

3d 遷移金属に注入された希ガス原子 (Ne, Ar, Kr, Xe) の内殻光電子分光

馬場 祐治・山本 博之・佐々木貞吉

日本原子力研究所化学部 ☎319-11 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4

(1992 年 5 月 15 日受付, 1992 年 6 月 17 日掲載決定)

Core-Level Photoelectron Spectroscopy of Rare-Gas Atoms (Ne, Ar, Kr, Xe) Implanted in 3d Transition Metals

Yuji BABA, Hiroyuki YAMAMOTO and Teikichi A. SASAKI

Department of Chemistry, Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Ibaraki-ken, 319-11

(Received May 15, 1992; Accepted June 17, 1992)

Core-level electronic structures have been investigated for rare-gas atoms (Ne, Ar, Kr, Xe) implanted in 3d transition metals. The extra-atomic relaxation energies in the core-ionization process of the rare gas atoms were estimated by means of the Auger parameters. It was found that the extra-atomic relaxation energies of the implanted xenon and neon increase with the number of d electrons of the host metal. The magnitudes of the relaxation energies of xenon are close to those of the host metals themselves rather than those of the xenon adsorbed on metal surfaces. These facts suggest that the core holes in rare-gas atoms are screened by the d electrons in the host metals. It was also elucidated that the extra-atomic relaxation energies of rare-gas atoms in the same hostmetal (Ti) increase with the atomic mass of the rare gases. This finding is interpreted by the consideration that the screening effect by the d electron grows with the atomic radius of the implanted rare gases.

1. 緒 言

元素の内殻軌道エネルギーは、原子状態と化合物で異なり、このエネルギーシフトは XPS においてケミカルシフトと呼ばれ、化学結合状態解析に広く利用されている。一般に XPS における内殻ケミカルシフトは、化学結合の生成に伴う原子状態と分子状態の内殻軌道ポテンシャルのシフト（始状態のシフト）と、内殻イオン化に伴う電子の再配列による緩和エネルギー（終状態のシフト）からなるが、これらを別々に求めることは難しい。

希ガス原子はフッ化物などの安定化合物を作る場合を除き、他の原子と軌道の相互作用が少ないため、内殻軌道のポテンシャルシフトが小さく、原子状態（気相状態）からの内殻軌道のエネルギーシフトは、主として緩和エネルギーによるものと考えられる。したがって希ガ

ス原子は内殻イオン化におけるエネルギー緩和過程を調べるためのよいプローブといえる。このような例として、金属表面に吸着した希ガス原子の内殻光電子スペクトルに関し多くの研究が行われ、ケミカルシフトの要因や内殻イオン化に伴う緩和エネルギーが明らかにされている¹⁻³⁾。これに対し、固体中の希ガス原子の内殻イオン化過程に関する研究例はほとんどなく、緩和エネルギーの大きさについても明らかでない。

本研究ではイオン注入法⁴⁻⁸⁾により 3d 系列の遷移金属中に捕捉された 4 種の希ガス原子 (Ne, Ar, Kr, Xe) に関し、XPS により内殻イオン化過程を調べた。オージェパラメータ法⁹⁾により、イオン化に伴う原子外緩和エネルギーをおのおのの遷移金属ターゲットについて求め、気相および表面吸着した希ガス原子の内殻イオン化過程と比較検討した。

2. 実験

試料には高純度 (>99.9%) の多結晶金属板 (10 mmφ × 0.2 mm) を用いた。試料を 1/4 μm のダイヤモンドペーストにより機械研磨したのち、超高真空容器内でアルゴンエッチングおよびアニーリングを繰返すことにより、表面を清浄化した。

これらの試料表面に、デュオプラズマトロニオン源で生成した希ガスイオン (Ne^+ , Ar^+ , Kr^+ , Xe^+) を室温で照射した。加速エネルギーは 5 keV, イオン電流密度は $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ($2.5 \times 10^{13} \text{ ions}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$) である。不純物イオンは分析マグネットにより選別した。

