その場観察偏光全反射蛍光 EXAFS 法による表面の 非対称・異方性構造解析

白 井 誠 之・岩 澤 康 裕*

東北大学反応化学研究所 ☎980 仙台市青葉区片平 2-1-1

* 東京大学大学院理学系研究科 ☎113 東京都文京区本郷 7-3-1

(1993 年 9 月 9 日受理)

Structure Determination of Anisotropic Surface Species by in-situ Polarized Total-Reflection Fluorescence EXAFS Spectroscopy

Masayuki SHIRAI and Yasuhiro IWASAWA*

Institute for Chemical Reaction Science, Tohoku-University

2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980

* Department of Chemistry, Graduate School of Science, The University of Tokyo

7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

(Received September 9, 1993)

固体表面上の異種吸着原子あるいはその集団（クラスター、微粒子、層など）は自身のもつ配位不飽和性により表面垂直方向と平行方向とで結合様式が異なり非対称な関係にある。また、構造や配向は異方的である。これら表面原子のもつ結合の非対称性や異方性は触媒作用などの動的物性に大きな影響を与える。単結晶基板上に形成された微粒子、層状化合物などの担持構造決定を例として、表面非対称および異方性構造解析のためのその場観察偏光全反射蛍光 EXAFS 法を紹介する。また、XANES 法についても述べる。

1. はじめに

バルク内に存在する原子は一定の規則性を保った結合様式をもっている。これに対して、固体表面原子は真空方向に結合を有さないため、結合の周期性は表面で失われてしまう。そのため表面では原子の再配列や再構成が生じやすく、また、微視的な構造変化が起こったりもする。表面をもつ特殊な配位不飽和性や活性構造は触媒作用、センサー、吸着などの化学的動的物性を示す。また近年、固体表面上に異種金属や金属酸化物を種々の方法により担持して新しい 2 元系表面相の形成に関する多くの研究がなされているが、表面自身のもつ非対称性以外にも、下地から受ける相互作用による非等方性によって新たな表面物性を示すことが見出されている。触媒作用のような動的物性と構造との関係を調べる際にはこういった非対称性、異方性を有する表面の精密な構造決定が必要となる。

表面種の構造決定に限らず構造解析の難しさは、いくつかの異なった結合を有する場合の帰属である。試料内に存在するいくつかの種類の異なる結合を選択的に分離して測定することが可能なら、より明確な構造決定が可能であると考えられる。

本稿においては表面垂直方向と平行方向、さらに表面内における X 方向と Y 方向とで異なった結合様式をもつような非対称的、異方的な結合を有する表面活性種の構造決定手法として、特に活性表面作製中および反応中の解析が可能なその場観察偏光全反射蛍光 EXAFS 法について紹介する。

2. 偏光全反射蛍光 EXAFS 法

LEED は表面上に周期構造をもった吸着系の構造解析には威力を示すが、基板上に高分散した微粒子などの構造決定には適さない。これに対して、EXAFS は周期構造をもたない系についての特定の元素周囲の局所構造

決定ができることが特徴である。

また、表面分析手法の多くは、電子を測定する原理に基づいているため、測定対象が真空下での構造、あるいは静的状態に限られるが、X線を用いる EXAFS は真空下から、気相雰囲気下でも測定が可能で、試料の状態によらず、結合距離、配位数を求めることができるという特長をもっている^{1,2)}。EXAFS の主な長所をまとめると以下のようになる³⁾。

- (1) 長距離範囲の規則性を必要とせず、結合距離、配位数、配位原子の種類がわかる、
- (2) ある特定原子の周りのみの局所構造がわかる、
- (3) 試料の状態や測定雰囲気にほとんど制約がない、などである。

