金属表面での活性化吸着と脱離の動力学

松 島 龍 夫・大 野 佑 一

北海道大学触媒研究所 〒060 札幌市北区北 11 条西 10 丁目

(1988 年 9 月 2 日 受理)

Dynamics of Activated Adsorption and Desorption over Metal Surfaces

Tatsuo MATSUSHIMA and Yuichi OHNO

Research Institute for Catalysis, Hokkaido University
Kita 11 Nishi 10, Kita-ku, Sapporo 060

(Received September 2, 1988)

Recent progress in dynamical approach to the activated adsorption and its reverse process over well-defined metal surfaces has been reviewed. Experiments monitoring the threshold for the dissociative adsorption and the extent as a function of the incident energy have been made. And this provided information on the height and orientation of the activation barrier as well as the presence of quantum mechanical tunneling through the barrier. The angular distribution of desorbing molecules and the velocity distribution yield a wealth of information on the interaction between the molecules and surfaces. State specific measurements of desorbing molecules are briefly summarized.

1. 緒 言

固体表面での吸着（又は脱離）過程において、その速度が分子の量子状態にどの様に選択的に依存するか（どの様な量子状態で脱離するか）の解明は表面化学の一つの目標である¹⁻³⁾。表面の化学過程の速度は長い間、反応種の吸着量や表面構造の関数として調べられ化学動力学の一分野を形成してきた。気相反応で見られる state to state chemistry のレベルの解析は巨大な熱浴である表面では困難視されてきた。しかしこのレベルの解析は最近の数年間で大きく進展し、表面上の素過程が分子の力学 (molecular dynamics) で論ぜられつつある。この小文はこれらを概観する。

この様なダイナミックスの解析は現在のところ活性化吸着を示す吸着脱離系で主に進められている。表面と衝突する分子の吸着確率が分子の内部エネルギー、並進速度、入射角に依存しないとき、上記の解析で得る情報は少ない。又その逆過程の脱離における分子の量子状態分布が全く表面温度 T_s のみに支配されるとき、即ち脱離分子のフラックスは余弦法則に、並進速度は T_s の Maxwell 分布に、内部エネルギーは Boltzmann 分布に

従うときも同様である。一方吸着確率が入射分子の量子状態に依存する場合、分子と表面との間の相互作用とエネルギー移動が推察でき、更には逆過程で生じる脱離分子の状態にこれらが反映されると予想される（詳細釣合の原理がある程度成り立つと考えられる）。こうして表面における状態選択的速度の解析は活性化吸着を示す吸着脱離系において、吸着と脱離の両方向から研究が進められている。

2. 基本モデル

活性化エネルギーを要する化学吸着は、 H_2 , CH_4 などのアルカン類、 N_2 , CO_2 などの比較的化学的に安定な分子の解離吸着でみられる。表面と分子の相互作用を考察するとき Lennard-Jones の 1 次元エネルギー図⁴⁾は有用である。即ち Fig. 1 (a) に示すように入射分子の受ける相互作用曲線 (i) と、吸着原子の受ける相互作用曲線 (ii) との間に生じるエネルギー壁の構造が重要である。この壁は表面平行方向 (X, Y 方向) にも構造を持つ（後述）が、主たる構造は表面垂直方向 (Z 方向) に極大を持つことである。この極大の位置エネルギーが気相分子より高いとき、接近分子の中で壁の高さ ε より大きいエ

Fig. 1(a) Schematic potential energy diagram for the combinative desorption of hydrogen adatoms; (b) topography of the potential energy in the vicinity of a saddle point³⁵⁾.

エネルギーを持つ分子のみが解離吸着できる。このエネルギーの形が並進か、内部エネルギーか、及びエネルギー移動の仕方が当面の課題である。

分子が壁の頂上から直接に(状態Aに留らず)気相に脱離する場合、その内部エネルギーは頂上での分子構造(遷移状態の構造)を反映し、又この位置では曲線(i)が示す通り、脱離分子は表面から反発力を受けるのでその速度分布はこの力についての情報を持つはずである。しかし表面格子とのエネルギー移動が容易で吸着、脱離が状態Aを経て起こるとき、これらの情報は失われる。

3. 活性化とは何か?

