

실리카지지 루테늄에서 일산화탄소와 산소 공동흡착에 관한 FTIRS 연구

박상윤 · 윤구식 · 윤동욱

울산대학교 자연과학대학 화학생명과학부 응용화학전공

<요약>

실리카 지지 루테늄에서 일산화탄소의 압력, 루테늄 함량, 흡착온도를 변화시키면서 적외선 스펙트럼을 관찰했다. 또한 실리카 지지 루테늄에서 일산화탄소와 산소의 혼합기체의 분압비를 변화시키면서 적외선 스펙트럼을 관찰했다.

실리카 지지 루테늄에 일산화탄소를 흡착시켰을 때 $2004.2\text{--}2038.9\text{ cm}^{-1}$, $2077.5\text{--}2089.0\text{ cm}^{-1}$, $2141.1\text{--}2145.0\text{ cm}^{-1}$ 세 흡수띠가 관찰되었다. 관찰된 스펙트럼에서 흡수띠의 위치는 문헌에 보고된 바와 거의 일치한다.

$2077.5\text{--}2089.0\text{ cm}^{-1}$ 와 $2141.1\text{--}2145.0\text{ cm}^{-1}$ 두 흡수띠의 흡수세기가 산소의 분압을 증가시켰을 때 증가했다. 본 연구의 결과는 실리카 지지 루테늄에 일산화탄소와 산소 혼합기체를 흡착시켰을 때 나타나는 $\sim 2130\text{ cm}^{-1}$, 흡수띠와 $\sim 2080\text{ cm}^{-1}$ 흡수띠는 각각 산화된 루테늄 원자와 그 영향을 받는 루테늄 원자에 흡착된 일산화탄소에서 CO의 신축진동에 의한 것이라는 Brown 등의 주장을 뒷받침한다.

A FTIRS study on the coadsorption of carbon monoxide and oxygen on silica supported ruthenium

Park, Sang-youn · Yoon, Ku-sik · Yoon, Dong-wook

School of Chemistry and Biological Science

<Abstract>

The infrared spectra for CO adsorbed on silica supported ruthenium have been investigated at various partial pressures and temperatures within the frequency range of $1500\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$. Also the infrared spectra for CO/O₂ gas mixtures adsorbed on silica

supported ruthenium have been investigated at various partial pressure ratios within the frequency range of $1500\sim 2300\text{ cm}^{-1}$.

Three bands ($2004.2\sim 2038.9\text{ cm}^{-1}$, $2077.5\sim 2089.0\text{ cm}^{-1}$, $2141.1\sim 2145.0\text{ cm}^{-1}$) were observed when CO and O₂ were coadsorbed on silica supported ruthenium. The frequencies of the bands observed correspond with the previous reports approximately.

The relative intensities of $2077.5\sim 2089.0\text{ cm}^{-1}$ band and $2141.1\sim 2145.0\text{ cm}^{-1}$ band increased with raising O₂ partial pressure. These results support Brown and Gonzalez's argument that $\sim 2080\text{ cm}^{-1}$ band and $\sim 2130\text{ cm}^{-1}$ band are arised from the CO stretching vibration for CO molecules adsorbed on the ruthenium atoms perturbed by the oxygen atoms bonded to the ruthenium atoms and on the oxidized ruthenium atoms respectively.

I. 서론

루테늄은 산화수가 $-2 \sim 8$ (-1 제외)까지 10개의 산화상태를 보이는 특이한 금속이다. 루테늄은 NO를 N₂로의 선택적인 환원, CO와 H₂의 혼합가스로 부터 탄화수소의 합성, 자동차 배기가스의 정화 등에서 뛰어난 촉매작용을 한다는 것은 이미 잘 알려져 있다.

Lynds⁽¹⁾는 실리카에 지지 Ru에 CO를 흡착시켰을 때 2151 cm^{-1} , 2083 cm^{-1} 위치의 흡수띠를, 알루미늄에 지지된 Ru에 있어서는 2125 cm^{-1} , 2060 cm^{-1} 의 흡수띠를 관찰하였다.

Dalls Betta⁽²⁾는 알루미늄 지지 Ru에 있어서 Ru 입자의 직경이 대략 90 \AA 일 때는 2020 cm^{-1} , 60 \AA 이하일 때는 2140 cm^{-1} , 2080 cm^{-1} , 2040 cm^{-1} 흡수띠를 관찰할 수 있었다. 또한 입자의 크기가 달라짐에 따라서 흡수띠의 위치와 세기가 변하는 것을 관찰했다.

