

各種表面分析法の定量性

5. 赤外・ラマン分光分析の定量性

宋 高 治

東北大学工学部材料物性学科 〒980 仙台市荒巻青葉

(1986年4月2日 受理)

Quantitative Infrared and Raman Spectroscopy

Wataru SUETAKA

Department of Material Science, Faculty of Engineering, Tohoku University
Aoba-aramaki, Sendai-shi 980

(Received April 2, 1986)

Basic theories of infrared specular reflection, infrared emission and Raman spectroscopies are outlined in relation to the quantitative determination of species on solid surfaces. Infrared absorption and Raman scattering of species on a solid surface are induced by the electric field at the surface in contrast to the conventional infrared and Raman spectroscopy, where the transition is induced by the field of the incident light. The infrared emission from species on a metal surface shows a remarkable interference effect. The intensity of the signal from surface species observed in these methods shows, therefore, tremendous change in changing experimental conditions. Difficulties in quantitative analysis about the surface enhanced Raman scattering are given.

1. 光-光振動分光

狭義の光（近紫外-可視-赤外光）による測定法のうち、ここでは最近重要性を増している表面の赤外・ラマン分光を取上げる。これらの分光法によって超高真空中の固体表面のみならず、気体と反応しつつある金属表面とか、電解質水溶液中の電極表面などが直接測定出来る。これらの方法は感度不足が問題とされていたが、新しい測定法の開発と新しい現象の発見によって単分子層以下の測定が可能になった。また、情報分解能が高く、表面化学種の存在状態の詳細な考察には必須の測定法である。なお、赤外発光分光法は光の入射を必要とせず、厳密には光-光測定法ではないが、関連が深くまた試料の温度が上昇した場合の有用な測定法なので取上げる。

よく知られているように、通常の透過法による赤外吸収測定の場合には厚さ dI の試料による単位面積、時間当りの光強度の減少 $-dI$ は、

$$-dI = \alpha IdI \quad (1)$$

である。ここで α は吸収係数である。積分形にするとランバートの法則、

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{I_0}{I} \quad (2)$$

となる。ここに I_0, I はそれぞれ入射および透過法の強度である。 α は物質により一定であるから、 I_0/I を測定することにより膜厚 d 、すなわち存在量を知ることが出来る。ところが、金属など固体表面を反射法で測定する場合には、赤外吸収を誘起するのは入射光そのものではなく固体表面の振動電場であって、その強度は測定条件によって変化する。

赤外吸収は外部電場により誘起された状態 m から n への遷移により生ずる。いま、その単位面積当たり、単位時間に起る強度減少 $-dI$ をアインシュタインの誘導吸収係数 B_{mn} を用いて書くと、

$$-dI = h\nu_{mn} B_{mn} N_m Id/c \quad (3)$$

となる。ここに h はプランクの定数、 ν_{mn} は対象としている遷移の際に吸収する光の振動数、 N_m は状態 m にある単位体積中の分子数、 c は光速である。したがって、 α を B_{mn} を用いて書くことが出来る、

$$\alpha^* = h\nu_{mn} B_{mn} N_m/c \quad (4)$$

となる。なお、 B_{mn} を遷移モーメント μ_{mn} を用いて書

* 吸収は幅を持つので正確には α でなく $\int \alpha(\nu) d\nu$ と書くべきであるが、ここでは α の遷移モーメントとの関連を述べるのが目的なので簡単のため α を用いた。

き直すと,

$$\alpha = 8\pi^3 \nu_{mn} N_m |\mu_{mn}|^2 / 3ch \quad (5)$$

が得られる。固体表面に吸着した分子の場合、下に述べるように被覆率によって $|\mu_{mn}|$ は変化する。このように、表面分析の場合には測定条件によって(2)式の α と I_0 の両方が変化するので定量には十分の注意が必要である。

一方、自由分子の始状態 m から終状態 n への遷移に対応するラマン散乱の全強度 I_{mn} は、

$$I_{mn} = \text{const} (\nu_0 - \nu_{mn})^4 I_0 \sum_{\rho\sigma} |(\alpha_{\rho\sigma})_{mn}|^2 \quad (6)$$

