

은 콜로이드 표면에 흡착된 *o*-Diiodobenzene의 흡착양식

徐正雙

서울대학교 사범대학 화학교육과

(1991. 7. 29 접수)

Surface Geometry of *o*-Diiodobenzene Adsorbed on Silver Colloid Surface

Jung Sang Suh

Department of Chemistry Education, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

(Received July 29, 1991)

요 약. 은 콜로이드 표면에 흡착된 *o*-diiodobenzene(ODIB)의 흡착양식을 연구하였다. 이 분자는 하루된 콜로이드 표면에서는 수직하게 흡착되는 반면 한달된 콜로이드 표면에서는 평행하게 혹은 수직하게 흡착된다. ODIB의 표면흡착양식은 사용한 콜로이드 표면의 원자척도의 거칠기에 영향을 받는다. 평행하게 흡착된 ODIB의 SERS 강도는 수직하게 흡착된 경우보다 훨씬 더 강하다. 이는 표면에서부터 분자 중심까지의 거리가 평행한 흡착양식의 경우 수직한 경우보다 더 가깝기 때문이라 여겨진다.

ABSTRACT. The surface geometry of *o*-diiodobenzene (ODIB) adsorbed on silver colloid surfaces has been studied. This molecule is standing up on 1 day old colloid surfaces, while it is lying down or standing up on 1 month old colloid surfaces. The surface geometry of ODIB is affected by the atomic scale surface roughness of colloid used. The SERS intensity of ODIB for lying down geometry is much more strong than that for standing up. This may be mainly due to that the distance from surface to the center of the molecule in lying down geometry is shorter than that in standing up.

서 론

SERS(Surface-enhanced Raman Scattering) 분광법은 거칠은 금속 표면에 흡착된 분자의 흡착양식¹, 표면화학반응² 등을 연구하는데 성공적으로 이용되고 있다. 은 콜로이드를 이용한 SERS 테크닉은 실험이 용이한 점과 큰 enhancement를 나타내는 이유로 많이 이용되고 있다. 콜로이드 표면에 흡착을 일으키는 분자의 흡착양식은 분자의 구조적 특성³, 표면농도⁴ 등의 영향을 받는다는 것이 알려져 있다. 본 연구에서는 콜로이드의 표면상태가 흡착양식에 주는 영향을 만든지 한달된 콜로이드와 하루된 두 콜로이드에 *o*-diiodobenzene(ODIB)를 흡착시켜 연구하였다.

실 험

은 콜로이드는 질산은을 수소화붕소나트륨(Na

BH₄)으로 환원시켜 만들었다. NaBH₄ 용액(2×10^{-3} M 60 ml)을 질산은 용액(1×10^{-3} M 22± ml)과 섞으면 오렌지 색깔이 나는 노란색의 콜로이드가 만들어졌다. 이 콜로이드 용액은 한달 정도 지나면 순수한 노란색을 띠게 된다. 액체 ODIB 혹은 ODIB를 물에 강력히 분산시킨 용액을 흡착제로 콜로이드 용액에 첨가하였다. 액체로 첨가하는 경우 ODIB는 용기의 바닥에 즉시 가라 앉은 큰 덩어리로 존재했으며, 콜로이드 용액의 색깔은 매우 천천히 푸른색으로 바뀌었다. ODIB를 물에 분산시키는 경우 ODIB는 아주 작은 방울로 존재하며, 콜로이드 용액에 첨가하면 반응하지 않은 ODIB는 곧 용기의 바닥으로 가라 앉았다. ODIB를 물에 분산시켜 첨가하는 경우 콜로이드 색깔은 즉시 푸른색으로 바뀌었다. 스펙트럼은 photon counter가 부착된 SPEX 1400 시리즈 단색광기를 사용하여 관측하였으며,

시료는 Spectra Physics 모델 165 Ar 이온 레이저로 여기시켰다.

