.....
 原 著 論 文 (6)

金属表面上のキセノンの吸着

石 信 一

苫小牧工業高等専門学校 〒059-12 苫小牧市字錦岡 443

(1988 年 12 月 28 日 受理)

Adsorption of Xenon Atoms on Metal Surfaces

Shin-ichi ISHI

Tomakomai National College of Technology 443 Nishikioka, Tomakomai 059-12

(Received December 28, 1988)

We have calculated adsorption energies of a xenon atom adsorbed on metal surfaces taking both an attractive charge-transfer energy and repulsive exchange energy into account, where the matrix elements are evaluated by the method of Pollard and Toya. The calculated values of adsorption energies and work function changes due to adsorption are in qualitative agreements with the experimental data. The relation between our present theory and the simple charge-transfer theory is discussed.

1. はじめに

金属表面上の希ガスの吸着の研究は、金属と気体の弱い相互作用系の典型としての基礎的な意義がある。遷移金属表面上のキセノンの吸着エネルギーは 0.2-0.5 eV であり、固体キセノンの凝集エネルギー (0.17 eV) に比べて大きい¹⁾。金属の仕事関数はキセノンの吸着によって減少し、その変化量は大きいときには ~ 1 eV を越える系もある¹⁾。Table 1 には、幾つかの多及び単結晶表面でのキセノンの初期吸着エネルギーと飽和吸着量での仕事関数変化の測定値を示した。

Mignolet⁵⁾ は、金属表面上にキセノン (一般に不活性ガス) の吸着に伴って仕事関数が減少することを初めて見出した。彼は、その変化を説明するために、金属とキセノンの吸着力として van der Waals 力のほかに、Mulliken⁶⁾ の電荷移動力 (Charge Transfer force: CT) を考えた。それによって、仕事関数変化と吸着エネルギーの大きさをコンシステントに説明できることが示唆した⁷⁾。以後、その CT 理論に沿った多数の報告がなされている^{8,9)}。しかし、それにもかかわらず金属-キセノンの吸着力と吸着キセノンの分極の機構について一致し

第 8 回表面科学講演大会 (1988 年 12 月 2, 3 日) にて発表。

Table 1 Experimental data for initial adsorption energies and work function changes at saturation coverage of xenon atoms adsorbed on a variety of metal surfaces (in units of eV).

Substrates	Adsorption energies	Work function decreases	Refs.
Cu (poly.)	0.23	0.63	2
Au (poly.)	0.20	0.52	2
Ni (poly.)	0.28	0.82	2
Pt (poly.)	0.33	0.95	2
Rh (poly.)	0.39	1.08	2
W (poly.)	0.35	1.40	2
Pd (111)	0.36	0.85	3
(100)	0.41	0.94	3
(110)	0.44	0.92	3
	0.17 (Cohesive energy of solid xenon)		4

poly.: polycrystalline surface

た見解には至っていない¹⁰⁾。

本論文の目的は、金属表面上のキセノンの吸着エネルギーを CT 理論の電荷移動エネルギーに加えて、反発ポテンシャルも陽に考慮した量子力学的理論により取り

扱う。それによって、キセノンの吸着エネルギー及び吸着に伴う仕事関数変化の大きさを計算し、実験結果と比べる。また、本論の取り扱いと簡単な CT 理論の対応を議論する。以下、本論文の概要は、2 章では Mulliken 流の（及び Mignolet の示唆による）CT 理論を復習し、その既知の結果について簡単に述べる。3 章では電荷移動エネルギーに加えて反発エネルギーも陽に考慮して吸着エネルギーを理論的に計算し、それらの結果を示す。

2. 簡単な CT 理論とその結果

金属 (M) とキセノン (Xe) の系を考える。両者が遠くに離れているとき、各系は基底状態にあるとする。この状態をエネルギーの基準点にとる。両者が近づいて電子分布の重なる領域では、パウリの原理に基づく交換反発力が働く。同時に、両者の間には電子移動が起こり、それに基づく引力も生ずる。このような吸着系の基底状態の波動関数が、

$$\Psi_0(\text{M}\text{Xe}) + \lambda \Psi_1(\text{M}^+\text{Xe}^+) \quad (2.1)$$

