金属—水素結合の電子分光学的研究 —— $X\alpha$ 法による ScH_2 , NiH_2 , YH_2 , PdH_2 の電子状態計算——

佐々木 貞吉

日本原子力研究所東海研究所原子炉化学部 〒319-11 茨城県東海村

(1982 年 6 月 25 日 受理)

Electron Spectroscopic Studies of Metal-Hydrogen Bonding ——Calculation of electronic structures of ScH_2 , NiH_2 , YH_2 and PdH_2 by the $X\alpha$ method——

Teikichi A. SASAKI

Division of Chemistry, Tokai Research Establishment, Japan Atomic Energy
Research Institute, Ibaraki-ken 319-11, Japan

(Received June 25, 1982)

The electronic structures of ScH_2 , NiH_2 , YH_2 , and PdH_2 with the cubic fluorite structure have been calculated using the discrete variational (DV)- $X\alpha$ method. Clusters studied were $(\text{Me}_6\text{H}_8)^{4+}$ and (Me_4H_8) (Me: metallic atom). The level profiles of the (Me_4H_8) clusters revealed that Me-H bonding levels are located more than 4 to 7.5 eV below the E_F level. The results are generally in good agreement with UPS spectra previously observed for the Me-H system. The charge states were determined to be 1.2 ± 0.4 for Me atoms and -0.6 ± 0.2 for H atoms. The charge on the H atoms decreases as the mass of the Me atom increases in a particular group of the Periodic System. This is consistent with prediction from Pauling's electronegativity. The calculated level profiles and charge states are used to predict XPS spectra of the valence-band region. Analyses of spectral patterns showed that a photopeak of the Me-H bonding levels disappears as the number of d electron is increased.

1. 緒言

遷移金属 (Me) は水素 (H) と反応しやすく、温度、圧力等の適当な外部条件下では $\text{H/Me} \approx 3$ の組成をもつまでに至る^{1,2)}。このような金属の水素に対する特異性は、水素のゲッター材 (Ti 等) や精製薄膜 (Pd 等) として広く実用に供されている。

他方、原子力の分野においても、水素に対する金属の挙動は大きな関心の的である。例えば、炉心部構成材の水素脆化は、核融合炉の技術的なフィジビリティとも関連する解決すべき重要な課題である。また、核変換で生成したトリチウムが、熱交換器等を通じて拡散・透過するという安全対策上の問題も解決されねばならない。金属、とりわけ合金中へ浸入した水素の溶存状態ないし結合状態については、このようにエネルギー利用の材料

科学的な面からも問題が提起されつつあり、解明が急がれている。

化合物の結合状態を調べる手法として、現在、X線光電子分光法 (XPS) が広く利用されている。しかし、これを Me-H 結合解明に適用したケースは極めて少なく⁴⁻⁷⁾、また信頼性にも乏しい。XPS では水素を検出できないという点に大きな原因がある。それでも、ここ数年来の研究から、金属水素化物の電子構造がかなり明確になってきた。特に、Switendick による Ni, Pd 等の水素化物に対する電子構造の理論的研究^{1,8)}、Perterman, Weaver らによる遷移金属水素化物についてのバンド計算⁹⁻¹²⁾、紫外線光電子分光 (UPS) などの実験¹³⁻¹⁵⁾から、水素の charge state は負になることが明らかにされつつある。しかしながら、これまでのバンド計算の結果を実測データと比較すると、レベル構造については必ずし

Table 1 Crystal lattice and related parameters of MeH_2 with cubic fluorite structure

Compound	$a_0(\text{\AA})$	Pauling's electronegativity of Me	Remarks
ScH_2	4.783	1.3	
NiH_2	3.721	1.8	
YH_2	5.204	1.2	for $\text{YH}_{1.96}$
PdH_2	4.03	2.2	

も満足しうるものではない。

我々は前報¹⁶⁾において、Ti, V, Zr, Nbの水素化物について電子構造を計算し、UPS, XPSなどの実測スペクトルと比較を試みた。そして、用いた計算法、すなわち discrete variational (DV)-X α 法^{17,18)} の有用性を検討するとともに、Me-H 結合解明に XPS をどのように活用しうるかを論じた。本報では、XPS の適用性をさらに拡大することをも目的とし、標記の水素化物について電子構造を計算した。