실험결과 및 토의

만든지 한달된 노란색의 콜로이드 용액에 ODIB 액체를 첨가한 후 밤 사이에 콜로이드 용액의 색깔이 푸른색으로 바뀐 시료의 라만 스펙트럼을 Fig. 1A에 나타내었다. Fig. 1B는 만든지 하루된 콜로이드 용액에 ODIB를 첨가하여 색깔이 푸른색으로 바뀐 시료의 라만 스펙트럼을 나타낸 것이다. 하루된 콜로이드 용액에 ODIB를 액체로 첨가하든지 혹은 물에 분산시켜 첨가하여도 같은 스펙트럼을 얻었다. Fig. 2는 한달된 콜로이드 용액에 ODIB를 물에 분산시켜 첨가한 시료의 라만 스펙트럼이다. Fig. 2의 스펙트럼은 정확히 Fig. 1의 스펙트럼 A와 B의 혼합에 해당된다.

Fig. 1의 스펙트럼 A와 B는 여러 가지 면에서 큰 차이를 나타낸다. 1577 cm^{-1} 의 ν_{CH} 모드 밴드가 유일하게 진동수가 일치한다. 스펙트럼 B의 1610 cm^{-1} 의 약한 밴드는 ν_{CH} 모드에 해당된다. 스펙트럼 해석에는 ODIB의 정규 라만과 IR 스펙트럼⁵을 참고하였다.

흡착양식의 정보를 주는 3060 cm^{-1} 근방의 ν_{CH}

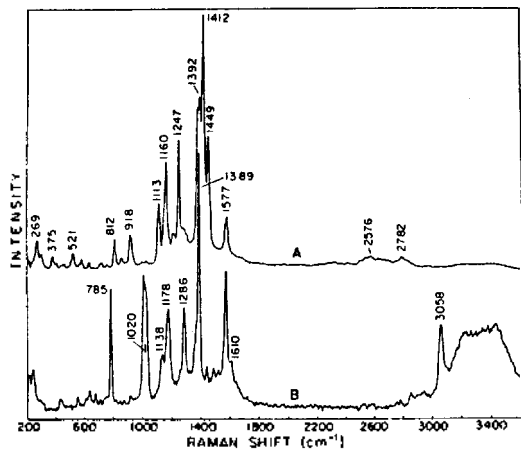


Fig. 1. SERS spectra of ODIB adsorbed on the surface of silver colloid; (A) liquid ODIB was added into 1 month old colloid solution and, (B) liquid ODIB or ODIB dispersed in H_2O was added into 1 day old colloid solution.

모드를 보면 스펙트럼 A의 경우 밴드가 존재하지 않으나 스펙트럼 B의 경우 3058 cm^{-1} 에 강한 밴드를 보여주고 있다. M. Moskovits와 J. S. Suh⁴는 평면 구조를 가진 분자의 SERS 스펙트럼에서 ν_{CH} 밴드의 유무를 흡착양식 결정의 중요한 단서로 이용하고 있다. ν_{CH} 인 경우 polarization 변화는 오직 CH 결합축 방향으로만 존재하므로 벤젠고리가 표면에 수직하게 혹은 최소한 기울어져 있을 때만 표면에 수직한 polarization 성분을 가질 수 있다. 벤젠고리가 표면에 평행하게 흡착되어 있을 경우 ν_{CH} 의 polarization 성분은 모두 표면에 평행하게 된다. SERS 스펙트럼에서 표면에 수직한 polarization 성분이 큰 진동모드일수록 큰 강도를 나타낸다는 표면선택법칙⁶에 의하면 A의 경우 평면구조인 ODIB 분자는 표면에 평행하게 그리고 B의 경우 표면에 수직하게 흡착되어 있다고 결론지어 진다. 이를 뒷받침하는 다른 증거를 스펙트럼에서 찾을 수 있다. 표면에 평행하게 흡착된 A의 경우 out-of-plane 모드에 해당되는 812 cm^{-1} 의 $\nu_{10\text{a}}$ 그리고 918 cm^{-1} 의 $\nu_{17\text{b}}$ 밴드가 그 증거이다. out-of-plane 모드는 정규 라만인 경우 inactive 하나 벤젠고리가 표면에 평행하게 흡착된 경우 진동하면서 생기는 polarization 변화가 표면에 수직하므로 상대적으로 강한 SERS 밴드를 나타낸다. isophthalate와 terephthalate 이온의 경우 표면에 평행하게 흡착한다고 알려져 있으며 이들 SERS 스펙트럼에서 $\nu_{10\text{a}}$ 모드는 상대적