2.1 全反射蛍光 EXAFS 法

EXAFS の測定原理は試料に入射前と試料による吸収後のX線吸収係数の変化に基づいている。厚み t の試料にX線を入射すると、吸収係数 μ は入射X線の強度 I_0 と透過X線の強度 I により(1)式で示される。

$$I = I_0 \exp(-\mu t) \quad (1)$$

ここで吸収原子のまわりに原子がある場合、隣接原子による光電子の散乱によって吸収係数が振動構造をもつようになる。吸収量で規格化された振動部分 $\chi(\kappa)$

$$\chi(\kappa) = (\mu(\kappa) - \mu_0(\kappa)) / \mu_0(\kappa) \quad (2)$$

が EXAFS 振動であり、1原子(1回)散乱理論から

$$\chi(\kappa) = \sum_j A_j(\kappa) \sin(2\kappa R_j + \phi_j) \quad (3)$$

$$A_j(\kappa) = N_j \cdot s_0^2(\kappa) F_j(\pi, \kappa) \exp(-2\kappa^2 \sigma_j^2) \cdot \exp(-2R_j/\lambda_i) / \kappa R_j^2 \quad (4)$$

で示される。 κ は光電子の波数ベクトルである。 R_j は結合距離、 ϕ_j は光電子の散乱位相シフト、 N_j は散乱原子の配位数、 $F_j(\pi, \kappa)$ は後方散乱振幅、 σ_j は Debye-Waller 因子、 λ は光電子の平均自由行程、 s_0^2 は振幅減衰項である。通常は試料に入射したX線と透過したX線を測定する透過法により EXAFS スペクトルが得られ、(4)式によるカーブフィッティング解析により結合距離と、配位数に関する情報が得られる。

しかしながら、単結晶などの基板上に存在する表面化学種の測定においては、基板自身の吸収が大きいため、表面種が微量成分であることから十分な吸収が得られず透過法では EXAFS を測定できない。

一般に試料にX線を入射させると2次電子、オージェ電子および蛍光が発生する。Baker らは O(2×1)/Cu(110) における O K-edge EXAFS を電子収量法を用いて [001] 方向と [110] 方向の2方向から測定している⁴⁾。しかし、電子を検出する方法では試料作製中、反応中など動的過程のその場観察は困難である。一方、蛍光X線を検出する方法ではこの種の制限はない。表面種の

ように微量な成分については、X線の自己吸収がおこらないので、試料表面にX線を入射し、発生する蛍光を測定すれば、EXAFS スペクトルが得られることになる。

2.1.1 表面感受性

高エネルギー領域のX線を基板表面に入射させた場合、蛍光以外に、基板からの非弾性散乱X線が発生する。この非弾性散乱光は非常に大きな background となり蛍光をかき消してしまうため、表面 EXAFS は得られない。そこで物質のX線に対する屈折率が1よりわずかに小さいことを利用して、全反射条件で EXAFS を測定することにより非弾性散乱光を顕著に減らすことが可能である。すなわち、大気中あるいは真空から物質表面にすれすれの臨界角以下の全反射条件でX線を入射させることによりX線の侵入深さが表面数 nm に抑えられ⁵⁾、またノイズとしての散乱光が抑えられ、表面感受性な蛍光 EXAFS が得られる(全反射蛍光 EXAFS 法)。臨界角 θ_c を表す式を(5)に示す。

$$\theta_c = \sqrt{N(Z/A)\rho^2 e^2 v^2 / \pi m c^2} \quad (5)$$

ここで N , Z , A , ρ , e , v , m , c はそれぞれアボガドロ数、原子番号、原子質量、密度、電気素量、入射X線の波長、電子の静止質量、真空中の光速を示す。Fig. 1 にシリコンウェハー上にガラスおよび銀を蒸着した基板に Au を蒸着した試料の反射率と蛍光強度を示す⁶⁾。高エネルギー領域での臨界角は数 mrad (1 mrad = 0.0573°) であり入射X線を位置合わせすることは非常に難しいが、全反射角条件で S/B の良いシグナルが得られることがわかる。