で近似的に表せるとする。Xe が負になる電子配置 (M^+Xe^-) のエネルギー準位は Xe の閉殻構造のため高くなる。従って、その寄与は小さいと考えられるので無視される。CT 理論では、 $\Psi_0(\text{M}\text{Xe})$ を “no-bond”, $\Psi_1(\text{M}^+\text{Xe}^+)$ を “dative” 状態の波動関数という。係数の 2 乗 λ^2 は、(M^+Xe^+) 電子配置の基底状態での重み (weight) を表す。電荷移動エネルギー (E_{ct}) は、本質的には化学結合力と同じものである。別の表現をすれば、(MXe) と (M^+Xe^+) の状態間の相互作用に基づく安定化エネルギーである。相互作用の行列要素 β を

$$\beta = \langle \Psi_1(\text{M}^+\text{Xe}^+) | U | \Psi_0(\text{M}\text{Xe}) \rangle \quad (2.2)$$

(U は相互作用オペレーターを表す。)

とすれば、 E_{ct} は 2 次の摂動エネルギーの表式によって、

$$E_{\text{ct}} = -\frac{\beta^2}{W_1 - W_0} \quad (2.3)$$

と書ける。ここで、(MXe) と (M^+Xe^+) の状態のエネルギー準位差を $W_1 - W_0$ で表す。また、(M^+Xe^+) 状態の重みは、波動関数の係数の 1 次摂動の表式として、

$$\lambda^2 = \left(\frac{\beta}{W_1 - W_0} \right)^2 \quad (2.4)$$

と書ける。 $e\lambda^2$ (e は素電荷) を吸着原子の有効電荷 (effective charge) という。その λ^2 は、吸着 Xe の分極の程度を表す量であるから次に述べる仕事関数変化から決めることができる。

吸着に伴う仕事関数変化 ($\Delta\phi$) は、吸着率 θ のとき、

$$\Delta\phi = 4\pi\mu N_A\theta, \quad \mu = e\lambda^2 D \quad (2.5)$$

で与えられる。 μ は吸着 1 原子当りの双極子モーメント、 N_A は単位面積当りの吸着原子数 ($N_A = 6 \times 10^{14}/\text{cm}^2$)、

Fig. 1 Charge transfer energies (E_{ct} , eq. (2.3)) and weights of the (M^+Xe^+) configuration (λ^2 , eq. (2.4)) as a function of distance between a xenon atom and metal surfaces.

D は Xe と金属表面の距離である。エネルギー単位差は、通常

$$W_1 - W_0 = I - \phi - (e^2/4D) \quad (2.6)$$

で近似される。 I は Xe のイオン化エネルギー (12.1 eV), ϕ は金属の仕事関数 (ϕ の代表値として 4.5 eV をとる), $e^2/4D$ は鏡像ポテンシャル (image potential) である。($I - \phi$) 項は、Xe の 5p 電子を金属のフェルミ準位に移すのに要するエネルギーである。

Fig. 1 には、M-Xe の距離 (D) を横軸として、 $\beta = \sqrt{2}$ eV のときの E_{ct} ((2.3) 式) と λ^2 ((2.4) 式) を示した。Fig. 1 では、 $|E_{\text{ct}}|$ が大きいほど λ^2 も大きくなり (従って、 $|\Delta\phi|$ も大きくなる)、実験結果 (Table 1) の傾向と一致する。こうして、(2.5) 式に従って、仕事関数変化の大きさを次のように解釈することができる。仕事関数が減少するのは、吸着 Xe の電子分布が金属側に偏り、吸着層が正に帯電した電気 2 重層が形成されるためである。電荷の偏りが小さくとも、Xe 原子の有効半径が大きい為に、2 重層の幅が大きくなるので変化量は大きくなる。

3. 計算方法と結果

前章の CT 理論はキセノンの吸着エネルギーや吸着に伴う仕事関数変化の定性的な理解として意味があった。しかし、吸着エネルギーの大きさにしても反発を無視しているので、M-Xe の平衡位置でのエネルギーの極小値にはなっていない。そのことが、従来、CT 理論が M-Xe 系の吸着力の解釈で説得力に欠ける部分であった。この章では、そうした点を改善するために、反発ポテンシャルや相互作用の大きさを表す β を定量的に取り入れ吸着エネルギーを計算する。その為に、系の波動関数や相互作用ポテンシャルを陽に書くことからまず始める¹¹⁻¹⁵⁾。