並進速度 E_i を一定に揃えた分子線を表面にあて、吸着確率 (S_0 : 初期付着係数) をこの速度の関数として調べる実験結果が多数報告されている。 $H_2/Cu(110)$: $Cu(100)$: $Cu(310)$ ⁵⁾; $Ni(111)$ ^{6,7)}, $CH_4/W(110)$ ⁸⁾; $Ni(111)$ ⁹⁾, アルカン類/ $Ni(100)$; $Ir(110)$ ¹⁰⁾, $N_2/W(110)$ ¹¹⁾; $Fe(111)$ ¹²⁾, $CO_2/Ni(100)$ ¹³⁾。いずれの場合も E_i の増加と共に S_0 は増し並進エネルギーが活性化壁を越えるに有効であることを示している。 $Ni(111)$ 上のメタンの解離過程, $CH_4(g) \rightarrow CH_3(a) + H(a)$ の実験例⁹⁾ を Fig. 2 に示す。 S_0 のエネルギー依存性は窒素を除き、速度のZ成分から生じるエネルギー成分 $E_{\perp} = E_i (\cos \theta_i)^2$ で整理できる。 θ_i は入射角である。活性化壁は Lennard-Jones の指摘どおり1次元モデルに近い。窒素は S_0 が E_i には大きく依存するが θ_i には上記ほど依存しない特殊な例である。 $Fe(111)$ 上の研究では、並進エネルギーで活性化し吸着した窒素は

Fig. 2 Dissociation probability of CH_4 and CD_4 as a function of the normal component of the translational energy⁹⁾. $T_s = 475$ K.

活性化吸着分子 $\alpha-N_2$ (a) と確認されていて、並進エネルギーの一部が窒素原子間の結合を引き伸ばすために使われている。遷移状態近傍のポテンシャル曲線は2つの極大を持つと予想され、解離は第2の活性化壁上で起こる。 S_0 の異常な振舞と関連しているかもしれない。

入射分子が金属原子と化学結合をつくるに十分な距離まで近づくには Fig. 1(a) に示すように表面からの反発に抗さねばならず並進エネルギーが必要なのは当然である。しかしこの様な接近だけでは Fig. 2 に示す、 E_i の増加に伴う S_0 の数桁にわたる指数関数的増加や、 CH_4 と CD_4 の相違は説明できない。これらには2つの効果、(i) 分子の変形機構⁹⁾, (ii) トンネル効果⁸⁾, が働いていると考えられている。球形分子のメタンは表面に近づいても金属原子と炭素原子との化学結合形成には間にある水素原子が障害となる。大きい速度での衝突で分子が変形すると(例えば3水素原子でつくる平面にまで炭素原子が露出する)、炭素-金属原子の化学結合が可能となる。この変形エネルギーの理論計算は反応のしきい値及び指数関数的増加をよく説明する。トンネル効果は S_0 の指数関数的増加及び CH_4 と CD_4 の相違を説明する。この変形機構は最近の興味ある実験で支持された。 $Ni(111)$ 上に 46 K で物理吸着した CH_4 に高速の Ar 原子を衝突させると分子は解離し、その確率は Ar の $E_{\perp}$ に指数関数的に依存するのである¹⁴⁾。

入射分子内の振動の励起は解離を促進すると予想される。分光学的に(例えば赤外レーザーで)振動を励起した分子のビームは出来るが、この方法で S_0 の増加を確認

した例はまだない¹⁵⁾。分子線の射出口を加熱すると振動励起した分子の割合を増すことができる。一定の並進速度において、 S_0 は射出口温度の増加と共に大きくなることが、 CH_4/Ni (111)⁹⁾, N_2/Fe (111)¹²⁾, CO_2/Ni (100)¹³⁾ の解離吸着で確認された。これは振動励起の効果である。この方法では同時に入射分子の速度分布が幅広くなるので定量的検討はこれからであろう。

