レーザー光電子スペクトル中に現れる振動励起非弾性構造[†]

荒船竜一¹・林 慶²・高木紀明³

川合眞紀^{3,4}・上原洋一⁵・潮田資勝⁶

¹科学技術振興機構 さきがけ「構造機能と計測分析」領域 ☎ 102-0075 東京都千代田区三番町 5 三番町ビル
²東北大学大学院工学研究科 ☎ 980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-05
³東京大学大学院新領域創成科学研究科 ☎ 277-8561 千葉県柏市柏の葉 5-1-5
⁴理化学研究所 ☎ 351-0198 埼玉県和光市広沢 2-1
⁵東北大学電気通信研究所 ☎ 980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2 丁目 1-1
⁶北陸先端科学技術大学院大学 ☎ 923-1292 石川県能美市旭台 1-1

(2007 年 3 月 2 日受付；2007 年 4 月 20 日掲載決定)

Vibrationally Induced Inelastic Structures in Laser Photoemission Spectra

Ryuichi ARAFUNE¹, Kei HAYASHI², Noriaki TAKAGI³, Maki KAWAI^{3,4},
 Yoichi UEHARA⁵ and Sukekatsu USHIODA⁶

¹PRESTO “Structure Function and Measurement Analysis”, Japan Science and Technology Agency (JST),
 Sanbancho, Chiyoda-ku, Tokyo 102-0075

²Graduate School of Engineering, Tohoku University, Aramaki-Aza Aoba, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8579

³Department of Advanced Materials Science, University of Tokyo, Kashiwa, Chiba 277-8561

⁴RIKEN, 2-1 Hirosawa, Wako, Saitama 351-0198

⁵Research Institute of Electrical Communication, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577

⁶Japan Advanced Institute of Science and Technology, 1-1 Asahidai, Nomi, Ishikawa 923-1292

(Received March 2, 2007 ; Accepted April 20, 2007)

We have succeeded in observing vibrationally induced inelastic structures in the photoemission spectra of carbon monoxide or oxygen covered Cu(001) surfaces excited by laser light. The structure appears as a step at the vibrational energy below the Fermi level. We found that the CO/Cu(001) spectra contain two step structures arising from the C-O internal stretching mode and the frustrated rotation mode. These steps shift to lower energy for ¹³C¹⁸O. In the O/Cu(001) spectra we have observed the inelastic structures originating from not only adsorbate-substrate vibrations but also substrate surface phonons.

KEYWORDS : photoemission, inelastic interaction, surface vibration, tunable laser, low energy photoelectron

1. 緒 言

光電効果は表面科学において重要な現象のひとつであり、光電子分光、光電子回折などの応用は物質科学全般にわたって、信頼性の高いツールとして広く用いられている¹⁾。光電子スペクトルにおいてフェルミ・レベル近

傍で観測される光電子は弾性的に放出されたものであり、そのスペクトル形状は試料表面における電子の状態密度 (DOS) とフェルミ・ディラック分布関数で決定されると理解されている。価電子帯の光電子スペクトルを解釈する上でこの光電子放出についての単純な理解の本質的な変更をこれまで要請する必要はなかった。しかしながら光電子放出プロセスを詳細に考えれば、固体表面をその放出中に横切る光電子は表面素励起と相互作用する筈である。このような相互作用がフェルミ・レベル近

[†] 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 : r-arafune@k.u-tokyo.ac.jp

傍の光電子スペクトル形状にあたえる影響はほとんどあきらかとなっていない。このような相互作用を観測できれば電子-表面素励起の相互作用に関する理解が深まることが期待できる。

我々は波長可変レーザーを光源とした光電子分光を、従来の希ガス放電管やシンクロトン放射光を用いた実験ではなしえなかった、新規な実験手法として開発することを目的として研究を進めている。光源をレーザーにすることによって生まれる特長は1) エネルギー幅が狭く強度の強い光が得られるので、高いエネルギー分解能を実現することができる^{2~4)}。2) パルス性を利用することによって、高い時間分解能が実現できる^{5~7)}。3) 高い空間コヒーレンスにより、よく絞ったビームを得ることができるので、微小領域への応用が可能である⁸⁾こと等である。我々はこれらの特長に加え、現在比較的容易に手に入れることができる波長可変レーザーのエネルギー(1~6 eV)は多くの物質の仕事関数と同程度であり、結果としてそのようなレーザー励起によって放出される光電子の運動エネルギーが極めて低いことに着目し研究をすすめている^{9~13)}。

