。なかでもパラジウム微粒子を大表面積の Al₂O₃ などに分散担持した水素化触媒は石油化学製品の製造などに大量に使用されている。この触媒の水素化反応についての最初の反応モデルが堀内, Polanyi によって提案されたのは 1934 年である¹⁾。そのモデルは、(1) H₂ の解離吸着、(2) アルケンの分子状吸着、(3) アルケンへの H 原子付加によるアルキル化、(4) アルキルへの H 原子付加によるアルカンの生成・脱離、からなる。このモデルは水素化反応の特徴をよく捉えている。一方、吸着したアルケン分子と金属表面との結合について、堀内-Polanyi は di- σ 結合を想定していた—すなわち、C-C 間の π 結合が開裂して、各々の C 原子と基板金属原子との間に σ 結合が生ずるものと考えていた。しかし、Zeise 塩 K[PtCl₃(C₂H₄)]などの有機金属錯体において、アルケンが π 結合を保ったまま、その π 軌道によって金属原子に配位することが明らかになり、表面においても、di- σ 結合型と π 軌道配位型*という 2 種類の吸着状態があることが明らかにされている。これら

の吸着状態の安定性や水素原子との反応性を比較することで反応機構の理解が深まってきたといえよう。

このような金属上のアルケン分子の吸着状態については、優れた解説も多く^{2, 3)}、本稿では、むしろ、パラジウム表面近傍および固体内部での水素の振舞いに注目して、それが水素化反応に果たす役割を考えたい。

2. パラジウム固体内に吸収された水素

パラジウムは発熱的に水素を吸収することが知られている。さまざまな遷移金属についてその金属中への水素の溶解エンタルピー（低濃度極限）を比較すると、3~5 族の前遷移元素を除くと唯一パラジウムだけが負の値（-10 kJ/mol-H）を示す⁴⁾。

吸収された水素原子は金属格子の配列を乱すことなく、格子中の間隙サイトを占める。Fig. 1 に示すように、パラジウムのような面心立方格子では、正四面体間隙サイト(T)と正八面体間隙サイト(O)があるが、水素原子は安定状態ではより広い八面体間隙サイトを占めると考えられる。パラジウム格子内に侵入した水素原子は規則

* 表面化学の分野では、このような π 軌道による配位結合のことを指して「 π 結合」という用語が用いられることがあるが、「結合軸を含む節面が 1 つある分子軌道」という本来の π 結合の定義に則しておらず、しばしば混乱を招いている。

Fig. 1. Octahedral (O) and Tetrahedral (T) interstices in face-centered-cubic lattice.

Fig. 2. Absorption isotherms for Pd-H system.⁵⁾ Broken line indicates the phase boundary.

配列せずに固溶体を形成する。Fig. 2 に、Pd-H 系の吸収等温線を示す⁵⁾。破線は相境界を示し、臨界温度は 564 K である。臨界温度以下の温度において気相の平衡水素圧を徐々に増加させると、初期に少量の吸収が起きたあとに、僅かな圧上昇で急激な吸収量の増大が見られる（プラトーの部分）。その後、再び傾きに変化して、徐々に吸収が進む。プラトー部分は、低水素濃度の α 相と高濃度の α' 相（ β 相とも呼ばれる）の共存領域に対応している。パラジウムの結晶サイズが数ナノメートルまで小さくなると表面の割合が大きくなるために、プラトー領域が狭くなるが、定性的な振舞いは変わらない⁶⁾。

パラジウム触媒によるアルケンの水素化反応は工業的には 300~350 K、水素圧 0.5 数 MPa 程度の条件で行われるが、Fig. 2 を見ると、この温度領域においては水素圧が数 kPa を超えただけで、水素濃度 $x = \text{H}/\text{Pd}$ は 0.6 以上に達することがわかる。つまり、実際の水素化反応は、パラジウム表面ではなくパラジウム水素化物 PdH_x の表面上で進行していると思われる。