Xe の基底状態は中性の閉殻原子である。そこで、最

外殻の 5p 電子のみを問題にする。p 軌道は 3 重に縮退しているため、 p_z 軌道が表面に垂直になるように z 軸を決める。そうすると、 p_x と p_y 軌道は表面に平行になる。ここでは、 p_z 軌道の電子だけが金属と有効に相互作用するものとする。それ故、Xe の最外殻の 6 個の 5p 電子のうち $5p_z$ 軌道の 2 個のみを考慮する。金属の基底状態は、 N 個の価電子がフェルミ準位まで詰まっている。こうして、全系を $(N+2)$ 電子系として取り扱う。金属表面と真空の境界では金属の電子密度 ρ は階段的に変わるとする。即ち、金属内では $\rho = N/V_B$ (V_B は金属の体積)、真空側では $\rho = 0$ と近似する。金属を特徴付ける量は、本稿ではこの ρ (あるいは $r_s = (3/4\pi\rho)^{1/3}$) と ϕ である。しかし、遷移金属の場合にそうした近似がある程度許されるのは貴金属 (Cu, Ag, Au) の場合のみである。貴金属は、大雑把には自由電子と堅いイオンコアの集合とみなしてよい⁴⁾。従って、以下では下地金属 (substrate) として Cu の値 ($r_s = 2.66$ a. u., $\phi = 4.5$ eV^{4,16)} をとる。各系の基底状態のハミルトニアン H の固有値方程式については解かれているものとする。Xe の $5p_z$ 軌道と金属の 1 電子軌道関数は、それぞれ $\phi(\mathbf{r})$ と $\phi(\mathbf{k}_i, \mathbf{r})$ で表す。ここに、 $\mathbf{r}$ は電子の位置ベクトル、 $\mathbf{k}_i$ は波数ベクトル ($\mathbf{k}_i < \mathbf{k}$ の $\mathbf{k}$ の添字にはギリシア文字 $\mathbf{k}_a$ を用いる) を意味する。 $\phi(\mathbf{k}_i, \mathbf{r})$ の 1 電子エネルギーを $\varepsilon(\mathbf{k}_i)$ で表す。また、 $\phi^{(\uparrow)}(\mathbf{r})$ と $\phi^{(\downarrow)}(\mathbf{k}_i, \mathbf{r})$ はスピン軌道関数 (spin-orbital) を表し、 $\uparrow$ と $\downarrow$ はスピンの向きを示す。各々の系の 1 電子軌道関数は直交しているが、重なり積分 $d(\mathbf{k}_i)$ は

$$d(\mathbf{k}_i) = \langle \phi(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}) | \phi(\mathbf{r}) \rangle \neq 0 \quad (3.1)$$

に注意する。

(MXe) と (M^-Xe^+) の相互作用のみを問題にするので、全系の波動関数を

$$\Psi = a\Psi_0(MXe) + \sum_{\mathbf{k}_a} b(\mathbf{k}_a)\Psi_1(M^-Xe^+; \mathbf{k}_a) \quad (3.2)$$

と書く。ここで、 $\Psi_0(MXe)$ と $\Psi_1(M^-Xe^+)$ は $(N+2)$ 行 $(N+2)$ 列の Slater 行列式で表される。 $\Psi_1(M^-Xe^+; \mathbf{k}_a)$ は 5p_z 電子が金属のフェルミ準位より高い空準位 $\mathbf{k}_a$ に遷移する 1 電子励起 ($5p_z^{(\downarrow)} \rightarrow \mathbf{k}_a^{(\downarrow)}$) のみを考慮する。和 $\mathbf{k}_a$ ($> k_F$) はスピンの向き ($\uparrow$ と $\downarrow$) についてとる。係数 a, b は、次の規格化条件

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \Psi \rangle &= S_0 a^2 + 2a \sum_{\mathbf{k}_a} |b(\mathbf{k}_a)| |S(\mathbf{k}_a)| \\ &+ \sum_{\mathbf{k}_a} |b(\mathbf{k}_a)|^2 S_1 = 1 \end{aligned} \quad (3.3)$$

を満たす。ここで、

$$S_0 = \langle \Psi_0(MXe) | \Psi_0(MXe) \rangle \quad (3.4)$$

$$S_1 = \langle \Psi_1(M^-Xe^+; \mathbf{k}_a) | \Psi_1(M^-Xe^+; \mathbf{k}_a) \rangle \quad (3.5)$$

$$S(\mathbf{k}_a) = \langle \Psi_1(M^-Xe^+; \mathbf{k}_a) | \Psi_0(MXe) \rangle \quad (3.6)$$