照射後、表面に捕捉された希ガス原子の内殻電子構造を、 $\text{Mg K}\alpha$ 線 (1253.6 eV), または $\text{Al K}\alpha$ 線 (1486.6 eV) を励起源とする XPS により測定した。測定中の真空度は $5 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ である。XPS 測定と同時に、X線励起による希ガスのオージェピークも測定した (XAES, X線誘起オージェ電子分光法)。エネルギーの校正は $\text{Au } 4f_{7/2}$ ($E_B = 84.0 \text{ eV}$) および $\text{Cu } 2p_{3/2}$ ($E_B = 932.6 \text{ eV}$) により行った。

3. 結果

金属 Ti に Ne^+ および Xe^+ イオンを $1 \times 10^{16} \text{ ions}/\text{cm}^2$ 照射したときの $\text{Ne } 1s$, $\text{Xe } 3d$ 領域の XPS スペクトルをそれぞれ Fig. 1, Fig. 2 に示す。気相のピーク位置¹⁰⁾を図中に矢印で示した。Ti 中の Ne および Xe からの内殻光電子ピークは気相に比べ、それぞれ 5.3 eV, 5.0 eV 低い。このエネルギー差は、Ti 表面の仕事

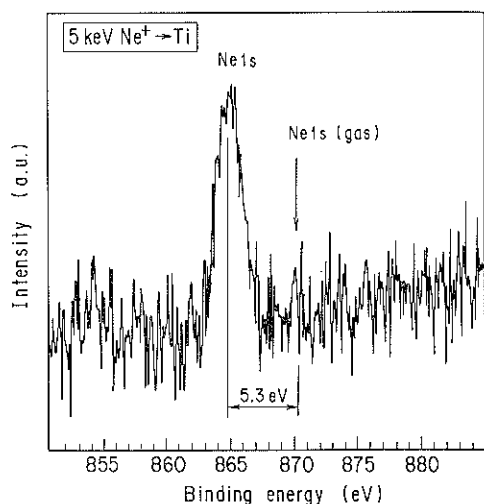


Fig. 1 $\text{Ne } 1s$ -XPS spectrum of neon implanted in titanium. The peak energy of gaseous neon is indicated by an arrow.

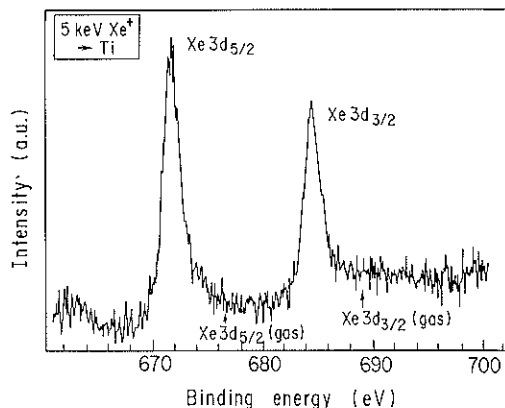


Fig. 2 $\text{Xe } 3d$ -XPS spectrum of xenon implanted in titanium. The peak energies of gaseous xenon are indicated by arrows.

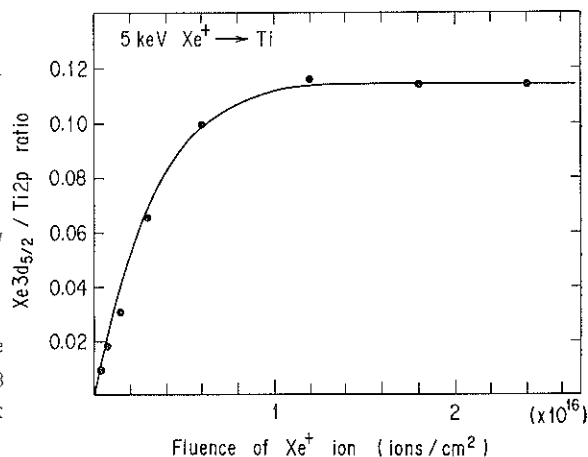


Fig. 3 Fluence dependence of the $\text{Xe } 3d_{5/2}/\text{Ti } 2p$ ratio in the XPS for titanium bombarded with 5-keV Xe^+ ions.

