

ORIGINALS (3)

表面層，表面炭素種の Raman-Ellipsometry 分光分析

渡 辺 正 夫，門 脇 通

北海道大学触媒研究所 〒060 札幌市北区北 11 条西 10 丁目

(1986 年 7 月 3 日受理)

Optical Analysis of Surface Layers and Surface Carbon
Species by Raman-Ellipsometry Spectroscopy

Masao WATANABE and Toru KADOWAKI

Research Institute for Catalysis, Hokkaido University
Kita-ku, Sapporo 060

(Received July 3, 1986)

A combined system of Raman spectroscopy and ellipsometry is developed for the study of catalyst surfaces on which a chemical reaction is taking place. A surface layer or a surface compound produced in the reaction is analyzed by an ellipsometer and a Raman spectrometer, the products in gas phase by a mass spectrometer, and the surface species by the Raman spectrometer. A special reaction cell is designed for the optical measurement under high temperature-high/normal gas pressure conditions.

The Boudouard and dissociation reactions of CO molecules on Fe and Fe_3O_4 catalysts are studied. A surface layer produced by diffused C and O atoms and a thin oxide layer formed during the CO dissociation reaction are observed, and their thicknesses and the dielectric constants are determined. Raman spectra reveal several kinds of carbon species such as a defective graphite, an Fe carbide and an unstable surface graphite formed on the Fe and Fe_3O_4 surfaces. The reactivity of those species with H_2O is studied.

1. 序

常高圧反応下の触媒表面の観察は，真空下の表面解析が電子分光法によって相当進歩した今日，残された課題である。高温，常高圧下の表面反応では物質移動が表面数層に留まらないから触媒内部の観測は不可欠である。表面での分子の組替も低温，低圧の場合と異なり，気相-液状表面-固相における不均一反応と理解されるであろう。高温，高圧下の表面層においては，幾つかの新しい現象が予想される。化学的には固体表面の微粒子化，非晶質化，気体分子と固体原子との化合物の出現，3 次元的吸着相の統計力学，物理的には吸収されたガス分子の凝縮と相転移，非局在性格子間不純物単位，ミクロ表面層内の金属-非金属転移，表面バンドの屈曲等がある。化学反応においては励起分子，特殊な振動，振電状態の重要性が明らかになるかもしれない。

我々はレーザー光を使った Raman-Ellipsometry 分光法によって反応下の表面の観察を試みている^{1,2)}。光学測定は気相ガスにあまり影響されず，光は固体内部 20~200 nm まで侵入するからその情報を得ることが出来る。又，高圧ガス分子のラマン分光も有望である。我々は 10^{-10} Torr から 30 気圧の圧力内での光学測定反応セルを開発試作し，反応実験を行っているが，高圧部には未だ技術的問題があって十分な結果が得られていない。それ故ここでは高温，常圧下の反応について報告する。清浄 Fe 表面は CO ガスと非常に反応性が強く，多様な表面層が形成される³⁻⁸⁾。特に Boudouard 反応による表面炭素層の形成は F-T 反応による炭化水素の生成と密接な関係があるので，その点に重点を置く。更に CO との反応によって Fe 表面に Fe_3O_4 層が形成されることが明らかとなったので， Fe_3O_4 結晶と CO との相互作用についても比較検討する。

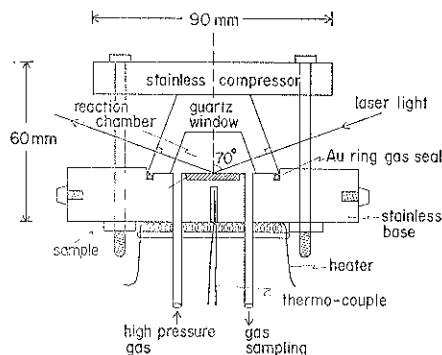


Fig. 1 Normal/high pressure reaction cell for the Reman-ellipsometry observation of catalyst surfaces.