Brown 등⁽³⁾은 실리카 지지 루테늄을 충분히 환원 시켰을 때 강한 세기의 2080 cm^{-1} 흡수띠와 약한 세기의 2150 cm^{-1} , 2030 cm^{-1} 흡수띠를 관찰했고, 높은 온도에서 산화시켰을 때는 강한 세기의 2080 cm^{-1} 흡수띠, 중간정도 세기의 2135 cm^{-1} 와 2030 cm^{-1} 흡수띠를 관찰했다. 그들은 2030 cm^{-1} 흡수띠는 Ru-CO구조에 의한 것이며, 2150 cm^{-1} 와 2080 cm^{-1} 의 흡수띠는 각각 산화된 루테늄 원자에 CO가 흡착되었을 경우와 근처의 O 원자의 영향을 받고 있는 루테늄 원자에 CO가 흡착되었을 경우에 해당한다고 주장한 바 있다.

산소가 루테늄 결정표면에 흡착되었을 때 Madey 등⁽⁴⁾, Rahman 등⁽⁵⁾, Surnev⁽⁶⁾ 등은 θ (덮임율) > 0.25 일 경우는 여러가지의 산화상태가 나타난다고 보고한 바 있다.

루테늄 결정표면에서 CO와 O₂의 공동흡착에 관한 연구는 많이 이루어졌으나 담체에 지지된 루테늄에서 CO와 O₂ 혼합기체를 공동 흡착시킨 연구는 많이 이루어지지 않았다.

본 연구에서는 실리카 지지 루테늄에 CO, CO와 O₂의 혼합기체를 흡착시켰을 때, FTIRS를 사용하여 실리카지지 루테늄 표면에서 화학변화를 규명해 보고자 했다.

II. 실험 방법

본 실험에 사용한 장치 및 가스셀은 박 등⁽⁷⁾의 논문에서와 같다. 실험 전에 장치를 구우면서 진공으로 하여 실험장치 내의 압력이 10^{-5} torr 이하가 되도록 했다.

실리카 지지 Ru를 만들기 위해 적당량의 RuCl₃.nH₂O(三津化學藥品(주), 금속함량-38%)

를 물에 녹이고 이것과 실리카겔 (Cab-O-Si, M5.200 m²/g)과 혼합한 후 물을 가하여 슬러지 상으로 만든 후 오븐에서 80~90℃ 에서 72시간 동안 건조시켰다.

건조된 것을 수정막자 사발에 넣고 곱게 갈아준 후 45 mg을 취하여 압력 1.5 Ton에서 압축하여 직경 2 cm의 시료 디스크를 만들어서 수소기류하에서 (10cc/min)온도를 올리는 데 2 시간, 300℃에서 3 시간 동안 가열하여 환원시켰다.

공기중에서 충분히 식힌 후(약 1 시간) 이 시료 디스크를 재환원시키기 위하여 흡착 실험을 위한 셀에 디스크를 넣고 10⁻⁵ torr이하에서 30분간 진공으로 하고 325℃, H₂ 압력, 250 torr에서 50 분 유지후 325℃, 10분 진공 탈착하는 과정을 2번 반복한 후 실온으로 식히면서 (약 1 시간) 진공으로 하였다. 이런 과정을 거친 후 온도 및 CO 압력을 조정하면서 흡착실험을 하였다. 알차 환원과 이차 환원에 사용한 H₂는 국산으로 순도는 99.999 %였고 CO와 O₂ 등은 모두 국산으로 순도는 각각 98.88 %와 ,99.9 %이었으며 더 이상 처리하지 않고 그대로 사용했다.

사용한 적외선 분광기는 Mattson 5000 FTIR Spectrometer(Mattson Co., U.S.A.)이었다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 1 ~ Fig. 6까지는 20℃에서 실리카겔에 포함된 농도를 변화시킨 Ru에서 CO의 압력을 변화시키면서 흡착시켰을 때의 스펙트럼과 진공탈착 시켰을 때(10⁻⁵ torr이하)의 스펙트럼이다. Fig. 7과 Fig. 8은 CO와 O₂혼합기체의 조성비를 변화시키면서 흡착시켰을 때의 스펙트럼과 진공탈착 시켰을 때(10⁻⁵ torr이하)의 스펙트럼이다.