関数および内殻イオン化に伴う緩和エネルギーによると考えられる。

Fig. 3 に Xe^+ を金属 Ti に照射したときの XPS スペクトルにおける $\text{Xe } 3d_{5/2}/\text{Ti } 2p$ ピーク強度比と照射量の関係を示す。照射量が $1 \times 10^{16} \text{ ions}/\text{cm}^2$ 以上において、ピーク強度比はほぼ一定となる。これは、この照射量において、希ガスイオンの注入速度とスパッタリングによって表面層の後退する速度が等しくなったためと考えられる。この照射量領域における表面の Xe 濃度は内殻イオン化断面積¹¹⁾より計算すると原子比で約 4% であった⁷⁾。

金属に希ガスイオンを照射した場合、10 keV 以上の照射エネルギーでは、注入された希ガス原子は金属内でクラスターやバブルを作る場合がある¹²⁻¹⁵⁾。しかし、本

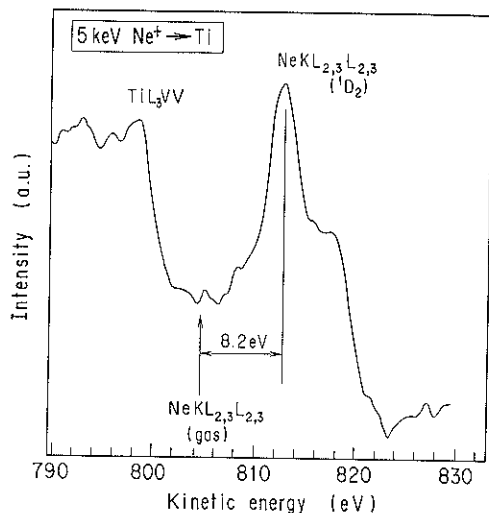


Fig. 4 NeKLL-XAES spectrum of neon implanted in titanium. The peak energy of gaseous neon is indicated by an arrow.

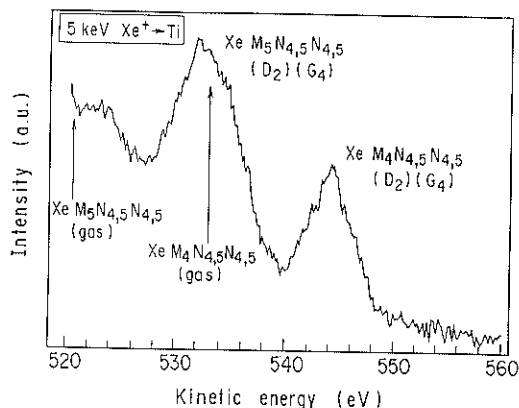


Fig. 5 XeMNN-XAES spectrum of xenon implanted in titanium. The peak energies of gaseous xenon are indicated by arrows.

実験ではスパッタリング率が1以上と大きく¹⁶⁾表面の希ガス原子濃度の飽和値が小さいこと、希ガスの内殻光電子スペクトルの形に照射量による変化が認められないこと⁷⁾などから、注入された希ガスは単独で金属の格子間あるいは置換サイトに捕捉されているものと考えられる。

Fig. 4 および Fig. 5 は XPS スペクトル中に現れる NeKLL および XeMNN のオージェスペクトルである (XAES スペクトル)。オージェピークのエネルギーは気相¹⁰⁾に比べ $\text{NeKL}_{2,3}\text{L}_{2,3}$ で 8.2 eV, $\text{XeM}_{5,4}\text{N}_{4,5}\text{N}_{4,5}$ で 11.9 eV 高く、気相とのエネルギー差は内殻ピークの場合 (Fig. 1, Fig. 2) の 2 倍近い。これはオージェ過程の終状態が 2 価の正イオンになるため、2 正孔の原子外殻

