

## 장거리 표면 플라즈몬을 이용한 은-피리딘계에서의 표면증강 라만산란\*

백문구 · 고의관 · 고도경 · 이재형 · 장준성

서울대학교 물리학과

(1990년 7월 16일 받음)

Sarid 형의 감쇠 전반사 구조를 통하여 장거리 표면 플라즈몬을 여기시켜 은-피리딘 경계면에서 표면증강 라만산란 실험을 수행하였다. 장거리 표면 플라즈몬의 여기를 확인하기 위해 은을  $100\text{\AA}$ 으로 증착하여 실험한 결과, 그 진행을 눈으로 볼 수 있었다. 이것을 이용해서 은 표면에 흡착된 피리딘의 라만신호를 관측하여 체적 상태 및 화학적 흡착이 있는 경우의 피리딘의 라만신호와 비교, 분석하였는데 장거리 표면 플라즈몬을 이용한 표면증강 라만산란 실험은 아직까지 보고된 바 없다.

### I. 서 론

일반적으로 라만(Raman) 산란은 단일 분자층에서는 산란 단면적이 매우 작으므로 실험이 거의 불가능하다. 그러나 1974년 Fleishman<sup>(1)</sup> 등은 은(Ag) 전극에 흡착된 피리딘(Pyridine;  $C_5H_5N$ )으로부터 라만신호를 관측하였고 이후 1976년 Van Duyne 과 Jeanmair<sup>(2)</sup>는 전기 화학적 구조물속의 피리딘에서 분자당 라만산란 단면적이 약  $10^6$ 배까지 증가되어 나타남을 밝혔다. 이를 소위 표면증강 라만산란(Surface Enhanced Raman Scattering; SERS)이라 한다. 이에 대한 해석으로는 크게 두 가지가 있다.<sup>(3)</sup> 첫째로는 순수 전기 역학적 모델(purely electro-dynamic model)로서 표면 플라즈몬에 의한 경계면에서의 전기장의 증가로 설명되고 화학적 흡착 효과는 거의 기여를 못한다고 하는 이론이며, 둘째로는 순수 분자적 모델(purely molecular model)로서 분극률의 변화가 SERS의 주 요인이라고 하는 이론이다. 그러나 이 중 어느것도 완벽하게 증강효과를 설명할 수 없고, 다만 복합적인 효과로 설명되어지고 있는데 이러한 증강효과에 대한 해석이 SERS에 대한 연구의 중요한 한 분야이다.

표면 플라즈몬에 대한 순수한 전기 역학적 효과만을 보기 위한 것으로는 1976년 Chen 등이 감쇠 전반사 방

법을 이용하여 실험을 수행한 바 있다.<sup>(4)</sup> 이 때 사용한 감쇠 전반사 방법은 1971년 Kretschmann<sup>(5)</sup>이 프리즘에 금속막을 증착시켜서 표면 플라즈몬을 여기시킨 방법이다. 그런데 1981년에 얇은 금속막의 양쪽에 굴절률이 같은 물질을 두어 진행거리가 훨씬 더 길어진 이른바 장거리 표면 플라즈몬(Long Range Surface Plasmon; LRSP)을 Sarid가 여기시킨 바 있다.<sup>(6)</sup> LRSP는 긴 진행 거리 및 경계면에 강한 전기장을 준다는 면에서 경계면에서의 분광학에 대한 응용에 좋은 도구가 될 수 있다.<sup>(7)</sup>

본 실험에서는 Sarid 형 감쇠 전반사 방법으로 은-피리딘 계에서 장거리 표면 플라즈몬을 여기시켜서 이론적인 결과와 비교하여 확인하였고, 이를 이용하여 표면증강 라만산란 실험을 하여 체적(bulk) 상태의 피리딘 라만산란 실험의 결과 및 화학적 흡착까지 고려하는 일반적인 표면증강 라만실험의 결과와 비교, 분석하였다.

### II. 이 론

자유분자인 경우 가시광선에서 라만산란 단면적은  $10^{-29} \sim 10^{-32} \text{cm}^2$ 으로 단일 분자층에서는 라만실험이 거의 불가능하다. 그러나 1976년 Van Duyne 과 Jeanmair<sup>(2)</sup>는 전기 화학적 구조물 속의 은 전극에 흡착된 피리딘으로부터  $10^6$ 배 정도 증가된 라만세기를 구하였다. SERS는 산란 단면적이 증가된다는 특징 이외에도 입사된 광자의 에너지에 대한 의존성, 금속의 종류에 따른

\* 본 연구는 1989년도 한국과학재단연구비(과제번호: 891-0204-006-2)와 레이저장려 연구센터의 일부 지원에 의한 것임.