である。エネルギー E を決める式は、変分法に従って、

$$(E_0 - S_0 E) - \sum_{\mathbf{k}_a} \frac{|V(\mathbf{k}_a) - S(\mathbf{k}_a)E|^2}{E_1(\mathbf{k}_a) - S_1 E} = 0 \quad (3.7)$$

となる。但し、項 $\langle \Psi_1(M^-Xe^+; \mathbf{k}_a) | H | \Psi_1(M^-Xe^+; \mathbf{k}_\beta) \rangle$ は無視した (従って、(3.7) 式はエネルギーについての 2 次摂動までの表式と本質的に同じである)。ここで、

$$E_0 = \langle \Psi_0(MXe) | H | \Psi_0(MXe) \rangle \quad (3.8)$$

$$E_1(\mathbf{k}_a) = \langle \Psi_1(M^-Xe^+; \mathbf{k}_a) | H | \Psi_1(M^-Xe^+; \mathbf{k}_a) \rangle \quad (3.9)$$

$$V(\mathbf{k}_a) = \langle \Psi_1(M^-Xe^+; \mathbf{k}_a) | H | \Psi_0(MXe) \rangle \quad (3.10)$$

で、 H は全系のハミルトニアンである。以下では、行列要素の大きさの評価に際して相互作用項だけを取り扱うので、 $M-Xe$ の相互作用ポテンシャル U を陽に書いておく。

$$U = \sum_B \frac{Z_A Z_B e^2}{r_{AB}} - \sum_i \frac{Z_A e^2}{r_{Ai}} - \sum_B \sum_i \frac{Z_B e^2}{r_{Bi}} + \sum_i \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (3.11)$$

ここで、 A と B は各々 Xe と M に属する添字、 i と j は電子のそれである。 Z_A と Z_B は Xe 及び M のイオンコアの荷電 ($Z_A = 2$, $Z_B = 1$)、 r はそれぞれ 2 粒子間の距離を表す。第 1 項目は $M-Xe$ のイオンコア間、第 2 及び第 3 項目は Xe 及び M のイオンコア-電子間、電子-電子間の相互作用ポテンシャルを表す。(3.7) 式には、空準位についての和が含まれているので、その和を平均値で近似的に置き換える¹²⁾。

$$\sum_{\mathbf{k}_a} \frac{|V(\mathbf{k}_a) - S(\mathbf{k}_a)E|^2}{E_1(\mathbf{k}_a) - S_1 E} = \frac{N_v}{2} \frac{|V - SE|^2}{E_1 - S_1 E} \quad (3.12)$$

ここで、 $N_v/2$ は、Xe の 5p 電子が金属の k_F 準位以上に遷移できる空準位の数である ($N_v = N$)。 $E_1(\mathbf{k}_a)$ は $I - \varepsilon(\mathbf{k}_a) + (M^- \text{ と } Xe^+ \text{ の相互作用エネルギー})$ の型で近似する。それで、 E_1 は M^-Xe^+ 状態の平均のエネルギー

$$\bar{E}_1 = I - \phi + 0.3\xi_0 - (e^2/4\pi) + (E_0/2) \quad (3.13)$$

で近似する。 $(I - \phi)$ 項は前述したもの、 $0.3\xi_0$ ($\xi_0 = (\hbar k_F)^2/2m_e$; $\hbar = h/2\pi$, h はプランク定数、 m_e は電子質量) は、Xe の 5p 電子が金属側に遷移し k_F 準位以上を占める電子の運動エネルギーのレベルについての平均である¹²⁾。(相互作用項) は、 M^- と Xe^+ の引力ポテンシャルを鏡像ポテンシャル ($-e^2/4\pi$) で、 M^- と Xe^+ と反発エネルギーは Xe^+ の 5p_z 電子 1 個と金属電子の反発ポテンシャルとして $(E_0/2)$ で近似した。こうして、(3.7) 式は

$$(E_0 - S_0 E) - \frac{N_v |V - SE|^2}{E_1 - S_1 E} = 0 \quad (3.14)$$

と書ける。同様に、係数の 2 乗 b^2 は、

$$b^2 = \sum_{\mathbf{k}_a} \left| \frac{V(\mathbf{k}_a) - S(\mathbf{k}_a)E}{E_1(\mathbf{k}_a) - S_1 E} \right|^2 a^2 \sim N_v \left| \frac{V - SE}{E_1 - S_1 E} \right|^2 a^2 \quad (3.15)$$

Table 2 Comparison between calculated values in terms of the present ((A)) and the simple CT ((B)) theories*. ($\sqrt{N_v}V=\beta$, $b^2=\lambda^2$)

	D_0 (a. u.)	$\sqrt{N_v}V$ (eV)	E_{ct} (eV)	E_{rep} (eV)	E (eV)	b^2	μ (Debye)	$\Delta\phi$ (eV)
(A)	4.4	3.33	-1.28	0.96	-0.32	0.074	0.83	1.87
(B)	4.4*	$\sqrt{2}$ *	-0.33		-0.33	0.054	0.60	1.37

* Values given as adjustable parameters.