2.1.2 回折線

全反射蛍光法を用いれば表面 EXAFS が得られることになるが、下地の基板に単結晶を用いると下地とX線との間で回折現象が起こる。このことにより、EXAFS 領域内に回折線が混入し、表面解析が不可能になる。回折線の除去に関しては、検出器の多チャンネル化、高分解能半導体検出器などの利用⁷⁾などがあげられる。どちらの場合も不可能なときは deglitch による EXAFS data からの回折線の削除も必要になる。

2.2 偏光依存 EXAFS

吸収原子のまわりに N 個の散乱原子が存在する場合、EXAFS から得られる有効配位数 (N^*) は、K吸収端 EXAFS の場合、(6)式のようなになる⁷⁾。

$$N^* = 3 \sum \cos^2 \alpha_i \quad (6)$$

ここで α_i は入射X線の電場ベクトルと結合ベクトル(中心原子と散乱原子との結合)とのなす角度を示す。また、L吸収端の場合は

$$N^* = 0.7N + 0.9 \sum \cos^2 \alpha_i \quad (7)$$

となる。K吸収端、L吸収端のいずれにしても、特定の

Fig. 1 Results for glancing incidence fluorescence detection of gold monolayers on glass and silver surfaces. (a) The angle dependence of the reflectivity at 12.4 keV. (b) The angle dependence of the fluorescence signals for the silver (solid points) and glass (open points) samples. The dashed curve is background level for the silver substrate. For these curves the ion chamber currents have been converted to equivalent counting rates⁶⁾.

方向に配向している試料に対して、優れた偏光特性をもつシンクロトロン放射光のX線を用いることにより偏光依存の EXAFS が得られる。これに対して試料が粉末のように見かけ上、等方的な場合は

$$N^* = N \quad (8)$$

となり偏光依存性は平均化によって失われてしまう。

以上、単結晶基板に全反射条件下で偏光X線を入射し、試料とX線の電場ベクトルとの角度を変えることにより、表面種の偏光依存 EXAFS スペクトルが得られる。すなわち、表面にいくつかの方向に結合を有する試料に対して、X線の電場ベクトルを基板と平行に入射した s 偏光では、2次元面内の結合に関する情報が、電場ベクトルを試料に対して垂直に入射した p 偏光では表面種と基板との結合を含んだ垂直方向に関する情報が得られることになる (Fig. 2)。大柳らは Si/Ge/Si(100) ヘテロ界面の構造解析に偏光全反射蛍光 EXAFS 法を応用し、[010] 方向の1方向のみであるが1原子層 Ge の局所構造解析に成功している⁸⁾。

表面サイトに原子が monomer として存在する場合、

Fig. 3(a) のような three-fold hollow site では

$$\cos^2 \alpha = 3 \cos^2 \theta \cos^2 \beta + 1.5 \sin^2 \theta \sin^2 \beta \quad (9)$$

Fig. 2 Polarized total-reflection fluorescence EXAFS; (a) s-polarization, (b) p-polarization.

Fig. 3 Two structural units commonly encountered for an adsorbate (white atom) on a substrate (black atom). E is the electric field vector, characterized by spherical coordinates θ from the surface normal and ϕ in the surface plane, β is the bond angle with the surface normal; (a) three-fold hollow site and (b) four-fold hollow site¹⁾.