의존성이 있고 금속표면의 거칠기에 따라 증가 정도가 다르다는 특징을 가지고 있다. 입사광자에 대한 에너지 의존성, 금속에 따른 의존성으로부터 유도된 공명성 라만산란(Induced Resonance Raman Scattering)에 의해 분자적 효과로 인한 증가 정도를 설명할 수 있고, 표면 거칠기에 의해 증가 정도가 차이남에 따라 전기역학적 표면 플라즈몬 모델로 SERS에 대한 해석을 할 수 있다. 또한 증가된 라만세기는 금속 표면과 흡착된 분자들 사이의 상호작용이 주 요인이므로, SERS는 흡착된 분자의 진동에 관한 정보를 제공하므로써 표면에서 분자의 방향성, 결합 상태에 대한 것을 정확히 알 수 있게 한다. 그러나 아직 입사광자, 분자, 금속표면 사이의 상호작용에 대한 것은 정확히 밝혀진 상태가 아니고 또한 외부환경에 따라 적용 한계가 있으므로 완전히 해석할 수 있는 모델은 아직까지 없다. 따라서 현재는 증가 요인에 대한 설명을 하는데 연구의 초점이 맞추어지고 있는 상태이다. SERS 신호의 증가 요인으로는 대체로 광학적 공명(optical resonance)과 전자적 공명(electronic resonance)으로 구분하여 해석할 수 있다.<sup>(8)</sup>

SERS 신호의 증가 정도를 알기 위해서는 산란 단면적을 측정해야 하는데 이는 분자당 산란된 irradiance  $I$ 에 관계된다. 실험적으로 측정되는 것은 전체의 irradiance  $S$ 이고 산란 중심의 수를  $N$ 이라 하면  $S=IN$ 이 된다. 일반적인 SERS에서 증가되는 것은  $I$ 이며  $I$ 는 다음과 같이 표현된다.

$$I = A' (\hat{e}^{obs} \times \vec{E}^{out})^2 \quad (1)$$

여기서  $A'$ ,  $\hat{e}^{obs}$ ,  $\vec{E}^{out}$ 은 각각 상수, 산란 beam이 측정되는 방향의 단위 벡터, 산란장이다. 탐지되는 장은

$$\vec{E}^{out} = \vec{E}_{bd\ condition}^{out} + B_w \cdot \hat{\alpha}_{classical} \cdot \vec{E}^{in} \quad (2)$$

인데, 여기서  $B_w$ 는 입사광과 전자의 결합하는 정도를 반영하는 것으로서 입사되는 빛에 의해 여기된 표면 플라즈몬에 의한 국소장의 크기를 나타낸다. 광학적 공명의 경우  $B_w$ 의 값이 커지는 경우를 말한다. 입사광의 전기장에 대한 표면 플라즈몬의 전기장 크기의 비인  $B_w$ 는 에너지 보존의 기초하에서 유도할 수 있는데 그 결과는 다음 식 (3)과 같다.<sup>(9)</sup>

$$\frac{|E_{sp}(0^+)|^2}{|E|^2} \sim \frac{2(-\epsilon_2')^{1/2}(-\epsilon_2' - \epsilon_1)}{\epsilon_1^{1/2}\epsilon_2''} \quad (3)$$

여기서  $\epsilon_2'$ 과  $\epsilon_2''$ 는 각각 금속에서의 유전율의 실수부와 허수부이다. 완전한 coupling의 경우 입사광의 에너지

에 대한 국부 전장의 증가는 은의 경우가 다른 금속보다 증가가 더 많이 일어나는데 그 이유는  $\epsilon_2'$ 이 훨씬 더 크기 때문이다.