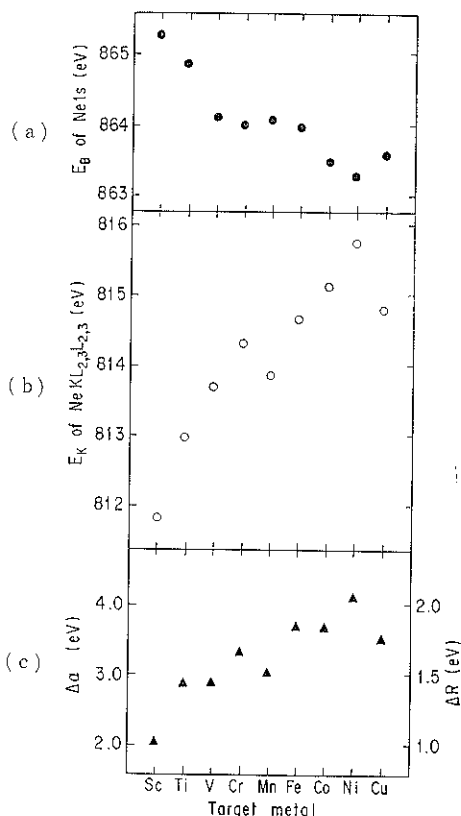


Fig. 6 Binding energies (E_B) of NeIs line (a), kinetic energies (E_K) of $\text{NeKL}_{2,3}\text{L}_{2,3}$ line (b), and energy shifts of Auger parameters (Δa) determined from those in gas phase (c) for neon implanted in 3d transition-metals. The transition metals are arranged according to the atomic number. The magnitude of the extra-atomic relaxation energy is given in the right side of the column (c).

和エネルギーの寄与が、1 正孔の場合 (内殻光電子ピーク) に比べ、大きいと考えられる。

3d 系列の遷移金属に注入された Ne および Xe に関し、内殻光電子ピーク、オージェピークのエネルギーをそれぞれ Fig. 6, Fig. 7 にまとめた。母体金属は原子番号順に並べてある。上段 (a) は光電子ピークのエネルギーであるが、Ne, Xe とともに、右へ行くほど、すなわち母体金属の d 電子数が増えるほど結合エネルギーが小さくなる傾向が認められる。これは主として金属の仕事関数による効果と考えられる。

オージェピークのエネルギーは Fig. 6, Fig. 7 の (b) 欄に示した。内殻光電子ピークの場合と同様に、オージェピークのエネルギーと母体金属の原子番号との間には相関関係があり、金属の d 電子数の増加とともにオージェピークのエネルギーが増大する傾向が認められる。

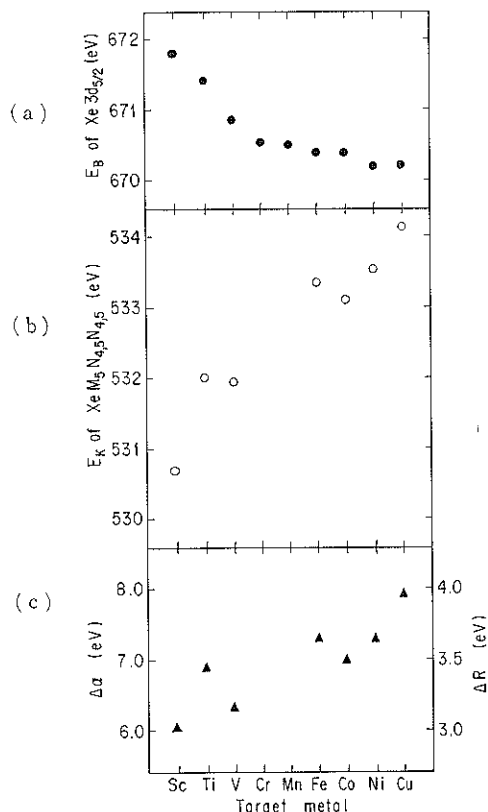


Fig. 7 Binding energies (E_B) of Xe $3d_{5/2}$ line (a), kinetic energies (E_K) of Xe $M_{4.5}N_{4.5}N_{4.5}$ Auger line (b), and energy shifts of Auger parameters ($\Delta\alpha$) determined from those in gas phase (c) for xenon implanted in 3d transition metals.

しかし、母体金属の原子番号に伴うエネルギー変化の割合は、内殻光電子ピークの場合に比べはるかに大きく、母体金属の d 電子によるエネルギー緩和の効果が 2 正孔の場合に、より顕著に現れることを示している。

4. 考 察

4.1 内殻結合エネルギーのシフト

まず、気相の希ガス原子と金属中の希ガス原子間の内殻結合エネルギーの差について考える。気相の希ガス原子の内殻光電子ピークは真空レベルを基準に測定されているのに対し、金属中の希ガス原子の場合は金属のフェルミ準位から測定されているため、両者はつぎの関係で表わされる。

$$E_B(\text{imp}) = E_B(\text{gas}) - \phi_m + \Delta V(x) - \Delta R(x) \quad (1)$$