2. 実験

装置の概要は文献¹⁾に既に述べられている。このシステムは3つの部分から成っていて、第1は気相質量分析、ガス導入、表面処理の為に超高真空部、第2はArレーザー($\lambda=514.6$ nm)光源を伴ったラマン分光器、第3はAr及びHe-Neレーザー光を用いたエリプソメーター(偏光解析器)である。エリプソメーター測定は手動法及び自動Rotating analyzer法が可能で、自動エリプソメーターは30 m sec内に表面層の解析が出来るので速い表面反応を追跡するのに有用である。石英製真空-常圧用(UHV $\sim$ 1気圧)光学セルはすでに報告している²⁾ので、高圧用(100 Torr $\sim$ 30気圧)の光学セルのみをFig. 1に示す。高圧用セルは石英及びステンレス基盤から成っていて反応室内ステンレス表面は金コーティングが施されている。石英の耐圧窓が入射光の偏光面を回転させることが問題で、種々の工夫が為されているが未だ完全でない。

Fe金属試料(99.99%)は多結晶板(20 $\times$ 20 $\times$ 1 nm)で電解研磨の後、800 $^{\circ}$ C (H_2+H_2O)ガス流中で脱炭処理する。次に H_2 流中800 $^{\circ}$ Cで還元、その後光学セルにセットし、再び H_2 , 600 $^{\circ}$ Cで還元する。 Fe_3O_4 (マグネタイト)(110), (100)単結晶、及び多結晶は Fe_2O_3 粉末を1気圧、1600 $^{\circ}$ CのCO雰囲気中で熔融後単結晶化したもので、10 mm前後の大きさである。表面処理は機械的切断の後、紙ヤスリによる一連の研磨により金属光沢の表面が得られる。結晶はかなり柔らかく、簡単に研磨出来る。その後750 $^{\circ}$ C、真空中で5日間熱処理を行い、光学セルにセット後、再び600 $^{\circ}$ C真空中で脱ガスを行った。本実験結果は主として常圧用光学セルを用いて得られたが、ラマンスペクトルの一部は高圧用光学セルにより観測された。

3. 結果と解釈

3.1 偏光解析法によるCO/Fe, CO/ Fe_3O_4 反応の観測

エリプソメーター法は光反射法の1種で固体表面での分極光の反射に伴う光の強度と位相の変化を測定し、それより表面層の誘電率と厚さを決定する。エリプソメーター関数 ρ 及びエリプソメーター角 Δ , Ψ は

$$\rho = r_p/r_s = \tan \Psi e^{i\Delta}$$

と定義される。 r_p , r_s はそれぞれ p -, s -偏光波の振幅反射率であり、 Ψ をamplitude ratio, Δ をphase differenceと呼ぶ。 Δ , Ψ , とりわけ Δ は表面状態の変化に敏感で、0.1層吸着分子の存在を測定出来る。清浄表面の(Δ , Ψ)値から固体の誘電率 $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$ を決定する。吸着層、表面層の形成に伴う Δ , Ψ の変化を

$$\delta\Delta = \Delta(\text{clean}) - \Delta(\text{reacted})$$

$$\delta\Psi = \Psi(\text{clean}) - \Psi(\text{reacted})$$

とすると $\delta\Delta$, $\delta\Psi$ をlayerモデル, Fresnelの反射式及びSnellの法則を使って解析し、表面層の深さと誘電率を計算する。1層分子吸着による $\delta\Delta$ は0.2度、 $\delta\Psi$ は0.05度程度である³⁾。高温、常圧下の表面反応はエリプソメーター法で測定するには激し過ぎて $\delta\Delta$, $\delta\Psi$ が急激に数十度となり、むしろ感度の低い測定を必要とする。又、別の困難はこの様な大きな $\delta\Delta$, $\delta\Psi$ を解析する表面層モデルが分らない場合が多いことである。ここ

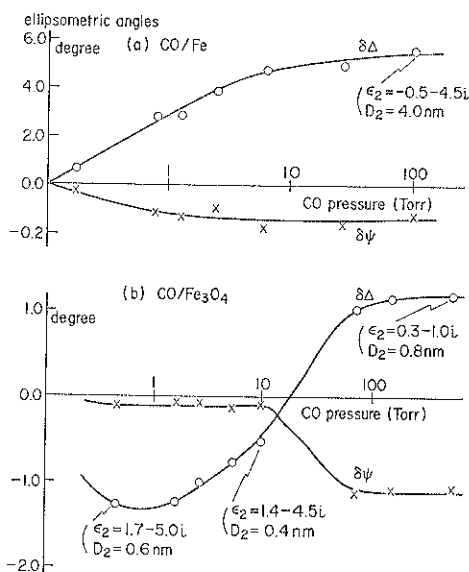


Fig. 2 Ellipsometric responses to reactions of CO gas at 23 $^{\circ}$ C on Fe and Fe_3O_4 plotted against CO pressure, and the diffusion layer parameters evaluated by the layer model analysis.