放出光電子と表面素励起の相互作用による特徴的なスペクトル構造とはどのようなものが考えられるか？我々が期待したスペクトル構造を Fig. 1 を用いて説明する。試料として本研究でも使用した CO 吸着金属表面を例にとる (Fig. 1 (a))。この表面の電子状態についてフェルミ・レベル近傍に特徴的な電子状態がないとすると得られる光電子スペクトルの形状は Fig. 1 (b) のようにフェルミ・ディラック分布となると考えられる。ここで、放出される光電子が吸着分子の振動 (振動数 ν_{vib}) を励起すると光電子は $h\nu_{\text{vib}}$ だけ運動エネルギーを失うことになる。この非弾性光電子放出過程は結果として、弾性的に放出された光電子スペクトル (この場合はフェルミ・ディラック分布をとると期待している) のレプリカをフェルミ・レベルの下 $h\nu_{\text{vib}}$ に形成させることになる。このレプリカ (非弾性コンポーネント) が弾性コンポーネントに重ねられるので、観測されるスペクトルには Fig. 1 (c) の実線で示すように分子振動エネルギーの位置にステップ構造が現れると予測できる。アイデアとしては非常に単純であるにもかかわらず、このような吸着分子の振動に由来したステップ構造を観測した例はこれまでに報告されていなかった。我々はこの測定が困難であった理由の一つは、従来光電子分光で用いられている励起光のエネルギーが高いことによると考えた。仕事関数と同程度のエネルギーを持つ光で励起された光電子は超低速であり、結果として大きな散乱断面積が期待できる。そのため励起光のエネルギーを物質の仕事関数

Fig. 1. (a) Schematic energy diagram of the inelastic photoemission process. For simplicity we assume that the metal substrate does not contain the characteristic structure of the density of states near the Fermi level. (b) The expected spectrum of the emitted photoelectrons, which do not interact with surface adsorbate vibrations at all. The shape is well-known Fermi-Dirac distribution curve. (c) The spectrum due to inelastic photoemission through the excitation of adsorbate vibrations. This spectrum consists of two parts: one (dotted curve) describes the photoelectron that is emitted without exciting vibrations; the other (long-dashed curve) represents the energy distribution of photoelectrons that has excited the vibration. The observed spectrum appears a step at $h\nu_{\text{vib}}$ (vibrational energy) below the Fermi level.

と同程度に調節可能なレーザー光電子分光は振動励起非弾性光電子放出過程を観測するのに有効であると考えられる。

2. 実験

本研究で用いた実験システムについての詳細^{9, 10, 13, 14)}

Fig. 2. Atomic arrangement of Cu(001)-c(2×2)-CO (a) and Cu(001)-(√2×√2) R45-O surfaces. The solid square is the unit cell of the clean Cu(001) surface. The long-dash square and the dotted rectangle mark the unit cells of the CO and oxygen covered Cu(001) surfaces, respectively.

は省き、ここでは簡単にその条件を述べる。入射光は Ti:Sapphire レーザー (パルス幅 2 ps, 82 MHz) の 3 倍波である。試料は垂直放出配置となるようにアナライザーに対してセットされている。p 偏光の光を試料法線から 54 度の角度で入射した。レーザー・パワーは連続光換算でおよそ 30 μW (これは 4×10^{13} photon/sec の photon flux に対応する) であり試料表面におけるスポット・サイズは約 100 μm である。放出された超低速光電子を効率よく集めるために、試料と電子エネルギー・アナライザーとの間に -7 V のバイアス電圧を加えてある。

試料基板として Cu(001) 表面を用いた。表面の清浄化は Ar イオンスパッタ (600 eV) およびアニール (770 K) を繰り返すことによって行った。試料表面の結晶性、清浄度は LEED 像および仕事関数の値から判断した。