4. 脱離分子のエネルギー

4.1 脱離フラックスの角度分布

上記の結果は表面が巨大な熱浴であるにもかかわらず入射分子のエネルギーが表面で吸収されるよりも短い時間に反応のスイッチが開かれることを意味する。従って逆過程で脱離する分子のエネルギー状態には表面から受ける力や脱離直前の分子構造が記憶されていると期待できる。活性化壁がZ方向に極大を持つので、分子は垂直方向に反発力を受けて脱離する。即ち脱離分子フラックスの角度分布はZ方向に鋭く分布する。この鋭い角度分布はしばしば見いだされる。 $2\text{H}(\text{a}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g})/\text{Ni}$ (111)¹⁶⁾; Cu (100) : Cu (110) : Cu (111)¹⁷⁾, $2\text{N}(\text{a}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g})/\text{W}$ (110)¹⁸⁾; Ru (001)¹⁹⁾, $\text{C}(\text{a}) + \text{O}(\text{a}) \rightarrow \text{CO}(\text{g})/\text{W}$ (110)²⁰⁾; Ru (001) : Ni (111)²¹⁾, $\text{CO}(\text{a}) + \text{O}(\text{a}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})/\text{Pt}$ (111)²²⁻²⁴⁾; Pd (111)²⁵⁾; Rh (111)²⁶⁾ といずれも会合脱離系である。

この角度分布は表面の化学修飾や、反応場所の構造にも依存する。脱離水素の角度分布は表面イオウの量に敏感である¹⁶⁾。イオウがあると鋭い分布となる。水素原子の会合位置が変わると説明された^{3,27)}。 CO の吸着は速く活性化吸着ではない。しかしアルカリで修飾した表面では解離する場合があり、その逆過程は会合脱離となって鋭い角度分布を呈する²¹⁾。

白金族金属表面上の CO と酸素原子は容易に反応し CO_2 を生成する。低温では安定に別々の島構造を作るので、吸着量を制御して反応場所の構造を変えることができる。 Pd (111) 上では次の3構造が確認された²⁵⁾。
(i) 小さい吸着量: $p(2 \times 2)-\text{O}$ と $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R } 30^\circ$ $-\text{CO}$ の島の間で CO_2 (β_1) が生成, (ii) 中間の吸着量: CO と圧縮された酸素格子とは $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R } 30^\circ$ 格子となりその境界で CO_2 (β_3) が生成, (iii) 大きい吸着量: $(2 \times 1)-(\text{CO}+\text{O})$ の混合吸着層の中での CO_2 (β_4) の生成である。(iii) の表面を昇温すると 230 K に β_4 の生成脱離ピーク, 360 K 付近に β_3 のピークが生じる。これら CO_2 のフラックスを異なる脱離角 θ_d でみたときの角度分解スペクトルの例を Fig. 3 に示した。 θ_d を増すとピークは急減し鋭い角度分布であることを示し, β_4/β_3 の比の減少は β_4 の方が分布が鋭い

Fig. 3 Angle-resolved CO_2 formation spectra observed at various desorption angles. $\text{Pd}(111)$ covered with ^{18}O (coverage=0.2) was exposed to C^{16}O in large amounts²⁵⁾. The heating rate was 20 K/s.

Table 1 Angular distribution of CO_2 produced on different surface planes. It is represented as $(\cos \theta)^d$.