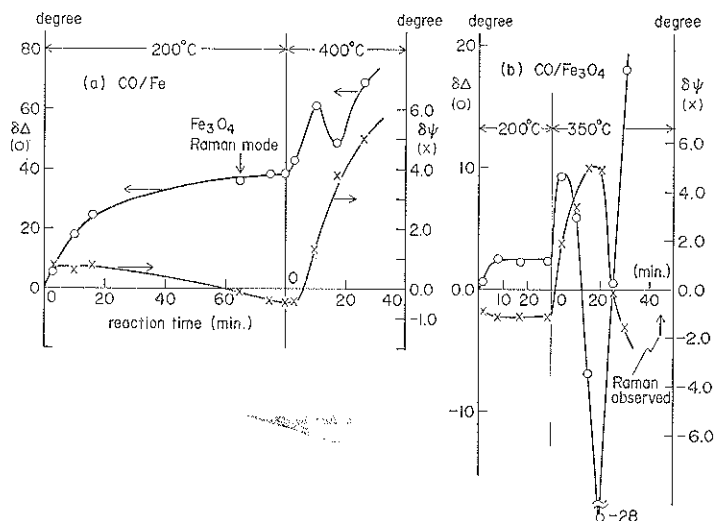


Fig. 3 Reaction time courses of the ellipsometric angles at 200°C or 350°C for (a) CO/Fe system; ↓ indicates the observation of Raman modes shown in Fig. 6, and for (b) CO/Fe₃O₄ system; ↑ indicates the observation of Raman modes shown in Fig. 5.

ではまず室温における CO の穏やかな反応に対する結果を示す。Fig. 2 に多結晶 Fe、及び Fe₃O₄ 表面での CO の反応による Δ , ψ の変化を示す。 δA , $\delta \psi$ の解析方法及び CO/Fe 系の解析結果は文献 1), 2) に示されている。気相 CO₂ の質量分析により Fe, Fe₃O₄ 両者とも CO 圧が約 10 Torr 以下で Boudouard 反応 (B-反応) ($2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}_{\text{ad}}$) が優勢で生成された C 原子の内部拡散が起る。10 Torr 以上では CO 分子の解離反応による C, O 原子の生成と内部への拡散が優勢である。Fe 表面での拡散層の厚さは CO 100 Torr で (4.0 ± 0.6) nm で、その誘電率は厚さの関数であるが、実数部が負であるので金属的性質が保持されていることが分る。一方 CO/Fe₃O₄ 系の場合には、表面拡散層の性質が 10 Torr 以下と以上で異なる。Fe 金属中よりも C 原子の拡散が遅いと思われる。layer モデルによる解析結果を図中に記した。拡散層の誘電率及び厚さを ϵ_2 , D_2 とし、その上に CO の吸着層 ($\epsilon_1 = 1.8 - 0.7i$, $D_1 = 0.25$ nm) が存在する⁹⁾モデルによって計算されている。Fe₃O₄ 結晶の誘電率が $\epsilon_3 = 4.3 - 3.2i$ であるから、形成された表面層の性質は Fe₃O₄ とは相当異なっている。Fig. 2 の実験領域で表面炭素種のラマン散乱の観測を行ったが見い出されなかった。

室温以上の CO の反応は激しく、数十度の δA , $\delta \psi$ が観測される。Fig. 3 に CO 500 Torr, 200°C におけるエリプソメトリー応答を示す。CO 圧 1 気圧前後では CO/Fe 系の反応は約 250°C を境界にして 200°C 以下で