で表せる。ここに I_0 は励起光強度、 ν_0 は励起光の、 ν_{mn} は mn 間のエネルギー差に対応する振動数である。 $\alpha_{\rho\sigma}$ は散乱テンソルの $\rho\sigma$ 成分であるが、分子に固有の値であるから、強度と振動数が一定の励起光を照射すれば I_{mn} も一定となる。したがって、励起光に照射される体積中に存在する分子の数に比例してラマン散乱強度は増加し、定量を行なうことが出来る。

ところが、表面分析の場合は赤外吸収と同様に I_0 が変化し、また吸着状態によって $\alpha_{\rho\sigma}$ も変化する。とくに、SERS (Surface Enhanced Raman Scattering) が起る条件ではそれらが著しく増大する。したがって、表面分子の定量にラマン分光を用いる場合には、これらの変化を十分考慮する必要がある。

2. 高感度反射赤外分光

粉体でない固体表面の赤外分光測定には高感度反射法が便利である。上に述べたように、赤外吸収を誘起するのは入射光と反射光の干渉によって固体表面に形成された振動電場であるが、その強度は入射光の偏光状態と入射角および固体の反射率によって著しく変化する。この電場強度は、表面からの距離によっても変化するが、固体表面の極めて薄い膜を対象とする場合には、その中の強度は近似的に一定と考えて良い。いま、膜厚 d が入射光の波長 λ に比べて極めて小さいとすると、薄膜の存在による反射率の増加 ΔR と清浄な表面の反射率 R_0

との比 $\Delta R/R_0$ は入射面に垂直 (s) および平行な (p) 偏光についてそれぞれ、

$$\left(\frac{\Delta R}{R_0}\right)_s = \frac{8\pi d n_1 \cos \varphi_1}{\lambda} I_m \left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}\right) \quad (7)$$

$$\left(\frac{\Delta R}{R_0}\right)_p = \frac{8\pi d n_1 \cos \varphi_1}{\lambda} I_m \left[\left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}\right) \times \left\{ \frac{1 - (\varepsilon_1/\varepsilon_2\varepsilon_3)(\varepsilon_2 + \varepsilon_3)\sin^2 \varphi_1}{1 - (1/\varepsilon_3)(\varepsilon_1 + \varepsilon_3)\sin^2 \varphi_1} \right\} \right] \quad (8)$$

と書ける¹⁾。ここに、 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ はそれぞれ媒質(透明)、薄膜、下地固体の誘電率、 $n_1 (= \sqrt{\varepsilon_1})$ は媒質の屈折率である。また、 I_m は複素数の虚部を意味する。この式から、一定の入射角 (φ_1) で特定な波長の s -または p -偏光を入射すると、 ε_2 が膜厚によって変化しなければ $|\Delta R/R_0|$ は膜厚に比例して増加するので定量に用いられることが分かる。

しかし、薄膜が赤外光を強く吸収する固体表面に存在し、それ自身が赤外光の強い吸収体でない場合には $I_m((\varepsilon_2 - \varepsilon_3)/(\varepsilon_1 - \varepsilon_3))$ の ε_2 による変化は極めて小さくなり、 $(\Delta R/R_0)_s$ は薄膜の情報を得るのに余り役立たない。これに対し、 $(\Delta R/R_0)_p$ はあとで述べるように薄膜の存在に敏感である。なお、(7)、(8)式は波長を変えながら $\Delta R/R_0$ を測定すると得られるのは薄膜のスペクトルそのものではなく、固体の誘電率の影響を強く受けたものであることを示している。しかし、実際上は金属や透明体など反射率が波長によって急激に変化することの無い固体表面にある薄膜の場合は、 $(\Delta R/R_0)_p$ の測定によって近似的な薄膜のスペクトルが得られる。

ここで代表的な例である高反射率金属 (Au, Ag, Cu など) 表面薄膜の場合についてより詳しく説明する。これらの金属表面で反射した光は入射光にほぼ等しい強度を持つ。この反射光は入射光と干渉して表面に定常電場を形成するが、その表面における強度を決めるのにもっとも重要なのは反射の際の位相の変化である²⁾。すなわち、 s -偏光が入射する場合には位相の入射角による変化は小さく、ほぼ $-\pi$ であるので Fig. 1(a), (b) に示す