2. 計 算 法

本研究で扱った水素化物の結晶構造は、いずれも CaF_2 (フルオライト) 型で、Table 1 に示す格子定数をもつ。 MeH_2 に対する電子構造を与えるため、計算には Fig. 1 のような D_{2h} 対称性をもつ $(\text{Me}_6\text{H}_8)^{4+}$ および (Me_4H_8) クラスタを採用した。density of states (DOS) プロファイルおよび $\text{MgK}\alpha$ 線 (1253.6 eV) を励起光とする XPS のスペクトルは、前報¹⁶⁾ と同じ計算法を用いることによって求めた。計算結果の解析法についての詳細も、特にことわりのない限り前報のとおりである。

3. 結果と考察

3.1 電子構造と Me-H 結合の一般的性質

Fig. 1 $(\text{Me}_6\text{H}_8)^{4+}$ cluster extracted from cubic fluorite structure. Open and hatched circles represent hydrogen and metallic atoms, respectively. For (Me_4H_8) cluster two metallic atoms on the c-axis (A and B) are eliminated.

各原子軌道の占有電子数が、0.01 個以内に収束するまで iteration させたときの atomic orbital population ($\sum_{l,j}^{occ} c_{li} \cdot c_{lj} \cdot S_{ij}$; l は分子軌道, i および j は原子軌道) を Table 2 に示す。これから Me および H の charge state を求めると、採用するクラスターとは関係なくそれぞれ、正および負になることがわかる。後述するよ

Table 2 Atomic orbital populations and charge states

Cluster	Populations on Me				Charge of Me	Populations on H		Charge of H
	np ^{a)}	nd	(n+1)s	(n+1)p		1s	2s	
$(\text{Sc}_6\text{H}_8)^{4+}$	6.00	1.17	0.13	0.11	+1.59	1.68	0.00	-0.68
$(\text{Ni}_6\text{H}_8)^{4+}$	6.00	8.16	0.36	0.40	+1.08	1.20	0.10	-0.30
$(\text{Y}_6\text{H}_8)^{4+}$	5.96	1.18	0.08	0.05	+1.73	1.79	0.01	-0.80
$(\text{Pd}_6\text{H}_8)^{4+}$	5.99	8.33	0.25	0.24	+1.19	1.32	0.07	-0.39
(Sc_4H_8)	5.96	1.37	0.19	0.09	+1.36	1.68	0.00	-0.68
(Ni_4H_8)	6.00	8.35	0.41	0.38	+0.85	1.41	0.01	-0.42
(Y_4H_8)	5.96	1.36	0.11	0.02	+1.55	1.77	0.01	-0.78
(Pd_4H_8)	6.00	8.80	0.28	0.12	+0.80	1.39	0.01	-0.40

a) n is 3 for 3d transition-metal hydrides and 4 for 4d transition-metal hydrides.

うに、中性クラスターについての結果が実測データと良好な一致を示すため、以下では (Me_4H_8) クラスターの計算値に焦点を絞って議論を進めよう。

まず同一周期では、Me の d 電子数増加とともに H の charge state が零に近づき、共有結合性が強くなる傾向を示す。この理由は、一般に d 電子数増加により Me の電気陰性度が大きくなり、結果的に $\text{H} \rightarrow \text{Me}$ の電子移動が起こりやすくなることによる。金属水素化物における H の charge state と Me の電気陰性度には、Fig. 2 のような明瞭な関連性が認められる。古典的評価による電気陰性度が量子化学的に求めた charge state と密接に関連する点、興味深い。なお、3d 周期と 4d 周期では多

Fig. 2 Relationship between charge state of hydrogen and Pauling's electronegativity of transition metal. Data for TiH_2 , VH_2 , ZrH_2 and NbH_2 are taken from ref. 16. A value for CrH (unpublished) was obtained by the DV-X α MO calculation of a $[\text{Cr}_6\text{H}_7]^{1-}$ cluster.

