

# 金属-真空表面的二次谐波理论\*

李 列 明      孙      鑫

复旦大学物理系, 上海, 200433;  
中国科学院上海技术物理研究所红外物理开放研究实验室, 上海, 200083

冯 伟 国

同济大学应用物理系, 上海, 200092

1989 年 3 月 30 日收到

对于金属表面上的二次谐波产生, 现有理论(流体动力学和密度泛函理论)的计算结果与实验数据相差一个数量级。本文利用相关基函数理论计算了 Al, Mg 和 Ag 表面上的二次谐波, 由于该方法较好地考虑了电子关联, 因而明显地改进了理论结果。

PACC: 7320; 7390; 7890

## 一、引 言

金属表面产生的光学二次谐波作为一种表面探测方法, 近年来得到了较大的发展<sup>[1]</sup>。光学信号具有灵敏度高和非破坏性等特点, 所以可弥补其它研究方法的困难和不足。表面二次谐波信号来源于三部分谐波电流: 一个趋肤深度内的体电流( $\sim$ 几百埃)和两个独立的面电流( $\sim$ 几埃)。面电流中一个垂直于表面, 另一个平行于表面。60 年代, 人们在这个领域就有许多初步的实验和理论研究<sup>[2]</sup>, 结果对体电流和平行于表面的电流得出了正确的定量分析结论, 但是, 由于忽略边界效应, 当时对垂直面电流的计算已被证明是错误的<sup>[3]</sup>。后来, Rudnick 和 Stern<sup>[3,4]</sup> 提出用唯象参数  $a, b$  分别衡量垂直和平行于表面的面电流强度。入射光场激发的频率为两倍基频的表面偶极强度的垂直与平行于表面的分量分别正比于  $a$  和  $b$ 。自此之后, 这方面的工作, 尤其是理论计算和实验测量与表面电荷分布直接相关的“ $a$ ”参数值, 已引起人们越来越广泛的注意<sup>[5-14]</sup>。

过去对  $a$  值的理论计算, 大多建立在自由电子气模型或流体动力学模型的基础上<sup>[3-6,9]</sup>, 结果给出  $|a| \approx 1$  的估计值(最新的精确结果<sup>[12]</sup>为  $a = -2/9$ )。但是, 正如许多文献<sup>[6,10]</sup>所指出的那样, 这些模型是非常粗糙的, 因它们都假定电子密度在金属内是常数, 而在其外为零, 也就是说在表面有个突变。这显然与实际不符, 而表面附近的电子行为对  $a$  的影响是很大的。此外, 作者认为, 流体动力学模型用经典力学的运动定律来描述电子沿垂直表面方向的运动, 在表面附近这样做是有问题的。1987 年的一个理论计算采用量子多体理论中的密度泛函理论, 在胶体模型下, 算出的结果和金属电子体密度有

\* 国家自然科学基金资助的课题。

关(流体动力学模型的结果则无关),当  $r_s = 2, 3, 4, 5$  时对应的  $a$  值分别为  $-28.4, -12.9, -8.6, -7.4$ , 然而密度泛函理论的实际计算用到了局域密度近似,这个近似所要求的条件  $|\nabla n/n|k_F^{-1} \ll 1$  在表面附近不成立. 对  $a$  值的实验测量,文献[7]报道的结果是对  $\text{Al}(r_s = 2.07) |a| \approx 1.5, \text{Ag}(r_s = 3.02) |a| \approx 0.9$ , 文献[11]报道对  $\text{Au}(r_s = 3.01) a \approx -1.4, \text{Cu}(r_s = 2.67) a \approx -1.6$ . 最近报道的一些实验结果则表明,  $\text{Ag}$  的  $a \approx -4.0^{[13,14]}$ ,  $\text{Al}$  和  $\text{Mg}$  的  $a$  值分别为  $-3.3$  和  $-5^{[15]}$ , 这些结果都与密度泛函理论的预言有很大的差别,所以用密度泛函理论计算  $a$  值的可靠性是值得怀疑的.

本文采用另一种多体理论——相关基函数理论来计算. 该理论是从研究量子液体理论中发展起来的,后来又用于有长程相互作用的均匀电子液体,以及计算金属表面的表面能与脱出功,均取得较满意的结果. 本文发展了相关基函数方法用来研究金属表面的光学二次谐波产生,由于较好地考虑了电子关联,因而改进了理论结果,使  $a$  的理论值接近于实验结果<sup>[13,14],2)</sup>.