CO は液体窒素もしくは液体ヘリウムを用いて基板試料を冷却した状態で吸着させた。CO/Cu(001) 表面は 0.5 ML で c(2×2) 構造をとることが知られており (Fig. 2 (a)), 吸着量と仕事関数変化の関係が報告されている¹⁵⁾。この関係を用いて吸着量の見積を行った。

一方、O/Cu(001) 表面は Cu(001) を加熱 (473 K) した状態で酸素を暴露することによって得た (暴露量 1200 L)。このとき酸素は解離吸着し、飽和吸着時には (√2×√2) R45° 構造をとることが知られている¹⁶⁾。この表面は Fig. 2 (b) に示す missing row 構造をとる^{17,18)}。

3. 結 果

3.1 CO/Cu(001)

Fig. 3 に清浄 Cu(001) と Cu(001)-c(2×2) CO 表面のレーザー光電子スペクトルを示す。試料温度は 95 K, エネルギー分解能は 4 meV である。用いた励起光のエ

Fig. 3. (a) Laser photoemission spectra of the clean and CO covered Cu(001) surfaces taken at 95 K. (b) Enlarged view of the rectangle areas in (a) to highlight the spectral line shape. The left vertical axis is the intensity of the CO covered Cu(001) surface, while the right vertical axis is that of the clean Cu(001) surface. A step is found at -254 meV below the Fermi level in the CO covered Cu(001) spectrum. The step is due to the excitation of the stretching vibrational mode of CO by the photoelectron. The vibrational motion is shown in the inset.

ネルギーはそれぞれ、5.011, 4.826 eV である。放出される光電子の運動エネルギーの最大値が同じになるように、レーザー光のエネルギーを調節した。言い換えると、 $5.041 - 4.826 \text{ eV} = 0.215 \text{ eV}$ が CO 吸着による仕事関数の減少量に対応する。この仕事関数変化から CO の被覆量は 0.5 ML と見積られ、c(2×2) 構造を示す LEED 像もこの見積りの妥当性を支持している。

Fig. 3 (a) 中の四角で囲まれた部分を拡大したものが Fig. 3 (b) である。CO/Cu(001) スペクトルには清浄 Cu(100) 表面では見られないステップ構造が観測される。ステップはフェルミ・レベルから下 254 meV の位置にあり、このエネルギーは IRAS¹⁹⁾, EELS²⁰⁾, STM-IETS²¹⁾などで決定されている Cu(001) 表面に吸着した CO 分子の伸縮振動のエネルギーに対応する。

Fig. 4 に同じ CO 暴露量の試料をより低温 (15 K) で

Fig. 4. Laser photoemission spectra of the clean and CO covered Cu(001) surface taken at 15 K. Note that the large step at 34.6 meV below the Fermi level in the spectra, which is hidden in the thermally broadened spectra (95 K, Fig. 3). The step originates from the frustrated rotation mode of CO on the Cu (001) surface. The corresponding motion is illustrated in the inset.

測定したスペクトルを示す。試料を低温にすることによって、スペクトルのフェルミ・エッジがよりシャープになる。その結果としてステップ構造をより明瞭に捉えることが可能となるだけでなく、さらに低いエネルギーの振動モードを解析することができる。Fig. 4 から明らかなように、95 K のスペクトルでは識別が困難であった 34.6 meV に位置するステップが明瞭に観測されている。このエネルギーは Frustrated rotation (FR) モードのエネルギーに対応している。

ステップ構造が位置するエネルギーが本系における特徴的な振動エネルギーに対応していることは、これらのステップ構造が光電子の振動励起によって生じるということを強く示唆する。我々はこの示唆をより強固なものにするために、同位体置換された CO ($^{13}\text{C}^{18}\text{O}$) を用いて同様の実験を行った。**Fig. 5** にその結果を示す。 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}/\text{Cu}(001)$ のスペクトルで -34.5 meV に位置するステップ構造が $^{13}\text{C}^{18}\text{O}/\text{Cu}(001)$ スペクトルでは -33.2 meV にシフトしていることがわかる²²⁾。本論文では示していないが 254 meV にみられたステップも同位体置換によって 240 meV にシフトすることを確認している¹⁴⁾。これらの同位体シフト量は他の振動分光法で決定されたシフト量と一致している。以上の実験結果は光電子がその放出過程において吸着分子の振動を励起してエネルギーを損失することを明確に示している。

