電気化学電位による Ni, Pd 単原子接合の安定性制御[†]

木口 学^{*,**}・小西達也^{*}・村越 敬^{*}

^{*}北海道大学大学院理学研究院化学部門 ☎ 060-0810 北海道札幌市北区北 10 条西 8 丁目

^{**}科学技術振興機構・さきがけ ☎ 060-0810 北海道札幌市北区北 10 条西 8 丁目

(2007 年 2 月 22 日受付; 2007 年 4 月 2 日掲載決定)

Control of the Stability of Ni and Pd Atomic Contact by Electrochemical Potential

Manabu KIGUCHI^{*,**}, Tatsuya KONISHI^{*} and Kei MURAKOSHI^{*}

^{*}Division of Chemistry, Graduate School of Science, Hokkaido University, Sapporo, Hokkaido 060-0810

^{**}PRESTO, Japan Science and Technology Agency, Sapporo, Hokkaido 060-0810

(Received February 22, 2007; Accepted April 2, 2007)

We have mechanically fabricated Ni and Pd nanoconstrictions and investigated their conductance characteristics in solution under electrochemical potential control. When the electrochemical potential of the Ni and Pd nanoconstrictions was kept at the hydrogen evolution potential, clear features appeared at 1-1.5 G_0 ($G_0 = 2e^2/h$) and at 1 G_0 in the conductance histogram of Ni and Pd, respectively. Based on the experimental results previously obtained in ultra high vacuum at ultra low temperature and theoretical calculation, the peaks observed in the present system (1-1.5 G_0 for Ni, 1 G_0 for Pd) were assigned to the mono atomic contact. While the fabrication of mono atomic contacts of Ni and Pd is difficult at room temperature, the mono atomic contacts could be stabilized in solution by hydrogen adsorption. The stability of the Pd atomic contact was qualitatively analyzed using conductance traces. The atomic contact could be stretched 0.4 nm in length just before breaking, suggesting the formation of the Pd wire.

KEYWORDS : mono atomic contact, electrochemical potential, Ni, Pd, hydrogen

1. は じ め に

原子レベルの金属微小接合ではバルク金属には見られない物性の発現が期待され注目を集めている。特に、その電気伝導度に注目すると以下のような理由により量子化された値をとることが知られている。まず微小接合の長さが電子の平均自由行程より短い距離となるので、電子は散乱されることなく微小接合内を弾道的に輸送される。一方、微小接合の太さはフェルミ波長と同程度となり、量子化されたエネルギー準位を電子は占有する。これにより金属微小接合の伝導度 (G) は Landauer の式 $G = (2e^2/h) \sum_i T_i = G_0 \sum_i T_i$ に従い、量子化された値を示すようになるのである。ここで T_i は各チャンネルごとの透過確率を示す。透過確率は金属の種類や構造などに依

存して変化する。Au のような貴金属の場合、透過確率は 1 となり、最も細い単原子接合の場合、その伝導度は G_0 となる。遷移金属の場合、伝導に関与するフェルミエネルギーに位置する軌道が複数となるため、チャンネル数も複数となる。そして各チャンネルの透過率は 1 より小さな値をとるため、全体として整数値をとらない。一般に遷移金属の単原子接合の伝導度は 1.5~2.5 G_0 であることが知られている¹⁾。

種々の金属微小接合のなかでも、強磁性金属微小接合の量子化伝導特性が特に注目を集めている。強磁性金属ではアップスピンとダウンスピンが独立に電子輸送に寄与し、微小接合の伝導度が 0.5 G_0 単位で量子化されると期待されているからである²⁾。また、強磁性金属の微小接合の磁性に関連して、Pd 単原子ワイヤーにおける強磁性の発現が理論計算により示された³⁾。単原子ワイヤーの強磁性は 3 原子からなる単原子ワイヤーでも発現し、また室温でも発現すると予測されている。この理論