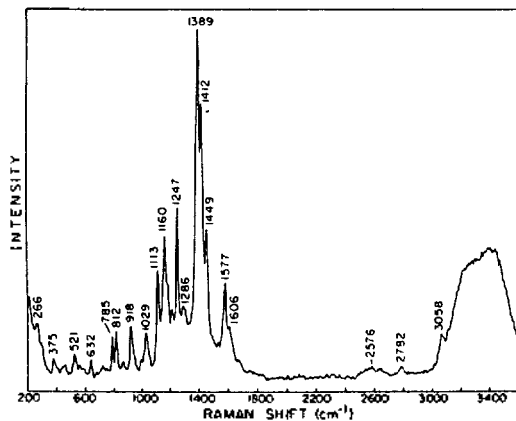


Fig. 2. SERS spectrum of ODIB adsorbed on the surface of 1 month old silver colloid. ODIB dispersed in H_2O was added.

으로 강한 밴드로 관측되었다².

스펙트럼 B에서 분자가 표면에 수직하게 흡착되어 있다는 다른 증거는 785 cm^{-1} 의 ν_1 ring breathing 모드이다. 참고로 1,2-diiodotetrafluorobenzene(1,2-DITFB)의 ring breathing 모드의 진동수는 772 cm^{-1} 로 보고되어 있다⁷. 벤젠고리가 표면에 수직하게 흡착되었을 때 ring breathing 모드는 표면에 수직인 큰 polarization 변화를 나타내므로 SERS 스펙트럼에서 강한 밴드로 나타날 것이다. 그 예로 표면에 수직하게 흡착된다고 알려진 phthalic acid의 SERS 스펙트럼에서는 ring breathing 모드는 가장 강한 밴드로 관측된다².

스펙트럼 A의 나머지 밴드의 진동수 1113, 1160, 1247, 1412 그리고 1449 cm^{-1} 는 보고된 ODIB의 정규 라만과 IR⁵의 $1100(\nu_{X\text{-sens.}})$, $1163(\nu_{X\text{-sens.}})$, $1253(\nu_3)$, $1425(\nu_{19a})$, $1440\text{ cm}^{-1}(\nu_{19b})$ 값과 유사하다. 여기서 $\nu_{X\text{-sens.}}$ 는 벤젠의 ortho 위치에 치환된 물질에 민감한 모드를 나타낸다.