3.2 O/Cu (001)

Fig. 6 に O/Cu(001) 表面のレーザー光励起光電子スペクトルを示す。励起光のエネルギーは 4.926 eV、試料

Fig. 5. Spectral shift of the FR mode due to isotopic substitution. The upper spectrum is for the $^{12}\text{C}^{16}\text{O}/\text{Cu}(001)$, and the lower one is for the $^{13}\text{C}^{18}\text{O}/\text{Cu}(001)$ surface. The vertical bars indicate the step positions.

Fig. 6. Laser photoemission spectrum of the oxygen covered Cu(001) surface taken at 20 K. The thick black curve is the spectrum measured. Three steps appear at 18.6, 53.2, and 82.4 meV below the Fermi level in the spectra. These energies agree with the vibrational energy of the longitudinal resonance of the Cu(001) substrate, the frustrated translation mode of the Cu-O bond (perpendicular to the missing row) and the frustrated translation mode of the Cu-O bond (parallel to the missing row), respectively. White curve, which closely overlaps the experimental data, is the result of fitting by assuming four Fermi-Dirac distribution functions (dotted curves).

温度は 20 K である。CO 吸着の系と同様に、清浄 Cu 表面のスペクトルにはみられないステップ構造が現れることがわかる。CO/Cu(001) のスペクトルに比べ、O/Cu(001) のスペクトルは狭いエネルギー範囲に複数のステップが存在している。振動励起非弾性光電子放出過程を考慮に入れると、光電子スペクトルは、

$$I(E) = \sum_i (\int A(E-E') \nu_i(-E') dE') \quad (1)$$

と表わされる。ここで $A(E)$ は弾性コンポーネントのスペクトル形状を表わす関数であり、O/Cu(001)の場合 $A(E)$ は Fermi-Dirac 分布関数で表現される。 $\nu_i(E)$ は i 番目の振動コンポーネントの特性を表わす関数であり、振動エネルギー、振動モードのエネルギー幅、振動強度等の変数で特徴づけられる。 $\nu_i(E)$ をガウス関数と仮定し、式(1)を用いて実験値をフィッティングした。図の実験値に殆ど重なった白線がフィッティングのデータである*。ステップ位置を 18.6, 53.2, 82.4 meV と決定した²³⁾。ここで 18.6 meV シフトされた非弾性コンポーネントは弾性コンポーネントにくらべブロードになっていることがわかる。このブロードニングの理由はまだ解明されていない。現段階では IRAS 等他の振動分光による研究との類推からこのブロードニングは振動緩和時間に関連していると推測できるのみであり、詳細な解析は今後の課題である。

このステップ構造の帰属を Wuttig らによる EELS の研究^{17, 24, 25)}を基に決定する。EELS 測定で観測されている振動モードは (i) レイリー波 (ii) 縦表面フォノン (iii) Cu-O の垂直振動 (iv) Cu-O の Frustrated translation (FT) モード (missing row に対して垂直) (v) Cu-O の FT モード (missing row に対して平行) の5つである。(i) (ii) は基板の振動モード、(iii), (iv), (v) は吸着種-基板間の振動モードである。このうち (v) を除く全ての振動は双極子活性モードであり EELS の鏡面反射配置で観測されている。振動エネルギーの大きさから、我々はレーザー光電子スペクトル中のステップ構造はそれぞれ (ii), (iv), (v) の振動モードの励起に由来するものと結論した。この結果は光電子が放出過程において吸着分子とのみ相互作用しているのではなく、基板のフォノンに対しても非弾性的に相互作用するということを意味している。