[†] 第 26 回表面科学講演大会 (2006 年 11 月 6 日~11 月 9 日) にて発表

E-mail : kiguti@sci.hokudai.ac.jp

予測が正しいとすると, Pd ワイヤの太さにより強磁性の発現を制御し, Pd ワイヤを磁性スイッチへの展開ができると期待される。

以上のような強磁性金属微小接合への興味から, 走査トンネル顕微鏡 (STM), Mechanically controllable break junctions (MCBJ) 法などを用いて機械的に金属接合を引き離すことで様々な強磁性金属微小接合が作製され, その伝導特性が研究されている。これら機械的手法の有効性は Au など貴金属原子について詳細に検討された。作製された Au 単原子ワイヤの原子像が透過電子顕微鏡 (TEM) により直接観察され, また単原子ワイヤの形成は伝導度測定などの間接的な手法によっても明らかにされている¹⁾。強磁性金属微小接合についても, 超高真空, 極低温においては単原子接合が作製され, その伝導度が $1.5 \sim 2.5 G_0$ であることが明らかにされている⁴⁾。一方, 室温では単原子接合の伝導度は測定結果ごとに異なり, 例えば Ni の場合, 量子化コンダクタンスヒストグラムにおいて $1.6 G_0$ ⁵⁾, $1 G_0$ ⁶⁾, $0.5 G_0$ ⁷⁾ と報告されている。また全く構造の観測されないコンダクタンスヒストグラムも報告されている⁸⁾。これら室温における伝導度のばらつきは強磁性金属微小接合の化学的不安定性を反映しているものと考えられる。電子デバイスへの応用を考えると室温での安定な微小接合形成法の確立が望まれる。

新たな微小接合形成法に関連し, 近年, 溶液内における金属微小接合作製法が注目を集めている^{9~13)}。溶液内では電気化学電位により, 電極内電子の絶対的なポテンシャルエネルギーを規定することが可能となる。その結果, 金属原子間の結合状態, 微小接合を取り巻く溶媒分子, イオンの吸着状態を自在に制御することが可能となる。この電気化学系の特徴により, 金属微小接合の安定化, 真空, 大気中では観測されない新たな量子化伝導特性の発現などが期待できる。実際, 溶液内の金属微小接合形成に関してはすでにいくつか報告がある。Tao らのグループは電気化学 STM を用いて Au 微小接合を機械的に作製し, その量子化伝導の測定に成功した⁹⁾。我々も溶液内室温で Pd の溶解, 析出反応を精密に制御することで超高真空, 極低温同様の量子化コンダクタンス挙動を観測することに成功した¹⁰⁾。

本研究では電気化学電位制御下で機械的に Ni, Pd 微小接合を作製し, その量子化された伝導特性の電気化学電位依存性を精密に測定した^{11~13)}。量子化伝導度には微小接合の構造と電子状態が反映される。そこで本稿では強磁性金属の量子化伝導特性の電気化学電位依存性を詳細に検討することにより, 強磁性金属の単原子接合の安定形成, その安定性制御の可能性を探った結果につい

て述べる。

2. 溶液内における金微小接合の量子化伝導測定

実験は電気化学走査型トンネル顕微鏡 (EC-STM) をベースに伝導測定のために改良した装置で行った。実験操作は, 窒素雰囲気中に制御された環境下, 電気化学セル中に行った。Au の STM 探針は, 最先端部を残して周囲をポリマーにて絶縁し, 作用極-対極間に流れるファラデー電流の寄与を最小限とした。基板の Au 単結晶は溶融, 急冷法により作製した。作用極である Au 単結晶, 探針の電気化学電位 (Φ_0) は対極 Pt 線, 参照極 Ag/AgCl としてポテンシオスタット (Pico-Stat, Molecular Imaging Co.) を用いて制御した。探針と Au 単結晶の電位差 (バイアス電圧) は 20 mV に固定した。Ni 微小接合作製には電解質溶液として 10 mM NiSO₄, 10 mM H₃BO₃, H₂SO₄ 水溶液を用いた。なお H₂SO₄ 濃度を変えることで溶液の pH を調整した。Pd 微小接合作製には 1 mM PdCl₄, 2 mM HCl, 0.05 M H₂SO₄ 水溶液を用いた。以下, それぞれの溶液を Ni 溶液, Pd 溶液と呼ぶ。

Ni, Pd 微小接合は以下の方法で作製した。まず, Fig. 1 に示すように Ni, Pd 電析反応開始電位より負に Au 電極を分極させ, Au 探針, Au 結晶表面上に Ni, Pd を十分電析させた。Ni の電析反応開始電位は $\Phi_0 = -450$ mV¹⁴⁾, Pd では $\Phi_0 = 450$ mV¹⁵⁾ である。続いて探針と結晶表面を接触させ, その後一定速度 (50 nm/s) で引き離した。Fig. 1 (b) に示すように引き離していく際に探針と結晶の間に強磁性金属微小接合が形成される。微小

Fig. 1. (a) Schematic presentation of a Ni or Pd nanoconstriction prepared under electrochemical-potential control. Ni or Pd was deposited on a Au single crystal substrate and a Au tip. RE, WE, and CE indicate reference electrode, working electrode, and counter electrode, respectively. (b) A schematic view of the Ni or Pd nanoconstriction during the breaking process.