## 二、参数 $a$ 的计算过程

求出半无限金属表面加上垂直于表面的均匀静电场  $E$  时电子的密度分布  $n(E, z)$ , 将  $n(E, z)$  展开为:

$$n(E, z) = n_0(z) + E n_1(z) + E^2 n_2(z) + \dots \quad (1)$$

设所加的电场是随时间变化的,

$$E(t) = E_0 \sin(\omega t) \quad (2)$$

当  $\omega$  足够小时,(2)式中的  $E(t)$  可以代替(1)式中的  $E$  而得到此时的电子密度分布

$$\begin{aligned} n(z, t) &= n_0(z) + E(t)n_1(z) + E^2(t)n_2(z) + \dots \\ &= n_{DC}(z) + n_\omega(z) \sin(\omega t) + n_{2\omega}(z) \cos(2\omega t) \\ &\quad + n_{3\omega}(z) \sin(3\omega t) + \dots \end{aligned} \quad (3)$$

式中

$$n_\omega(z) = E_0 n_1(z) + O(E_0^3), \quad (4)$$

$$n_{2\omega}(z) = -\frac{1}{2} E_0^2 n_2(z) + O(E_0^4). \quad (5)$$

在这种情况下,参数  $a$  正比于被激发的频率为两倍基频的表面偶极强度,为<sup>[10]</sup>

$$a = -64\pi^2 \bar{n} e^2 \int_{-\infty}^{\infty} dz z n_2(z). \quad (6)$$

文献[10]假定,对于  $\text{Al}, \text{Ag}$  等金属,红外光的频率足够低,以致上述过程可以成立,本文也采用同一假定.

对于简单金属,晶格势场的变化比较平缓,所以用均匀的正电背景来代替正离子晶格(称 Jellium 模型),对于 Jellium 模型,表面的位置就在正电背景的边缘上. 取表面法向为  $z$  轴方向,并取原点在表面上,正电背景的电荷密度为

1) 郑万泉等,预印本.

2) 郑万泉等,预印本.

$$n_+(z) = n_B \begin{cases} 1 & z \leq 0, \\ 0 & z > 0, \end{cases} \quad (7)$$

$n_B$  为平均价电子密度. 当加上沿  $z$  方向的均匀外电场时, 金属表面的哈密顿算符为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_i \int d\mathbf{R} \frac{e^2 n_+(\mathbf{R})}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}|} + eEz. \quad (8)$$

根据相关基函数理论, 基态波函数  $\phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  可近似表示为

$$\phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = F \cdot D, \quad (9)$$

式中  $D$  为由单电子波函数所组成的行列式,  $F$  为 Feenberg-Jastrow 因子

$$F = e^{\sum_{i < j}^{N} u(r_{ij})/2}. \quad (10)$$

对于库仑作用, 根据结构因子应满足的条件, 可定出关联因子  $u(r)$  为<sup>[15]</sup>

$$u(r) = \frac{-2e^2}{\hbar\omega_p} \frac{1}{r} (1 - e^{-br}), \quad (11)$$

式中  $\omega_p$  是金属等离子体频率,  $b$  为随密度  $n_B$  而变化的常数, 其数值已在文献 [15] 中给出. 在多体波函数(9)式中, 关联效应已由 Feenberg-Jastrow 因子描述, 交换效应应包括在  $D$  中, 因而需要用 Hartree-Fock 自洽场方法计算  $D$ .

计算中, 首先在 H-F 近似下求出电子的密度分布  $n_0(E, z)$  和组成  $D$  的单电子波函数, 然后按文献 [16] 的方法, 通过求解 C-W 方程求出

$$n(E, z) = N \frac{\int |\phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N}{\int |\phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N}, \quad (12)$$

式中  $\phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  由(9), (10), (11) 式给出.

### 三、 $n_0(E, z)$ 与 $D$ 的计算

Jellium 模型(7)式的单电子波函数为

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \propto e^{ik_x x} e^{ik_y y} \varphi_k(z), \quad (13)$$

而  $\varphi_k(z)$  由下述自洽方程决定:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} \varphi_k(z) + V(z) \varphi_k(z) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \varphi_k(z) \quad k = 0 - k_F, \quad (14)$$

$$V(z) = V_s(z) + V_{ex}(z), \quad (15)$$

$V_s(z)$  为静电势能, 决定于泊松方程

$$\frac{d^2}{dz^2} V_s(z) = -4\pi e^2 [n_0(E, z) - n_+(z)], \quad (16)$$

$V_{ex}(z)$  为 Hartree-Fock-Slater 近似下的交换势,

$$V_{ex}(z) = \frac{3}{2\pi} e^2 (3\pi^2 n_B)^{1/3} \left\{ 1 - \left[ \frac{n_0(E, z)}{n_B} \right]^{1/3} \right\}, \quad (17)$$