は CO の分解反応、300°C 以上では B-反応が主として起る。Fig. 3 (a) の結果を詳しく解析する事は出来ないが、定性的には反応時間 20 分程までは C, O 原子の拡散層の形成、60 分以上では拡散層の上に Fe₃O₄ 層が形成されると理解される。形成された Fe₃O₄ 層からのラマン散乱を次節で議論する。経験的に $\delta A = 1.0^\circ$ に対し 8 nm 程度の表面層の形成があると考えてよい。従って 20 分の反応で約 20 nm の表面層が出来たと大まかに解釈出来る。続いて反応温度を 400°C へ上昇させると、 δA , $\delta \psi$ の振舞いは非常に異なる。B-反応による炭素の蓄積により 200°C で形成された表面層は大きな変化を受けられると思われる。一方 Fe₃O₄ 表面 200°C (Fig. 3 (b)) では CO 分子は穏やかに B-反応を起し、C 原子の表面拡散層が約 2.5 nm まで進行すると考えられるが、350°C に温度を上げると激しい B-反応と C 原子の内部拡散が起り拡散層内の Fe₃O₄ 結晶格子の不安定化が起る。この事をラマンスペクトルから次節で議論する。350°C での δA , $\delta \psi$ の振舞いは複雑で、単に C 原子の拡散層が出来ただけでなくグラファイト等の表面炭素種が形成されることを示唆する。

3.2 Fe₃O₄ 結晶のラマン散乱

マグネタイトはスピネル構造の結晶で黒色をしているので光学測定が難しい。この結晶からは数本の弱いラマン散乱線が観測されるが、比較的強いラマン散乱ピークは 670 cm^{-1} に現れる A_{1g} 格子振動モードである^{10, 11)}。Fig. 4 に室温での Fe₃O₄ (110) 単結晶及び多結晶の

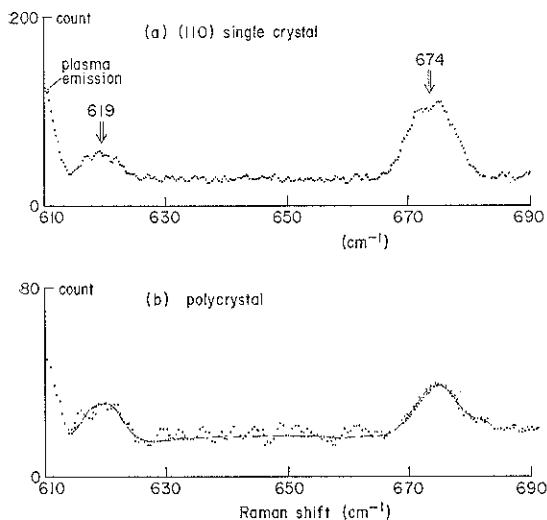


Fig. 4 Raman spectra of (a) a (110) single crystalline Fe_3O_4 , and (b) a polycrystalline Fe_3O_4 observed at 23°C in a vacuum.

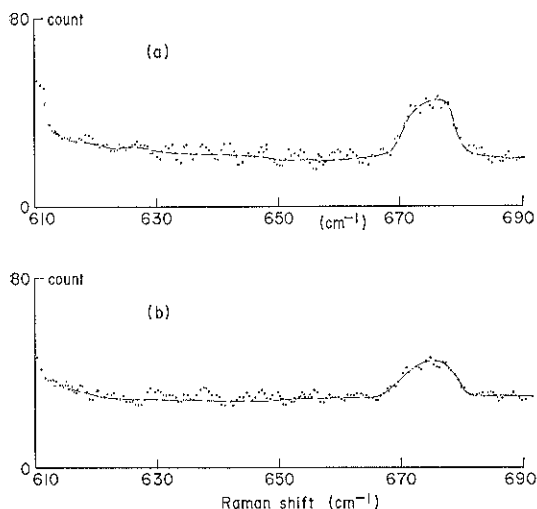


Fig. 5 Effects of the CO reaction shown in Fig. 3 (b) on the A_{1g} Raman mode observed in situ at 350°C. (a) before the CO reaction, (b) during the CO reaction.