Fig. 1는 1 % Ru-SiO₂에서 CO의 압력이 0.2 torr에서 50 torr까지 증가시켰을 때의 스펙트럼으로 압력이 증가함에 따라 가장 센 흡수띠가 2004.2 cm⁻¹에서 2013.8 cm⁻¹로 이동한다. CO의 압력이 10 torr 이상일 때 2170.1 cm⁻¹, 2119.9 cm⁻¹ 흡수띠가 현저해지는데 이는 흡수띠의 위치로 판단할 때 기체 상태의 CO로 인한 것이 분명하다.

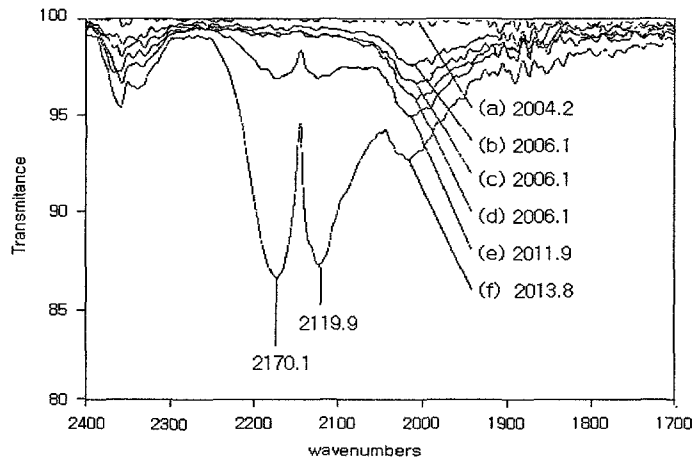


Figure 1. IR spectra of adsorbed CO on 1 % Ru-SiO₂ sample as varying CO pressure at 25°C

- | | | |
|--------------|---------------|---------------|
| (a) 0.0 torr | (b) 0.2 torr | (c) 0.5 torr |
| (d) 1.0 torr | (e) 10.0 torr | (f) 50.0 torr |

Fig. 2에서는 상기 시료를 진공탈착시켰을 때의 스펙트럼이다. 60 분 이상 진공탈착 시켰을 때 흡수띠가 거의 사라졌다.

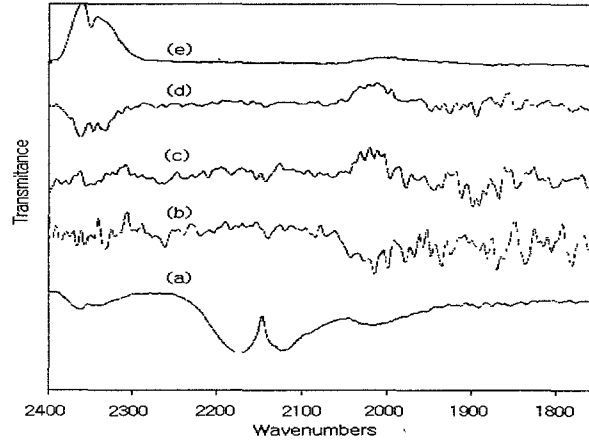


Figure 2. IR spectra of 1 % Ru-SiO₂ sample after pumping at 25°C
(a) 50.0 torr(0.0min) (b) 10 min (c) 30 min (d) 60 min (e) 12 hrs

Fig. 3는 2 % Ru-SiO₂에서 CO의 압력이 0.2 torr에서 50 torr까지 증가시켰을 때의 스펙트럼으로 압력이 증가함에 따라 가장 센 흡수띠가 20013.8 cm⁻¹에서 2025.4 cm⁻¹로 이동하고 중간 정도 세기의 흡수 어께 또는 띠가 2071.7 cm⁻¹에서 2089.0 cm⁻¹로 이동한다.

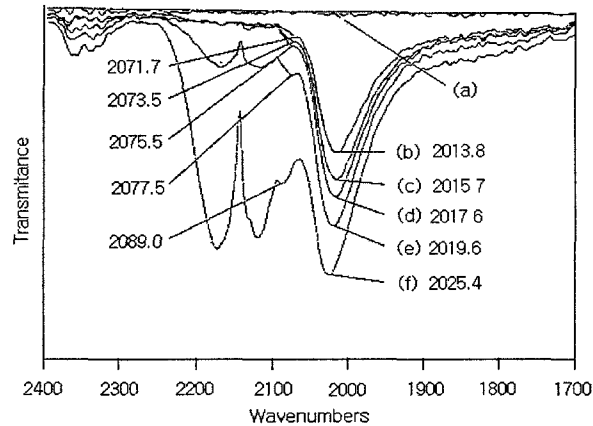


Figure 3. IR spectra of adsorbed CO on 2 % Ru-SiO₂ sample as varying CO pressure at 25°C
(a) 0.0 torr (b) 0.2 torr (c) 0.5 torr
(d) 1.0 torr (e) 10.0 torr (f) 50.0 torr