한편,  $I$ 는 다음 식 (4)와 같이 표현할 수 있다. 여기서 입사된 빛에 의해 유도되는 쌍극자  $\vec{\mu}$ 는 입사 전기장의 크기  $\vec{E}^{in}$ 과 유효 편극률  $\hat{\alpha}$ 의 곱으로 표시된다.

$$I = A (\omega^{out})^4 (\hat{e}^{obs} \cdot \vec{\mu})^2 \quad (4)$$

$\hat{\alpha}$ 를 양자역학적으로 2차 섭동론을 쓰면 식 (5)와 같은데,

$$\hat{\alpha} \approx \sum_j \left| \frac{M_{j,j} M_{j,i}}{E_j - E_i - \omega^{in} - i\delta_j} + \frac{M_{j,j} M_{j,i}}{E_j - E_j + \omega^{in} - i\delta_j} \right| \quad (5)$$

여기서  $E_i$ ,  $E_j$ 는 처음 상태와 마지막 상태의 에너지이며  $M_{ab}$ 는  $M_{ab} = \int \Psi_b^* \mu \Psi_a d^3r$ 으로 주어진다.

전자적 공명은 위 식의 첫 항의 분모가 극히 작을 때, 즉  $hw = E_j - E_i$ 이 될 때 일어난다. 이것은 입사된 광자의 에너지가 분자-금속 결합 체계에서 바닥상태(ground state)와 중간상태(intermediate state)의 에너지의 차이에 해당할 때 생긴다. 즉 분자와 금속의 파동 함수 사이에 결합이 존재함으로써 가능한데, 결과적으로 흡착된 분자의 전자 준위의 이동과 함께 폭이 커지게 된다. 화학적 흡착이 있을 경우에 이러한 조건을 만족하는데 화학적 흡착을 고려한 이론적 모델은 Gerstenet 등에 의해 처음으로 제시된 바 있다.<sup>(10)</sup>

### III. 실험

LRSP를 여기시키기 위한 프리즘 결합기의 구조는 그림 1에 나타나 있는데 slide glass( $n=1.522$ ) 위에 은(99.99%)을 진공증착하여 프리즘과 micrometer 사이에 두고 프리즘과 slide glass 사이에 피리딘을 채운다. LRSP를 여기시키기 위해서는 입사각 및 프리즘과 금속막 사이에 들어가는 액체층의 두께가 잘 맞아야 하는데 계산된 입사각 부근에 회전판을 고정시키고 위의 액체를 한 두 방울 떨어 뜨린 후에 micrometer로 압력을 조절해 가면서 반사된 빛이 반사각 주위로 가장 밝게 빛나면서 길게 진행되는 상태를 찾은 뒤 회전판을 약간씩 돌리면서 최적 상태를 만들었다. 표면 플라즈몬이 길게 진행되는 것을 눈으로 확인하기 위한 실험에서는 Ar<sup>+</sup> 레이저를 입사광원으로 사용하였고 은의 두께를 100Å으로 하였다. 그림 1을 보면 장거리 표면 플라즈몬이 경계면을 따라 진행함을 확인할 수 있다.

체적 상태 피리딘 라만산란 실험장치도는 그림 2와 같

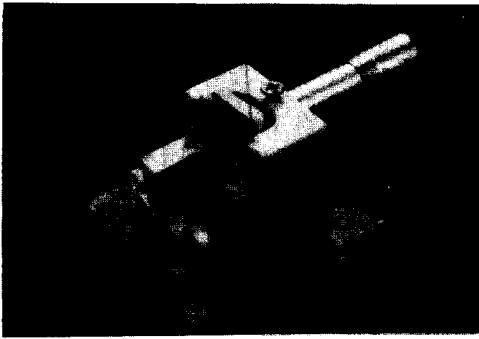


그림 1. 프리즘 결합기의 구조 및 LRSF의 진행.

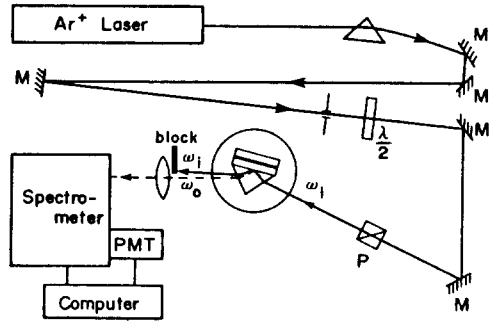


그림 3. SERS 실험장치도.

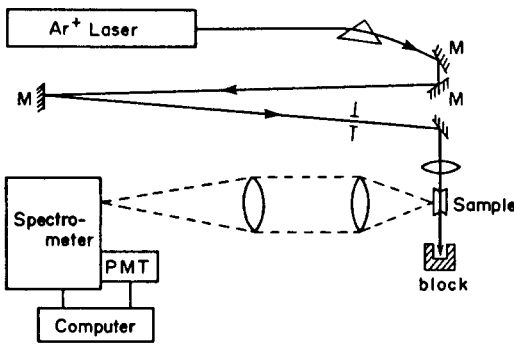


그림 2. 체적 상태 피리딘의 라만 실험장치도.