A_{1g} ラマンピーク (674 cm^{-1}) を示す。 619 cm^{-1} にも格子振動モードが見える。文献 10), 11) 中の A_{1g} ラマンピークと比較すると線幅がずっと狭く良い結晶であることを示している。 350°C における CO ガス (500 Torr) との反応下の多結晶 Fe_3O_4 A_{1g} モードを Fig. 5 に示す。室温における A_{1g} モード (Fig. 4 (b)) と比較して 350°C では A_{1g} モードの強度が増加しているが、 619 cm^{-1} のピークが消失している。B-反応の結果 Fig. 5

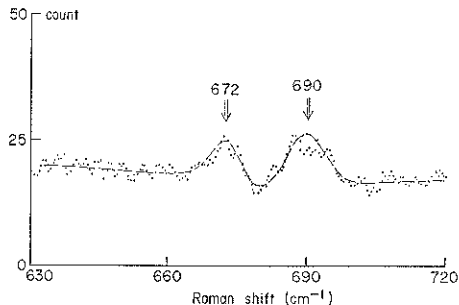


Fig. 6 The A_{1g} Raman mode observed from a thin Fe_3O_4 layer produced on an Fe plate.

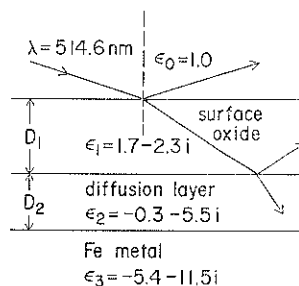


Fig. 7 Layer model for the simulation calculation of the thin Fe_3O_4 layer formed on the Fe plate.

(b) の様に A_{1g} モードの大きな減少が見られ、 Fe_3O_4 格子の歪み、不安定化を示している。この間のエリプソメトリー応答は Fig. 3 に示されている。レーザー光の侵入深さ (penetration depth) は $\delta_0 = \lambda / 4\pi k$, ($\tilde{n} = n - ik$) より計算されて誘電率 $\epsilon = 4.3 - 3.2i$ から $k = 0.73$ が得られるから、 $\delta_0 = 56\text{ nm}$ となる。この事からも C 原子の拡散層が数 10 nm に及んでいることが理解出来る。

一方 CO/Fe 系の反応の場合、Fig. 3 に示されている 200°C 、1 時間の反応後、弱い A_{1g} ラマンモードが測定されて Fe_3O_4 相の存在が確認された (Fig. 6)。 A_{1g} モードは 2 つに分裂して観測され、これは C 原子を含んだ Fe_3O_4 相である結果と解釈される。 690 cm^{-1} のピークは不安定で、この Fe_3O_4 薄膜を H_2O と反応させると消滅して 672 cm^{-1} ピークが残る。形成された Fe_3O_4 薄膜の厚さを Fig. 3 の δA , $\delta \Psi$ ($\downarrow$ 記号の値) を使って評価する。計算のための layer モデルを Fig. 7 に示す。 Fe_3O_4 薄膜層の下に仮定された C と O 原子の拡散層の誘電率 (ϵ_2) は既に求められている²⁾。表面 Fe_3O_4 層の誘電率 (ϵ_1) は、 250°C 、24 時間の CO/Fe 反応により形成された厚い ($\sim 200\text{ nm}$) Fe_3O_4 層から測定された誘電率 $\epsilon = 1.7 - 2.3i$ により近似した。 D_1 , D_2 をパラメーターとして実測の δA , $\delta \Psi$ 値を得る様シミュレーションした結果、 $D_1 \approx 14\text{ nm}$, $D_2 \approx 9.0\text{ nm}$ を得た。これらの値

は、上に述べたモデル計算によるから 50% 程度の誤差があると思われる。しかしながら 140 Å 程度の薄い Fe_3O_4 層から A_{1g} 格子振動モードが観測されたことは、制限された固体からのラマン散乱の見地から意義深いことである。

3.3 表面グラファイトのラマン散乱

Fe 上の CO 反応は 1 気圧前後で、300°C 以上では B-反応が主反応であるから表面に Fe カーバイド、グラファイト等の炭素種が蓄積される。 Fe_3O_4 上でも B-反応が主反応であって炭素種が蓄積されるが、その状態は Fe 上のそれとはかなり異っている。以下この問題を検討する。Fe 触媒上での F-T 反応に於ては、Fe 金属、Fe カーバイド、 Fe_3O_4 及びグラファイトが共存することが知られている¹²⁾。この様な複雑な表面で炭化水素の生成が起っている。しかも表面上のグラファイトの状態は幾つかあって、普通に言う pyrolytic グラファイトとは限らない。