Fig. 4는 상기 시료를 진공탈착시켰을 때의 스펙트럼이다. 60 분 이상 진공탈착 시켰을 때 흡수 띠가 1 % Ru-SiO₂ 경우와 달리 사라지지 않고 세기만 약해졌다. 진공탈착시켰을 때

가장 센 흡수띠의 위치가 2025.4 cm^{-1} 에서 2000.3 cm^{-1} 로, 중간 정도 세기의 흡수 어깨 또는 띠가 2089.0 cm^{-1} 에서 2077.5 cm^{-1} 로 이동하고 2145.1 cm^{-1} 위치의 흡수띠가 현저해졌다.

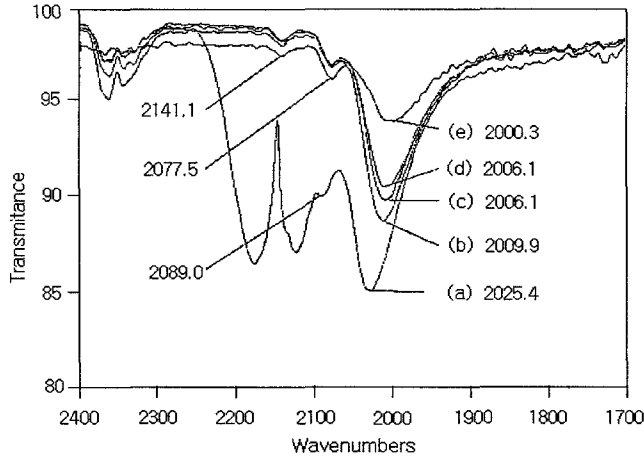


Figure 4. IR spectra of 2 % Ru-SiO₂ sample after pumping at 25°C
(a) 50.0 torr(0.0min) (b) 10 min (c) 30 min (d) 60 min (e) 12 hrs

Fig. 5는 4 % Ru-SiO₂에서 CO의 압력이 0.2 torr에서 50 torr까지 증가시켰을 때의 스펙트럼으로 압력이 증가함에 따라 가장 센 흡수띠가 2031.2 cm^{-1} 에서 2038.9 cm^{-1} 로 이동하고 중간 정도 세기의 흡수 어깨 또는 띠가 2085.2 cm^{-1} 에 나타났다. 흡수띠가 넓게 퍼지고 기체 상태의 CO에 가려 판단하기 어려우나 2145.1 cm^{-1} 부근에 흡수띠가 2 % Ru-SiO₂ 경우보다 현저해 보인다.

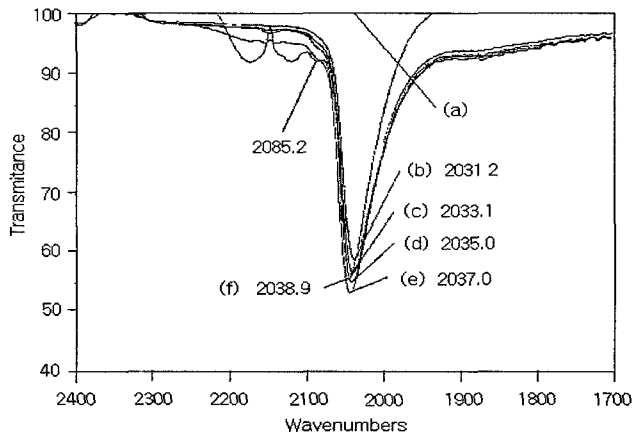


Figure 5. IR spectra of adsorbed CO on 4 % Ru-SiO₂ sample as varying CO pressure at 25°C
(a) 0.0 torr (b) 0.2 torr (c) 0.5 torr
(d) 1.0 torr (e) 10.0 torr (f) 50.0 torr

Fig. 6는 상기 시료를 진공탈착시켰을 때의 스펙트럼이다. 60 분 이상 진공탈착 시켰을 때 흡수 띠가 2 % Ru-SiO₂ 경우와 같이 세기만 약해졌다. 진공탈착시켰을 때 가장 센 흡수띠의 위치가 2038.9 cm⁻¹에서 2031.2 cm⁻¹로, 중간 정도 세기의 흡수 띠 또는 띠가 2085.2 cm⁻¹에서 2083.3 cm⁻¹로 이동하고 2145.0 cm⁻¹ 위치의 흡수띠가 현저해졌다. 상기 시료에서 12 시간 이상 진공탈착 시켰을 때 2031.2 cm⁻¹의 흡수세기는 약하여지나 2083.3 cm⁻¹과 2145.0 cm⁻¹ 위치의 흡수띠는 흡수 세기가 오히려 증가했다.