스펙트럼 B의 나머지 밴드의 assign에는 이들 밴드의 진동수가 정규 라만과 IR의 진동수와 차이가 너무 커서 어려운 점이 있다. ODIB의 두 요오드 원자를 다리로 하여 표면에 수직하게 흡착된다고 가정하면 이 분자는 C_{2v} point group에 속한다. SERS에서 가장 강한 enhancement를 나타내는 α_{zz} Raman polarizability(z 는 표면에 수직인 방향) 성분은 C_{2v} point group에서는 a_1 모드에 속한다는 사실과⁶, 벤젠과 ODIB의 데이터를 참고하여 assign하였다. 1020, 1138, 1178, 1286 그리고 1389 cm^{-1} 밴드를 각각 ν_{19b} (1030, 1038), ν_{15} (1150), ν_{9a} (1086, 1178), ν_{14} (1260, 1310), ν_{19b} (1440, 1486)로 assign 하였다. 팔호안의 값은 ODIB⁵와 벤젠⁶ 모드의 진동수이다. ODIB의 ν_{15} 값은 보고되어 있지 않다⁵. 보고된 ODIB의 ν_{9a} 모드의 진동수 1086 cm^{-1} 값은 벤젠의 값과 너무 차이가 난다. CH deformation인 이 모드의 경우 벤젠고리에 요오드 원자가 치환된다고 해도 진동수가 크게 변하지 않을 것으로 기대되므로 assign이 잘못된 것 같다. ν_{9a} 를 논의에서 제외하더라도, 다른 값들도 큰 진동수 차이를 나타내고 있다. 1,2-DITFB 경우 ν_{19b} 모드의 진동수는 1442 cm^{-1} 로 그리고 ν_{19a} 는 1518 cm^{-1} 로 보고되어 있다⁷. 즉 ν_{19a} 의 진동수가 ν_{19b} 보다 더 크다. 만약

ODIB의 경우 보고된 ν_{19a} (1425 cm^{-1})와 ν_{19b} (1442 cm^{-1})의 assign이 바뀌어서 ν_{19b} 의 값이 1425 cm^{-1} 라 하더라도 SERS 밴드는 여전히 36 cm^{-1} 의 진동수 차이를 나타낸다. 1400 cm^{-1} 근방의 가능한 벤젠모드는 19a와 19b 뿐이다. ν_{14} SERS 밴드 또한 정규 라만 밴드에 비하여 26 cm^{-1} 의 진동수 차이를 나타낸다. 이런 큰 진동수 차이는 아마도 두 요오드 원자가 표면에 수직하게 흡착되면서 떨어져 나갔기 때문이라 여겨진다. 요오드 원자가 붙어 있는 경우 ν_{Cl} 밴드가 기대된다. 두 요오드 원자를 이용해 표면에 수직하게 흡착되는 경우 ν_{Cl} 모드는 표면에 수직인 성분의 큰 polarization 변화를 가지므로 SERS 스펙트럼에서 강한 밴드가 예상된다. 1,2-DITFB 경우 ν_{Cl} 모드의 진동수는 340 cm^{-1} 로 보고되어 있다⁷. 그러나 스펙트럼 B에서는 340 cm^{-1} 근방에 뚜렷한 밴드가 없다.

ODIB가 표면에 평행하게 흡착된 경우에는 단순히 ν_{Cl} 밴드가 관측되지 않는다는 이유로 요오드 원자가 떨어져 나갔다고 결론지을 수는 없다. ODIB가 평행하게 흡착된 경우 CI 결합축은 표면에 평행하게 되며, 이 경우 표면선택법칙⁶에 의하면 ν_{Cl} 밴드는 관측되지 않을 것이기 때문이다.

2576 cm^{-1} 와 2782 cm^{-1} 근방의 두 밴드는 이 영역에 해당되는 특별한 진동모드가 없으므로 overtone이나 combination 밴드라 여겨진다. 2782 cm^{-1} 근방의 밴드는 1389 cm^{-1} 밴드의 overtone에 의한 것이고 2576 cm^{-1} 밴드는 1160 과 1412 cm^{-1} 밴드의 combination 밴드에 의한 것으로 여겨진다.

스펙트럼의 강도(intensity)를 비교해 보면 A가 B보다 약 20배 정도 더 강하다. 상대적인 강도의 차이는 noise level과 3400 cm^{-1} 근방의 H_2O 진동 모드의 밴드에서 볼 수 있다. B의 경우 상대적으로 noise가 훨씬 크다. SERS 스펙트럼에서 다른 밴드에 대한 H_2O 밴드의 상대적인 강도는 흡착제가 첨가된 후 시료의 색깔이 짙을수록 약하게 그리고 시료의 색깔이 옅을수록 강하게 나타난다. 이것은 색깔이 짙을수록 더 많은 콜로이드 입자들이 응결되어 있는 상태이기 때문에 H_2O 의 라만 산란이 재 산란됨으로써 또는 일부 차단됨으로써 상대적인 강도가 줄어든 것이라고 여겨진다. A와 B 경우 시료의 색깔이 모두 짙은 푸른색을 띄므로 색깔 차에 의한 영향은