3. 水素吸収・拡散・放出

気相の水素分子が、固体内部に原子状水素として吸収される途中には表面を通らなくてはならない。パラジウ

ムによる水素吸収反応における表面の役割については、古くから研究がなされてきた^{7~10)}。単結晶を用いた表面化学が発展する前は、表面の汚染の影響が良くわからず、気相の水素分子 $\text{H}_2(\text{g})$ が表面に解離吸着した後、バルク内に拡散する二段階の反応のうち、表面における水素分子の解離吸着が律速段階であると考えられていた。しかし、1980 年代になって、Pd(110) 単結晶試料を原子レベルまで清浄化して水素吸収速度を測定した結果、少なくとも低濃度の α 相領域においては、解離吸着過程ではなく、表面からバルクへの水素原子の拡散過程が律速段階であると結論された¹¹⁾。

バルク内に吸収された水素は安定サイト間を熱拡散する。パラジウム中での水素原子の拡散速度を簡単に見積っておこう。拡散定数は $D = D_0 \exp(-E_a/k_B T)$ と表せる。130~220 K の範囲では $D_0 = 4.2 \times 10^9 \text{ nm}^2/\text{s}$ 、 $E_a = 13 \text{ kJ/mol}$ と求められている⁴⁾。たとえば 150 K での拡散定数は $D = 1.2 \times 10^5 \text{ nm}^2/\text{s}$ となる。時間 t の間の拡散長は $\sqrt{Dt}$ で与えられるので、 $t = 1 \text{ s}$ としても 400 nm 程度の範囲を拡散することがわかる。

より高温域 (230~760 K) では $D_0 = 2.9 \times 10^{11} \text{ nm}^2/\text{s}$ 、 $E_a = 22 \text{ kJ/mol}$ であり、水素化反応の反応温度付近の $T = 350 \text{ K}$ では、 $D = 1.4 \times 10^8 \text{ nm}^2/\text{s}$ となる。水素圧等の反応パラメータの変化に対する吸収水素濃度の応答時間 τ は、パラジウム微粒子の直径を d とすると、 $\tau \sim d^2/D$ 程度と考えられる。 $d = 10 \text{ nm}$ とすると $\tau \sim 1 \mu\text{s}$ となり、非常に速く拡散することがわかる。一方、単結晶を用いた実験では厚さ 1 mm 程度の試料を用いることが多い。この場合は $T = 350 \text{ K}$ で $\tau \sim 10^4 \text{ s}$ 程度と、非常に長くなることに留意する必要がある。

吸収された水素は、昇温に伴って再び気相に放出される（吸収のエントロピー変化 $\Delta S_{\text{abs}} = -53.4 \text{ J}/(\text{K mol-H}) < 0$ なので、低温では吸収されても、十分高温では気相水素分子が安定となる）。Fig. 3 は Pd(100) 表面を一定温度に保って水素に露出した後に測定した昇温脱離曲線である¹²⁾。吸着初期には、表面上に解離吸着した水素原子の再結合脱離による β ピークが成長する。Fig. 3 に示した実験では、この β ピークが飽和した後にさらに水素に露出している。

まず、露出時の表面温度 $T_e = 200 \text{ K}$ の結果 (Fig. 3 (c)) を見る。2 L 程度の露出で 360 K 付近の β ピークが飽和した後、その低温側に幅広い肩がゆっくりと成長する。挿入図は、各々の昇温脱離曲線から、 β ピークのみの曲線 (2.4 L) を差引いたものである。成長とともに極大の位置が 260 K 付近から 300 K 付近へと（すなわち、高温側に）シフトしている点と、高温側に長い裾を引いている点から、これが表面吸着種の脱離に対する速度

Fig. 3. Thermal desorption traces for Pd(100) exposed to H₂ at three different temperatures.¹²⁾ The inset in (c) shows experimental traces with that for 1.0-ML subtracted (dotted curves). The exposures are 11.8, 100 and 800 L from bottom to top. The simulated curves are also shown.