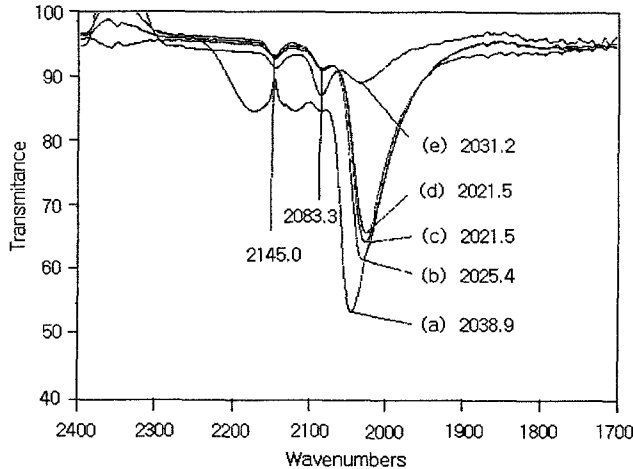


Figure 6. IR spectra of 4 % Ru-SiO₂ sample after pumping at 25°C
(a) 50.0 torr(0.0min) (b) 10 min (c) 30 min (d) 60 min (e) 12 hrs

실리카 지지 루테늄에 CO를 흡착시켰을 때 본 연구에서 얻은 적외선 흡수 봉우리의 개수 및 파수가 담체지지 Ru에서 얻은 Delta Beta⁽²⁾, Brown 등⁽³⁾의 결과와 근사적으로 일치하나 순수한 Ru(001) 평면에서는 Hoffmann 등⁽⁸⁾과 Schiffer 등⁽⁹⁾의 연구에서는 2100 cm⁻¹ 이상의 파수의 봉우리는 관찰되지 않았다.

본 연구에서 CO의 압력을 증가시켜 주었을 때(0.2~50.0 torr) 관찰된 세 흡수띠의 (2004.2~2038.9 cm⁻¹, 2077.5~2089.0 cm⁻¹, 2141.1~2145.0 cm⁻¹) 파수와 흡수세기가 증가하고 진공탈착시 그 역의 현상이 관찰되었다. 일반적으로 흡착시 압력이 증가하면 세 흡수띠 모두가 얼마간 단파장 쪽으로 이동하고 진공탈착시 이와 반대로 장파장 쪽으로 이동하는 현상이 관찰된다.

이러한 현상에 대하여 현재 화학적 이동, 이중극자 어울림, 흡착에너지의 변화로 인한 것이라는 설명이 받아들여지고 있다. 화학적 이동에 관하여 Blyholder⁽¹⁰⁾는 CO의 압력이 커져 덮임율이 증가하면 금속으로부터 제공받을 전자에 대하여 많은 흡착된 CO분자가 경쟁하게 되고 따라서 CO분자에 제공되는 d전자가 부족해지고 Ru-C결합이 약해지며 그로인하여 C-O결합의 2π반결합 궤도함수에 제공되는 전자가 상대적으로 적게 되므로 C-O결합이 강해지고 진동수가 증가한다고 설명한 바 있다(화학적 이동). 또한 표면의 덮임율이 증가함에 따라 흡착열이 현저히 감소하는 데 이러한 감소로 인하여 Ru-C결합이 약해져 C-O결합이 진동수가 점차 증가되는 것으로 설명되기도 한다(흡착에너지). 이중극자 어울

림에 대하여는 Hollins¹¹⁾의 상세한 리뷰가 있다. 금속표면에서 흡착질의 농도가 커지면 이중극자 어울림 현상이 두드러져 흡수띠가 단파장으로 이동하고 흡광계수가 작아지고 인접 띠간 흡수세기 이동이 일어날 수 있음을 설명하고 있다.