接合の伝導度は接合を流れる電流を測定することで決定した。伝導度測定は各電気化学電位において 1000 回以上連続して行い、コンダクタンスヒストグラムを作成した。

3. Ni 微小接合における量子化伝導挙動の電気化学電位依存性

Fig. 2 は Ni 微小接合を引き離して行った際の典型的なコンダクタンストレースである。pH=3.7 の Ni 溶液中で Ni 微小接合の電気化学電位を $\Phi_0 = -800$ mV に保持した場合 (Fig. 2 (a)), 伝導度は様々な値を示しながら階段状に変化した。プラトーが見えることもあったが、プラトーの伝導度は接合ごとに変化し、一定の値を

Fig. 2. Typical stretch length dependence of the conductance of the Ni nanoconstrictions in Ni solution at (a) $\Phi_0 = -800$ mV and (b) $\Phi_0 = -900$ mV. Solution pH of the electrolytes was 3.7.

Fig. 3. Conductance histograms of Ni nanoconstrictions at (a, c) $\Phi_0 = -800$ mV, (b) $\Phi_0 = -900$ mV. Solution pH of the electrolytes was (a, b) 3.7 and (c) 2.3.

示さなかった。対応して Fig. 3 (a) のコンダクタンスヒストグラムにはピークが観測されなかった。一方、より負に分極にして Ni 微小接合の電気化学電位を $\Phi_0 = -900$ mV に保持すると、Fig. 2 (b) に示すように 1~1.5 G_0 のコンダクタンス値を示すプラトーが頻繁に観測されるようになり、対応してコンダクタンスヒストグラム (Fig. 3 (b)) にピークが観測された。さらに負に分極してもコンダクタンストレース、ヒストグラムともに変化は観測されなかった。

Ni のコンダクタンスヒストグラムにおいて 1~1.5 G_0 ピークの観測された $\Phi_0 = -900$ mV は水素発生電位である。したがって水素発生反応がピークの発現に関連していると考えられる。水素発生反応とピーク発現の関連を明らかにするため、溶液の pH を小さくし水素発生開始電位をより正電位にシフトさせた Ni 溶液中で伝導度計測を行った。Fig. 3 (c) は pH=2.3 の Ni 溶液中で Ni 微小接合の電気化学電位を $\Phi_0 = -800$ mV に保持した際に観測されたコンダクタンスヒストグラムである。 $\Phi_0 = -800$ mV のコンダクタンスヒストグラムにおいて、pH=3.7 の Ni 溶液ではピークは観測されなかったが、pH=2.3 の Ni 溶液では 1~1.5 G_0 のピークが明瞭に観測された。この結果から水素発生反応が 1~1.5 G_0 ピークの発現、すなわち 1~1.5 G_0 を示す特定の構造の安定化に関連していることが明らかになった。

ここで水素発生反応下における Ni 微小接合の状態について議論する。電流-電位測定、赤外反射スペクトルなどを用いた測定から Ni 電極上の水素が調べられている。その結果、Ni 電極表面は解離した水素によって覆われ、水素原子による被覆率は電位が負になるに従って増大することが明らかにされた^{16, 17)}。pH=3.7 の溶液における被覆率は $\Phi_0 = -800$ mV で 0.2, $\Phi_0 = -900$ mV で 0.4 となり、より酸性である pH=2.3 の溶液では同程度の被覆率となる電極電位は 100 mV 正電位にシフトすることがわかっている。つまり pH=3.7 の溶液中 $\Phi_0 = -900$ mV と pH=2.3 の溶液中 $\Phi_0 = -800$ mV では Ni 電極表面は同程度の原子状水素で覆われている。バルク電極と微小電極で水素の吸着特性が同一であるかは明らかではないが、コンダクタンスヒストグラムにピークが観測された実験条件において Ni 微小接合の表面は同程度の原子状水素で覆われていると考えられる。