式中  $V_{\mathbf{r}_s}$  的零点已选在金属内  $z = -\infty$  处.

$$n_0(E, z) = \frac{1}{\pi^2} \int_0^{k_F} (k_F^2 - k^2) |\varphi_k(z)|^2 dk. \quad (18)$$

为了求解(14)–(18)式, 选取试探密度  $n'_0(E, z)$  作为(16), (17)式中的  $n_0(E, z)$ , 由(14)和(18)式求出新的电子密度  $n''_0(E, z)$ , 调整  $n'_0(E, z)$ , 使  $n''_0(E, z)$  等于  $n'_0(E, z)$ , 这时  $n'_0(E, z)$  就是(14)–(18)式的解  $n_0(E, z)$ . 由于数值计算中的收敛性问题, 这个过程不能用直接迭代的格式进行, 所以在数值计算中, 采用文献[17]的方法, 选取

$$n'_0(E, z) = n_B \begin{cases} 1 - Ae^{\alpha z} \cos(\gamma z + \delta) & z < 0, \\ Be^{-\beta z} & z \geq 0. \end{cases} \quad (19)$$

$n'_0(E, z)$  的连续性要求

$$1 - A \cos \delta = B. \quad (20)$$

$n'_0(E, z)$  对  $z$  的导数连续, 要求

$$A(\gamma \sin \delta - \alpha \cos \delta) = -\beta B. \quad (21)$$

电中性条件要求

$$A \frac{\alpha \cos \delta + \gamma \sin \delta}{\alpha^2 + \gamma^2} - \frac{B}{\beta} = \frac{E}{4\pi n_B}. \quad (22)$$

在(20), (21), (22)式的约束下, 用最优化程序选取 6 个参数  $\alpha, \beta, \delta, \gamma, A, B$ , 使

$$S \propto \int [n'_0(E, z) - n''_0(E, z)]^2 dz \quad (23)$$

最小, 由此求得的  $n'_0(E, z)$  作为  $n_0(E, z)$  的近似解. 由于受(19)式的限制,  $S$  不可能为零, 当  $S$  取极小时,  $(|n'_0(E, z) - n''_0(E, z)|)/n_B$  的最大值约为 0.03, 出现于  $z \approx 0$  的附近. 这代表了近似(19)式使  $n_0(E, z)$  的计算结果产生的误差.

#### 四、解 C-W 方程

在 Feenberg-Jastrow 波函数中关联因子  $u_{ij}$  的前面乘上参数  $\lambda$ , 则

$$\phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_{i < j, i, j=1}^N e^{-\frac{1}{2}\lambda u_{ij}} \cdot D. \quad (24)$$

于是, 分布函数  $p(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$  为  $\lambda$  的函数,

$$p(\mathbf{r}_1 | \lambda) = N \frac{\int |\phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N | \lambda)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N}{\int |\phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N | \lambda)|^2 d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N}, \quad (25)$$

$$\begin{aligned} p(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \lambda) &= N(N-1) \frac{\int |\phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N | \lambda)|^2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N}{\int |\phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N | \lambda)|^2 d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N} \\ &\equiv p(\mathbf{r}_1 | \lambda) p(\mathbf{r}_2 | \lambda) g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \lambda), \end{aligned} \quad (26)$$

$$p(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3|\lambda) = N(N-1)(N-2) \frac{\int |\phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N|\lambda)|^2 d\mathbf{r}_4 \dots d\mathbf{r}_N}{\int |\phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N|\lambda)|^2 d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N} \\ \equiv p(\mathbf{r}_1|\lambda)p(\mathbf{r}_2|\lambda)p(\mathbf{r}_3|\lambda)g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3|\lambda). \quad (27)$$

显然,  $p(\mathbf{r}|1) = n(E, \mathbf{z})$ ,  $p(\mathbf{r}|0) = n_0(E, \mathbf{z})$  分别为考虑和没有考虑关联时的电子密度,  $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2|\lambda)$  为两粒子关联函数, 而  $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3|\lambda)$  为三粒子关联函数, 按 C-W 方程<sup>[27]</sup>, 有

$$p(\mathbf{r}_1|\lambda) = p(\mathbf{r}_1|0) \exp \left\{ \int_0^\lambda d\lambda' \int u(r_{12}) p(\mathbf{r}_2|\lambda') g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2|\lambda) d\mathbf{r}_2 \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \int_0^\lambda d\lambda' \int u(r_{23}) p(\mathbf{r}_2|\lambda') p(\mathbf{r}_3|\lambda') [g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3|\lambda') \right. \\ \left. - g(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3|\lambda')] d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \right\}. \quad (28)$$