グラファイトからのラマン散乱は単純で、1 本、又は 2, 3 本のラインのみが観測される¹³⁻¹⁵⁾。グラファイト単結晶、及びダイヤモンドからは 1575, 又は 1340 cm^{-1} に 1 本の強いラマン散乱が観測される。欠陥の多い活性チャコール、又は pyrolytic グラファイトでは 1575 及び 1340 cm^{-1} の 2 本のラマン散乱が見られ、通常、これらの 2 線がグラファイト存在の証拠となる。アモルファスカーボンでは 1520 cm^{-1} にピークを現わし、グラファイトとアモルファスカーボンの中間状態と考えられる。グラシカーボンでは 1590 と 1340 cm^{-1} にピークを現わす。尚、グラファイトは Ag 表面で強い surface enhanced Raman scattering (SERS) を示すことが知られている¹⁶⁾。

以上の様な背景で Fe 及び Fe_3O_4 上の炭素種のラマン散乱を調べる。まずグラファイトの存在を確認する為に、300°C, CO 400 Torr で 20 時間反応後の室温における Fe 表面のラマンスペクトルを Fig. 8(a) に示す。CO₂ 生成量から計算されたカーボン量は 5.3×10^{17} atom/ cm^2 である。1580 と 1350 cm^{-1} にグラファイトのピークが見えるが、その外に 1055 と 1170 cm^{-1} に Fe カーバイド (ϵ carbide) によるピーク、加えて 1145 cm^{-1} にある種のカーボン種によるピークが見える。このピークは H₂O との反応で、CH₄ 等を生成して消失することから見かけ上の活性炭素と名付けておく。尚、Fe カーバイドについては X 線回折法により同様に作られた試料を空气中で調べた結果、Fe の回折線に重なり、弱い ϵ -carbide⁹⁾ の回折線が観測された。この様な表面炭素種を有する表面を真空中 420°C で 30 分間熱処理すると Fig. 8(b) の様な全く別の炭素種状態となる。

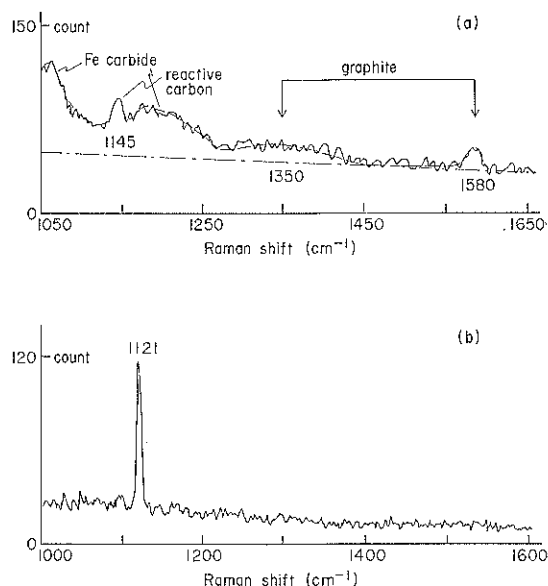


Fig. 8 (a) Raman spectrum at 23°C of surface carbon species produced by the CO reaction with the clean Fe surface at 300°C. (b) a new Raman mode at 1121 cm^{-1} from unknown carbon species which is created by a thermal treatment at 420°C for the carbon species shown in (a).