ここで、 $E_B(\text{imp})$ および $E_B(\text{gas})$ はそれぞれ金属中および気相の希ガス原子の内殻結合エネルギー、 ϕ_m は母体金属表面の仕事関数、 $\Delta V(x)$ は結合に伴う内殻軌道の

エネルギーシフト (始状態のエネルギーシフト)、 $\Delta R(x)$ は内殻イオン化に伴う軌道の緩和エネルギー (終状態のエネルギーシフト) であり、原子内緩和エネルギーと原子外緩和エネルギーの和である。

遷移金属の仕事関数は、おおむね d 電子数の増加とともに大きくなる傾向があるため¹⁷⁾, Fig. 6(a) および Fig. 7(a) の傾向は (1) 式より近似的に母体金属の仕事関数を反映したものと考えられる。しかし、より正確に計算すると、たとえば上式を Ti 中の Xe に適用した場合、金属 Ti の仕事関数は 4.3 eV であるので¹⁷⁾, Fig. 2 より Ti 中の Xe の Xe $3d_{5/2}$ ピークは気相に比べさらに 0.7 eV 低い。これが ΔV および ΔR の寄与によるものと考えられる。金属-希ガス間には基底状態における化学結合の効果は小さいものの、軌道の重なりに関しては必ずしも明らかでなく、 $\Delta V=0$ と考えるのは危険である。たとえば金属表面に吸着した希ガス原子からの光電子放出において、始状態のエネルギーシフトを考慮する考え方もある¹⁸⁾。そこでつぎに、原子外緩和エネルギーのみを正確に見積もるために、オージェパラメータによる解析を行った⁹⁾。

4.2 オージェパラメータによる解析

オージェパラメータ (α) は、次式で定義される。

$$\alpha = E_B(\text{photo}) + E_K(\text{Auger}) \quad (2)$$

ここで、 $E_B(\text{photo})$ は光電子ピークより求めた内殻結合エネルギー、 $E_K(\text{Auger})$ は E_B の軌道を含む内殻軌道が関与するオージェ電子の運動エネルギーである (以下単に E_B , E_K と表記する)。両者は同じ XPS スペクトル中に現れるため、同時に測定される (Wagner らは $\alpha - h\nu$ を Auger parameter, (2) 式の α を Modified Auger Parameter と呼んでいるが¹⁹⁾, ここでは簡略のため α を単にオージェパラメータと呼ぶ)。オージェパラメータを用いる意味は、前述のように ΔV が 0 であるという仮定をしなくても緩和エネルギーのみを簡単に求めることができるという点にある。また、仕事関数、試料の帯電によるエネルギーシフトなど、測定上の誤差が計算の過程でキャンセルされるという実用的な利点もある (実際、金属の仕事関数の値は 0.3 eV 程度までのばらつきがある)。オージェパラメータに関する理論的解析は他の総説に譲り^{9, 19-21)}, ここでは本実験の系に即してオージェパラメータと原子外緩和エネルギーの関係を以下に示す。

ある元素のオージェパラメータ (α) を考えた場合、原子状態 (気相状態) からの α のシフト ($\Delta\alpha$) は次式で表わされる。

$$\Delta\alpha = \Delta E_B(X) + \Delta E_K(XYZ) \quad (3)$$

ここで、 ΔE_B および ΔE_K はそれぞれ内殻光電子ピーク

およびオージェピークのエネルギーの原子状態からのシフトであり、 X, Y, Z はこれらの過程が関与する内殻軌道を示す。Ne および Xe の場合、 X はそれぞれ $Ne1s$, $Xe3d_{5/2}$, Y, Z は $Ne(2p_{3/2}+2p_{1/2})$, $Xe(4d_{5/2}+4d_{3/2})$ に相当する。また、 $\Delta E_B(X)$ は次式で与えられる。

$$\Delta E_B(X) = -\phi_m + \Delta V(X) - \Delta R(X) \quad (4)$$

つぎに、オージェピークのエネルギーは次式で表わされる。

$$E_K(XYZ) = \phi_m + E_B(X) - (V(Y) + V(Z) + F(YZ) - R(YZ)) \quad (5)$$

ここで、 $F(YZ)$ はオージェ過程により生成した2つの正孔のクーロン相互作用、 $R(YZ)$ は正孔2つの終状態における緩和エネルギーである。したがって、ある元素の原子状態から測ったオージェピークのエネルギーシフトは、

$$\begin{aligned} \Delta E_K(XYZ) &= \phi_m + \Delta E_B(X) - \Delta V(X) \\ &\quad - \Delta V(Z) + \Delta R(YZ) \\ &= -\Delta V(Z) - \Delta R(X) + \Delta R(YZ) \end{aligned} \quad (6)$$