再对  $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3|\lambda)$  使用卷积近似

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3|\lambda) \approx 1 + h_{12}(\lambda) + h_{23}(\lambda) + h_{31}(\lambda) + h_{12}(\lambda)h_{23}(\lambda) \\ + h_{23}(\lambda)h_{31}(\lambda) + h_{31}(\lambda)h_{12}(\lambda) \\ + \int p(\mathbf{r}_4|\lambda) h_{14}(\lambda) h_{24}(\lambda) h_{34}(\lambda) d\mathbf{r}_4. \quad (29)$$

这里

$$h_{ij}(\lambda) = g(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j|\lambda) - 1. \quad (30)$$

方程(28)成为<sup>[27]</sup>

$$\ln \frac{p(\mathbf{r}_1|\lambda)}{p(\mathbf{r}_1|0)} = \sum_{l=0}^{\infty} A_l(\mathbf{r}_1|\lambda), \quad (31)$$

式中

$$A_1(\mathbf{r}_1|\lambda) = \int_0^\lambda d\lambda' \int d\mathbf{r}_2 u(r_{12}) p(\mathbf{r}_2|\lambda'), \quad (32)$$

$$A_2(\mathbf{r}_1|\lambda) = \int_0^\lambda d\lambda' \int d\mathbf{r}_2 u(r_{12}) p(\mathbf{r}_2|\lambda') h_{12}(\lambda'), \quad (33)$$

$$A_3(\mathbf{r}_1|\lambda) = \int_0^\lambda d\lambda' \int d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 u(r_{23}) p(\mathbf{r}_2|\lambda') p(\mathbf{r}_3|\lambda') h_{13}(\lambda'), \quad (34)$$

$$A_4(\mathbf{r}_1|\lambda) = \int_0^\lambda d\lambda' \int d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 u(r_{23}) p(\mathbf{r}_2|\lambda') p(\mathbf{r}_3|\lambda') h_{12}(\lambda') h_{23}(\lambda'), \quad (35)$$

$$A_5(\mathbf{r}_1|\lambda) = \frac{1}{2} \int_0^\lambda d\lambda' \int d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 u(r_{23}) p(\mathbf{r}_2|\lambda') p(\mathbf{r}_3|\lambda') h_{12}(\lambda') h_{13}(\lambda'), \quad (36)$$

$$A_6(\mathbf{r}_1|\lambda) = \frac{1}{2} \int_0^\lambda d\lambda' \int d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 u(r_{23}) p(\mathbf{r}_2|\lambda') p(\mathbf{r}_3|\lambda') p(\mathbf{r}_4|\lambda') h_{14}(\lambda') \\ \cdot h_{24}(\lambda') h_{34}(\lambda'). \quad (37)$$

然而(31)式中,  $A_1 + A_3$  是发散的, 这是由于遗漏了另一个表面的影响的缘故<sup>[26]</sup>. 考虑了另一个表面的影响, (32)–(37)式中的  $p(\mathbf{r}|\lambda)$  应换为<sup>[26]</sup>

$$p(\mathbf{r}|\lambda) + p(\mathbf{r}'|\lambda), \quad (38)$$

$r'$  的  $X, Y$  分量与  $r$  的相同, 而它的  $Z$  分量  $z'$  与  $r$  的  $Z$  分量  $z$  有如下关系:

$$(z' + z)/2 = Z_G \quad Z_G \rightarrow \infty. \quad (39)$$

文献[16]中证明了此时不存在发散问题。

从(31)–(39)式可解得  $p(r|1)$  即  $n(E, z)$ 。考虑到  $g(r_1, r_2)$  随密度的变化并不灵敏<sup>[18]</sup>, 所以在数值计算时, 采用金属内部的关联函数来代替表面附近的  $g(r_1, r_2|z)$ 。

## 五、结果与讨论

计算结果列于表 1。在表 1 中, 没有采用文献 [7, 11] 的结果作为实验数据。因为这些实验测量的实际上是玻璃-金属界面的二次谐波, 而我们计算的是金属-真空界面的情形。在计算中已经看到, 表面势垒的高度对  $\alpha$  的数值具有决定性的影响。因此金属-玻璃界面和金属-真空界面的  $\alpha$  值可能是相差很大的。从表 1 中可见, 本文结果与实验结果都在同一数量级内, 而密度泛函理论和流体动力学模型的结果比实验大一个数量级或小一个数量级, 相差太远。本文计算中, 采用了近似(19)式, Slater 近似(17)式, 忽略了晶格势场和内层电子的影响, 而且, 实验结果也会有一定的误差, 因此, 不能做到定量符合是意料中的。