420°C では ϵ -カーバイドは分解して χ -カーバイドへ移行する温度である³⁾。1121 cm^{-1} に現われた Fe 上の炭素種はかなり安定で、400°C, 1 時間の H₂, 又は H₂O との反応によっても変化しない。

一方 400°C, CO 400 Torr 3 時間の反応で Fe_3O_4 多結晶表面に作られた炭素種のラマンスペクトルを Fig. 9(a) に示す。CO₂ 生成量から計算されたカーボン量は 1.3×10^{16} atom/ cm^2 である。 Fe_3O_4 上ではカーバイドは生成されない。又、グラファイトの 1580 cm^{-1} のピークは観測されなかったが、これは幅が広い為に見えないと思われる。Fig. 9(a) の特色は Fig. 8(a) で現われた 1147 cm^{-1} ピークと Fig. 8(b) で現われた 1121 cm^{-1} ピークの存在である。両炭素種の性質を知る為に 400°C で H₂O 約 35 Torr の反応を行わせた。その反応下のラマンスペクトルを Fig. 9(b), (c) に示す。反応 1 時間後(b)では(a)に比較して 1147 cm^{-1} ピーク及びグラファイトピークが減少し、反応 2 時間後(c)では 1147 cm^{-1} ピークが消滅し、1121 cm^{-1} , 1330 cm^{-1} ピーク共、減少している。この間の反応生成物は H₂: CH₄: CO₂: (C₂+C₃)=11: 1.8: 1.5: 1.0 であり生成物は導入 H₂O 量の約 2% であった。

以上の様に Fe, Fe_3O_4 上に幾つもの炭素種が存在する。まとめると(1)CO の反応により Fe 上にはカーバ

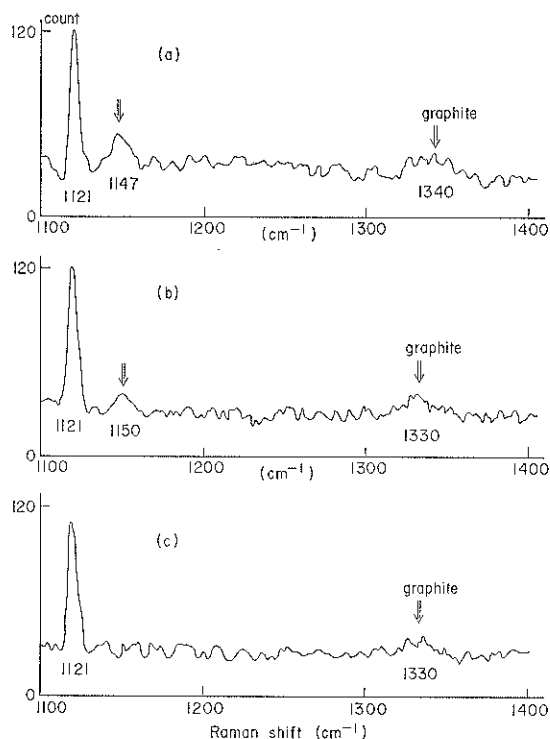


Fig. 9 (a) Raman spectrum at 23°C of surface carbon species produced by the CO reaction with the Fe_3O_4 surface at 300°C. (b) Raman spectrum at 400°C of the carbon species under the reaction with H_2O for 1 hr. (c) Raman spectrum at 400°C under the reaction with H_2O for 2 hrs.

イドが出来るが Fe_3O_4 上には出来ない。但し Fe_3O_4 上でも表面層にある炭素種を H_2 又は H_2O で反応させるとカーバイドのラマン散乱が見い出される。(2) CO の反応によるグラファイトは Fe 上ではグラシカーボンに近い状態の炭素種と思われる。一方、 Fe_3O_4 上では主ピークである 1575 cm^{-1} 線が非常に弱いか、又は無いようである。この事は非常に欠陥の多いグラファイトであることを示している。又、ダイヤモンド状のカーボンである可能性もある。(3) 活性炭素と名付けた 1147 cm^{-1} の炭素種は不安定な表面炭素集団であろう。 1147 cm^{-1} ピークと類似のラマン散乱は Ag 表面の炭素の SERS として観測されている^{15,17)}。(4) 1121 cm^{-1} にピークを現わす炭素種はかなり安定であるが、室温における ($\text{CO}+\text{H}_2\text{O}$) ガスとの反応で消失することもある。線幅も狭く、強度もかなり強いことから特殊な炭素種と思われる。同じラマン散乱が Ag フィルム上の表面炭素不純物によるものとして Pockrand によって観測されているので¹⁸⁾、SERS の可能性も除外出来ない。我々は未