式 $-d\theta/dt = A\theta^n \exp(-E_a/RT)$ では説明できないのは明らかである。一方、図中の曲線は、バルク内での H 原子の拡散が律速であると仮定して（つまり、バルク内の水素原子は拡散方程式にしたがって運動し、表面に達すると障壁なしに直ちに脱離するとして）、既知の拡散定数 $D(T)$ を用いて計算したものである。低温で吸収された H 原子は一部は直ちに脱離しはじめるが、多くはバルク内部へ向って拡散する。しかし、温度が上昇するに従い徐々に脱離するものが増し、十分高温では全て脱離してしまう。シミュレーションは、実験曲線と良く一致し、この α_2 ピークがバルク Pd に吸収された水素原子の、拡散に支配された放出反応に由来するものであることがわかる。

水素露出時の表面温度を下げると別の脱離ピークが観測される。Fig. 3 (b) に $T_e = 140$ K の昇温脱離曲線を示すが、 α_2 のほかに 160 K 付近にも脱離が見られる。さらに、 $T_e = 105$ K とすると (Fig. 3(a)), α_2 は観測され

なくなり、160 K 付近の鋭い脱離ピーク (α_1) のみが成長する。低温露出時の同様な鋭い脱離ピークは、多結晶 Pd¹³⁾, Pd(110)¹⁴⁾, Pd(210)¹⁵⁾, Pd(311)¹⁶⁾ やその他の遷移金属^{17~22)} でも観測されており、表面直下に吸収された水素原子 H(sub) の脱離、あるいはそれにより形成された金属水素化物の分解によるものと考えられる。実際、 α_2 ピークは化合物の分解反応にともなう脱離に見られる 0 次脱離の特徴を示している。

低温での露出時に表面水素化物が生成し、バルクへの吸収が起きないのは、低温では熱拡散が抑えられ、吸収された水素原子が表面直下にとどまるためと思われる。ところが、既に述べたバルク中の拡散定数から考えると、105 K においても H 原子の拡散はかなり速く、昇温脱離曲線の測定までの時間で ~ 10 nm 程度も拡散するはずである。このことから、表面直下の八面体間隙サイトを占める H(sub) の拡散障壁はバルク内の H(sol) に対するそれよりも大きいと推定される。これは、第一原理計算でも示されている。Wilke らの計算²³⁾ によれば H₂(g) を基準にした H(sol) のエネルギーが -10 kJ/mol であるのに対し、H(sub) のそれは -18 kJ/mol であり、その結果として H(sub) の障壁高さは大きくなる。

すなわち、100 K 付近の低温では、吸収された水素原子は表面直下のサイトにとどまり、それを核にして表面パラジウム水素化物 PdH_x が形成される。一方、 ~ 200 K では表面近傍にとどまらず 10^2 s 程度の時間スケールで ~ 10 μ m の深さまで拡散する。吸収水素原子を分光学的手法で直接検出するのは容易ではないが、高エネルギー (6.385 MeV) の $^{15}\text{N}^{2+}$ イオンと ^1H との共鳴核反応を利用した核反応分析法を用いることにより、パラジウム結晶内部に吸収された水素原子が直接観測されている^{24, 25)}。固体内に注入された $^{15}\text{N}^{2+}$ イオンが一定の加速速度で減速することを利用して深さ分析も行われ、これに基づいてパラジウム内部に吸収された水素元素の振舞いが議論されている。

4. 水素吸収・放出のミクロな機構

表面に飛来し解離した水素原子は、まず表面直下の正八面体間隙を占める。Pd(111) や Pd(110) 表面では、表面直上の吸着サイトから直接に正八面体間隙に入ることができるが、Pd(100) では、より不安定な正四面体間隙を経由しなくてはならない。このような表面構造の違いが吸収・放出に反映されることも明らかになってきた。

Okuyama らは、Pd(100) 表面を D(ad) で飽和させた後、これを大量の H₂(g) に露出して水素吸収させてから、HREELS を測定した。吸収の前後で D(ad) のスペクトルに変化はなく、H(ad) のピークは全く現れなかった¹²⁾。