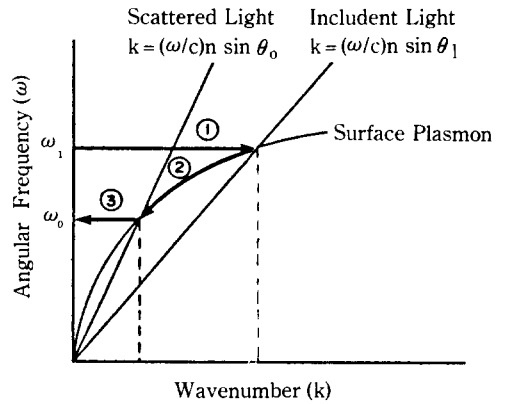


그림 4. 감쇠 전반사 구조에서의 라만산란 과정.

다. Ar<sup>+</sup> 레이저의 5145 Å 파장을 사용하였고 레이저의 출력은 50 mW 이었다. 피리딘을 모세관 현상을 이용하여 조그만 유리관속에 넣고 빛을 집광시켜서 산란된 빛을 보아 이중 회절분광기(double monochromator)의  $f$  수에 맞게 집어 넣어, computer 와 연결된 이중 회절분광기와 광증배관(PMT)에 의해 신호를 얻어냈다. 이때 이중 회절분광기의 slit은 100-300-300-100  $\mu$ m 이었다. 그림 2에서 프리즘과 여러 개의 거울은 레이저에서 나오는 플라즈마선을 분산시키기 위한 것이다.  $f$  수는 이중 회절분광기의  $f$  수가 7.8 이므로 직경 4cm, 초점거리 7.8cm 인 렌즈로 산란된 빛을 모아 직경 4cm, 초점거리 30cm 의 렌즈로 빛을 집광시켜서 이중 회절분광기에 집어 넣었다.

SERS 실험장치도는 그림 3과 같다. 여기에서 입사광원은 Ar<sup>+</sup> 레이저로서 5145Å 및 4880Å 파장을 사용하였고, 프리즘 결합기에 도달할 때의 출력은 40 mW 이다. 실험에서는 은 표면을 따라 진행되는 표면 플라즈몬

을 볼 수 있는데 이것이 프리즘을 통해 다시 나오므로, 전반사되어 나오는 빛은 그 속에 signal 이 약간은 있을 지라도 noise 가 많으므로 차단하여 장거리 표면 플라즈몬에 의한 빛만을 렌즈로 모아 이중 회절분광기에 집어 넣었다. 따라서 실질 출력은 약 14 mW 정도이다. 그런데 본 실험에서 사용한 ATR 구조에서는 입사각과 SERS 의 신호가 나오는 각도가 약간의 차이가 나기 때문에 이 신호를 이중 회절분광기에 잘 집어 넣기 위해서는 다음과 같은 과정의 이해가 필요하다. 그림 4는 표면 플라즈몬의 분산곡선을 나타내는데  $\omega_1$ 인 광자가 입사하여  $\omega_0$ 인광자로 방출되는 과정을 나타낸다. ①은  $\omega_1$ 로 입사된 광자가 프리즘 결합기를 통해 파수 벡터를 키우므로써 공명 각도  $\theta_0$ 에서 표면 플라즈몬을 여기시키는 과정이고 ②는 여기된 표면 플라즈몬이 금속에 흡착된 분자의 진동모드와 결합하여 파수 벡터의 이동을 가져오는 과정이고 ③은 이렇게 형성된 표면 플라즈몬이 프리즘 결합기를 통해 다시  $\omega_0$  광자로 방출되는 과정을 나타

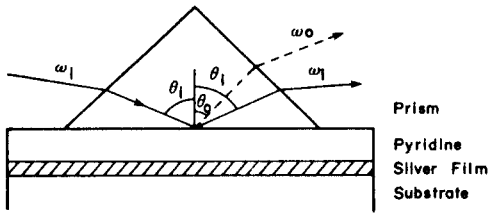


그림 5. ATR을 이용한 SERS에서의 입사각과 산란각.