CO_2	Reaction site	$\text{Pd}(111)$	$\text{Rh}(111)$	$\text{Pt}(111)$
β_1	Between $(2 \times 2)-\text{O}$ and $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R } 30^\circ$ $-\text{CO}$ domain	$d=6 \pm 2$	4 ± 1	9 ± 2
β_2	In $(2 \times 2)-\text{O}$ domain	—	15 ± 3	—
β_3	Between $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R } 30^\circ$ $-\text{O}$ and $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R } 30^\circ$ $-\text{CO}$ domain	20 ± 5	—	—
β_4	In $(2 \times 1)-(\text{CO}+\text{O})$ domain	30 ± 10	—	—

ことを示す。他の表面の結果を含めて Table 1 に角度分布をまとめた。 Pt (111) では β_1 のみ, Rh (111) では更に β_2 { $p(2 \times 2)-\text{O}$ 格子中で生成する CO_2 } がある。角度分布は反応する $\text{CO}-\text{O}$ の周りが混み合っていると鋭くなっている。2つの効果が考えられる。吸着種間の反発作用の増加による ε の増加と、反応場を囲む吸着種による指向性効果である。前者の効果の存在は $\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{O}(\text{a})/\text{W}$ (110) の吸着実験が示している²⁸⁾。即ち飽和吸着量が入射分子の並進エネルギーの増加で段階

的に増えるのである。後者は脱離直前の分子の表面平行方向の運動量分布が周りを囲む原子、分子により影響されて生じる。最近 Pd (110) 上で生成脱離する CO_2 のフラックスの角度分布は $[00\bar{1}]$ 方向で鋭く、 $[\bar{1}10]$ 方向で幅広いことが見いだされ、この効果と考えられている²⁹⁾。

角度分布測定は ε の推定に役立つ。しかし測定される分布は表面の状態（格子欠陥など）に敏感であり³⁰⁾、後述の様に簡単には ε と関連づけられないので定量的検討には速度分布測定を待たねばならない。これらは生成分子が表面温度にまで平衡化されずに脱離する実験条件を見いだすのに有用であり、次の段階の速度分布、内部エネルギー分布測定を準備するものである。

4.2 脱離分子の速度分布

速度測定は実験の容易な水素の脱離で Ni (111)^{31,32)}, Pd (100)²⁷⁾, Cu (100) : Cu (111)³³⁾ 上での報告がある。表面から脱離する分子流をチョップでパルスとし離れた位置に設定した質量分析器で検出すると飛行時間 (TOF) スペクトルが得られ、速度分布を検討できる³⁾。金属薄膜の裏側から吸収させた水素原子は内部を拡散して表面から分子で脱離（透過法）する。その分子流束は金属中の拡散速度で決まるので安定であり TOF 測定に好適である。この方法は高温でのみ可能であり、水素以外は適用が難しい。測定結果は上記の吸着実験や脱離の角度分布からは予想されなかったことを明らかにした。Fig. 1 (a) を用いた van Willigen のモデル³⁴⁾ では

Fig. 4 Kinetic parameters predicted by different models as a function of desorption angle. (a) Normalized mean translational energy; (b) normalized speed ratio,

$$\bar{S} = (\langle v^2 \rangle / \langle v \rangle^2 - 1)^{1/2} (32/9\pi - 1)^{-1/2}$$

is a measure for the width of the velocity v distribution. Model proposed by; (1) Van Willigen, (2) Comsa and (3) Ohno. Curve (4) is for a Maxwellian distribution at T_s .

脱離分子の平均並進エネルギー $\langle E_t \rangle$ は θ_d を増すと急増する (Fig. 4)。これは E_t の Z 成分が活性化壁を越えるに有効であったことと詳細釣合の原理から推論できよう。さて実験結果では $\langle E_t \rangle$ は θ_d の増加と共に Ni (111) で減少, Cu (100), Cu (111) で一定であった。