つまり、吸収反応の際には、前吸着した水素原子はほとんど関与せず、後から飛来した水素が直接表面下に吸収されることになる。さらにこの表面の昇温脱離曲線を測定すると、吸収水素の放出に対応する α_1 , α_2 ピークでは主に H_2 が脱離し、逆に表面吸着種に対応する β ピークでは主に D_2 が脱離した。つまり、放出反応の際にも、まず、表面下に吸収された水素が α_1 または α_2 として放出された後、最初から表面上に吸着していた水素が β ピークとして脱離するのである。この結果は、 H_2 と D_2 を入替えても、表面温度を 100~200 K の間で変化させても、変わらなかった。さらに、吸収反応の露出圧依存性の測定から、吸収反応は表面の数%以下の限られたサイトでのみ起っていることが示され、吸収・放出は、(100) テラスの 4 配位サイトではなく、(111) ステップサイトが関与していると推定された。

同様の実験は、Pd(110) や Pd(111) でも行われているが、いずれの場合も、吸収水素、吸着水素の脱離ピークにおいて H/D 比は変わらず、H(ad) と H(sub) または H(sol) の間でよく混合が起っている。理論計算^{27~29)}によれば、Pd(111) 表面では、表面の 3 配位サイト（いわゆる fcc サイト）と表面直下の八面体間隙の間の水素

原子に対するポテンシャル障壁は小さく、H(ad) は比較的容易に H(sub) に変換されるという。このため、吸収反応においても放出反応においても、前吸着した水素原子と後から飛来した水素原子の混合が進むものと考えられる。つまり、気相の水素分子がパラジウム内部に吸収される「入口」、また吸収水素が放出される「出口」としては、(100) テラス面にあるような 4 配位サイトよりも、(111) 表面や (110) 表面等にある 3 配位サイトの方がはるかに有効であるということである。

以上見てきたような吸収・放出反応の微視的な過程を分光学的方法で直接観測するのは非常に難しい。しかし、Rieder のグループは、Pd(311) 表面に吸着した水素の振舞いについて、昇温脱離、HREELS 等で詳細な研究を行い、H(ad) から H(sub) への変換過程を観測している^{18, 29~31)}。Fig. 4 に Pd(311) 表面の構造模型を示す。狭い (100) テラスと (111) ステップが交互に並んだ表面であることがわかる。通常の (100) 表面にも (111) ステップが存在するが、その密度が非常に高くなった表面であるとみることができる。

Pd(311) 表面を 100 K で $H_2(g)$ に露出すると、被覆率 $\theta < 0.5$ では (100) テラスの 4 配位サイトを占め、

Fig. 4. Structure models of Pd(311) surface (a) and Pd(100) surface with (111) step (b).

Fig. 5. HREELS spectra for Pd(311) exposed to 0.3-L H_2 at 100 K, then annealed to 220 K, reexposed to 0.1-L H_2 , and finally annealed to 220 K. (Reproduced from ref. 17 with permission.)

$\theta > 0.5$ になると (111) ステップの 3 配位サイトにも吸着するようになる。Fig. 5 は、0.3 L の $\text{H}_2(\text{g})$ に露出して $\theta = 0.75$ の表面を作成した後の一連の操作を行った過程における HREELS スペクトルである。まず、 $\theta = 0.75$ の表面では、4 配位サイトを占める $\text{H}(\text{ad})$ による損失ピークが 80 meV に、また 3 配位サイトを占める $\text{H}(\text{ad})$ による損失ピークが 90 meV と 120 meV に観測される。次に、この表面を 220 K に加熱したのちの HREELS スペクトル (最下段) を見ると、3 配位サイトによる 90 meV と 120 meV のピークがほぼ消失しているのがわかる。ところが、この被覆率では水素の脱離は $T > 250$ K でなくては起らない。つまり、表面から消失した水素は表面下に吸収されていると考えられる。次に、この表面を 0.1 L の $\text{H}_2(\text{g})$ に露出すると、再び 3 配位サイトに吸着が起る。これをもう一度 220 K に加熱すると、またもや 3 配位サイトの $\text{H}(\text{ad})$ の減少が見られる。すなわち、220 K への加熱により、 $\theta = 0.5$ を超える部分 (3 配位サイトを占める $\text{H}(\text{ad})$ の量に相当する) が表面下に吸収されていると考えられる。一方、 $\theta < 0.5$ の表面では、220 K に加熱しても 4 配位サイトを占める $\text{H}(\text{ad})$ の量に変化は見られないという。