本実験では垂直放出配置で測定を行ったので、放出光電子は $\bar{\Gamma}$ 点を横切るフォノン・モードと相互作用すると考えられる。Cu(001) 表面のフォノン・バンド²⁶⁾を見ると清浄表面では $\bar{\Gamma}$ 点を横切る表面フォノン・モードは存在しない。一方酸素吸着による表面の周期性の変化に由来し、ブリルアン・ゾーンが折り返され、清浄表面では $\bar{M}$ 点を横切っていた縦表面フォノン・モードは $\bar{\Gamma}$ 点も横切ることになる。このフォノン分散の折り返しによって、清浄 Cu(001) スペクトル中に観測されなかった、基板表面フォノンに由来するスペクトル構造が

O/Cu(001) スペクトル中に現れたと考えている。

4. 議論

本研究の主要な成果は光電子が放出過程において吸着種の振動または基板表面のフォノンを励起することによってエネルギーを失う非弾性光電子放出過程を観測できたことである。本結果は光電子放出過程の詳細を解明する上でも、また固体表面における電子-振動相互作用を理解する上でも興味深いものだと考えている。しかしながら、一方で解決されていない(解決すべき)問題が多数残されている。これらの問題は本手法を新規な表面・界面分析手法として確立する上でも非常に重要な問題である。決定的な結論はまだ得られていないが、ここでその問題点および現段階で考えられることがらについて列挙しておくことは意味のあることであろう。

CO/Cu(001) スペクトルにおいて、C-O 伸縮振動励起に由来するステップの高さは弾性コンポーネントのそれに対しおよそ 4% である。この値を EELS 実験^{27, 28)}における鏡面反射配置で測定された弾性散乱ピークと非弾性散乱ピークの比に比べることは、非弾性光電子放出の機構を考察する上で非常に興味深い。報告されている EELS の実験では 1~4 eV 程度の入射電子を用いており、入射電子のエネルギーの大きさにかかわらず、弾性散乱ピークと非弾性散乱ピークの比は 1% 以下のオーダー (0.5% 程度) である。鏡面反射配置における EELS ピークの起源である双極子散乱において散乱断面積はおよそ $(E_0)^{-1/2}$ に比例することが知られている²⁹⁾ (E_0 : 入射電子のエネルギー)。しかしながら、この散乱断面積のエネルギー依存性を考慮しても、このステップは以外な程に高い。

このことは光電子の非弾性散乱断面積が EELS で用いられている電子のそれよりも著しく大きいことを示唆している。ここで EELS と光電子放出過程とでは、電子の軌跡が大きく異なることを指摘する必要がある。EELS の双極子散乱過程では電子は固体表面の上に作られるクーロン場を感じ散乱されるのに対し、光電子は正に分子を通過し放出される。この軌跡の違いが断面積の違いを説明する要因の一つと考えられる。また FR モードは EELS の鏡面反射配置では全く観測できない。すなわち本測定で観測された光電子の非弾性放出過程は双極子散乱の枠組みで理解することはできず別のアプローチが要求される。EELS における衝突散乱機構を用いた記述を応用することによって、非弾性光電子放出過程の理論を構築し、スペクトル中における非弾性コンポーネントのステップ構造の高さを予測することが可能になるのではないかと期待している。

* 図のフィッティング・カーブは半値全幅 4 meV のガウシアン (装置関数を表わしている) でコンボリュートされたものである。

Table 1. Summary of inelastic photoemission spectroscopy using laser light for CO/Cu(001) and O/Cu(001) surfaces. (FR: Frustrated rotation mode. FT: Frustrated translation mode. LR: Longitudinal resonance. MR: Missing row.)