と表わすことができる。ここで、Ne, Xe の場合、測定した光電子ピークはすべて内殻軌道であるから、 $\Delta V(X) \equiv \Delta V(Y) \equiv \Delta V(Z)$ であり、(3), (4), (6) 式より、

$$\Delta\alpha \equiv -\Delta R(X) + \Delta R(YZ) \quad (7)$$

が得られる。緩和エネルギーは生成した正孔の数の2乗に比例するため ($\Delta R(YZ) \equiv 4\Delta R(X)$)²²⁾、最終的には次式が得られる。

$$\Delta\alpha \equiv 2\Delta R(X) \quad (8)$$

すなわち、気相状態から測定したオージェパラメータのエネルギーシフトは、原子外緩和エネルギーの約2倍となる。Fig. 8 および Fig. 9 に各金属中の Ne, Xe について E_B を横軸に、 E_K を縦軸にした2次元プロットを示した。この図で両者の和、すなわち 45° の直線は等しいオージェパラメータを表わしている。

つぎに気相の E_K および E_B の値¹⁰⁾を用い、各金属中の $\Delta\alpha$ を求めた。たとえば、気相の Xe は $E_B(3d_{5/2}) = 676.4 \text{ eV}$, $E_K(M_5N_4,5N_4,5) = 520.1 \text{ eV}$, $\alpha = 1196.5 \text{ eV}$ であるから¹⁰⁾、この値および Fig. 9 に示した各金属中の Xe のオージェパラメータより、金属中に捕捉された Xe の $\Delta\alpha$ が求められる。気相の Xe の原子外緩和エネルギーは0であるから、得られた $\Delta\alpha$ は周辺金属の伝導電子が希ガス原子の内殻正孔を遮蔽することによって生ずる原子外緩和エネルギーに対応する。Ne および Xe について得られた結果を Fig. 6(c) および Fig. 7(c) に示した。 $\Delta\alpha$ の値は Ne で 2.0 eV から 4.0 eV , Xe で 6.0 eV から 8.0 eV まで分布し、ばらついているが、母体金属の原子番号、すなわち d 電子の増加とともに大きくなる傾向が認められる。これは、内殻正孔の遮蔽に

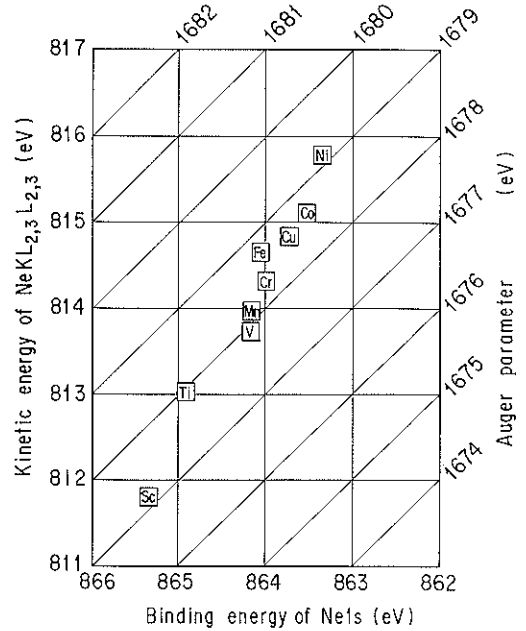


Fig. 8 Two-dimensional plot for neon implanted in 3d transition metals. The lines at an angle of 45° correspond to the same values of the Auger parameter.