となる。一方 two-fold hollow site では、

$$\cos^2 \alpha = 4 [\cos^2 \theta \cos^2 \beta + \sin^2 \theta \sin^2 \beta (a^2/4d^2 \cos^2 \phi + b^2/4d^2 \sin^2 \phi)] \quad (10)$$

となる。特に four-fold hollow site (Fig. 3(b)) では (10) 式において $a=b$ となり

$$\cos^2 \alpha = 4 \cos^2 \theta \cos^2 \beta + 2 \sin^2 \theta \sin^2 \beta \quad (11)$$

さらに bridge site では $b=0$, $a=2d$ となり

$$\cos^2 \alpha = 2 \cos^2 \theta \cos^2 \beta + 2 \sin^2 \theta \sin^2 \beta \sin^2 \phi \quad (12)$$

となる¹⁾。

このように、入射X線に対して試料の角度を変えて EXAFS を測定することで、試料内に存在するいくつかの結合を分離して測定することができ、結合距離、配位数、結合角の決定と共に、精密な表面非対称構造の決定が可能となる。特に、EXAFS の気相雰囲気下でも測定

Fig. 4 In-situ polarized total-reflection fluorescence EXAFS apparatus (drawing (a) and photograph (b)); A: rotary table; B: micro-jack; C: Be window for incident X-ray; D: Be window for fluorescence X-ray; E: to vacuum; F: preparation chamber.

できるという特長を組合せた、その場観察偏光全反射蛍光 EXAFS 法によって、単結晶基板上に形成された微粒子などの形状、成長構造、結合距離、配位数、結合角、気相処理や反応による構造変化などに関する情報が得られる。

3. その場観察用偏光全反射蛍光 EXAFS 装置

これまで示した原理に基づいたその場観察偏光全反射蛍光 EXAFS の測定装置について、筆者らによって開発された装置を例として、測定に必要な機能、ノウハウを述べる。

装置の外観図 (**Fig. 4**)⁹⁾ を示す。装置はすべて SUS で作られ真空中および種々のガス雰囲気下での測定が可能になっている。入射、出射、蛍光 X 線が通過する部分は Be 箔 (厚さ 25 μm) でシールされている。また、装置は 2 槽に仕切られ、試料調製槽では真空加熱蒸着、化学蒸着のいずれによっても試料の作製が可能になっている。また測定中に排気系の振動が伝わらないように、ベローズが装置と排気系の間におかれている。

入射 X 線に対する試料配置は、装置内に保持されているサンプルホルダーで行う (**Fig. 5**)。サンプルホルダーは二つの板ではさまれたベアリングから構成されている。入射 X 線に対してベアリングの中心を初期設定すれば、サンプルを垂直配置から水平配置へ、また水平配置から垂直配置へと、X 線の照射位置を変えることなく、サンプルの位置を変えることができる。

原理で示したように、EXAFS 測定の全エネルギー範囲において X 線を試料に対して全反射をおこすように入射しなければならない。X 線の高エネルギー側の全反射

条件は数 mrad ($1 \text{ mrad} = 0.0573^\circ$) である。この微調整は、装置の下にとりつけてあるテーブルによって、装置全体を動かすことにより可能にしている。垂直配置における全反射条件への設定は回転テーブルで行う。テーブル中心が試料の中心に一致しており、テーブルの回転で入射角度が変えられる。水平配置に対しては、3本のジャッキにより可能にする。3本のジャッキが上下し、かつ X テーブルによる位置補正で、試料への入射 X 線の照射位置を変えることなく、試料の角度を変えることができる。位置合わせにおいては水平配置、垂直配置のどちらに対しても、0.02 mrad 以下で可能になっている。

全反射条件は X 線のエネルギーにより変化する。EXAFS 測定においては 1000 eV ほどエネルギーを変えるため、すべての X 線領域において全反射条件を満たすために、測定範囲での最も高エネルギー領域で全反射位置合わせをする必要がある。また、測定範囲で X 線の光路が変化しないことも必要で、シンクロトロン放射の安定で指向性のよい X 線を用いなくてはならない。

Fig. 5 Photograph of the sample holder.