Table 3 Gross overlap populations in (Me_4H_8) cluster

Orbitals	Populations			
	(Sc_4H_8)	(Ni_4H_8)	(Y_4H_8)	(Pd_4H_8)
H1s-Me3s	-0.09	-0.14	p ^{a)}	p
-Me3p	-0.21	-0.14	p	p
-Me3d	1.07	0.57	p	p
-Me4s	0.47	1.03	-0.09	-0.17
-Me4p	0.35	1.11	-0.23	-0.23
-Me4d	—	—	0.94	1.03
-Me5s	—	—	0.28	0.79
-Me5p	—	—	0.09	0.25
Σ	1.59	2.43	0.99	1.67

a) $|p| \leq 0.01$

少異なり、前者が後者よりも共有結合性が強くなる。これは前報¹⁶⁾でも論じたように、Table 1 に与えた格子定数が大きくなると、Me-H 結合がよりイオン性になることと関連する。

次に、Me-H 結合の性質を調べるため、H1s 軌道が Me のどの原子軌道と相互作用するかを検討した。

Table 3 には orbital overlap population ($\sum_i c_{ii} \cdot c_{ij} \cdot S_{ij}$) を示す。えられた値の大小から、d¹ 水素化物、d⁸ 水素化物で Me-H 結合性は大きく異なることがわかる。すなわち、d¹ 水素化物では $\text{Me}d\text{-H}1s$ 軌道の相互作用が圧倒的に大きい。しかし、d⁸ 水素化物になると、より外殻の $\text{Me}s, p\text{-H}1s$ 軌道の相互作用が顕著になる。特に、 (Ni_4H_8) クラスターでは、 $\text{Ni}4s, 4p\text{-H}1s$ 軌道の overlap population が $\text{Ni}3d\text{-H}1s$ 軌道のそれより大きく、最外殻軌道が Ni-H 結合に大きく寄与すると理解される。

3.2 ScH₂ および NiH₂ に対する DOS プロファイル

3.2.1 ScH₂

$(\text{Sc}_6\text{H}_8)^{4+}$ クラスターおよび (Sc_4H_8) クラスターを用

Fig. 3 Calculated DOS profiles of the $(\text{Sc}_6\text{H}_8)^{4+}$ and (Sc_4H_8) clusters. DOS profile of Sc metal taken from ref. 19 is also shown. UPS spectrum ($h\nu = 23 \text{ eV}$) is for $\text{ScH}_{1.85}$ taken from ref. 13.

いてえられた ScH_2 の DOS プロファイルを **Fig. 3** に示す。実線スペクトルおよび最下段の分布曲線は、それぞれ Weaver らによって測定された $\text{ScH}_{1.85}$ の UPS スペクトル ($h\nu=23\text{ eV}$, SOR 光使用)¹³⁾ と, APW (arguemented-plane-wave) 法で計算された母体金属 Sc の DOS プロファイル¹⁹⁾ である。いずれの場合も、最高被占分子軌道または E_F レベルを結合エネルギー E_b の起点とした。

UPS スペクトルで認められる 5.1 eV の光電子ピークは、 $h\nu$ を変化させてもエネルギーシフトを起こさない¹³⁾。クラスター計算からえられた DOS プロファイルに照らし合わせると、このピークは $\text{Sc}3d+\text{H}1s$ の軌道混成に起因することがわかる。ピーク位置に対応する計算値は、 $[\text{Sc}_6\text{H}_8]^{4+}$ クラスターでは 6.5 eV , $[\text{Sc}_4\text{H}_8]$ クラスターでは 4.6 eV となった。前報¹⁶⁾で記したように、用いた計算法はクラスター外部から受けるポテンシャルの影響を無視した近似のあらい方法である。にもかかわらず、中性クラスターを採用した場合の結果は、実測値との一致が概ね良好であると言える。ちなみに、バンド計算では 4.2 eV ⁹⁾, 4.6 eV ¹⁰⁾ 等の値が報告されている。また、UPS スペクトルに認められる 7.8 eV 付近の bump は $\text{Sc}4s+\text{H}1s$ の軌道混成によるものであると推測される。Sc 金属では、 E_F レベルの下に幅広いレベル構造を有するが、 $E_b=4\sim6\text{ eV}$ における DOS が E_F レベル近傍でのそれに比べて小さく、 ScH_2 のプロファイルとは全く異なる。