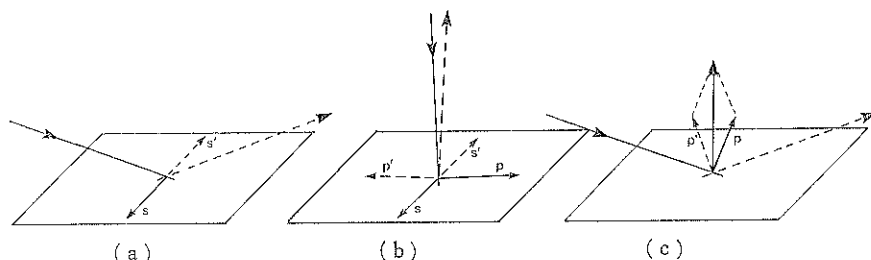


Fig. 1 Reflection of an infrared beam on a metal surface.

$p(p')$: field of the incident (reflected) p -polarized beam

$s(s')$: field of the incident (reflected) s -polarized beam

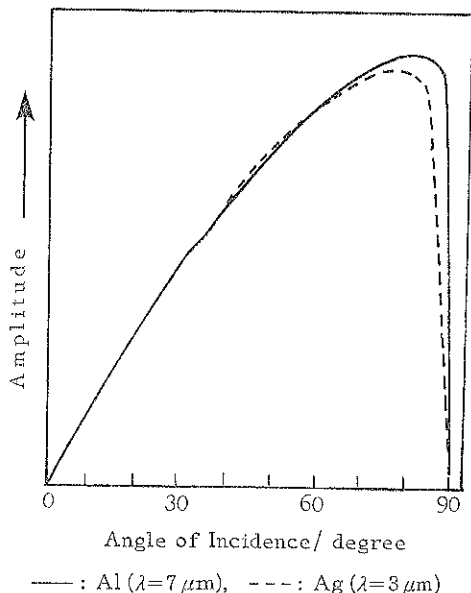


Fig. 2 Amplitude of the electric field normal to the metal surface, after Jasco Rept. 4 (6), 1 (1967).

ように干渉の結果表面に定常波の節をつくる。

p -偏光の場合は、位相は入射角 0° (垂直入射) の場合の零に近い値から入射角 90° (すれすれ入射) の場合の $-\pi$ まで連続的に変化する。その結果として、Fig. 1(c) に示すように大きい入射角で表面に垂直に偏った強い振動電場を生ずる。 p -偏光入射によって金属表面に生ずる垂直な振動電場の振幅は入射角によって Fig. 2 のように変化する。なお、これまで述べたことから分かるように、 s -偏光の与える電場 (表面に平行) および p -偏光が生ずる表面に平行な電場の振幅は極めて小さい。この結果から、 p -偏光を大きい入射角で入射すると、金属表面に強い振動電場を生ずるので、表面薄膜の吸収スペクトルを高い感度で測定出来ることが分かる。すなわち高感度反射法である。

高反射率金属表面に有機化合物薄膜が存在する場合は $\epsilon_3' \gg \epsilon_2'$, $\epsilon_3'' \gg \epsilon_2''$ ($\epsilon_i = \epsilon_i' - i\epsilon_i''$) であり、また $\epsilon_3' \gg \epsilon_1$ であるから (8) 式は次の簡単な式で近似される。

$$\left(\frac{\Delta R}{R_0}\right)_p = \frac{-4n_1^3 \sin^2 \varphi_1}{n_2^2 \cos \varphi_1} \alpha d \quad (9)$$

ここに n_2 は薄膜の屈折率である。したがって、 $(\Delta R/R_0)_p$ は α が一定であれば膜厚に比例して変化するはずであるが、Fig. 3 はそれを示す測定結果である。したがって、 α と n_2 が評価出来れば $(\Delta R/R_0)_p$ を測定することにより膜厚が求まる。これは金属表面には一般に成立することであるが、 d/λ が ~ 0.03 を越えると上記の近似式は成立しないので、3相系の反射率の式 (たとえば文献 1)

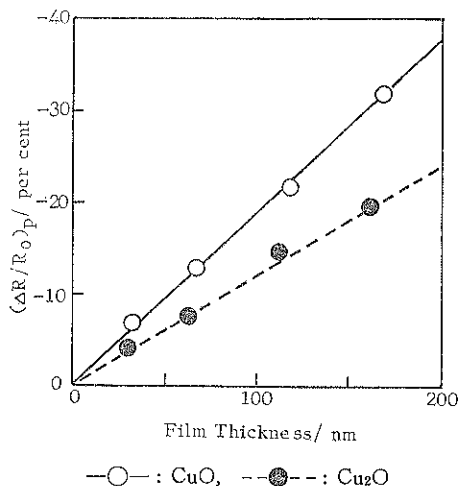


Fig. 3 Intensity of infrared bands of CuO (560 cm^{-1}) and of Cu_2O (645 cm^{-1}) film on gold, after J. Japan Inst. Metals 36, 1131 (1972).