4. 表面の非対称・異方性構造解析応用例

固体触媒反応は、表面構造の変化によって活性、選択性が大きく変化する。構造と活性との関係を調べる観点から、EXAFS による触媒の構造決定に関する報告が多くなされている¹⁾。通常の担体触媒は、その形状が粉体であるため EXAFS の偏光依存性が失われ、平均構造しかわからない。偏光全反射蛍光 EXAFS 法では、単結晶基板、多結晶基板、アモルファス基板上に形成された非対称活性種の 3 次元的な構造解析が可能で、粉体触媒のモデル系としての新しい情報を提供する^{10,11)}。ここ

Fig. 6 CO oxidation on three kinds of cobalt oxides on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ at 273 K; ■: sample [B], □: sample [A], ●: impregnated cat.; ▲: Pt/ Al_2O_3 (reduced with H_2 at 573 K); $\text{CO}:\text{O}_2=6.6:3.3$ kPa; cat. weight: sample [A] and sample [B] (0.79 g (Co=0.57 wt%)), impreg. cat. (0.66 g (Co=0.68 wt%) and Pt/ Al_2O_3 (0.75 g (Pt=1.7 wt%))¹²⁾.

Fig. 7 Sample preparation steps¹²⁾.

では筆者らのいくつかの研究例を示す。

4.1 酸化コバルト／アルミナ(0001)

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体に $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ を CVD 蒸着した後、酸化処理して得られる触媒は、CO の酸化反応に非常に高い活性を示す (**Fig. 6**)。Fig. 6 からわかるように、従来の Pt や Pd 触媒よりはるかに高い触媒活性を示す。このモデル系として $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の安定面である (0001) 面に、触媒調製と同様の方法で酸化コバルトを担持した (**Fig. 7**)¹²⁾。

Table 1 は、300 K で酸化処理した sample [A] の s および p 偏光の全反射蛍光 EXAFS の Curve-Fitting 解析結果である。s, p どちらの偏光に対しても 0.208 nm に Co-O に帰属されるピークのみが観測され、Co-Co に帰属されるピークは観測されず、基板上に酸化コバルトが monomer として存在していることがわかる。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) (O-O 結合距離 0.275 nm) 表面上に monomer として存在するサイトは on-top, bridge, three-fold hollow site の 3 種類が考えられる (**Fig. 8** (a))。また、下地 2 層目の Al 原子を含めると計 6 種のサイトが考えられる。ここで得られた配位数、およびその比をモデルと比較すると Co 原子は three-fold hollow site に存在していることがわかる。さらに、

Fig. 8 (a) Model for Co atoms on three sites of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001), (b) arrangement of Co monomers on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001)¹²⁾.

Table 1 Experimental results and model calculations of the effective coordination number (N^*) for the sample [A]

polarization	bond distance/nm	effective coordination number (N^*)			
		experimental	on-top	bridge	three-fold
s	0.208	3.3 ^{a)}	0	1.3	2.6
p	0.208	3.9 ^{a)}	3	3.3	3.7
ratio(p/s)		1.2	∞	2.6	1.4

a) ± 0.7 .

p 偏光において Co-Al 結合が観測されないことから、Fig. 8(b) に示すように、第2層目に存在する Al 原子から最も遠い three-fold hollow site に Co 原子が monomer として存在していることが結論される。

sample [A] を 873 K で酸化処理した sample [B] では、s, p 両偏光における EXAFS Fourier 変換が大きく変化する (Fig. 9)。300 K 処理で観測された Co-O 以外に Co-Co ピークも観測され、monomer 状態にあったコバルト原子が高温酸化処理によって凝集したことがわかる。その Fourier 変換がスピネル構造をもつ Co_3O_4 の Fourier 変換と似ており、高温酸化処理によってスピネル構造をもつ酸化コバルト微粒子ができたことを示唆する。