特徴的な Ni (111) 上の結果とモデル解析例を Fig. 4 に示す。脱離分子が表面温度のとき $\langle E_t \rangle = 2 kT_s$ である。測定では $\theta_d = 0^\circ$ 近傍で $\langle E_t \rangle > 2 kT_s$ であり活性化吸着からの予想通りであるが、 θ_d を増すと減少し、特に $\theta_d > 60^\circ$ で $2 kT_s$ より小さくなり、 $\theta_d = 80^\circ$ では $2 kT_s$ の 70% 程度にしかない。また速度分布では Maxwell 分布則に比較して分布の幅が $\theta_d = 0^\circ$ 近傍では狭く、大きい脱離角ではより幅広くなっていた (Fig. 4)。実験の報告者 Comsa らは 2 つの脱離経路機構で説明を試みた。即ち $\varepsilon = 0$ 及び 6.8 kcal/mol の経路である。前者は S_0 の実験値から 10% の寄与とされた³¹⁾。これが Fig. 4 の曲線 (2) である。このモデルには大きな θ_d での並進速度が表面温度よりも低いことを説明できない難点がある。この現象は量子論の領域で最近になって説明された。並進速度への量子効果は脱離直前の H_2 の XY 方向の運動を束縛することで導入できる。大野らは Fig. 1 (b) に示すように、水素分子は XY 方向には調和振動子型、Z 方向には ε の極大をもつエネルギー壁の谷間を通り真空中に脱離するとモデル化し、この脱離の際に生じる H_2 の運動量変換を量子力学で取扱った³⁵⁾。その結果が曲線 (3) である。このとき $\varepsilon = 0$ の経路の寄与をやはり 10% としている。結果は速度分布、エネルギーともによく実験と一致した。XY 方向の振動が量子化されると、その運動量は零点振動に見られるようにゼロを中心とした狭い幅に分布する。これを Maxwell 分布に対応させるとその実効温度は T_s より低い。この運動量分布は脱離分子の並進速度の XY 成分に反映されるので、大きい θ_d の $\langle E_t \rangle / 2k$ は T_s より低くなるのである。この結果は Z 方向の並進速度はおもに ε で決まり、大きい θ_d では XY 方向の束縛力が影響することを意味し、速度分布からの遷移状態解明にヒントを与えている。

4.3 脱離分子の内部エネルギー

脱離分子の回転振動単位分布は脱離直前の構造を反映すると予想され、反応の動力学解明に不可欠である。実験では脱離分子に適した分光法の選択が鍵である。水素は透過法で安定な脱離流束が得られるので分光法も応用しやすい。(i) 多光子吸収イオン化法と (ii) レーザー励起蛍光法が既に使われている。光を使った H_2 分子の状態選択型イオン化では約 15.5 eV のエネルギーが必要である。まず 2 光子吸収による $E, F^1 \Sigma_g^+$ (基底

状態 $X^1\Sigma_g^+$ より約 12 eV 高い) への励起と 1 光子吸収によるイオン化, または 1 光子吸収による $B^1\Sigma_u^+$ (同じく約 11 eV) への励起に続いての 1 光子吸収でのイオン化の 2 経路が既に使われている。前者では波長 201 nm, 後者では 106 nm 付近の強い紫外光が必要でありその作製が工夫されている。イオン化後は TOF 型の質量分析をすればよい。

前者のイオン化法は Zare らによって開発され³⁶⁾, Cu (110), Cu (111) 表面から脱離する H_2 分子の分析に応用された³⁷⁾。 $T_s=850$ K の測定では回転準位分布は振動の基底 ($v=0$), 第 1 励起 ($v=1$) 状態ともにほとんど T_s の Boltzmann 分布であった。両表面での違いは見いだせない。振動準位の分布は興味深い。表面温度 850 K の平衡分布では $v=1$ の分子は H_2 で 0.09%, D_2 では 0.63% である。脱離分子では Cu (110) / 4.9% (H_2) : 19.4% (D_2), Cu (111) / 7.7% (H_2) : 25.9% (D_2) であり, 第 2 励起 ($v=2$) は 1% (H_2), 4% (D_2) 以下であった。イオウが共存する表面では $v=1$ の割合は減少した。水素分子は H-H 結合が伸びた状態から脱離しているようだ。 $v=0$ が $v=1$ より常に多いのは表面での緩和が関係しているのではないだろうか。