続いて、原子状水素が特異的に安定化させた伝導度 1~1.5 G_0 の Ni 微小接合の構造について考察する。ここで注目したいのは超高真空極低温で作製された Ni 単原子接合の伝導度は 1~1.5 G_0 であること、また溶液中で観測されたコンダクタンスヒストグラムが超高真空極低温で観測されたものとよく一致している点である⁴⁾。理

論計算でも遷移金属単原子接合の伝導度は $1.5 \sim 2.5 G_0$ と求められており¹⁾, 溶液内水素発生条件下で観測された $1 \sim 1.5 G_0$ ピークは Ni 単原子接合に対応すると考えられる。真空中において極低温では Ni 単原子接合が形成されているが, 室温では安定な単原子接合の形成は報告されていない。室温における熱揺らぎが単原子接合の安定形成を難しくしていると考えられる。極低温にて熱揺らぎが小さくなつてはじめて Ni 単原子接合も安定に存在できる。一方, 室温溶液中では揺らぎが大きく, Ni 単原子接合は安定に存在できそうにない。しかし, 実際には水素原子が表面に吸着することで, Ni 単原子接合が特異的に安定化されると考えられる。なぜ水素原子の吸着により Ni 単原子接合が安定化されたかは Pd の結果と併せて後で議論する。

4. Pd 微小接合における量子化伝導挙動の電気化学電位依存性

前節で吸着水素により Ni 単原子接合が安定化されることが示された。同様の吸着水素による安定効果が他の金属でも作用するか明らかにするため, Pd 微小接合について実験を行った。Fig. 4 は Pd 微小接合の電気化学電位を $\Phi_0 = 100, -250$ mV に保持した際に観測された Pd 微小接合のコンダクタンストレースである。どちらの場合も伝導度は階段状に変化した。ただしプラトーの観測されるコンダクタンス値の分布は電位によって変化した。 $\Phi_0 = 100$ mV ではプラトーのコンダクタンス値は接合ごとに異なっているのに対し, 水素発生電位である $\Phi_0 = -250$ mV では $0.6 \sim 1.2 G_0$ にプラトーが多数観測された。対応して Fig. 5 のコンダクタンスヒストグラムにおいて, $\Phi_0 = 100$ mV では構造が観測されず, $\Phi_0 = -250$ mV では $1 G_0$ にピークが観測された。Ni 微小接合の場合と同様, 水素により特定のコンダクタンス値を示す Pd 微小接合が特異的に安定化されることが示された。

続いて伝導度 $1 G_0$ の Pd 微小接合の構造について考察する。超高真極低温にて清浄 Pd の単原子接合の伝導度が $1.8 G_0$ であると測定されている¹⁸⁾。また理論計算が示す遷移金属単原子接合の伝導度は $1.5 \sim 2.5 G_0$ であり, 今回観測された $1 G_0$ は小さい。しかし清浄 Pd 単原子接合で予想されるコンダクタンス値より大きくはなく, $1 G_0$ は単原子接合に対応していると考えられる。 $\Phi_0 = -250$ mV の水素発生電位では Pd 表面に解離した原子状水素が吸着し, また一部, 水素が内部に吸蔵されることが知られている。吸着, 吸蔵水素により Pd 単原子接合が特異的に安定化されたと考える。水素発生電位にて, Ni に比べ Pd の方がより強く水素原子と結合することが

Fig. 4. Typical stretch length dependence of the conductance of the Pd nanoconstrictions in Pd solution at (a) $\Phi_0 = 100$ mV and (b) $\Phi_0 = -250$ mV.

Fig. 5. Conductance histograms of Pd nanoconstrictions at (a) $\Phi_0 = 100$ mV, (b) $\Phi_0 = -250$ mV.