の (9) 式) にもとづいて計算するか、検量線をつくっておく必要がある。また、表面薄膜内の分子は特定の配向を示すことが多い。この場合には等方な試料の α でなく、配向の補正を行った値を使用しなければならない。金属表面薄膜を対象にした研究には、Al の表面酸化速度³⁾ や有機物薄膜の定量^{4,5)} などの実例があり、膜厚が 2 nm 程度以上であれば定量可能とされている。

1 分子層以下の吸着分子の場合には、 α は吸着によって生じた鏡像双極子によって変化するだけでなく、被覆率によっても変化する。後者は、吸着分子双極子間の直接相互作用と下地金属の電子状態の変化を介しての間接的相互作用によるものである。これら相互作用は吸着分子の遷移モーメントすなわち α の変化を生ずる。たとえば、Ru (001) 面に吸着した CO による赤外吸収の積分強度は、極めて小さい被覆率の部分と別けると、被覆率の増加に比例して増加せず、被覆率が 0.4 を超えると表面分子数が増加するにもかかわらず強度は逆に減少する⁶⁾。このことは相互作用の研究には役立つ⁷⁾ が、定量には面倒な問題を持ち込むことになる。

温度が上昇すると励起状態に存在する分子数が増加するため、発光が重なって赤外吸収強度が減少する。このことも見掛け α を減少させる。しかし、この問題は入射光について偏光変調を行うか、入射光の断続出来る分光計の使用により解決出来る。すなわち、これらの方法は発光のうちの自然発光を除去する。残る誘導発光の強度はボルツマン分布を考えることによって吸収強度から求められるから、発光の影響は除去可能である。

つぎに透明な固体表面の薄膜の場合を考える。これに s -偏光が入射する場合 (7) 式は、

$$\left(\frac{\Delta R}{R_0}\right)_s = \frac{-4n_1 n_2 \cos \varphi_1 \alpha d}{n_1^2 - n_3^2} \quad (10)$$

となる。ここに n_3 は固体の屈折率である。したがって、この式の屈折率と吸光係数が既知であれば、垂直入射で $\Delta R/R_0$ を測定することにより d が求まる。しかし、膜厚が小さいと ΔR が小さい上に R_0 も金属表面に比べて小さいので $d \leq 50$ nm の薄膜では測定が困難になる。 p -偏光の場合は高感度反射条件を用いれば良い⁹⁾。複雑な式になるので省略するが、 $(\Delta R/R_0)_p$ は膜厚に比例して増加し、 n_3 が大きい程感度が高い。感度を向上させるためには偏光変調法を用いればよく、Si 表面のポリ酢酸ビニル薄膜の場合は厚さ 10 nm 程度でも測定可能である⁹⁾。

3. 金属表面薄膜の赤外発光分光

上記のように、試料温度が上昇すると赤外吸収スペクトルは変形する。この変形の除去法は上に述べたが、発光スペクトルを測定するのが有利な場合がある。発光測定は吸光測定にくらべるとその例が少ないが、試料温度が室温程度であっても、低温分光計を使用すれば単分子層以下の吸着分子の発光スペクトルの測定が可能である⁹⁾。温度がやや上昇して ~ 400 K になれば偏光変調法を用いることにより、厚さ 1 nm オーダーの薄膜の発光スペクトルが得られる。厚さが 10 nm オーダーになると通常の FT-IR が有効である^{10,11)}。このように、金属表面薄膜の研究には赤外発光分光法も利用でき、ポリマー薄膜の高温劣化のその場測定¹²⁾などに用いられている。