後者のイオン化経路は西独グループが Pd (100) から脱離する水素分子に適用した³⁸⁾。 $T_s=340-740$ K の測定では脱離分子の回転温度は 350 K 付近にとどまる。 $v=1$ は約 2% (D_2) に過ぎず振動温度は表面温度に近い。同じグループが励起状態 $B^1\Sigma_u^+$ からの緩和で発する蛍光を分析する方法を Pd (poly) から脱離する水素分子に使って³⁹⁾, 上記と同様の結果を得た。

Pt 箔上で CO の酸化で生成脱離した CO_2 の回転振動分布はその発する赤外光の分析から検討された。この方法は感度が低いので, 定常的に表面に入射する CO と O_2 の分子線強度を 10^{-4} Torr 相当と分子間の衝突を避け得る限界まで上げねばならない。その結果 CO の吸着による酸素の吸着阻害を避けるために $T_s>600$ K と高くしなければならない。こうして表面状態の規定が困難であるが興味深い結果が報告されている⁴⁰⁾。各回転, 振動準位は Boltzmann 分布をしているがそれらは異なる温度を示し, いずれも表面温度の 2 倍近く高い温度であった。この温度は吸着量にも依存した。白金上の炭素の酸化で生成する CO 分子の内部エネルギーも T_s より高い⁴¹⁾。

この様な分光学的測定ではまだ脱離角を設定した例がない。上述の様に脱離角で並進速度が変化するので, 一定の脱離角における, 並進速度と内部エネルギーの同時測定が今後の課題である。

文 献

- 1) J. A. Baker and D. J. Auerbach: Surf. Sci. Rep. **4**, 1 (1984).
- 2) 松島龍夫: 触媒 **26**, 243 (1984).
- 3) G. Comsa and R. David: Surf. Sci. Rep. **5**, 145 (1985).
- 4) J. E. Lennard-Jones: Trans. Faraday Soc. **28**, 333 (1932).
- 5) M. Balooch, M. J. Cardillo, D. R. Miller and R. E. Stickney: Surf. Sci. **46**, 358 (1974).
- 6) H. J. Robota, W. Vielhaber, M. C. Lin, J. Segner and G. Ertl: Surf. Sci. **155**, 101 (1985).
- 7) D. O. Hayward and A. O. Taylor: Chem. Phys. Lett. **124**, 264 (1986).
- 8) C. T. Rettner, H. E. Pfnür and D. J. Auerbach: Phys. Rev. Lett. **54**, 2716 (1985); J. Chem. Phys. **84**, 4163 (1986).
- 9) M. B. Lee, Q. Y. Yang and S. T. Ceyer: J. Chem. Phys. **87**, 2724 (1987).
- 10) A. V. Hamza, H. P. Steinruck and R. J. Madix: J. Chem. Phys. **86**, 6506 (1987); J. Vac. Sci. Technol. **A5**, 520 (1987).
- 11) H. E. Pfnür, C. T. Rettner, J. Lee, R. J. Madix and D. J. Auerbach: J. Chem. Phys. **85**, 7452 (1986).
- 12) C. T. Rettner and H. Stein: Phys. Rev. Lett. **59**, 2768 (1987); J. Chem. Phys. **87**, 770 (1987).
- 13) M. P. D' Evelyn, A. V. Hamza, G. E. Gdowski and R. J. Madix: Surf. Sci. **167**, 451 (1986).
- 14) J. D. Beckerle, Q. Y. Yang, A. D. Johnson and S. T. Ceyer: J. Chem. Phys. **86**, 7236 (1987).
- 15) J. T. Yates, Jr., J. J. Zink, S. Sheard and W. H. Weinberg: J. Chem. Phys. **70**, 2266 (1979); S. G. Brass, D. A. Reed and G. Ehrlich: J. Chem. Phys. **70**, 5244 (1979).
- 16) A. E. Dabiri, T. J. Lee and R. E. Stickney: Surf. Sci. **26**, 522 (1971).
- 17) M. Balooch and R. E. Stickney: Surf. Sci. **44**, 310 (1974).
- 18) R. C. Cosser, S. R. Bare, S. M. Francis and D. A. King: Vacuum **31**, 503 (1981).
- 19) T. Matsushima: Surf. Sci. **197**, L 287 (1988).
- 20) D. R. Horton and R. I. Masel: Surf. Sci. **125**, 699 (1983).
- 21) T. Matsushima: Z. Phys. Chem. **158**, 175 (1988); Z. Phys. Chem., in press.
- 22) R. L. Palmer and J. N. Smith: J. Chem. Phys. **60**, 1453 (1974).
- 23) C. T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers and J. Segner: J. Chem. Phys. **73**, 5862 (1980); J. Segner, C. T. Campbell, G. Doyen and G. Ertl: Surf. Sci. **138**, 505 (1984).
- 24) T. Matsushima: Surf. Sci. **127**, 403 (1983).
- 25) T. Matsushima and H. Asada: J. Chem. Phys.