さて、Gimzewski ら⁵⁾ は Sc 金属、 Sc_2O_3 とともに Sc 金属に H_2 を室温吸着させた試料の XPS スペクトルを測定し、 $2p_{3/2}(E_b=398.8\pm0.2\text{ eV})$ のケミカルシフトはほとんどないと報告した。我々は彼らの実験を追試した。しかし、Sc 金属の純正表面に H_2 を吸着させても、XPS で検出するほどの水素化合物形成は認めることができなかった。従って、 ScH_x の XPS を測定したとする Gimzewski らの結論には疑問を感じる。Sc-H 相互作用は **Fig. 3** から明らかなようにかなり大きく、また **Table 2** から、Sc の charge state は $+1.36$ にも達するので、少なくとも 1 eV のケミカルシフトが観測されて不思議ではない。

3.2.2 NiH_2

ScH_2 に比べて $3d$ 電子の個数が多くなるため、 NiH_2 のレベル構造はかなり複雑になると予想される。実際、**Fig. 4** の $[\text{Ni}_6\text{H}_8]^{4+}$ クラスターおよび $[\text{Ni}_4\text{H}_8]$ クラスターに対する DOS プロファイルを **Fig. 3** と比較すると、より広いエネルギー範囲で Ni-H 相互作用が起っていることがわかる。

NiH_2 の DOS プロファイルについては、Kulikov

Fig. 4 Calculated DOS profiles of the $[\text{Ni}_6\text{H}_8]^{4+}$ and $[\text{Ni}_4\text{H}_8]$ clusters. DOS profile of Ni metal taken from ref. 21 is also shown. UPS spectrum ($h\nu=21.2\text{ eV}$) is for H_2 -exposed Ni (111) taken from ref. 20.

ら²²⁾ のバンド計算による結果が既に報告されている。KKR (Korringa-Kohn-Rostoker) 法を適用して求めた彼らの DOS プロファイルは、**Fig. 4** の $[\text{Ni}_6\text{H}_8]^{4+}$ クラスターに対する計算曲線と極めてよく似ている。特に、 E_F レベル近傍のプロファイルは両者でほとんど同じで、しかも $\text{H}1s$ 軌道のコンポーネントが認められないという同一の結果を与える。 NiH についても、ほぼ同じ傾向の DOS プロファイルであることが示された⁸⁾。

UPS の実測スペクトル ($h\nu=21.2\text{ eV}$)²⁰⁾ と比較すると、 $[\text{Ni}_6\text{H}_8]^{4+}$ クラスターが実測値を反映するように見受けられるが、実はそうではない。なぜなら、UPS の差スペクトルには、 $E_b=0.5, 1.5, 5.8\text{ eV}$ に $\text{H}1s$ 軌道からのコンポーネントが認められるからである。実測データとの一致はそれほどよくないが、 $[\text{Ni}_4\text{H}_8]$ クラスターの DOS プロファイルでは、 E_F レベル近傍が $\text{Ni}3d+\text{Ni}4p+\text{H}1s$ の軌道混成からなる。一方、 $[\text{Ni}_6\text{H}_8]^{4+}$ クラスターの場合、 E_F レベル近傍は非結合性 $\text{Ni}3d$ 軌道のみで構成される。以上のことから、実測データを反映するのは $[\text{Ni}_4\text{H}_8]$ クラスターの DOS プロファイルであると結論できる。

Fig. 5 Calculated DOS profiles of the $(Y_6H_8)^{4+}$ and (Y_4H_8) clusters. UPS spectrum ($h\nu=23$ eV) is for $YH_{1.73}$ taken from ref. 13.