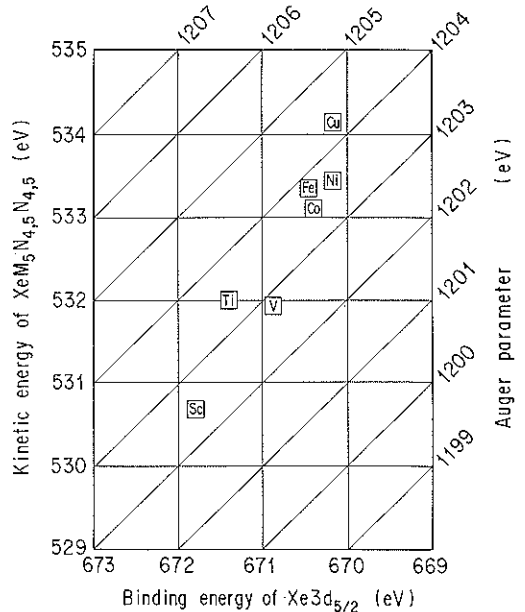


Fig. 9 Two-dimensional plot for xenon implanted in 3d transition metals. The lines at an angle of 45° correspond to the same values of the Auger parameter.

Table 1 E_B , E_K , α and $\Delta\alpha$ values for rare gas atoms implanted in titanium (in eV). For comparison, values for the gaseous phase¹⁰⁾ are given.

	E_B (imp)	E_B (gas)	E_K (imp)	E_K (gas)	α (imp)	α (gas)	$\Delta\alpha$
Ne	864.9	870.2	813.0	804.8	1677.9	1675.0	2.9
	(Ne1s)		(NeKL _{2,3} L _{2,3})				
Ar	243.3	248.5	213.9	203.5	457.2	452.0	5.2
	(Ar2p _{3/2})		(ArL ₃ M _{2,3} M _{2,3})				
Kr	209.9	214.4	1417.6	1460.4	1680.6	1674.8	5.8
	(Kr3p _{3/2})		(KrL ₃ M _{4,5} M _{4,5})				
Xe	671.4	676.4	532.0	520.1	1203.4	1196.5	6.9
	(Xe3d _{5/2})		(XeM ₅ N _{4,5} N _{4,5})				

母体金属の d 電子が寄与していることを示している。

原子外緩和エネルギーの大きさについてみると、Xe の場合、原子外緩和エネルギーの絶対値 (Fig. 7(c) の右側に示した) は 3.0 eV から 4.0 eV である。Kaindl らは Pd 表面に吸着した Xe 4d_{5/2} のイオン化に伴う原子外緩和エネルギーを種々の吸着層について測定し、単層吸着 (mono-layer) で 2.21 eV, 多層吸着 (multi-layer) で 1.31 eV という値を報告している¹⁾。本研究の結果は、これよりはるかに大きく、金属中の Xe では周辺の d 電子による内殻正孔の遮蔽効果が吸着 Xe より大きいことを示唆している。

遷移金属自身は正孔の遮蔽効果が最も大きい系のひとつとして知られている。Williams らによって求められた 3d 系列の遷移金属自身のイオン化に伴う原子外緩和エネルギーは Sc で 4 eV, Ni で 6 eV であり d 電子数の増加とともに大きくなる²³⁾。これらの値は本研究で得られた金属中の Xe の原子外緩和エネルギー (Fig. 7(c)) より 1~2 eV 大きい。金属の d 電子数とともに大きくなる傾向は一致しており、金属中の Xe の場合も緩和エネルギーは主として周辺金属の d 電子の遮蔽効果によると考えてよい。

Ne に関しても Xe の場合と同様に母体金属の d 電子数の増加とともに緩和エネルギーは増大する傾向が認められるが、 ΔR の絶対値は 1.0 eV から 2.1 eV であり、Xe に比べ小さい (Fig. 6(c))。Table 1 に Ti に注入された 4 種の希ガス原子について、各パラメータの値をまとめた。原子外緩和エネルギーは、Ne→Ar→Kr→Xe の順で増加しており、これは原子半径が大きくなるほど周辺金属の d 電子の遮蔽効果を受けやすくなるためと考えられる。

以上のように、遷移金属中に注入された希ガスの内殻正孔緩和過程においては、母体金属の d 電子による遮蔽効果が重要になることが明らかとなった。とくに原子半径の大きい Xe では、原子外緩和エネルギーの大きさは、吸着 Xe よりむしろ母体金属自身の内殻イオン化における緩和エネルギーに近い。したがってこの場合、内