오랜 시간(12시간) 진공탈착시켰을 때 흡수띠의 세기가 2 % Ru-SiO₂ 경우와 4 % Ru-SiO₂ 경우는 점차로 약해지는 경향을 보이나 1 % Ru-SiO₂ 경우는 비교적 짧은 시간(60분)의 진공탈착시에도 흡수띠가 없어졌다. 실리카 지지 루테늄에서 루테늄의 함량이 적어지면 루테늄 알맹이의 크기가 작아지며 낮은 지수의 금속 평면이 줄어들고 계단 및 모서리에 있는 금속원자가 증가할 것이 예측된다. 이러한 모서리나 계단에 있거나 높은 지수에 흡착된 일산화탄소의 결합에너지가 상대적으로 낮아 진공탈착시 쉽게 제거되리라 예측된다.

Fig. 7은 4 % Ru-SiO₂에서 CO의 압력을 1.0 torr에 고정하고 온도를 25°C에서 200°C까지 올려주었을 때의 스펙트럼으로 25°C에서 100°C로 온도를 올려주었을 때 가장 센 세기의 흡수띠가 2033.1 cm⁻¹에서 2020.0 cm⁻¹로 이동하고 넓어지며 중간 정도 세기의 흡수 어깨 또는 띠가 2081.3 cm⁻¹에, 가장 약한 세기의 흡수띠가 2141.1 cm⁻¹에 현저해지나 200 °C에서는 ~2141.1 cm⁻¹와 ~2081.3 cm⁻¹ 흡수띠는 분명하게 나타나지 않고 가장 센 흡수띠 2031.2 cm⁻¹이 2004.2 cm⁻¹로 이동하고 새로이 1830.6 cm⁻¹과 1601 cm⁻¹에 넓은 흡수띠가 나타났다.

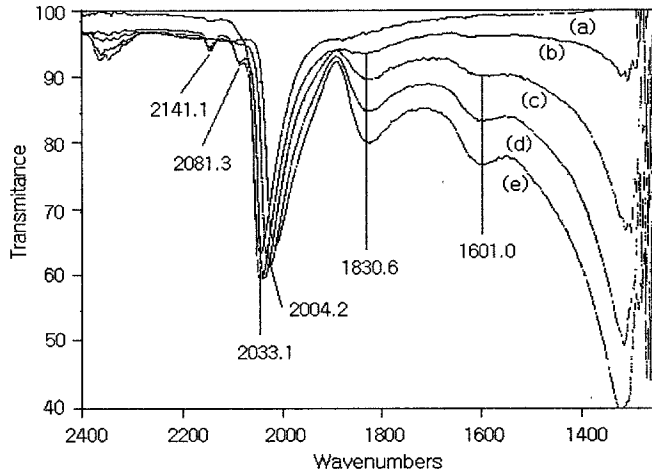


Figure 7. IR spectra of 4 % Ru-SiO₂ sample ass varying temperature
 (a) 25 °C (b) 50 °C (c) 100 °C (d) 150 °C (e) 200 °C

Fig. 8는 상기시료를 실온에서 진공탈착했을 때의 스펙트럼이다. 200°C에서 나타났던 1830.6 cm⁻¹와 1601 cm⁻¹ 흡수띠는 진공탈착시 10분 이내에 쉽게 사라졌다. 진공탈착시 60분 동안 ~2031.2 cm⁻¹ 흡수띠가 약간 파수가 증가했다가 다시 2004.2 cm⁻¹로 돌아 이동하고 ~2081.3 cm⁻¹ 흡수띠와 ~2141.1 cm⁻¹ 흡수띠, 1830.6 cm⁻¹ 흡수띠, 1601 cm⁻¹ 흡수띠는 쉽게 사라졌다.

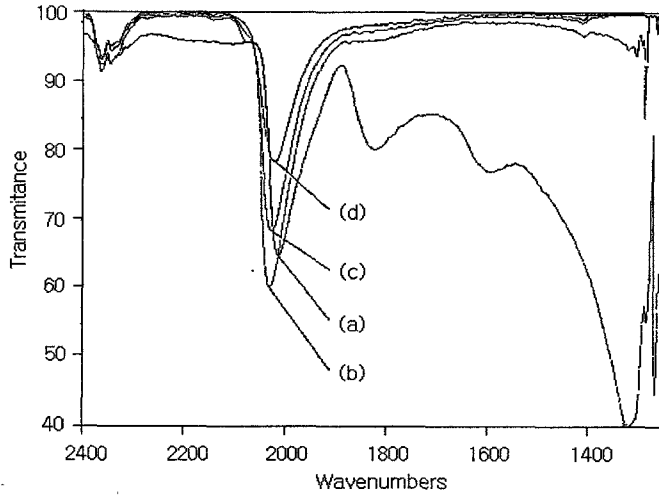


Figure 8. IR spectra of 4 % Ru-SiO₂ sample after pumping at 25 °C
 (a) 200 °C(0 min) (b) 10 min (c) 30 min (d) 60 min