3.3 YH_2 および PdH_2 に対する DOS プロファイル

3.3.1 YH_2

YH_2 のレベル構造は同一の外殻電子構造をもつ ScH_2 のそれに酷似すると予想される。このことは、Fig. 3 と Fig. 5 の対比によって確かめることができる。Weaver らによる $YH_{1.73}$ の UPS スペクトル ($h\nu=23$ eV)¹³⁾ と比較すると、 $(Y_6H_8)^{4+}$ クラスタよりは (Y_4H_8) クラスタの DOS プロファイルが Y-H 結合の様相を、よりよく再現できようである。UPS スペクトルには、Y-H 結合に起因する光電子ピークが3種類観測される。実測値、5.1, 5.5, 6.3 eV に対応するかたちで、 (Y_4H_8) クラスタの DOS プロファイルにも3個のピークが認められる。Weaver ら¹³⁾はこれらの光電子ピークを、それぞれ、Y4p+H1s, Y4d+H1s, Y4d 軌道と同定した。しかし、Fig. 5 に示すコンポーネントから、各ピークをそれぞれ、Y4d+H1s, Y5s+H1s, Y5s+H1s の軌道混成に帰属せざるをえない。この帰属は、UPS のスペクトルパターンについて見出された $h\nu$ 依存性¹³⁾からも支持される。すなわち、5.1 eV は $h\nu$ の値に依存せず、 $h\nu=18\sim70$ eV の範囲で定常的に出現する。一方、5.5, 6.3 eV ピークは $h\nu$ が大きくなると消失し、光イオン化断面積に sensitive なバンドであることを示唆する。しかも、上記の $h\nu$ 範囲において、5.1 eV ピークは E_F レベル直下の非結合性 Y4d ピークと強度的にほぼ同じ挙動を示す。Weaver らが指摘するように、6.3 eV ピークが Y4d 軌道からなるならば、これは非結合性 Y4d ピーク ($E_b \approx 0\sim2$ eV) と同じ $h\nu$ 依存性を示すはずであり、実験事実と矛盾する。5.5, 6.3 eV ピーク強度が $h\nu$ 増加とともに減少するのは、これらが概ね H1s 軌道

Fig. 6 Calculated DOS profiles of the $(Pd_6H_8)^{4+}$ and (Pd_4H_8) clusters. DOS profile of Pd metal taken from ref. 24 is also shown. UPS spectrum ($h\nu=21.2$ eV) is for H_2 -exposed Pd metal taken from ref. 23.

のコンポーネントであるためと考えられる。

同一の外殻電子構造をもつ ScH_2 の DOS プロファイルに比べ、 YH_2 に対するクラスタ計算では、結合性 H1s 軌道のレベルが ~ 0.3 eV 低下し、同時に結合性バンド構造の幅は 4 eV から 3 eV に狭まる。この理由は前報¹⁶⁾で論じたように、 YH_2 の格子定数が ScH_2 のそれに比べて大きいこと、Y-H 相互作用が減少し、これが結合エネルギーの低下を招くからである。

3.3.2 PdH_2

d^8 電子構造の Pd 金属は、 $E_b=0\sim5.5$ eV に幅広いバンドを有する。これを反映して、 PdH_2 の DOS プロファイルも Fig. 6 のように混み入ったパターンとなる。Eastman ら²³⁾が測定した UPS スペクトル ($h\nu=21.2$ eV) を検討すると、5.3 eV の光電子ピークは Pd-H 結合に帰属される。これは、 (Pd_4H_8) クラスタに対する計算でえられた Pd4d+H1s の混成軌道 ($E_b \approx 4.5\sim6$ eV) に対応すると考えられる。 $(Pd_6H_8)^{4+}$ クラスタの場合、UPS スペクトルで観測されたエネルギー領域

には Pd-H 結合に起因するコンポーネントが認められない。なお、PdH_{0.75} の DOS プロファイルについては APW 法を用いた計算例が報告されている^{1,8)}。我々が [Pd₄H₈] クラスタで求めた PdH₂ の計算結果は、 E_F レベル近傍を除けばこの PdH_{0.75} についての DOS プロファイルと概ね一致する。唯一の相違点である E_F レベル近傍の変化は、PdH₂ になると非結合性 Pd4d の軌道電子数が少なくなり、このことが DOS の減少をもたらすことによって生ずる。