Fig. 2 Calculated repulsive potential energies between a xenon atom and a metal ($\zeta=2.0$). The dashed curve represents the sum of the repulsions between p_x (p_y) electrons and a metal. The dotted-solid curve is the sum of the magnitudes of the solid and the dashed curves.

で、規格化条件 (3.3) 式を組合わせて決める。

上式 (3.14) と (3.15) 式の行列要素 (S, E_0, V) の計算は, Pollard¹¹⁾ 及び Toya¹²⁾ の方法に基づいて遂行する*。そこでの1電子軌道関数として、キセノンの $5p_x$ 軌道関数は Slater 型関数 ($N(\xi)\exp(-\xi r)r^4 \cos \theta$, $N(\xi)$ は規格化定数, ξ は軌道指数 (orbital exponent)), $\phi(k, r)$ は平面波 ($\exp(ikr)/\sqrt{V_B}$) で近似する。 ξ の値は文献 17) を参照して決める (以下では $\xi=2.0$ のときの結果である)。

Fig. 2 では、表面と Xe 原子の距離を横軸にして、 E_0 (反発ポテンシャル曲線) を示した。図中の点線は、Xe 原子の p_x (あるいは p_y) 電子1個と金属の交換反発分を4倍したもの、一点鎖線は実線と点線の和である。図から明らかなように、点線の大きさは実線のそれに比べて小さいので無視しても定性的な理解には問題ないことがわかる。

* 先の論文^{11), 12)}では K_1 の係数を1としているが2が正しい。

Fig. 3 Calculated interaction energies between a xenon atom and a metal ($\zeta=2.0$, $k_\alpha=1.04k_F$). The curves are different from the approximations of $\bar{E}_1$ in eq. (3.15). $\bar{E}_1$ of the heavy solid curve corresponds to $I-\phi+0.3\xi_0-e^2/4D+E_0/2$ and those in 1, 2 and 3 are $I-\phi$, $I-\phi+0.3\xi_0$ and $I-\phi+0.3\xi_0+E_0/2$, respectively.

Fig. 3 には、(3.14) 式から求めた E を太線で示した。図中の他の曲線 (1, 2, 3) は $\bar{E}_1$ の近似式 ((3.13) 式) の取り方を変えたものである。1, 2, 3 は、 $\bar{E}_1$ が各々 $I-\phi$, $I-\phi+0.3\xi_0$, $I-\phi+0.3\xi_0+E_0/2$ の場合である。($I-\phi-e^2/4z$ の場合には大きさが図の曲線の2倍以上になり、極小値の位置も小さくなるので省略した。) これらの曲線の比較は、 $\bar{E}_1-E_0$ が大きいほど引力部分 (電荷移動エネルギー) の寄与が小さくなるので、 E の値が小さくなることを示している。

E を求める (3.14) 式を移項して、 $E=E_{rep}+E_{ct}$ の形に書く。ここで、

$$E_{rep}=E_0/S_0 \quad (3.16)$$

$$E_{ct}=-\frac{N_v}{S_0} \frac{|V-SE|^2}{\bar{E}_1-S_1E} \quad (3.17)$$

である。こうして、**Fig. 4** には、 E_{rep} , E_{ct} 及び E を示した。図中の点線は、前章の E_{ct} ((2.3) 式で $\beta=\sqrt{2}$ eV の場合) によるものである。**Table 2** には、 E 曲線

Fig. 4 Illustration of the relation among E_{rep} , E_{ct} and $E (=E_{rep}+E_{ct})$. The dashed curve is due to eq. (2.3) for comparison.