単分子層以下の吸着化学種の場合には被覆率によって遷移モーメントが変化することは既に述べた。状態 n から m への遷移に伴う発光強度は $(B_{nm}I_0/c + A_{nm})N_n$ に比例する。ここに、 N_n は励起状態 n にある単位体積中の分子数であり、 I_0 は発光を誘起する光の強度である。 A_{nm} 、 B_{nm} はそれぞれアインシュタインの自然および誘導発光係数であって、

$$B_{nm} = B_{mn} = A_{nm}c^3/8\pi h\nu_{nm}^3$$

である。したがって、吸着分子間相互作用によって遷移モーメントが変化すれば下記の A_0 が変化し、発光強度と吸着分子数との関係は複雑になる。このように、赤外発光分光法も吸着分子の定量に適した手段ではない。

しかし、金属表面にある薄膜が対象になる場合には赤外発光の強度を膜厚の評価に用いることが出来る。ここで、金属表面分子を振動双極子と考えて発光強度を考察する。振動双極子が金属表面のごく近くに存在すると、測定される発光は双極子から直接検知器に到達する光と、金属表面で反射して同一方向に進行する光との和で

ある¹³⁾。いま双極子から直角方向に放射される発光の振幅を A_0 とすると、単一の双極子からの発光について測定される強度 I は、

$$I = A_0^2 L^2 \{1 + |r_v|^2 + 2|r_v|\cos(\beta + \delta_v)\} \quad (11)$$

と書ける。ここに $L = A_1/A_0$ であり、 A_1 は双極子から測定角方向に放射される光の振幅である。また、 β は両光速間の幾何学的な関係による位相差、 δ_v は反射の際の位相の変化である。すなわち、金属表面での光の振幅反射率を r_v とすると、

$$r_v = |r_v|\exp(i\delta_v), \quad v = //, \perp$$

である。なお、 $//$ 、 $\perp$ はそれぞれ金属表面に立てた垂線と光の進行方向を含む面に平行および垂直な偏光をあらわす。

振動双極子のうち、金属表面に平行なものからの発光は直接光と反射光の干渉で極めて弱くなり、測定されるのは金属表面に垂直な双極子からの発光のみである。この場合、 $L = \sin \varphi$ (φ : 測定角) であり、 $\beta = 0$ であるから (11) 式は

$$I = A_0^2 \sin^2 \varphi \{1 + |r_{\perp}|^2 + 2|r_{\perp}|\cos \delta_{\perp}\} \quad (12)$$

となる。なお、 A_0^2 は $(B_{nm}I_0/c + A_{nm})$ に比例するが、 I_0 は試料自身の発光と迷光によるものなので小さく、自然発光が大部分である。(12) 式を用いて測定角による発光強度の変化を計算すると Fig. 2 に似た結果が得られる。なお、試料の有効面積は $\sec \varphi$ に比例して増加するので、高反射率金属表面分子からの発光は 87° 付近の測定角に最大強度を示す。また、測定される強度は直接測定する場合の 60 倍近くまで増加する。なお、測定されるのは金属表面に垂直な双極子からの発光のみであるから、表面に垂直な面内に偏った発光が得られる。

対象が薄膜であると、以上のほか薄膜自身による吸収と両光束間の光路程の差による位相差を考えねばならない。そうすると、通常 A_0 は膜厚によって変化しないであろうから、膜厚 d の薄膜の単位面積当りの発光強度 I は、

$$I = N_n A_0^2 \sin^2 \varphi \exp(-\eta d) \left[\frac{1}{\eta} \{ \exp(\eta d) - |r_{\perp}|^2 \exp(-\eta d) - 1 + |r_{\perp}|^2 \} + \frac{2|r_{\perp}|}{\xi} \{ \sin(\xi d + \delta_{\perp}) - \sin \delta_{\perp} \} \right] \quad (13)$$

$\eta = \alpha \sec \varphi$ 、 $\xi = 4\pi(n_2 - \sin^2 \varphi)/\lambda \cos \varphi$ 、とあらわすことが出来る¹⁴⁾。ここに、 α 、 n_2 はいずれも高感度反射の場合と同じ意味を有する。(13) 式によって膜厚による発光強度の変化を求めると Fig. 4 の実線が得られる。図中の丸は Au 表面の Cu_2O 薄膜からの発光の測定値であって、計算値とほぼ一致している。また、 α が非常に大きい場合を除くと、 $d \leq 300$ nm で測定値は (13) 式によ