Fig. 9은 SiO₂ 시료에서 CO의 압력을 1.0 torr에 고정하고 온도를 25°C에서 200°C까지 올려주었을 때의 스펙트럼으로 새로이 1810.0 cm⁻¹과 1588.3 cm⁻¹에 넓은 흡수띠가 나타났다. 1830.6 cm⁻¹ 흡수띠와 1601 cm⁻¹ 두 흡수띠는 SiO₂ 시료에서 CO의 압력을 일정히 하고 온도를 올려주었을 때 나타나는 1810.0 cm⁻¹과 1588.3 cm⁻¹ 흡수띠의 위치가 같고 진공탈착 시 쉽게 사라지므로 SiO₂ 진동 또는 SiO₂가 온도에 따른 흡광계수에 변화에 기인한 흡수띠로 판단된다.

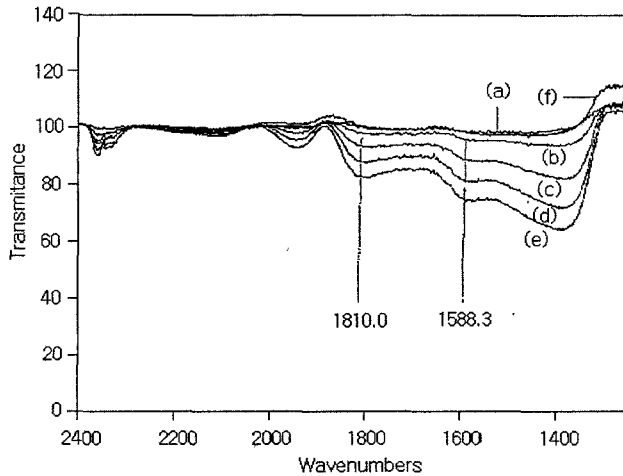


Figure 9. IR spectra of SiO₂ sample as varying temperature at 1.0 torr CO pressure
 (a) 25 °C (b) 50 °C (c) 100 °C
 (d) 150 °C (e) 200 °C (f) 25 °C

Fig. 10은 4 % Ru-SiO₂ 시료에서 CO/O₂ 분압비를 변화시켰을 때의 스펙트럼이다. CO/O₂ 분압비가 감소하면(O₂ 분압 증가) CO를 단독으로 흡착시켰을 때와 비교하여 ~2131.6cm⁻¹, ~2081.9cm⁻¹ 흡수띠의 흡수세기가 세어지므로 ~2131.6cm⁻¹와 ~2081.9cm⁻¹ 흡수띠는 흡착된 산소원자와 밀접한 관계가 있다고 볼 수 있다. O+CO/Ru(001) 계에 대하여는 많은 연구가 있어왔다. Hoffmann 등⁽⁸⁾에 의하면 순수한 Ru(001) 평면에 CO가 흡착되었을 때 선형결합된 CO가 1990 ~ 2042 cm⁻¹, 산화된 표면에서 2060~2090 cm⁻¹을 보이고 다리결합은 산화된 표면에서만 일어나고 1830~1840 cm⁻¹을 보임을 보고한 바 있다. 실리카에 지지된 Ru의 경우 (001) 평면뿐아니라 여러 높은 지수의 평면, 계단, 결함이 존재할 것이 열역학적으로 예상된다. 본 연구에서 관찰된 흡수띠 중 2004.2~2038.9 cm⁻¹는 Ru 원자에 선형결합된 CO 신축진동에 비롯된 것이고, 2077.5~2089.0 cm⁻¹는 산화된 Ru 원자 근처에 산화되지않은 Ru에 선형결합된 CO 신축진동에 비롯된 것이며 Ru(001)에 O와 공동흡착된 CO의 경우 2100 cm⁻¹보다 파수가 큰 흡수띠가 관찰된 바 없으나 2141.1~2145.0 cm⁻¹ 흡수띠는 50°C에서도 탈착되지 않고 안정하므로 산화된 Ru 원자에 결합된 CO의 신축진동에 의한 것이라는 추정이 가능하다. 따라서 본 연구의 결과는 Brown 등⁽³⁾의 주장을 뒷받침한다고 볼 수 있다.