一方、sample [B] の EXAFS Fourier 変換は s 偏光と p 偏光とで Co-Co のピーク強度が異なっている。Curve-Fitting 法によって詳しく解析すると、Co(oct)-Co(oct) に帰属される第2ピークでは N_s/N_p (N_s : s 偏光における配位数, N_p : p 偏光における配位数) が 0.9 に、Co(oct)-Co(tetra) と Co(tetra)-Co(tetra) の混在した第3ピークでは N_s/N_p は 0.76 であることがわかった。偏光方向によってピーク強度が変化していることは、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ 基板上で酸化コバルト微粒子がランダムに存在しているのではなく、一定の配向形態を取っていることを示す。 Co_3O_4 の三つの安定面 (001),

(110), (111) について、第4のピークから求めた粒径 (約 0.9 nm) をもとにして計算すると、スピネル微粒子が (100) 面を基板表面 (0001) に平行に配向して7層成長していることがわかった。

このように、偏光全反射蛍光 EXAFS 法によって、基板上に形成された酸化コバルト微粒子の配向構造を、結合を分離して直接的にその場測定することにより、非対称構造決定ができる。

4.2 酸化バナジウム/ジルコニア (100)

担持酸化バナジウム触媒 $\text{V}=\text{O}$ は、多くの選択酸化反応に高活性を示す。活性サイトは表面にでている $\text{V}=\text{O}$ 結合であり、表面に露出している $\text{V}=\text{O}$ の研究がなされている^{13,14)}が、 $\text{V}=\text{O}$ の配位環境に関する構造的な情報を得るのは難しく、これまで報告されていない。ここでは単結晶基板 $\text{ZrO}_2(100)$ 上に担持した酸化バナジウムの $\text{V}=\text{O}$ の活性点構造に関するその場観察偏光全反射蛍光 XANES を示す¹⁵⁾。

Fig. 10(a), (b) は、 $\text{ZrO}_2(100)$ 基板表面に 1 ML 分の酸化バナジウムを担持したときの s および p 偏光のその場観察偏光全反射蛍光 XANES である。どちらの XANES にも 5470 eV 付近に pre-edge ピークが存在しているが、その強度は s 偏光, p 偏光で異なっている。この pre-edge ピーク強度は、X線の入射電場ベクトルと結合の方向とのなす角度に依存し、 $\text{V}=\text{O}$ と入射電場ベクトルが平行なときに最大、垂直な場合に 0 になることが知られている¹⁶⁾。s 偏光と p 偏光とで pre-

Fig. 9 Fourier transforms of (a) s- and (b) p-polarized EXAFS data for $[\text{Co}_3\text{O}_4]_x/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$, and (c) EXAFS Fourier transform for bulk Co_3O_4 .

Fig. 10 XANES spectra of 1.0 monolayer vanadium oxides on $\text{ZrO}_2(100)$ in vacuum (a, b) and after reaction with NH_3 for 30 min at 423 K (c, d) and for 2 h at 423 K (e, f). (a), (c) and (e): s-polarization; (b), (d) and (f): p-polarization¹⁵⁾.

edge ピーク強度が異なることは、 $\text{ZrO}_2(100)$ 上で V=O の結合が傾いていることを示している。 V=O サイト上に 423 K で NH_3 を解離吸着させると、s 偏光、p 偏光の pre-edge ピークが同時に減少していく (Fig. 10)。 V=O の結合方向が表面に対してランダムであれば pre-edge ピークの減少は s, p 両偏光で独立であるから、同時の、また同程度の減少は V=O の約 45° の配向性を示している。

通常の粉体の XANES では s 偏光、p 偏光 XANES の平均化されたものになるため、 V=O の結合の存在はわかって、その配向方向に関する情報は得られない。単結晶基板表面を用いたその場観察偏光全反射蛍光法によってはじめて可能となる。

5. おわりに

以上、主に筆者らの研究を通して in-situ 偏光全反射蛍光 EXAFS の非対称構造解析の原理および実例について概説した。

固体表面上の化学反応、特に触媒反応を理解するためには反応条件下における活性点の構造や電子状態、およびそれらの変化について調べることが重要である。そのことは、真空中や単独吸着での表面構造あるいは電子状態が、反応下でのそれらとしばしば著しく異なることから明らかである。