Sample	Detected mode	Undetected mode
CO/Cu(001)	C-O, FR	Cu-C, FT
O/Cu(001)	LR, FT($\parallel$ MR), FT($\perp$ MR)	Rayleigh, Cu-O

Table 1 は CO/Cu(001) と O/Cu(001) スペクトル中に現れたステップ構造に帰属する振動モードと、他の振動分光法で存在することは知られているが本手法で観測されなかった振動モードとをまとめたものである。CO/Cu(001) スペクトルでは、C-O 伸縮振動モード、FR モードに由来するスペクトル構造を検出することができた一方で、Cu-C 振動、および Frustrated translation (FT) モードを検出することはできなかった。O/Cu(001) スペクトルでは Cu-O 振動、レイリーモードに由来するステップがスペクトル中に現れなかったにもかかわらず、縦表面フォノンモード、Cu-O の FT モードは Missing row に対して平行、垂直の両方のモードが（一方は双極子禁制、一方は双極子許容と異なるにもかかわらず）検出されている。言うまでもなく「検出されなかった」振動モードが本質的に光電子と非弾性的な相互作用をしないと結論づけるのは本測定のみからは困難であり、より詳細な検討を要する。例えば Cu-C モードの振動は同じ対称性をもつ C-O 伸縮振動に比べ約 1/40 の振動子強度であることが報告されている¹⁹⁾。このことから C-O 伸縮振動と同じ対称性を持つ Cu-C 伸縮振動モードの励起に由来するステップ構造の高さは C-O 伸縮振動に由来するステップ構造に比べこのオーダーで低いことが予測される。また CO/Cu(001) の FT モードはそのエネルギーが小さい（ ~ 4 meV）。そのため期待されるステップ構造も弾性コンポーネントの熱的な広がりの中に隠されている可能性がある。このような小さなシフト量のステップを観測するためにはさらなる低温化、さらなる高エネルギー分解能が要求される。完全に結論づけるためにはさらなる検討・実験が必要ではあるが、C-O 振動を除くと全ての検出できた振動モードが表面に対して横方向の振動モードであることは非常に興味深い。検出できた C-O 振動に由来するステップの大きさも FR モードの励起に由来するステップの大きさのおよそ 1/10 であり小さい。これらの結果から光電子は表面に対して垂直方向の振動モードより表面に対して横方向に振動しているモードに対して強く非弾性相互作用するという仮説を立てることができる。この仮説の妥当性・正当性は、レーザ

ー励起光電子分光を新規な表面振動分光としてとらえるときに特に興味深く今後十分に検討する価値があると考えている。

最後に放出光電子の検出角度依存性について触れておく。本実験では、垂直放出配置で測定を行ったので $\bar{\Gamma}$ 点における振動モードが光電子スペクトル中に現れた。表面に対してこれと異なる角度で放出される光電子は $\bar{\Gamma}$ 点以外の表面フォノン・モード、もしくは吸着種の集団振動モードと非弾性相互作用すると期待できる。近年の光電子分析器の技術発展により、高角度分解能で光電子スペクトル測定可能なので、これを利用することによって高波数分解能で表面フォノンの分散を決定することが可能となると考えている。

5. 結 論

CO または酸素吸着 Cu(001) 表面のレーザー光励起光電子スペクトルを高いエネルギー分解能で測定した。CO/Cu(001) スペクトル中にはフェルミ・レベルから 254 meV, 34.5 meV 下にステップ構造が現れる。このステップ位置は同位体置換された CO を吸着分子として用いるとそれぞれ 240 meV, 33.2 meV ヘシフトする。以上の実験事実から、このステップ構造は光電子の振動励起非弾性放出過程がその起源であると結論した。また O/Cu(001) スペクトルでは、分子-基板間の振動のみならず基板表面のフォノンに由来するスペクトル構造を見いだすことに成功した。出現したスペクトル構造の殆どは表面に対して平行に振動しているモードに起因することがわかった。最後に、このような非弾性光電子放出過程は高エネルギー分解能光電子スペクトルの解釈において重要となるだけでなく、電子-振動素励起の相互作用を観測する新しいツールとして期待できることを指摘したい。

謝 辞

本研究の一部は、科学技術振興機構（JST）戦略創造研究推進事業さがけ「構造機能と計測分析」領域の支援により実施された。

文 献

- 1) S. Hüfner: "Photoelectron Spectroscopy" (Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2003).
- 2) T. Kiss, T. Shimojima, F. Kanetaka, K. Kanai, T. Yokoya, S. Shin, Y. Onuki, T. Togashi, C.Q. Zhang, C.T. Chen and S. Watanabe: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **144-147**, 953 (2005).
- 3) T. Kiss, F. Kanetaka, T. Yokoya, T. Shimojima, K. Kanai, S. Shin, Y. Onuki, T. Togashi, C. Zhang, C.T. Chen and