の極小値の位置 (D_0) での E_{rep} , E_{ct} , E , b^2 , μ 及び $\Delta\phi$ の値 (A) と対応する 2 章の簡単な CT 理論からの値 (B) を掲げた。 $\Delta\phi$ は, (2.5) 式から計算した ($b^2=\lambda^2$, $z=D$)。Table 2 の結果は, Table 1 の実験結果と定性的には一致する。(A) と (B) の E 列の大きさがほぼ等しいのは, 単に β の大きさを (A) の E の大きさに等しくなるように取っただけである。

E_{ct} ((3.17) 式) の右辺で, $S_0=S_1=1$, $S=0$, $E=E_0$ と置き換え, 分母 ($\bar{E}_1-E_0$) の $\bar{E}_1$ として (3.15) 式を用いると,

$$\begin{aligned} \bar{E}_1-E_0 &= I-\phi+0.3\xi_0-e^2/4D-E_0/2 \\ &\sim I-\phi-e^2/4D \equiv W_1-W_0 \end{aligned} \quad (3.18)$$

と関係付けることができる。但し, $0.3\xi_0=E_0/2$ を仮定した。 β は $\sqrt{N_v}|V|$ に対応するが, その大きさは Table 2 にあるように $\beta \ll \sqrt{N_v}|V|$ である。それは, 2 章の簡単な CT 理論では反発力を無視しているからである。このように, β は, 上述したように adjustable パラメータの意味しかないことがわかる。

まとめると, (金属-キセノン) 系において電荷移動エネルギーに基づく吸着エネルギーと吸着に伴う仕事関数変化の大きさを理論的に計算した。得られた結果は, 定性的には実験結果の傾向を説明した。金属とキセノンの結合力で電荷移動力の重要性を示唆すると思われる実験

結果として, 吸着に伴う仕事関数変化の他に, 金属薄膜でのキセノン吸着に伴う電気抵抗の測定¹⁸⁾が報告されていることを付記しておく。

文 献

- 1) 例えば, B. E. Nieuwenhuys: Ned. Tijdschrift Vacuumtechniek **13**, 41 (1975).
- 2) B. E. Nieuwenhuys, O. G. van Aardenne and W. M. H. Sachtler: Chem. Phys. **5**, 418 (1974).
- 3) K. Wandelt and J. E. Hulse: J. Chem. Phys. **80**, 1340 (1984); K. Wandelt and B. Gumhalter: Surface Sci. **140**, 355 (1984).
- 4) C. Kittel: Introduction to Solid State Physics, 4th Edition (John Wiley & Sons, 1971).
- 5) J. C. P. Mignolet: Disc. Faraday Soc. **8**, 105 (1950).
- 6) R. Mulliken: J. Am. Chem. Soc. **74**, 811 (1952).
- 7) J. C. P. Mignolet: J. Chem. Phys. **21**, 1298 (1953); または "Chemisorption", ed. by W. E. Garner (Butterworths, London, 1957) p. 118.
- 8) 例えば, C. P. Flynn and Y. C. Chen: Phys. Rev. Lett. **46**, 447 (1981); F. A. Matsen, A. C. Mackrides and N. Hakerman: J. Chem. Phys. **22**, 1800 (1954).
- 9) G. Oxinos and A. Modinos: Surface Sci. **89**, 292 (1979); N. D. Lang: Phys. Rev. Lett. **46**, 842 (1981).
- 10) R. A. Kromhout and B. Linder: J. Chem. Phys. **81**, 2516 (1984).
- 11) W. G. Pollard: Phys. Rev. **60**, 578 (1941).
- 12) T. Toya: J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ. **6**, 308 (1958); **8**, 236 (1960).
- 13) J. Horiuti and T. Toya: "Solid State Surface Sci.", Vol. 1, ed. by M. Green (Marcel Dekker, New York, 1969) p. 1.
- 14) K. F. Wojciechowcki: Proc. Phys. Soc. (London) **87**, 583 (1966); Acta. Phys. Pol. **29**, 119 (1966); **33**, 363 (1969).
- 15) K. F. Wojciechowcki: Progress in Surface Sci. **1**, 65 (1971).
- 16) V. S. Fomenko: "Handbook of Thermionic Properties", ed. by F. V. Samsonov (Plenum Press, New York, 1966).
- 17) E. Clementi and C. Roetti: "Atomic Data and Nuclear Data Tables" (Academic Press, New York, 1974) Vol. 14.
- 18) R. Suhrmann, E. A. Dierk, B. Engelke, H. Hermann and K. Schulz: Naturwissenschaften. **43**, 127 (1956); J. Chim. Phys. **54**, 15 (1957).