この結果は、(111) ステップの 3 配位サイトが準安定状態であり、220 K への加熱によりエネルギー障壁を超えた H 原子が、より安定な状態である八面体間隙サイトに侵入することを示している。吸収経路についてはこの実験だけではわからないが、ステップの 3 配位サイトから直接それに隣接した八面体間隙サイトに潜り込むと想像される。これは、Okuyama らの Pd(100) 表面についての結果と非常によく対応するものである。Pd(100) 表面においては量が少ないために観測できなかったステップ 3 配位サイトの準安定水素原子が、Pd(311) では観測できたと考えられる。

5. 吸収水素と水素化反応

前節までの議論で、パラジウム内に吸収された水素の状態、吸収・拡散・放出の振舞いについてこれまでわかっていることのアウトラインがおわかりいただけたと思う。それでは、このようにパラジウム内部に吸収された水素原子は、パラジウム表面で起る水素化反応に関与するのだろうか？

単結晶表面をモデル触媒として、超高真空中で電子分光法等により反応過程を調べる研究は多く行われてきた。アルケンの水素化反応についても、たとえば白金表面では、水素とアルケンを低温で共吸着させたのち徐々に昇温することにより、水素化されたアルカンの生成が確認されている^{32~34)}。ところが、白金と同じ 10 族元素

Fig. 6. (a) Thermal desorption traces of C_5H_{10} and D_2 after individual adsorption, and the desorption of C_5H_{10} D_2 in coadsorption experiments on palladium nanoparticles. (b) Comparison of D_2 thermal desorption traces for two palladium systems (1.3-L D_2 at 200 K in each case). (Reproduced from ref. 39 with permission.)

であるパラジウムでは、(111) 表面でも (100) 表面でも、H-D 交換反応は観測されるものの水素化反応は観測されないのである^{35, 36)}。最初に述べたように、実用的にはパラジウムは良い水素化触媒である。超高真空条件下で水素化反応が観測されないのはなぜであろうか。

Freund らは、NiAl(110) 表面上に均一な Al_2O_3 膜をつくり、さらにその上にナノメートル・サイズのパラジウム微粒子を作成することに成功し、このようなパラジウム微粒子の表面では、超高真空条件であってもアルケンの水素化反応が進行することを見いだした^{37, 38)}。

Fig. 6 (a) は、パラジウム微粒子モデル触媒によるトランス-2-ペンテン ($\text{trans-2-C}_5\text{H}_{10}$, 以下ペンテンと略す) の水素化反応の結果である³⁸⁾。パラジウム微粒子の構造は STM により調べられており、平均直径が ~ 5 nm で、表面の 90% は (111) 面、10% は (100) 面で覆われているという。Fig. 6 (a) には、独立に測定された 3 つの昇温脱離曲線が示されている。まず、ペンテンのみを吸着させた後に測定されたペンテンの昇温脱離曲線では、130 K 付近に凝縮層の脱離による大きなピーク、170 K に π 軌道でパラジウムに配位した分子の脱離ピーク、240 K に di- σ 結合したペンテンの脱離ピークが見られ

る。これらの脱離ピークは、Pd(111) 表面の場合とほぼ同じである。重水素のみを吸着させたときの D_2 の脱離は、200~400 K に幅広のピークを示している。そして、200 K で 1.3 L の D_2 に露出した後にペンテンを吸着させると、ペンタン ($C_5H_{10}D_2$) の脱離ピークが 240 K に観測される。