- 85, 1658 (1986).
- 26) T. Matsushima, M. Hashimoto and T. Matsui : J. Chem. Phys. **81**, 5151 (1984).
- 27) G. Comsa, R. David and B. J. Schumacher : Surf. Sci. **95**, L 210 (1980) ; Proc. Int. Conf. Solid Surf. 4 th (Cannes 1980) p. 252.
- 28) C. T. Rettner, L. A. Louise and D. J. Auerbach : J. Chem. Phys. **85**, 1131 (1986).
- 29) T. Matsushima, unpublished data.
- 30) K. D. Rendulic, A. Winkler and H. P. Steinruck : Surf. Sci. **185**, 469 (1987).
- 31) G. Comsa, R. David and K. D. Rendulic : Phys. Rev. Lett. **38**, 775 (1977) ; G. Comsa and R. David : Chem. Phys. Lett. **49**, 512 (1977).
- 32) G. Comsa, R. David and B. J. Schumacher : Surf. Sci. **85**, 45 (1979).
- 33) G. Comsa and R. David : Surf. Sci. **117**, 77 (1982).
- 34) W. van Willigen : Phys. Lett. **28 A**, 80 (1968).
- 35) Y. Ohno, T. Toya, S. Ishi and K. Nagai : Proc. Int. Conf. Solid Film. Surf. 4 th (Hamamatsu 1987) ; Appl. Surf. Sci. **33/34**, 238 (1988).
- 36) E. E. Marinero, C. T. Rettner and R. N. Zare : Phys. Rev. Lett. **48**, 1323 (1982) ; S. L. Anderson, G. D. Kubiak and R. N. Zare : Chem. Phys. Lett. **105**, 22 (1984).
- 37) G. D. Kubiak, G. O. Sitz and R. N. Zare : J. Chem. Phys. **81**, 6397 (1984) ; J. Chem. Phys. **83**, 2538 (1985) ; J. Vac. Sci. Technol. **A3**, 1649 (1985).
- 38) L. Schroter, G. Ahlers, H. Zacharias and R. David : J. Elect. Spec. Rel. Phen. **45**, 403 (1987).
- 39) L. Schroter, H. Zacharias and R. David : Appl. Phys. **A41**, 95 (1986) ; H. Zacharias and R. David : Chem. Phys. Lett. **115**, 205 (1985).
- 40) D. A. Mantell, K. Kunimori, S. B. Ryali, G. L. Haller and J. B. Fenn : Surf. Sci. **172**, 281 (1986) ; D. A. Mantell, K. Kunimori, S. B. Ryali and G. L. Haller : Am. Chem. Soc. Div. Petr. Chem. Prepr. **29**, 904 (1984).
- 41) M. Kori and B. L. Halpern : Chem. Phys. Lett. **98**, 32 (1983).