だこの炭素種について結論出来ないが、Fe、 Fe_3O_4 表面に固有の分子種ではないことから、今のところ微細炭素クラスターによるものと考えている。

Fe 表面における SERS は未だ見い出されていないから、吸着種のラマン散乱の観測は不可能と思われる。しかしながら CO ガスとの反応により Fe 及び Fe_3O_4 表面がポーラスとなり表面積が非常に増大することを我々は見い出している。この理由で表面種のラマン散乱が観測されても良い。実際、吸着 C_2H_4 分子のはさみ振動モード 1322 cm^{-1} 、及びブリッジ型吸着 CO の伸縮振動モード 1813 cm^{-1} に対応する弱いラマン散乱が見い出されているが未だ決定的でない。

4. 結 論

我々は反応下の固体表面を観測するために Raman-Ellipsometry 結合装置を製作し、合わせて超高真空中から 30 気圧ガス下の表面を観測出来る光学測定用反応セルを開発した。この装置により CO/Fe、及び CO/ Fe_3O_4 系の反応を観測して表面拡散層、表面酸化物層の形成、反応ガスによる Fe_3O_4 格子の不安定化、表面炭素種の状態に関する考察を行った。高温、常圧下においても表面下数 10 nm までの物質変化、状態変化は明白で、この点の理解を欠いて表面反応の理解があり得ない。高圧下においては反応が一層激しく、且、急速で、迅速な測定と複雑な反応に対応した実験結果の解析が必要である。それ故、rotating analyzer 自動エリプソメーターによる迅速測定の結果、及び高圧ガス下の反応については今は触れず、近く別に報告する。

結論として常高圧下の表面観測のために光学法による Raman-Ellipsometry 法が気相ガス分析と組み合わせて有望であると言える。

謝辞 マグネタイト単結晶及び多結晶を提供下さいました北海道大学理学部物理学科、沢口教授に深く感謝致します。

文 献

- 1) 渡辺正夫、橋本正則：真空 **28**, 810 (1985). 渡辺正夫、門脇 通：第 5 回表面科学討論会要旨集 **58** (1985).
- 2) M. Watanabe and M. Hashimoto: Surface Sci. **171**, L 418 (1986).
- 3) S. Nagakura: J. Phys. Soc. Japan **14**, 186 (1959).
- 4) J. P. Reymond, P. Meriaudeau and S. J. Teichner: J. Cat. **75**, 39 (1982).
- 5) G. D. Renshaw, C. Roscoe and P. L. Walker: J. Cat. **18**, 164 (1970).
- 6) Y. C. Lee and P. A. Montano: Surface Sci. **149**,

- 471 (1985).
- 7) S. Polizzi, F. Antonangeli, G. Chiarello and M. DeCrescenzi : *Surface Sci.* **136**, 555 (1984).
- 8) V. J. Kehrер and H. Leidheser : *J. Phys. Chem.* **58**, 550 (1954).
- 9) M. Watanabe and P. Wissmann : *Surface Sci.* **138**, 95 (1984).
- 10) J. L. Verble : *Phys. Rev.* **B9**, 5236 (1974).
- 11) R. J. Thibeau, C. W. Brown and R. H. Heidersbach : *Appl. Spect.* **32**, 532 (1978).
- 12) M. E. Dry : "Catalysis, Vol. 1", Eds. J. R. Anderson and M. Boudart (Springer-Verlag, 1981) Chapter 4.
- 13) F. Tuinstra and J. L. Koenig : *Phys. Rev.* **53**, 1126 (1970).
- 14) M. I. Nathan, J. E. Smith and K. N. Ku : *J. Appl. Phys.* **45**, 2370 (1974).
- 15) M. R. Mahoney, M. W. Howard and R. P. Conney : *Chem. Phys. Lett.* **71**, 59 (1980).
- 16) I. Pockrand and A. Otto : *Appl. Surface Sci.* **6**, 362 (1980).
- 17) J. C. Tsang, J. E. Demuth, P. N. Sanda and J. R. Kirtley : *Chem. Phys. Let.* **76**, 54 (1980).
- 18) I. Pockrand : "Surface Enhanced Raman Vibrational Studies at Solid/Gas Interfaces", Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 104 (Springer-Verlag, 1984) p. 95.