知られている¹⁹⁾。したがって, Ni 微小接合に水素は伝導度に影響を与えるほど強く吸着はせず, 単原子接合の伝導度は溶液中と真空中で一致したと考えられる。一方, Pd 微小接合に水素は強く相互作用し, その結果 Pd 微小接合中を流れる伝導電子が水素により散乱され, 伝導度が減少したと考えられる²⁰⁾。

以上, 水素によって Pd 単原子接合が安定化されることが示された。続いて, Pd 単原子接合がどれだけ安定化されているか, またなぜ安定化されるかについて考察する。Fig. 6 は Pd 微小接合の電気化学電位を $\Phi_0 = -250$ mV に保持した際に観測された Pd 単原子接合に対応する伝導度 $1 G_0$ のプラトー長のヒストグラムである。プラトー長は Pd 微小接合を一定速度で引き離した際, 接合の伝導度が $1.3 G_0$ 以下になってから $0.7 G_0$ 以下になるまでの距離と定義した。比較のため, Pd 微小接合の電気化学電位を $\Phi_0 = 100$ mV に保持した際の結果も示した。 $\Phi_0 = 100$ mV ではコンダクタンスヒストグラムにピークが観測されず, 単原子接合がどのコンダクタンス値に対応するかわからないので, $\Phi_0 = -250$ mV

Fig. 6. Distribution of lengths for the last conductance plateau for Pd at $\Phi_0 = 100$ mV (circle) and $\Phi_0 = -250$ mV (filled box).

の場合と同じ定義を用いた。Fig. 6 をみると $\Phi_0 = 100$ mV ではプラトー長は短く、最大でも 0.2 nm である。一方、 $\Phi_0 = -250$ mV ではプラトー長が著しく増大し、最大で 0.4 nm まで伸びる単原子接合も観測された。単原子接合が引き延ばされた場合、根本の部分が伸びる場合と根本から原子が 1 つずつ引き出され単原子ワイヤーが形成される可能性がある。どちらが当てはまるか今回の実験結果だけでは明らかではないが、仮に単原子ワイヤー形成を仮定すると、Pd-Pd の原子間距離が 0.27 nm であるので 0.4 nm のプラトー長はおよそ 2 原子分の長さの単原子ワイヤーの形成を示唆している。Pd の単原子ワイヤーは超高真空、極低温でも形成されたことはない。仮に単原子ワイヤーが形成したとすると、溶液内電気化学電位制御下ではじめて実現できたことになる。なお、単原子接合のプラトー長解析では、単原子のコンダクタンス値を定義する必要がある。Pd の場合、コンダクタンスヒストグラムに観測された $1 G_0$ ピークはシャープで単原子接点を精密に規定できるが、Ni では $1 \sim 1.5 G_0$ のピークはブロードで単原子接合の領域を規定することが困難である。したがって、Ni についてはプラトー長解析を行っていない。

最後に、なぜ水素によって Pd 単原子接合が安定化されたか考察する。まず単原子接合・ワイヤーが形成されるための条件を考える。ここで簡単のため、単原子ワイヤーについて考える。単原子ワイヤーが形成された場合、単原子ワイヤー内の結合、単原子ワイヤーと電極の結合、電極内の結合の 3 種類の結合が形成されている。ここで、単原子ワイヤー内の結合が電極内の結合に比べ十分強いと、単原子ワイヤーが形成される。金属の場合、配位数の減少に伴い、金属間の結合力が増加することが知られている²¹⁾。したがって、配位数の小さな単原

子ワイヤー内の結合力が配位数の大きな電極部分の結合に比べ大きくなるので単原子ワイヤーが形成されるのである。続いて、単原子ワイヤー内における金属間の結合力への水素吸着、吸蔵効果を考える。Pd 表面上の水素吸着系において、Pd と水素の間の電荷分布が調べられた²²⁾。その結果、吸着により、Pd と水素の間の電荷が水素側に偏ることが明らかになった。一方、金属一般において電荷分布に関与するのはフェルミエネルギー近傍の電子であり、フェルミエネルギー近傍の電子軌道は反結合性である²³⁾。単原子ワイヤーでは、各電子軌道のエネルギー位置やバンド幅などが 2 次元表面とは異なっている。しかし、水素吸着により電荷分布が水素側に偏る点、そしてフェルミエネルギー近傍の電子状態が反結合性である点は、ナノワイヤーと表面でも定性的には一致すると考えられる。以上の考察から、Pd ナノワイヤーに水素が吸着すると電荷分布が水素側に偏り、Pd ナノワイヤーにおけるフェルミエネルギー近傍の反結合性の電子密度が減少すると考えられる。したがって、水素吸着により Pd 金属間の結合性が向上すると期待される。電極に比べ、単原子ワイヤーの方が表面に露出している原子数の割合が大きい。そのため、水素吸着による原子間結合力の増加はワイヤー部において顕著となる。したがって、水素吸着により Pd 単原子接合・ワイヤーが安定化されたと考えられる。また Ni 微小接合についても同様の電子的な効果が作用し安定化されたものと考えられる。