同一外殻電子構造をもつ NiH₂ の DOS プロファイルに比べると、PdH₂ の場合は H1s 軌道からのコンポーネントが減少する。さらに、 E_F レベル直下コンポーネントは非結合性 Pd4d 軌道のみとなる。この現象は、d¹ 水素化物で認められた傾向、すなわち Me-H 結合性バンドが ScH₂ より YH₂ で狭まることに対応する。

3.4 価電子帯の XPS スペクトル

MgK α 線を励起光とする XPS のスペクトル強度は、Scofield の光イオン化断面積²⁵⁾を用いて計算した。結果を Fig. 7, 8 に示す。Fig. 7 から明らかなように、NiH₂ では Ni-H 結合に伴う光電子ピーク強度が相対的に減少する。これに対して、[Sc₄H₈] クラスタで認められる $E_b=3\sim 8$ eV の光電子ピークは、Sc-H 結合に特有のスペクトルパターンである。この部分の光電子ピークが、主に Sc3s, 3p 等の内殻軌道によるコンポーネントである点、興味深い。これは、内殻軌道の光イオン化断面積が、d 電子のその 22~35 倍²⁵⁾にも達するからで

ある。Sc 金属では、 $E_b=8.1$ eV にかけてピーク強度は単調に減少し²⁶⁾、ScH₂ に対する計算スペクトルとは全く異なる。他方、[Ni₄H₈] クラスタについてえられた計算スペクトルは、Ni 金属の XPS スペクトル²⁷⁾と大きな差異はない。従って、XPS で NiH₂ を同定するためには、内殻軌道、例えば Ni2p_{3/2} ($E_b\approx 855$ eV) のケミカルシフトを解析する以外に手法はないと考えられる。ただ、Table 2 の charge state から推測して、観測されるであろうケミカルシフトもかなり小さいと予想される。

Fig. 8 の YH₂ および PdH₂ に対する計算スペクトルについても、3d 遷移金属水素化物の場合と同様のことが言える。すなわち、d¹ 水素化物である YH₂ では $E_b=4\sim 8$ eV に Y-H 結合特有の光電子ピークが現われるものの、PdH₂ では Pd-H 結合による特徴的なピークは認め難い。このように、d⁸ 水素化物で Me-H 結合に伴う光電子ピークが消失するのは、d 電子数が増加して E_F レベル直下の非結合性 d 電子によるピーク強度が強くなり、これを反映して $E_b=0\sim 4$ eV の DOS が増えるため、相対的に $E_b=4\sim 8$ eV のピーク強度が減少することによる。

前報で扱った d², d³ 水素化物の XPS スペクトルと比較すると、ScH₂ および YH₂ の Me-H 結合性光電子ピークは、非結合性光電子ピーク ($E_b=-2\sim 4$ eV) より相対的にシャープになるため、実際のスペクトル観測でも両者を明瞭に識別しようと考えられる。現在までのと

Fig. 7 Calculated XPS spectra for ScH₂ (upper) and NiH₂ (lower). Binding energy is referred to E_F level as $E_b=0$.

Fig. 8 Calculated XPS spectra for YH₂ (upper) and PdH₂ (lower). Binding energy is referred to E_F level as $E_b=0$.

ころ、計算スペクトルと対比しうる実測データは全く報告されていない。我々は目下、イオン注入法による水素化合物合成を試みている。 $H_2^+ \rightarrow Sc$ 系についての予備実験で、 $E_b = 4 \sim 8$ eV に Sc-H 結合によると思われる光電子ピークを観測し、Fig. 7 に類似するスペクトルパターンをえた。

4. 結 論

DV-X α 法により、 d^1 金属水素化合物および d^8 金属水素化合物の電子構造、価電子帯 XPS スペクトルを計算した。えられた主な結果をまとめると、次のとおりである。