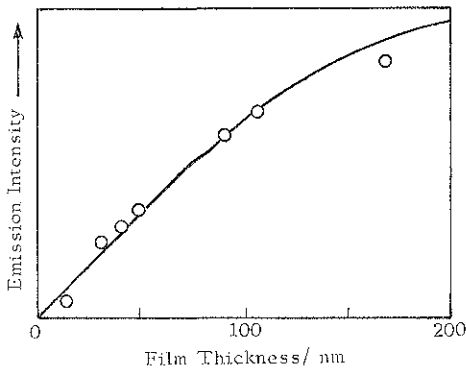


Fig. 4 Emission intensity of a 630 cm^{-1} -band from Cu_2O film on gold, after Bunko Kenkyu 29, 23 (1980).

Angle of observation : 75° , Polarization : Parallel, Temperature : 433K

って表わせることが見出された。これらの事から、 α , n_0 および金属の光学定数が既知であれば、膜厚既知の試料 1 種について発光を測定することにより、Fig. 4 に示したような検量線を作製することが出来る。なお、膜厚が極めて小さければ (13) 式は、

$$I = N_n A_0^2 d \sin^2 \varphi (1 + |r_n|^2 + 2|r_n| \cos \delta_n) \quad (14)$$

となり、発光強度は膜厚に比例する¹⁴⁾。

透明体表面薄膜の場合でも、固体の屈折率が Si, Ge のように大きければ金属表面に類似した結果が得られる。しかし、発光強度は金属表面にくらべて小さく、420 K では $d \leq 10\text{ nm}$ の薄膜の測定は困難である。

4. ラマン分光

金属表面分子からの通常のラマン散乱の場合、(6)式の励起光強度 I_0 は金属表面に存在する振動電場強度になる。励起光としては通常可視領域のレーザー光が用いられる。可視領域での金属の光学定数は赤外領域とは著しく異なるが、レーザー光の偏光状態と入射角による表面振動電場強度の変化は赤外域に類似している。すなわち、最強の電場は p -偏光のレーザー光を 70° 付近の角度で入射する時に得られる¹⁵⁾。また、赤外発光の場合と同様に金属表面分子からのラマン散乱光強度も顕著な角度分布を示す。Greenler らの計算によれば、等方な薄膜の単位面積当りの散乱光強度は測定角 60° で最大となる¹⁶⁾。

透明体表面にある薄膜の測定には全反射ラマン分光法が便利である^{16, 17)}。この場合も、励起光の入射条件と測定角によって散乱光強度は著しく変化する。すなわち、試料薄膜内に生ずる励起電場強度は p -偏光のレーザー光を全反射の臨界角で入射する時に最大となり、等方な

薄膜からの散乱光強度の最大はプリズム側の臨界角よりやや大きい角度にあらわれる¹⁸⁾。

このように、表面分子のラマン散乱光の強度は測定条件によって著しく変化するもので、ラマン分光を定量に用いるには厳密に同一の測定条件について検量線を作製するか、内部標準を用いる必要がある。また、散乱光強度の角度分布は薄膜内の分子配向によって著しく変化的ることにも注意しなければならない¹⁹⁾。

固体表面のラマン分光で脚光を浴びているものに SERS がある¹⁹⁾。SERS における 10^6 倍にも達する著しい散乱光強度増加の機構については、まだ未解決な部分があるものの大筋では合意が得られている。すなわち、金属表面励起電場強度の増大 (電磁場効果) と吸着分子-固体表面間の電荷移動を伴う一種の共鳴ラマン効果 (化学効果) との重なりである。このうち前者は (6) 式の I_0 、後者は $|\alpha_{\text{pol}}|$ を増大させる。

表面電場強度の増大は自由電子金属 (Ag および長波長領域の Au と Cu) の表面プラズモンポラリトン (SPP) または微粒子金属内自由電子の集団振動で説明される。SPP の波数ベクトルは入射光のそれよりも大きい値を持つので、平滑な自由電子金属表面に光を入射しても励起されることはない。しかし、金属表面に周期構造が存在すれば、入射光の波数ベクトルの表面に平行な成分はその寄与を受けて変化し、SPP のそれに一致する条件が得られる。この条件で光は吸収され、表面には SPP による強い電場が生ずる。粗な金属表面はいろいろな周期構造の組合せと考えられるから、光の入射による SPP の励起が期待される。