- S. Watanabe : Phys. Rev. Lett. **94**, 057001 (2005).
- 4) J.D. Koralek, J.F. Douglas, N.C. Plumb, Z. Sun, A.V. Fedorov, M.M. Murnane, H.C. Kapteyn, S.T. Cundiff, Y. Aiura, K. Oka, H. Eisaki and D.S. Dessau : Phys. Rev. Lett. **96**, 017005 (2006).
 - 5) H. Petek, M.J. Weida, H. Nagano and S. Ogawa : Science **288**, 1402 (2000).
 - 6) L. Bartels, G. Meyer, K.H. Rieder, D. Velic, E. Knoesel, A. Hotzel, M. Wolf and G. Ertl : Phys. Rev. Lett. **80**, 2004 (1998).
 - 7) T. Hertel, E. Knoesel, M. Wolf and G. Ertl : Phys. Rev. Lett. **76**, 535 (1996).
 - 8) T. Munakata, T. Sugiyama, T. Masuda and N. Ueno : Phys. Rev. B **68**, 165404 (2003).
 - 9) 荒船竜一, 林 慶, 上田茂典, 上原洋一, 潮田資勝 : 表面科学 **26**, 741 (2005).
 - 10) R. Arafune, K. Hayashi, S. Ueda and S. Ushioda : Phys. Rev. Lett. **92**, 247601 (2004).
 - 11) K. Hayashi, R. Arafune, S. Ueda, Y. Uehara and S. Ushioda : Phys. Rev. B **72**, 195425 (2005).
 - 12) K. Hayashi, R. Arafune, S. Ueda and S. Ushioda : Appl. Surf. Sci. **237**, 296 (2004).
 - 13) R. Arafune, K. Hayashi, S. Ueda, Y. Uehara and S. Ushioda : J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 044604 (2007).
 - 14) R. Arafune, K. Hayashi, S. Ueda, Y. Uehara and S. Ushioda : Phys. Rev. Lett. **95**, 207601 (2005).
 - 15) M. Weinelt : J. Phys. : Condens. Matter **14**, R1099 (2002).
 - 16) R. Mayer, C.S. Zhang and K.G. Lynn : Phys. Rev. B **33**, 8899 (1986).
 - 17) M. Wuttig, R. Franchy and H. Ibach : Surf. Sci. **224**, 979 (1989).
 - 18) H.C. Zeng, R.A. McFarlane and K.A.R. Mitchell : Surf. Sci. **208**, L7 (1989).
 - 19) C.J. Hirschmugl, G.P. Williams, F.M. Hoffmann and Y.J. Chabal : Phys. Rev. Lett. **65**, 480 (1990).
 - 20) P. Uvdal, P.A. Karlsson, C. Nyberg, S. Andersson and N.V. Richardson : Surf. Sci. **202**, 167 (1988).
 - 21) L.J. Lauhon and W. Ho : Phys. Rev. B **60**, R8525 (1999).
 - 22) K. Hayashi, R. Arafune, S. Ueda, Y. Uehara and S. Ushioda : J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 104303 (2006).
 - 23) R. Arafune, K. Hayashi, N. Takagi, M. Kawai, Y. Uehara and S. Ushioda : (in preparation).
 - 24) M. Wuttig, R. Franchy and H. Ibach : Surf. Sci. **224**, L979 (1989).
 - 25) M. Wuttig, R. Franchy and H. Ibach : Surf. Sci. **213**, 103 (1989).
 - 26) G. Benedek, J. Ellis, N.S. Luo, A. Reichmuth, P. Ruggerone and J.P. Toennies : Phys. Rev. B **48**, 4917 (1993).
 - 27) S. Andersson : Surf. Sci. **89**, 477 (1979).
 - 28) B.N.J. Persson : Surf. Sci. **92**, 265 (1980).
 - 29) E. Evans and D.L. Mills : Phys. Rev. B **5**, 4126 (1972).