ペンタンはパラジウム表面に安定に吸着しないことから、ペンタンの脱離は反応律速である、つまりペンタンは生成すると同時に脱離している。ペンタンが生成する時点では π 軌道で配位したペンテンは脱離してしまっているの、結局、 $di-\sigma$ 結合したペンテンが段階的に水素付加されて、ペンタンが生成すると結論される。ところで、昇温脱離の結果からは、 $di-\sigma$ 結合したペンテンの吸着状態は、Pd(111) でも微粒子でもほとんど変わらないように考えられる。そこで、水素の昇温脱離曲線を Pd(111) と Pd 微粒子で比較した結果が、Fig. 6(b) である。露出条件は同じである。Pd(111) では、260 K 付近から立上がり、320 K 付近にピークがある。これに対し、Pd 微粒子では、高温側の振舞いは似ているが、低温側の立上がりが 200 K まで下がっている。ここで、露出時の表面温度が 200 K であることに注意していただきたい。これは、表面で吸収された水素がバルク内に拡散する温度である。Fig. 3 (c) と比較すると、パラジウム微粒子からの水素の昇温脱離曲線では、吸着水素による脱離ピークの低温側に、吸収された水素の脱離ピークが重畳しているように見える。そして、吸収水素による脱離が起こるまさにその温度域においてペンテンの水素化反応が進行するのである。

これとほぼ同様の結果は、他のプロペン異性体やエチレンの水素化反応についても報告されている³⁷⁾。パラジウム微粒子においては、水素吸収などにおいても単結晶との違いがありうるので、詳細についてはさらに検討の余地があるが、吸収水素の存在がアルケンの水素化反応に関係しているのは確かであろう。ナノメートル・サイズの微粒子では、表面のサイトとバルク内の吸収サイトの数が同程度であるので、少量の吸収であっても吸収水素原子は高濃度になる。そのため、水素の化学ポテンシャルが上昇して反応性が高くなるのではないだろうか。そうだとすれば、Pd(111) 単結晶でも、高い水素圧で大量の水素を吸収させれば、アルケン水素化反応が進行するのではないかと考えられる。高濃度の水素を吸収した PdH_x の反応性にも興味を持たれるが、筆者の知るかぎり、これについては α' -PdH(111) に関する理論計算の報告³⁹⁾があるのみである。

6. お わ り に

以上、パラジウムの表面からバルク内にいたる広い範囲における水素の振舞いは複雑であり、本稿でこれを十分に解説しえたとは思わないが、おおまかな様子を読取っていただければありがたい。パラジウムによる水素化反応については、表面に吸着した水素のみならず固体内部に吸収された水素も重要な役割を担っていることが明らかになってきている。速度論的な観点からも、また微視的な反応機構の面からもこれから研究すべきポイントがいくつか浮かび上がってきていると思う。紙数の関係もあって、水素化反応に関係が深いと思われる事項のみを取り上げたので、パラジウム表面上や内部での水素の振る舞いに関する多くの重要な研究に言及することができなかった。その一部については、金属中への水素吸蔵を扱った拙稿⁴⁰⁾を参照いただきたい。最後になるが、白井誠之氏（産業技術総合研究所コンパクト化学プロセス研究センター）には触媒反応に関して貴重なご教示をいただいたことに感謝する。