- 1) $[Me_4H_8]$ という中性クラスターを採用することによって、実測データと良好な一致を示す MeH_2 の DOS プロファイルがえられる。 $[Me_6H_8]^{4+}$ クラスターについての結果は、バンド計算による DOS プロファイルと類似する傾向を与えるが、実測 UPS スペクトルとの一致はあまりよくない。
- 2) Me-H 結合形成の結果、Me は正、H は負の charge を帯びる。H の charge state は -0.6 ± 0.2 と見積られた。Me の電気陰性度が大きくなると、 $H \rightarrow Me$ の電子移動が起り、H の charge は減少する。
- 3) MeH_2 はいずれも $E_b = 4 \sim 7.5$ eV に Me-H 結合に伴う DOS プロファイルをもつ。d 電子数が増加すると、 E_F レベル近傍にも Me-H 相互作用に伴うレベル構造が現われる。
- 4) XPS スペクトルを測定すれば、 $E_b = 4 \sim 8$ eV に Me-H 結合特有の光電子ピークが現われる。このピークは主に内殻軌道のコンポーネントからなり、Me の d 電子数が少ないほどシャープになる。

文 献

- 1) A. C. Switendick, in R. F. Gould (ED.), Transition Metal Hydrides, American Chemical Society, Washington D. C., 1978, p. 311.
- 2) G. G. Libowitz, in G. G. Libowitz and M. S. Whittingham (ED.), Materials Science in Energy Technology, Academic, New York, 1979, p. 427.
- 3) トリチウムの化学, 「トリチウム化学」研究専門委員会編, 日本原子力学会, 1982.
- 4) V. I. Nefedov, Ya. V. Salyn, A. A. Chertkov and L. N. Padurets, Zh. Neorg. Khim. (English Transl.), **19** (1974) 785.
- 5) J. K. Gimzewski, D. J. Fabian, L. M. Watson and S. Affrossman, J. Phys. F, **7** (1977) L305.
- 6) H. F. Franzen, J. Merrick, M. Umana, A. S. Khan, D. T. Peterson, J. R. McCreary and R. J. Thorn, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **11**, (1977) 439.
- 7) B. W. Veal, D. J. Lam and D. G. Westlake, Phys. Rev. B, **19** (1979) 2856.
- 8) A. C. Switendick, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **76** (1972) 535.
- 9) D. J. Peterman, B. N. Harmon, J. Marchiandro and J. H. Weaver, Phys. Rev. B, **19** (1979) 4867.
- 10) D. J. Peterman and B. N. Harmon, Phys. Rev. B, **20** (1979) 5313.
- 11) D. J. Peterman, B. N. Harmon, D. L. Johnson and J. Marchiandro, Z. Phys. Chem. **116** (1979) S47.
- 12) J. H. Weaver and D. T. Peterson, J. Less-Common Met. **74** (1980) 207.
- 13) J. H. Weaver, D. T. Peterson and R. L. Benbow, Phys. Rev. B, **20** (1979) 5301.
- 14) J. H. Weaver and D. T. Peterson, Z. Phys. Chem. **116** (1979) S57.
- 15) J. H. Weaver, D. J. Peterman, D. T. Peterson and M. Franciosi, Phys. Rev. B, **23** (1981) 1692.
- 16) 佐々木, 曾我, 表面科学, **3** (1982) 17.
- 17) D. E. Ellis and G. S. Painter, Phys. Rev. B, **2** (1970) 2887.
- 18) E. J. Baerends, D. E. Ellis and P. Ros, Chem. Phys. **2** (1973) 41.
- 19) M. Sen and S. Chatterjee, J. Phys. F, **10** (1980) 985.
- 20) J. E. Demuth, Surf. Sci. **65** (1977) 369.
- 21) J. Callaway and C. S. Wang, Phys. Rev. B, **7** (1973) 1096.
- 22) N. I. Kulikov, V. N. Borzunov and A. D. Zvonkov, Phys. St. Sol. (b), **86** (1978) 83.
- 23) D. E. Eastman, J. K. Cashion and A. C. Switendick, Phys. Rev. Lett. **27** (1971) 35.
- 24) A. H. MacDonald, J. M. Daams, S. H. Vosko and D. D. Koelling, Phys. Rev. B, **23** (1981) 6377.
- 25) J. H. Scofield, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **8** (1976) 129.
- 26) L. Ley, O. B. Dabbousi, S. P. Kowalczyk, F. R. McFeely and D. A. Shirley, Phys. Rev. B, **16**, (1977) 5372.
- 27) S. P. Kowalczyk, Thesis, University of California, LBL-4319 (1976), p. 574.