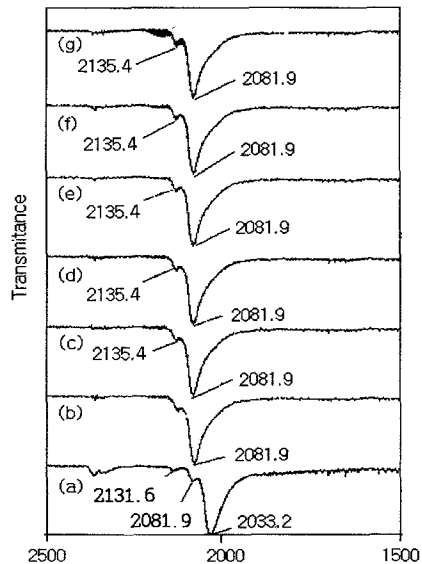


Figure 10. IR spectra of Ru-SiO₂ sample as varying CO/O₂ partial pressure ratio at 20°C

- (a) CO/O₂=0.2 torr-0.0 torr (b) 1.0 torr-0.2 torr (c) 1.0 torr-0.5 torr
 (d) 1.0 torr-1.0 torr (e) 1.0 torr-5.0 torr (f) 0.2 torr-50 torr

IV. 결론

- 1) 실리카 지지 루테튬(1 %, 2 %, 4 %)에 CO의 압력을 변화시키면서 적외선흡수스펙트

- 럼을 관찰하면 $2004.2\sim 2038.9\text{ cm}^{-1}$, $2077.5\sim 2089.0\text{ cm}^{-1}$, $2141.1\sim 2145.0\text{ cm}^{-1}$ 에서 흡수띠가 관찰되었고 흡수띠의 위치가 문헌에서와 대체로 일치한다.
- 2) 실리카 지지 루테늄(1 %, 2 %, 4 %)에 CO의 압력을 변화시키면서 적외선흡수스펙트럼 관찰하였을 때 CO의 압력의 증가에 따라 세 흡수띠 모두 단파장으로 이동하는데 이러한 현상에 대하여 현재 화학적 이동, 이중극자 어울림, 흡착에너지의 변화로 인한 것이라는 설명이 타당성 있게 받아들여지고 있다.
 - 3) 본 연구에서 관찰된 흡수띠 중 $2004.2\sim 2038.9\text{ cm}^{-1}$ 는 Ru 원자에 선형결합된 CO 신축진동에 비롯된 것이고, $2077.5\sim 2089.0\text{ cm}^{-1}$ 는 산화된 Ru 원자 근처에 산화되지않은 Ru 원자에 선형결합된 CO 신축진동에 비롯된 것이며 $2141.1\sim 2145.0\text{ cm}^{-1}$ 흡수띠는 산화된 Ru 원자에 결합된 CO의 신축진동에 의한 것이라는 추정이 가능하다. 따라서 본 연구의 결과는 Brown 등⁽³⁾의 주장을 뒷받침한다고 볼 수 있다.
 - 4) 4 % Ru-SiO₂에서 CO의 압력을 고정하고 온도를 올려주었을 때 나타나는 1830.6 cm^{-1} 과 1601 cm^{-1} 에 넓은 흡수띠는 가 나타났는데 SiO₂의 온도에 따른 흡광계수에 변화에 기인한 흡수띠로 판단된다.

References

1. L. Lynds, Spectrochem. Acta, 20, 1369(1964)
2. R. A. Dalla Betta, J. Phys. Chem., 79, 2519(1975).
3. M. F. Brown and R.D. Gonzalez, J. Phys. Chem., 80, 1731(1976).
4. T. E. Madey, H.A. Engelhardt and D. Menzel, Surface Sci., 48, 304(1975).
5. T. S. Rahman, A.B, Anton, N.R. Avery, and W.H. Weinberg, Phys. Rev. Letters, 51, 1979(1983).
6. L. Surnev, G. Rangelov, and G. Bliznakov, Surface Sci., 159, 299(1985).
7. S. Park, Y. Pae, and W. Chung, UOU report 20(1)(Natural Science and Engineering), 61(1989).
8. F. M. Hoffmann and M.D. Wiesel, Surface Sci., 253, 59(1991).
9. A. Schiffer, P. Jakob, and D. Menzel, Surface Sci., 389, 116(1997).
10. G. Blyholder, J. Phys. Chem., 79, 756(1975).
11. P. Hollins, Surface Science Reports 16, 51 (1992)