낸다. 큰 신호가 나오게 되는 Stoke 산란의 경우  $\omega_0 < \omega_i$  이 되고 그림 5에 나타나는 바와 같이 라만산란된 빛은 그냥 반사된 빛의 각도에 비해 약간의 각도의 변화를 가져온다. 본 실험의 경우, 위의 실험조건에서  $\theta_0$ 와  $\theta_i$ 의 차이는 약  $0.2^\circ$ 였다. 이 값을 갖고 프리즘 결합기를 이중 회절분광기 앞의 30cm 떨어진 지점에서 고정시킨 후 거울의 위치와 프리즘 결합기의 각도를 약간씩 변화시켜 가면서 신호를 얻어내었다. 여기서 사용한 렌즈는 직경 1 inch, 초점거리 10cm 이며 이것을 미세 이동시켜 가면서 slit을 줄여 신호를 얻어내었다.

피리딘의 SERS 실험에서  $990\text{ cm}^{-1}$ 와  $1030\text{ cm}^{-1}$ 에서 강한 신호를 얻어 낼 수 있었는데 이를 기준으로 하여 이 두 지점에서의 신호의 크기를 크게 한 후에  $250\text{ cm}^{-1}$ 에서  $3200\text{ cm}^{-1}$ 까지 scan 하여 다른 지점에서 신호를 찾아 낼 수 있었다. 분해능을 좋게 하기 위하여 slit은 50-100-100-50  $\mu\text{m}$ 를 열어 놓고 실험하였다. Glan-Thompson 편광자를 사용하여 입사광의 TM, TE 편광을 조절하였고 TM 편광시킨 빛으로부터 얻은 신호와 TE 편광시킨 빛으로 얻은 것을 비교하였다.

라만 이동된 값을 정확히 하기 위해서 이중 회절분광기의 눈금을 보정하였는데 이를 위해서 Hg lamp의  $5460.74\text{ \AA}$ 과  $5790.65\text{ \AA}$ 의 주 파장을 사용하였다.

#### IV. 결과 및 논의

장거리 표면 플라즈몬의 진행거리는 수명 계산으로부터 얻어질 수 있는데, 표면 플라즈몬이 slab 내에서 감쇠되지 않은 경우의 Hamiltonian을 계산하고 slab의 두께  $2a$ 인 금속인 경우에 감쇠되는 정도로부터 수명을 계산할 수 있게 된다. 감쇠율을 계산한 결과는 다음과 같다.<sup>(12)</sup>

$$\gamma_{\pm}(\omega, a) = 2\gamma \left( \frac{2\pi A}{\omega_p^2} \lambda_{k_{\pm}^2 \omega_{\pm}^2} \right) \left( \frac{\hbar \omega_{\pm}}{2} \right)^{-1}$$

$$= \gamma \left\{ 1 + \epsilon \left( \frac{\omega}{2} \frac{d\epsilon}{d\omega} \right)^{-1} \left[ \frac{\sinh 2\alpha a}{2\alpha a} \left( \frac{k^2}{a^2} - \frac{k^2}{a_0^2} \right) \pm \left( \frac{k^2}{a^2} - 1 \right) \right] \times \left[ \frac{\sinh 2\alpha a}{2\alpha a} \left( 1 + \frac{k^2}{a^2} \right) \pm \left( \frac{k^2}{a^2} - 1 \right) \right]^{-1} \right\}^{-1} \quad (6)$$

여기서,  $\epsilon$ : 금속의 유전함수 (dielectric function)

$\alpha, \alpha_0$ : 금속과 진공에서 표면 플라즈몬 전자기장의 감쇠상수

$\gamma$ : 금속내에서 이온의 진동에 의한 감쇠율

+ : 반대칭 모드

- : 대칭 모드

표면 플라즈몬 수명시간  $T_{\pm}$ 는 감쇠율의 역수이므로 진행거리  $L_{\pm}$ 은

$$L_{\pm}(\omega, a) = \left| \frac{d\omega}{dk} \right| \gamma_{\pm}^{-1}(\omega, a) \quad (7)$$

이다. 여기서  $\left| \frac{d\omega}{dk} \right|$ 는 표면 플라즈몬 에너지 흐름의 속도를 나타낸다. slab이 금속일 경우 분산 관계가  $\epsilon(\omega) = 1 - \omega_p^2/\omega^2$ 되고,  $\omega \ll \omega_p$ 일 경우  $\epsilon(\omega) \approx -\omega_p^2/\omega^2$ ,  $\alpha = \omega_p/c$ 가 되어  $k_{\pm} \approx (\omega/c)^2 (1 + \omega^2/\omega_p^2 \times \tanh^2 k_p a)$ 이 되므로 식 (6) 및 식 (7)은 다음과 같이 근사된다.<sup>(13)</sup>

$$\gamma_{\pm}(\omega, a) \approx \gamma (\omega/\omega_p)^2 F_{\pm}(k_p a)$$

$$F_{\pm}(x) = \tanh^{\pm 2} x \left( 1 \pm \frac{2x}{\sinh 2x} \right)$$

$$L_{\pm}(\omega, a) = \left| \frac{d\omega}{dk} \right| \gamma_{\pm}^{-1}(\omega, a) \approx c \gamma_{\pm}^{-1}(\omega, a) \quad (8)$$