本稿では述べなかったが、本手法により提供できる構造知見は、

- (1) 異方性基板表面 2 次元面内における非対称構造と成長機構、
 - (2) 担持異種金属微粒子の相互形態と雰囲気中の変化、
 - (3) embedded 反応サイトの非対称構造変化、
- などであろう。

しかし、偏光全反射蛍光 EXAFS 測定には改良すべき問題点が多く存在する。たとえば、

- (1) 全反射条件の最適位置決定法、
- (2) より高輝度な放射光による感度増大と測定時間の短縮化、
- (3) 検出立体角増大による感度増大と測定時間の短縮化、
- (4) 基板からの回折ピークの減衰除去、
- (5) マシンタイムごとの高エネ研への測定装置搬入とセッティング。

その場観察偏光全反射蛍光 EXAFS/XANES 法の触媒など活性表面の構造決定への応用は始まったばかりで

あるが、今後多くの貴重な情報を提供すると考えられる。

謝 辞

ここで紹介した研究は 1989~1993 年にかけて東京大学理学部化学教室において朝倉清高講師 (現ドイツ留学中) と共同で行われた。また装置開発および全反射 EXAFS 測定において、高エネルギー物理学研究所の野村昌治助教授、岸本俊二助手には多くの協力と助言をいただいた。ここに深く感謝申しあげる。

文 献

- 1) J. Stohr: "X-ray Absorption; Principle, Application Technique of EXAFS, SEXAFS and XANES" (ed. by D.C. Konigsberger and R. Prins, Wiley, New York, 1988).
- 2) 大柳宏之: 表面科学 **9**, 586 (1988).
- 3) 朝倉清高, 岩澤康裕: ペトロテック **8**, 1135 (1985).
- 4) M. Baber, A. Puschmann, C. Ocal and J. Haase: Phys. Rev. **B 5**, 3273 (1988).
- 5) L. G. Parratt: Phys. Rev. **95**, 35 (1954).
- 6) S. M. Heald, E. Keller and A. Stern: Phys. Lett. **103 A**, 155 (1984).
- 7) B. K. Teo and P. A. Lee: J. Am. Chem. Soc. **101**, 2815 (1979).
- 8) H. Oyanagi, T. Sakamoto, K. Sakamoto, T. Matsushita, T. Yano and T. Ishiguro: J. Phys. Soc. Jpn. **57**, 2086 (1988).
- 9) K. Asakura, M. Shirai and Y. Iwasawa: Catal. Lett. in press., M. Shirai, M. Nomura, K. Asakura and Y. Iwasawa: to be published.
- 10) M. Shirai, K. Asakura and Y. Iwasawa: Chem. Lett. **1992**, 1037 (1992).
- 11) M. Shirai, K. Asakura and Y. Iwasawa: Jpn. J. Appl. Phys. **32-2**, Suppl. 413 (1993).
- 12) M. Shirai, K. Asakura and Y. Iwasawa: Catal. Lett. **15**, 247 (1992). M. Shirai, T. Inoue, H. Onishi, K. Asakura and Y. Iwasawa: J. Catal., in press.
- 13) G. C. Bond and S. F. Tahir: Appl. Catal. **71**, 1 (1991).
- 14) A. Miyamoto, Y. Yamazaki, M. Inomata and Y. Murakami: J. Phys. Chem. **85**, 2366 (1986); ibid. **85**, 2372 (1981).
- 15) M. Shirai, K. Asakura and Y. Iwasawa: to be published.
- 16) S. Stizza, M. Benfatto, A. Bianconi, J. Gareina, G. Mancini and C. R. Natori: J. Phys. **C 8**, 691 (1986). S. Stizza, G. Mancini, M. Benfatto, C. R. Natori, J. Garcia and A. Bianconi: Phys. Rev. **B 40**, 12229 (1989).