殻正孔は金属自身の内殻イオン化と同様、母体金属の d 電子により遮蔽されると考えられる。

5. 結 言

3d 系列の遷移金属に注入された 4 種の希ガス原子 (Ne, Ar, Kr, Xe) に関し、内殻光電子スペクトルおよび X 線誘起オージェ電子スペクトルを測定し、以下の結論を得た。

- 1) 遷移金属中の Ne1s および Xe3d_{5/2} 光電子ピークは母体金属の d 電子数の増加とともに低エネルギー側にシフトする。
- 2) 遷移金属中の NeKL_{2,3}L_{2,3} および XeM₅N_{4,5}N_{4,5} オージェピークのエネルギーは母体金属の d 電子数の増加とともに増大する。
- 3) オージェパラメータより求めた Ne および Xe の内殻イオン化に伴う原子外緩和エネルギーは、母体金属の d 電子数の増加とともに増大し、その大きさは Xe の場合、吸着層よりむしろ母体金属自身の原子外緩和エネルギーに近い。
- 4) 金属中の希ガスの原子外緩和エネルギーは、Ne→Ar→Kr→Xe の順に増加し、原子半径が大きいくほど d 電子の遮蔽効果を受けやすくなることを示唆する。

文 献

- 1) G. Kaindl, T. C. Chiang, D. E. Eastman and F. J. Himpsel: Phys. Rev. Lett. **45**, 1808 (1980).
- 2) T. C. Chiang, G. Kaindl, F. J. Himpsel and D. E. Eastman: "X-ray and Atomic Inner-Shell Physics, AIP Conf. Proc. No. 94", ed. B. Crasemann (1982) p. 759.
- 3) 石信一: 表面科学 **9**, 146 (1988).
- 4) P. H. Citrin and D. R. Hamann: Phys. Rev. B **10**, 4948 (1974).
- 5) P. J. K. Paterson, P. H. Holloway and Y. E. Strausser: Appl. Surf. Sci. **4**, 37 (1980).
- 6) L. B. Church and J. Lyngdal: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **41**, 89 (1986).
- 7) Y. Baba, H. Yamamoto and T. A. Sasaki: Nucl.

- Instrum. Methods Phys. Res. B **63**, 391 (1992).
- 8) Y. Baba, H. Yamamoto and T. A. Sasaki : Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **63**, 424 (1992).
- 9) C. D. Wagner : Faraday Discuss. Chem. Soc. **60**, 291 (1975).
- 10) K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P. F. Heden, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L. O. Werme, R. Manne and Y. Baer : "ESCA Applied to Free Molecules" (North-Holland, Amsterdam, 1969).
- 11) J. H. Scofield : J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **8**, 129 (1976).
- 12) H. G. Haubold : Radiat. Eff. **78**, 385 (1983).
- 13) K. Izui, K. Hojou, S. Furuno, K. Ono and T. Kino : J. Electron Microsc. **33**, 381 (1984).
- 14) C. Templier, H. Gareme, J. P. Riviere and J. Delafond : Nucl. Instrum. Meth. B **18**, 24 (1986).
- 15) D. R. G. Mitchel, S. E. Donnelly, S. R. Glanvill, P. R. Miller and C. J. Rossouw : Nucl. Instrum. Meth. B **52**, 160 (1990).
- 16) J. Bohdansky : J. Nucl. Mater. **93/94**, 44 (1980).
- 17) H. B. Michaelson : J. Appl. Phys. **48**, 4729 (1977).
- 18) H. H. Rotermund and J. E. Demuth : Surf. Sci. **126**, 32 (1983).
- 19) C. D. Wagner, L. H. Gale and R. H. Raymond : Anal. Chem. **51**, 466 (1979).
- 20) M. Thompson, M. D. Baker, A. Christie and J. F. Tyson : "Auger Electron Spectroscopy" (Wiley, New York, 1985).
- 21) C. D. Wagner : J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **47**, 283 (1988).
- 22) S. Aksela, G. M. Bancroft, D. J. Bristow, H. Aksela and G. J. Schrobilgen : J. Chem. Phys. **82**, 4809 (1985).
- 23) A. R. Williams and N. D. Lang : Phys. Rev. Lett. **40**, 954 (1978).