5. ま と め

本研究では電気化学電位制御下にて Ni, Pd 微小接合を機械的に作製し、その伝導特性を測定した。Ni, Pd 微小接合を水素発生電位に保持することでコンダクタンスヒストグラムに明瞭なピークが観測された。Ni 微小接合では $1 \sim 1.5 G_0$ に、Pd 微小接合では $1 G_0$ にピークが観測され、単原子接合形成が示された。従来、強磁性金属の単原子接合の安定形成は一般に困難であり、超高真空極低温でのみ形成が報告されていた。本研究では溶液内室温にて単原子接合を特異的に安定化できることを示した。

謝 辞

本研究は文科省科学研究費補助金（特定領域研究：No. 17069001 基盤研究 A：No. 16205026）の支援によって行われた。ここに感謝の意を表したい。

文 献

- 1) N. Agrait, A.L. Yeyati and J.M. van Ruitenbeek : Physics

- Reports **377**, 81 (2003).
- 2) H. Imamura, N. Kobayashi, S. Takahashi and S. Maekawa : Phys. Rev. Lett. **84**, 1003 (2000).
 - 3) A. Delin, E. Tosatti and R. Weht : Phys. Rev. Lett. **92**, 57201 (2004).
 - 4) C. Untiedt, D.M.T. Dekker, D. Djukic and J.M. van Ruitenbeek : Phys. Rev. B **69**, 81401 (2004).
 - 5) C. Sirvent, J.G. Rodrigo, S. Vieira, L. Jurczyszyn, N. Mingo and F. Flores : Phys. Rev. B **53**, 16086 (1996).
 - 6) Y. Ooka, T. Ono and H. Miyajima : J. Mag. Mag. Mat. **226-230**, 1848 (2001).
 - 7) F. Elhoussine, S. Matefi-Tempfli, A. Encinas and L. Piraux : Appl. Phys. Lett. **81**, 1681 (2002).
 - 8) J.L. Costa-Krämer : Phys. Rev. B **55**, R4875 (1997).
 - 9) C. Shu, C.Z. Li, H.X. He, A. Bogozzi, J.S. Bunch and N.J. Tao : Phys. Rev. Lett. **84**, 5196 (2000).
 - 10) J. Li, T. Kanzaki, K. Murakoshi and Y. Nakato : Appl. Phys. Lett. **81**, 123 (2002).
 - 11) M. Kiguchi, T. Konishi and K. Murakoshi : Appl. Phys. Lett. **87**, 043104 (2005).
 - 12) M. Kiguchi and K. Murakoshi : Appl. Phys. Lett. **88**, 253112 (2006).
 - 13) M. Kiguchi, T. Konishi and K. Murakoshi : Phys. Rev. B **73**, 125406 (2006).
 - 14) M. Zhou, N. Myung, X. Chen and K. Rajeshwar : J. Electroanal. Chem. **398**, 5 (1995).
 - 15) H. Naohara, S. Ye and K. Uosaki : J. Phys. Chem. B **102**, 4366 (1998).
 - 16) G. Kreysa, B. Hakansson and P. Ekdunge : Electrochimica Acta **33**, 1351 (1988).
 - 17) J.O. Bockris, J.L. Carbajal, B.R. Scharifker and K. Chandrasekaran : J. Electrochem. Soc. **134**, 1957 (1987).
 - 18) Sz. Csonka, A. Halbritter, G. Milhaly, O.I. Shklyarevskii, S. Speller and H. van Kepen : Phys. Rev. Lett. **93**, 16802 (2004).
 - 19) T. Sakata : Bull. Chem. Soc. Jpn. **73**, 297 (2000).
 - 20) C.Z. Li, H.X. He, A. Bogozzi, J.S. Bunch and N.J. Tao : Appl. Phys. Lett. **76**, 1333 (2000).
 - 21) R.H.M. Smit, C. Untiedt, A.I. Yanson and J.M. van Ruitenbeek : Phys. Rev. Lett. **87**, 266102 (2001).
 - 22) V. Ledentu, W. Dong, P. Sautet, G. Kresse and J. Hafner : Phys. Rev. B **57**, 12482 (1998).
 - 23) A. Zangwill : "Physics at Surface" (Cambridge, 1988).