他方、高屈折率プリズム底面に自由電子金属の微粒子膜が存在する時、励起光の全反射によって生じた減衰波の底面に平行な成分は微粒子金属内の自由電子のプラズマ振動を励起して表面に振動電場を生ずる。これら SPP および集団電子振動による表面電場は、入射光電場より 2 桁程度大きくなり、ラマン散乱光強度もそれに対応して増大する。なお、ラマン散乱光も SPP を励起するが、ここでは簡単のため省略した。

この電磁場効果によるラマン散乱強度の増大は分子種によらないから、適当な内部標準が用いられれば表面分子の定量が出来る。なお、SPP の電場強度は表面から遠ざかるにつれて指数的に減衰するが、入射光の波長程度の距離までは作用する。これに対し、集団共鳴の電場は SPP より短い距離でのみ作用し、微粒子が回転楕円体であればその先端部で強度が大きい。したがって、測定されたラマン散乱光強度の主要部分は先端部に存在する分子によるものであり、微粒子膜表面に存在する全分子を定量する際の問題点となる。しかし、通常の金属表

面では SPP が主役を演ずるであろうから、定量測定は可能と思われる。

化学効果は固体（自由電子金属に限らない）表面に電荷移動を伴う共鳴が起る条件を満たすように吸着した分子についてのみ起る。また、この場合の散乱強度増加は一般に電磁場効果より大きいと考えられている。この場合は、その機構から考えて内部標準が用いられないことは明らかであり、表面に存在する対象分子全体の量についての情報を得るのも困難であって、測定出来るのは特定な状態に存在する分子の量の相対的な変化のみである。

以上、固体表面に存在する分子の赤外およびラマン分光について、基礎的事項を定量に関連させて述べた。これらの分光法は、これまでは主として表面分子の存在状態の研究やラマン散乱光の強度増加機構の研究に用いられて居り、定量性の研究は今後に俟つところが多い。なお、赤外域の表面電磁波分光とかピコ秒ラマン利得分光の表面への応用のようなごく新しい測定法は省略した。

文 献

- 1) J. D. E. McIntyre and D. E. Aspnes: *Surface Sci.* **28**, 417 (1971).
- 2) R. G. Greenler: *J. Chem. Phys.* **44**, 310 (1966).
- 3) F. P. Mertens: *Surface Sci.* **71**, 161 (1978).
- 4) 松井とも子, 下村正樹, 山本 毅, 北村竹司, 田中誠之: 日化誌, **1981**, 150.
- 5) M. K. Debe: *Appl. Surface Sci.* **14**, 1 (1982-83).
- 6) H. Pfnür, D. Menzel, F. M. Hoffmann, A. Ortega and A. M. Bradshaw: *Surface Sci.* **93**, 431 (1980).
- 7) たとえば F. M. Hoffmann: *Surface Sci. Rept.* **3**, 107 (1983).
- 8) A. Hatta, T. Wadayama and W. Suëtaka: *Anal. Sci.* **1**, 403 (1985).
- 9) S. Chiang, R. G. Tobin and P. L. Richards: *J. Electron Spectrosc. & Related Phenom.* **29**, 113 (1983).
- 10) Y. Nagasawa and A. Ishitani: *Appl. Spectrosc.* **38**, 168 (1984).
- 11) 松井とも子, 谷 一夫, 大橋茂夫, 田中誠之: 分光研究, **31**, 360 (1982).
- 12) 我妻和明, 末高 治: 分光研究, **30**, 258 (1981).
- 13) R. G. Greenler: *Surface Sci.* **69**, 647 (1977).
- 14) 牧野内謙三, 我妻和明, 末高 治: 分光研究, **29**, 23 (1980).
- 15) R. G. Greenler and T. L. Slager: *Spectrochim. Acta*, **29 A**, 193 (1973).
- 16) J. F. Rabolt, N. E. Schlotter and J. D. Swalen: *J. Phys. Chem.* **85**, 4141 (1981).
- 17) R. Iwamoto, M. Miya, K. Ohta and S. Mima: *J. Chem. Phys.* **74**, 4780 (1981).
- 18) M. Ohsawa, K. Hashima and W. Suëtaka: *Appl. Surface Sci.* **20**, 109 (1984).
- 19) I. Pockrand: "Surface enhanced Raman vibrational studies at solid/gas interfaces", (Springer, Berlin, 1984).