식 (8)로부터 금속의 두께가 얇을수록 진행거리가 길어짐을 알 수 있는데 이것을 확인하기 위하여 은의 두께를 100  $\text{\AA}$ 으로 하여 실험하였을 경우, 은의 플라즈마 주파수 (plasma frequency)는  $1.48 \times 10^{15}/\text{sec}$ 이고 감쇠상수는  $3.22 \times 10^{13}/\text{sec}$ 이므로 실험에서 사용한 파장인 5145  $\text{\AA}$ 과 4880  $\text{\AA}$ 에 대해서 근사적으로 계산한 LRSP의 진행거리는 각각 6.6cm, 5.9cm이다. 실제 그 진행됨이 눈으로 확인되었는데 이를 사진으로 찍은 결과는 그림 1이다. 이것은 5145  $\text{\AA}$  파장인 경우이며 4880  $\text{\AA}$ 일 때도 같은 결과를 보였다.

체적 상태 피리딘의 라만산란 실험결과는 그림 6과 표 1과 같다. 체적 상태에 대해서는 관측할 수 있었다. 그리고 그 외에도 약한 신호를 볼 수 있었다. 여기에서 가장 강한 신호에 해당하는 두 모드는 totally symmetry ring "breathing" mode, trigonal ring "breathing"

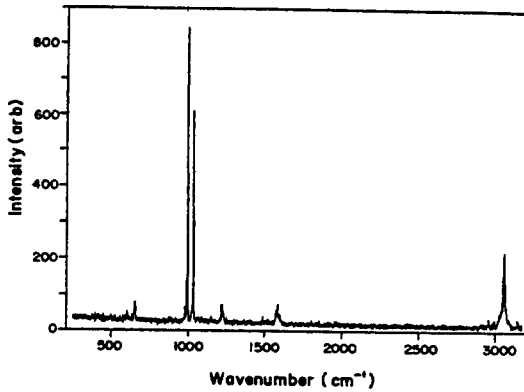


그림 6. 체적 상태 피리딘의 라만 실험결과.

표 1. 체적 상태 피리딘의 라만산란 실험결과.

Symmetry Species	Approximate Description of Vibration	Wave number (cm <sup>-1</sup> )
<i>C<sub>2v</sub></i>		
Pyridine		
<i>a<sub>1</sub></i>	C-H stretch	3055 s
	Ring stretch	1579 m
	In-plane C-H deformation	1216 m
	Trigonal ring "breathing"	1029 vs
	Totally symmetric ring "breathing"	989 vs
<i>b<sub>2</sub></i>	In-plane ring deformation	601 vw
	C-H stretch	1573 m
	In-plane C-H deformation	1148 w
<i>a<sub>2</sub></i>	In-plane ring deformation	653 m
	Out-of-plane C-H deformation	979 w

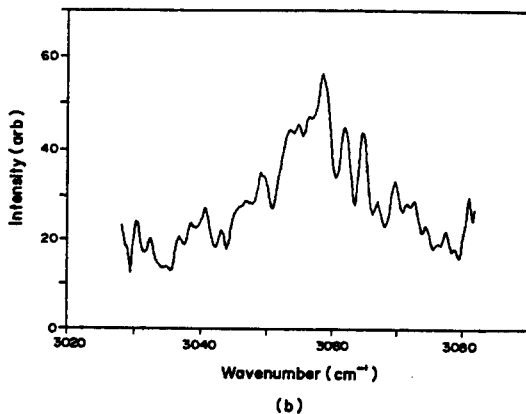
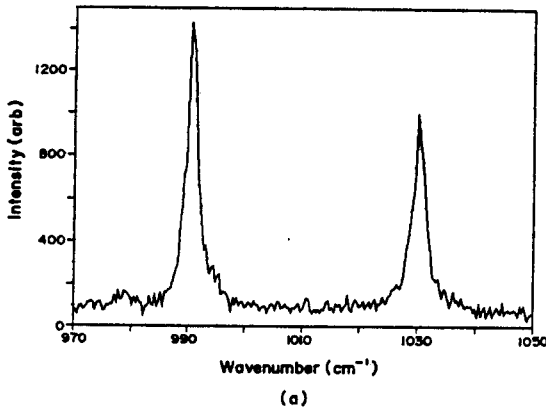


그림 7. SERS 실험결과.

mode 로 피리딘 분자의 각 site 가 안과 밖으로 진동하는 것이다.