文 献

- 1) J. Horiuti and M. Polanyi: *Trans. Faraday Soc.* **30**, 1164 (1934).
- 2) N. Sheppard and C. De La Cruz: *Adv. Catal.* **41**, 1 (1996).
- 3) N. Sheppard and C. De La Cruz: *Adv. Catal.* **42**, 181 (1998).
- 4) 深井 有, 田中一英, 内田裕久: “水素と金属” (内田老鶴圃, 1998) p. 27.
- 5) H. Frieske and E. Wicke: *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **77**, 50 (1973).
- 6) A. Pundt: *Adv. Engineer. Mater.* **6**, 11 (2004).
- 7) C. Wagner: *Z. Phys. Chem. A* **159**, 459 (1932).
- 8) W. Auer and H. Grabke: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **78**, 58 (1974).
- 9) R.V. Bucur, V. Mecea and T.B. Flanagan: *Surf. Sci.* **54**, 477 (1976).
- 10) R.V. Bucur: *Surf. Sci.* **62**, 519 (1977).
- 11) B.D. Kay, C.H. F. Peden and D.W. Goodman: *Phys. Rev. B* **34**, 817 (1986).
- 12) H. Okuyama, W. Siga, N. Takagi, M. Nishijima and T. Aruga: *Surf. Sci.* **401**, 344 (1998).
- 13) A.W. Aldag and L.D. Schmidt: *J. Catal.* **22**, 260 (1971).
- 14) R.J. Behm, V. Penka, M.-G. Cattania, K. Christmann and G. Ertl: *J. Chem. Phys.* **78**, 7486 (1983).
- 15) U. Muschiol, P.K. Schmidt and K. Christmann: *Surf. Sci.* **395**, 182 (1998).
- 16) D. Farías, P. Schilbe, M. Patting and K.-H. Rieder: *J. Chem. Phys.* **110**, 559 (1999).
- 17) P.W. Tamm and L.D. Schmidt: *J. Phys. Chem.* **54**, 4775 (1971).
- 18) A. Winkler and K.D. Rendulic: *Surf. Sci.* **118**, 19 (1982).
- 19) K. Christmann, F. Chehab, V. Penka and G. Ertl: *Surf.*

- Sci. **152/153**, 356 (1985).
- 20) D.A. Harrington and P.R. Norton: J. Vac. Sci. Technol. A **6**, 778 (1988).
- 21) G. Paue, A. Eichler, M. Sock, M. G. Ramsey, F. Netzer and A. Winkler: J. Chem. Phys. **119**, 5253 (2003).
- 22) M. Ehsasi and K. Christmann: Surf. Sci. **194**, 172 (1988).
- 23) S. Wilke, D. Hennig, R. Löber, M. Methfessel and M. Scheffler: Surf. Sci. **307-309**, 76 (1994).
- 24) M. Wilde, M. Matsumoto, K. Fukutani and T. Aruga: Surf. Sci. **482-485**, 346 (2001).
- 25) K. Fukutani: Cur. Opinion Sol. State Mater. Sci. **6**, 153 (2002).
- 26) M.S. Daw and S.M. Foiles: Phys. Rev. B **35**, 2128 (1987).
- 27) R.A. Olsen, P.H.T. Philipsen, E.J. Baerends, G. Kroes and O.M. Løvvik: J. Chem. Phys. **106**, 9286 (1997).
- 28) K. Nobuhara, H. Kasai, H. Nakanishi and A. Okiji: J. Appl. Phys. **92**, 5704 (2002).
- 29) D. Farías, H. Troger, M. Patting and K. H. Rieder: Surf. Sci. **352-354**, 155 (1996).
- 30) D. Farías, M. Patting and K.H. Rieder: Phys. Status Solidi A **159**, 255 (1997).
- 31) P. Schilbe, D. Farías and K.H. Rieder: Surf. Rev. Lett. **5**, 473 (1998).
- 32) D. Godbey, F. Zaera, R. Yeatews and G.A. Somorjai: Surf. Sci. **167**, 150 (1986).
- 33) P.S. Cremer, X.C. Su, Y.R. Shen and G.A. Somorjai: J. Phys. Chem. **100**, 16302 (1996).
- 34) F. Zaera and D. Chrysotomou: Surf. Sci. **457**, 89 (2000).
- 35) X.-C. Guo and R.J. Madix: J. Catal. **155**, 336 (1995).
- 36) N. Vasquez and R.J. Madix: J. Catal. **178**, 224 (1998).
- 37) Sh. Shaikhutdinov, M. Heemeier, M. Bräumer, T. Lear, D. Lennon, R.J. Oldman, S.D. Jackson and H.-J. Freund: J. Catal. **200**, 330 (2001).
- 38) A.M. Doyle, S.K. Shaikhutdinov, S.D. Jackson and H.-J. Freund: Angew. Chem. Int. Ed. **42**, 5240 (2003).
- 39) M.P. Jigato, B. Coussens and D.A. King: J. Chem. Phys. **118**, 5623 (2003).
- 40) 有賀哲也: “表面物性工学ハンドブック 第2版” (発行予定, 丸善).