아주 적으리라 여겨진다. 단지 A의 경우 스펙트럼의 전체 강도가 보통의 SERS 스펙트럼 보다 훨씬 강하여 상대적으로 H₂O 밴드가 거의 사라진 것 같이 보인다고 여겨진다.

스펙트럼 A와 B의 강도를 비교하기 위해서는 표면농도, 콜로이드의 응결 정도(응결 정도에 따라 enhancement가 다르기 때문⁹)를 고려하여야 한다. A와 B의 경우 표면농도와 응결 정도가 같다고 가정하면 강도 차이는 흡착양식에 의해 나타나는 것이 된다. 흡착양식에 따른 벤젠고리의 중심 위치는 수직인 흡착인 경우 평행한 흡착인 경우보다 표면에서부터 2~3 Å 정도 더 먼 곳에 있다. 즉 표면에 더 가까이 위치하는 평행하게 흡착된 경우 수직하게 흡착된 경우보다 더 큰 enhancement를 나타낸다는 결론이 된다. 이 결론을 뒷받침하는 다른 실험결과는 2-naphthoic acid의 SERS 연구에서 찾을 수 있다. 2-naphthoic acid가 표면에 평행하게 흡착된 경우 비록 표면농도가 50배 작은 상태이지만 수직하게 흡착된 경우와 같은 크기의 강도를 보여준다. 여기서서는 전체 강도만을 비교하고자 한다. 개개 모드의 강도를 비교하는 경우 표면선택법칙을 고려해야 하는 복잡성이 따른다. ODIB와 2-naphthoic acid 둘 다 표면에 수직하게 흡착될 때는 π 전자가 흡착에 관여하지 않으나 평행하게 흡착될 때는 π 전자가 흡착에 관여하므로 enhancement의 molecular effect¹⁰라 일축할 수도 있다. 그러나 π 전자가 관여하지 않는 경우에도 이와 같은 현상이 관측되었다. 카르복실산은 콜로이드 표면에 흡착하여 trans conformation를 가지며, 이 때 탄소 수가 하나씩 증가할 때 마다 끝부분인 메틸(CH₃)기의 위치가 주기적으로 표면에서 2 Å 정도 멀어졌다 가까워졌다 한다¹¹. 메틸기가 먼 곳에 위치했을 때 ν CH₃ 모드의 강도가 현저히 감소하는 현상을 볼 수 있다¹¹. ODIB와 2-naphthoic acid의 enhancement에 molecular effect가 얼마나 기여하는지 알 수 없지만 카르복실산의 경우 molecular effect는 거의 무시된다고 여겨진다. 그러므로 실험결과로부터 표면에서 조금 멀어질 때 SERS 강도가 급격히 감소한다는 결론이 내려진다. 이 감소 정도는 표면에서 멀어질 때 서서히 enhancement가 감소한다는 electromagnetic 이론¹²의 예측보다 훨씬 급격히 감소된다고 여겨진다.