SERS 실험에서는 위 실험에서 여기시킨 장거리 표면 플라즈몬을 이용하여 피리딘의 라만산란 실험을 하였다. 이에 대한 결과는 그림 7과 같다. 40 mW 에서 slit 을 150-300-300-150 μm 로 열었을 때 최대치가 3000 counts/second 정도되는 큰 신호를 얻어내었다. SERS 실험에서는 체적상태에 대해서 강한 신호에 해당하는 세 개의 신호를 찾을 수 있었는데 5145 Å 과 4880 Å 에 대해서 모두 991 cm<sup>-1</sup>, 1030 cm<sup>-1</sup>, 3057 cm<sup>-1</sup> 이었다. 입사광을 TM 과 TE 편광된 것으로 실험을 하여 비교한 결과는 그림 8과 같다. TM 편광된 경우의 신호의 크기가 TE 편광된 경우의 신호의 크기보다 훨씬 큼을 알 수 있는데 이는 입사광이 TM 편광되어 있을 때만이 표면 플라즈몬을 여기시킬 수 있다는 사실을 보여 준다. 이로부터 SERS 의 신호의 증가 요인이 주로 표면 플라즈몬에 의한 것임을 알 수 있다.

화학적 흡착으로 거칠기를 주는 방법으로 실험을 한 M. Moskovits et al. 과 Jeanmaire et al. 의 결과를 보면 표 2<sup>(13)</sup>에서 알 수 있듯이 그 이동량이 많으면 10 cm<sup>-1</sup> 이상 이동되었다. 본 실험의 결과를 보면 이동량은 1~2 cm<sup>-1</sup> 정도인데 화학적 흡착의 경우와 비교하면 이동량은 매우 작은 것을 알 수 있었다. 그런데 SERS 상황에서 피리딘에 있는 질소(N)가 금속에 흡착되어서 금속과 coupling 이 생길 경우 진동의 에너지가 더 커지기 때문에 더 큰 라만이동이 생기게 된다. 그리고 C-H stretch 역시 현상을 기대할 수 있다. 따라서 본 실험은 화학적 흡착으로 인한 금속과 분자의 강한 결합이 없고 약한 물리적 흡착만이 관여됨을 알 수가 있었다.

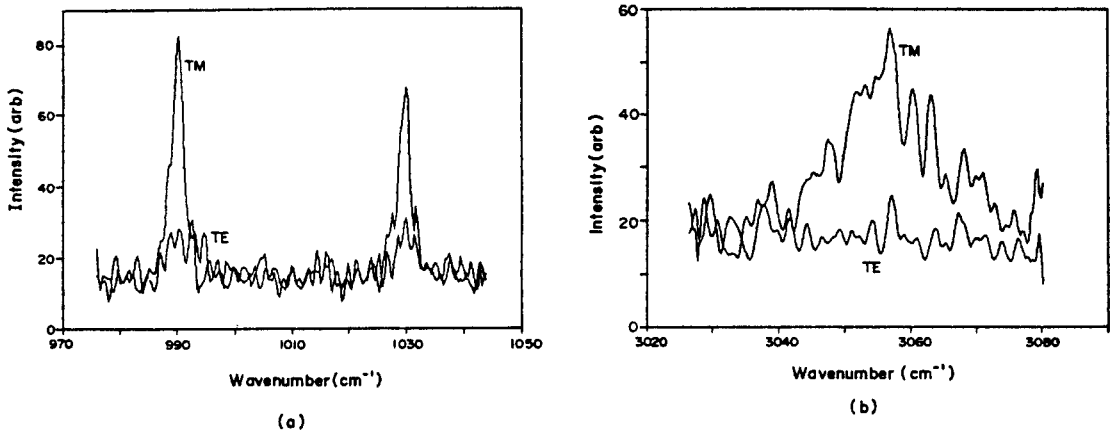


그림 8. 입사광이 TM, TE일 때 SERS의 신호 크기 비교.