表 1

$r_s$	2 (Al)	2.66 (Mg)	3 (Ag)	4	5
实验 <sup>[3, 14, 15]</sup>	-2.5—-3.5	-5	-3.2—-5.6		
本文结果	-10.3	-7.4	-6.5	$\approx -5.5$	
密度泛函理论 <sup>[10]</sup>	-28.4	-16.2 <sup>+</sup>	-12.9	-8.6	-7.4
流体动力学模型 <sup>[12]</sup>	-2/9	-2/9	-2/9	-2/9	-2/9

<sup>+</sup> 本文用插值方法从  $r_s = 2, 3, 4, 5$  的数据求出。

1) 郑万泉等, 预印本。

本理论工作是和复旦大学物理系章志鸣教授领导的实验研究紧密配合进行的。章志鸣教授、郑万泉博士和博士研究生董抒雁向作者提供了课题设想、实验数据和有益建议, 对此作者表示衷心感谢。在数值计算中使用了复旦大学计算中心的 CUMSS 库程序(中国高等学校数学和统计软件库), 本工作还得到 863-715 课题组的支持, 在此一并致谢。

- [ 1 ] T. F. Heinz, H. W. K. Tom and Y. R. Shen, *Laser Focus*, 19(1983), 101; Y. R. Shen, *J. Vac. Sci. Technol.*, 133(1985), 1464.
- [ 2 ] 60 年代大量工作的回顾和结论可参考:  
N. Bloembergen, R. K. Chang, S. S. Jha and C. H. Lee, *Phys. Rev.*, 174(1968), 813.
- [ 3 ] J. Rudnick and E. A. Stern, *Phys. Rev.*, B4(1971), 4274.
- [ 4 ] J. Rudnick and E. A. Stern in "Polaritons", edited by E. Burstein and F. Dernartini, (Plenum, New York, 1974).
- [ 5 ] J. E. Sipe, V. C. Y. So, M. Fukui and G. I. Stegeman, *Phys. Rev.*, B21(1980), 4389; *Solid State Comm.*, 34(1980), 523.
- [ 6 ] J. E. Sipe and G. I. Stegeman, in "Surface polaritons", edited by V. M. Agranovich and D. L. Mill,

- North-Holland, New York, (1982).
- [7] J. C. Quall and H. J. Simon, *Phys. Rev.*, **B31**(1985), 4900.
  - [8] O. Keller, *Phys. Rev.*, **B33**(1986), 990.
  - [9] M. Corvi and W. L. Schaich, *Phys. Rev.*, **B33**(1986), 3688.
  - [10] M. Weber and A. Liebsch, *Phys. Rev.*, **B35**(1987), 7411.
  - [11] C. C. Tzeng and J. Tiue, *Surface Sci.*, **192**(1987), 499.
  - [12] W. L. Schaich and A. Liebsch, *Phys. Rev.*, **B37**(1988), 6187.
  - [13] W. Q. Zheng, L. Li, S. Y. Dong and Z. M. Zheng, in "Digest of Technical papers", IQEC'88, Tokyo, The Japan Society of Applied Physics, (1988), p. 610.
  - [14] 郑万泉、董抒雁、睢小宇、章志鸣, 光学学报待发表.
  - [15] S. Chakravarty and C. W. Woo, *Phys. Rev.*, **B13**(1976), 4815.
  - [16] X. Sun, M. Farjam and C. W. Woo, *Phys. Rev.*, **B28**(1983), 5599.
  - [17] W. Schmick, D. Henderson, *Phys. Rev.*, **B30**(1984), 3081.
  - [18] 孙鑫、李铁城、吴家玮, 物理学报, **31**(1982), 1474.

## THEORY OF SECOND HARMONIC GENERATION AT METAL SURFACE

LI LIE-MING SUN XIN

*Department of Physics, Fudan University, Shanghai, 200433*

*Laboratory of Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics Academia Sinica, Shanghai, 200083*

FENG WEI-GUO

*Department of Applied Physics, Tongji University, Shanghai, 200094*

(Received 30 March 1989)

### ABSTRACT

For the second harmonic generation at metal surfaces, the existing theoretical results obtained from hydrodynamics and the density functional theory are one order of magnitude deviated from the experimental data. We calculate the second harmonic generation at Al, Mg and Ag surfaces by using the correlated basis function theory. Since the electron correlation can be considered more property in this approach, our theoretical results are closer to the experimental data.

**PACC:** 7320; 7390; 7890