만든지 오래된 콜로이드와 새로 만든 콜로이드의 차이점을 생각하여 보자. 콜로이드 용액은 경우에 따라 6개월 이상 안전하게 존재한다. 본 연구에서 사용한 한달된 콜로이드의 경우 오렌지 색깔이 전혀 없는 순수한 노란색을 띄는 것 외에는 외형적인 차이는 없었다. 콜로이드 입자들은 서로 끊임없이 충돌을 하므로 만든지 오래된 콜로이드의 표면은 새로만든 콜로이드 표면에 비하여 월등히 평평하리라 여겨진다. 새로만든 콜로이드의 표면은 adatom, step 등으로 인하여 매우 울퉁불퉁할 것이다. 하루된 콜로이드 용액에 액체 혹은 물에 분산시킨 ODIB를 첨가하는 경우 표면에 수직하게 흡착된 스펙트럼만을 보여준다. 이것은 콜로이드 표면이 너무 울퉁불퉁하여 벤젠고리가 표면에 평행하게 흡착되는 것이 불가능하므로 두 요오드 원자를 다리로 하여 표면에 수직하게 흡착되기 때문이라 여겨진다. 수직하게 흡착되는 과정에서 요오드 원자는 떨어져 나간다고 여겨진다.

평평한 표면에서는 ODIB는 평행한 흡착과 수직한 흡착이 모두 가능하다. 표면이 상대적으로 평평한 상태인 한달된 콜로이드 용액에 액체 ODIB를 첨가한 경우 이 물질의 용해도가 아주 낮으므로 아주 극미량이 물에 녹으면서 콜로이드 표면에 흡착될 것이며, 열역학적으로 더 안정한 상태인 평행한 흡착이 우선적으로 일어날 것이다. 이 예측은 스펙트럼 A의 결과와 일치한다. 물에 분산시킨 ODIB를 오래된 콜로이드 용액에 첨가하는 경우 순간적으로 많은 분자가 표면에 흡착되는 관계로 수직한 흡착과 평행한 흡착이 모두 일어날 것이다. 이 결과는 Fig. 2에서 잘 보여주고 있다.

결론

ODIB는 표면이 상대적으로 평평한 오래된 콜로이드 표면에서는 수직한 흡착과 평행한 흡착이 모두 가능하나 표면이 울퉁불퉁한 새로 만든 콜로이드 표면에서는 수직한 흡착만 일으킨다. 수직하게 흡착되는 과정에서 요오드 원자는 떨어져 나간다고 여겨진다. 평행하게 흡착된 경우의 SERS 강도는 수직한 경우보다 훨씬 강하다. 이 강도 차이의 주원인은 표면에서 분자까지의 거리가 다르기 때문이

라 여겨진다.

이 연구는 1990년도 한국과학재단의 연구비지원에 의한 연구결과임(과제번호: 903-0303-006-2).

인 용 문 헌

1. R. K. Chang and T. E. Furtak, Eds., "Surface Enhanced Raman Scattering", Plenum, New York, U.S.A., 1982.
2. M. Moskovits and J. S. Suh, *J. Phys. Chem.*, **88**, 1293 (1984).
3. (a) C. J. Sandroff and D. R. Herschbach, *J. Phys. Chem.*, **86**, 3277 (1982); (b) J. S. Suh and K. H. Michaelian, *J. Phys. Chem.*, **91**, 598 (1987).
4. M. Moskovits and J. S. Suh, *J. Phys. Chem.*, **92**, 6327 (1988).
5. J. H. S. Green, *Spectrochim Acta*, **26**, 1913 (1970).
6. (a) M. Moskovits and J. S. Suh, *J. Phys. Chem.*, **88**, 5526 (1984); (b) M. Moskovits, *J. Chem. Phys.*, **77**, 4408 (1982).
7. R. A. Yadav, I. S. Singh, and O. Sala, *J. Raman Spectrosc.*, **14**, 353 (1983).
8. F. R. Dollish, W. G. Fateley, and F. F. Bentley, Eds., "Characteristic Raman Frequencies of Organic Compounds", p. 162. Wiley, New York, U.S.A., 1973.
9. P. K. Aravid, A. Nitzan, and H. Metiu, *Surface Sci.*, **110**, 189 (1981).
10. (a) H. Metiu, p. 1 of ref. 1; (b) G. C. Schatz, p. 35 of ref. 1.
11. M. Moskovits and J. S. Suh, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 6826 (1985).
12. J. I. Gersten and A. Nitzan, p. 89 of ref. 1.