표 2. 화학적 실험방법의 예.

M. Moskovits et al.			Jeanmaire et al.			
Bulk	SERS	Shift (cm <sup>-1</sup> )	Bulk	SERS (-0.2 V)	SERS (-0.6 V)	Shift (cm <sup>-1</sup> )
380 vw	382 m	2				
408 w	410 m	2	407 vw			
602 w	620 m	18	601 w		623 m	22
989 vs	1000 s	11	991 vs	1008 s	1006 vs	17 15
1029 vs	1032 m	3	1030 vs	1036 s	1035 s	6 5
1218 m	1215 m	-3	1215 w		1215 s	0
1581 m	1589 m	8	1581 w			
3059 s	3055 s	-4	3059 s	3067 s	3056 s	8 -3

V. 결 론

참 고 문 헌

장거리 표면 플라즈몬을 이용한 SERS 실험은 아직까 지 보고된 바가 없었는데, 본 연구에서 이를 이용하여 ATR 구조에서의 은-피리딘 계에서 SERS 실험을 수 행하여 피리딘의 두 모드에 대해서 큰 신호를 얻을 수 있 었다. ATR 방법에 의한 SERS는 금속의 거칠기나 화 학적 흡착을 고려하지 않음으로써 전기 역학적 효과만을 분석해낼 수 있다는 장점이 있는데, 특히, 장거리 표면 플라즈몬의 특성을 이용하여 위의 결과와 큰 신호를 얻 어낼 수 있었다. 앞으로 이를 이용하여 다른 시료에 대 해서도 SERS의 전기 역학적 효과를 보는 것이 가능하 리라 생각되며, 이런 결과들로부터 SERS의 해석이나 표면구조의 연구에 도움을 줄 수 있으리라 예상된다.

[1] M. Fleischmann, P.J. Hendra and A.J. McQuillan, Chem. Phys. Lett. 84, 1 (1977).  
 [2] M. Cardona ed., *Light Scattering in Solids Springer-Verlag, Berlin*, 1984).  
 [3] R. K. Chang and Tomas E. Furtak, ed., *Surface Enhanced Raman Scattering (Plenum Press, New York, 1982)*.  
 [4] Y. J. Chen, W. P. Chen and E. Burstein, Phys. Rev. Lett. 36, 1207 (1976).  
 [5] E. Kretschmann, Z. Physick 241, 313 (1971).  
 [6] D. Sarid, Phys. Rev. Lett. 47, 1927 (1981).  
 [7] 임창환, 고도경, 이재형, 장준성, 새물리 29, 701(1989).  
 [8] B. A. Garetz and J. R. Lombardi, ed., *Advances in*

- Laser Spectroscopy* (John Willey & Sons. Chichester, 1983).
- [9] W. H. Weber and G. W. Ford, *Opt. Lett.* **6**, 122 (1981).
- [10] J. I. Gersten, R. L. Birke and J. R. Lombardi, *Phys. Rev. Lett.*, **43**, 147 (1979).
- [11] L. Wendler and R. Haupt, *J. Appl. Phys.* **59**, 3289 (1986).
- [12] Z. Lenac and M. S. Tomas, *Solid State Phys.* **16**, 4273 (1983).
- [13] M. S. Tomas and Z. Lenac, *Solid State Phys.* **44**, 936 (1982).
- [14] D. L. Jeanmaire and R. P. Van Duyne, *J. Electroanal. Chem.* **84**, 1 (1977).

### Surface Enhanced Raman Scattering at Ag-Pyridine Interface by Use of Long Range Surface Plasmon

Moon Gu Baik, Eui Kwan Ko, Do-Kyeong Ko, Jai-Hyung Lee and Joon-Sung Chang  
*Department of Physics, Seoul National University, Seoul, 151-742*

(Received: July 16, 1990)

Surface-enhanced Raman scattering (SERS) experiment of pyridine ( $C_5H_5N$ ) has been performed at silver-pyridine interface by use of long range surface plasmon (LRSP) which is generated in the Sarid-type attenuated total reflection (ATR) structure consisting of prism, dielectric, metal and dielectric media.

Generation of LRSP has been confirmed by observing the propagation of the LRSP. Raman signal of pyridine adsorbed on a silver surface in the above layered structure has been observed and compared with the bulk Raman signal and SERS signal from the chemically adsorbed pyridine. SERS experiment by use of LRSP has not yet reported to the best of our knowledge.