

Quantitative Structure Determinations of Glycine/Cu(100) and Cu(110)

강지훈*

국민대학교, 나노 전자 물리학과, 서울 정릉동 861, 136-702

(2006년 1월 19일 받음, 2006년 2월 2일 최종수정본 받음)

광전자 회절을 이용한 정량적 구조 결정이 Cu(100)/glycine ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) 흡착 계에 대하여 얻어졌다. Cu(100)(2×4)pg-glycine ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$)에서 분자는 아미노기의 질소원자, 카복실기의 두 개의 산소원자가 기판원자와 결합에 참여하고 있음이 얻어졌다. 질소원자, 산소원자 모두 atop site에 흡착을 한다. 질소원자와 산소원자 모두 atop 정 위치에서 각각 $5^\circ \pm 4^\circ$, $9^\circ \pm 2^\circ$ 벗어난 위치에 있는 사실을 얻었다. 화학결합 길이는 Cu-N과 Cu-O 모두 $2.05 \pm 0.02 \text{ \AA}$ 로 결정되었다. 두 개의 산소가 화학결합에 개입된 것으로 보이며, 이 결과는 Cu(110)에서 얻은 결과와 유사하다. Cu(110)(2×3)pg-glycine에서 얻은 결과를 재 해석한 결과 두 산소는 동등하지 않고 한 산소원자는 다른 산소원자 보다 0.29 \AA 결합 높이가 차이가 있음을 보였다.

주제어 : photoelectron diffraction, adsorption site, glycine

I. 서 론

광전자 회절에 의한 표면 구조해석의 가능성은 각 분해 분광(angle resolved photoemission)을 제안한 A. Liebsch의 초기 연구로부터 비롯되었다[1]. 이 연구에 의하면 표면에 흡착된 기체의 구조 정보는 흡착된 기체의 core에서 방출된 광전자는 측정장치에서 photoemission current 변화를 주는데 이 변화는 광전자 방출된 전자가 흡착기체의 core에서 나온 후 주위원자와 탄성산란에 의한 성분(elastically scattered component)과 방출 후 탄성산란 없이(directly emitted) 측정 장치에 도달한 성분간의 간섭에 의한 photoemission current의 변화를 분석하여 얻어 질 수 있다는 것이었다. 초기 광전자 회절의 연구는 원자 흡착기체의 흡착에 대한 구조 연구가 주로 되었다. 최근에는 원자 흡착 보다는 분자 흡착의 연구가 주류를 이루고 있다. 하지만 지난 50 여 년 간 표면의 구조 해석에 가장 많이 이용되었고, 현재도 큰 위력을 발휘하고 있는 분석기법은 저 에너지 전자 회절(LEED, low energy electron diffraction)이라 할 수 있다. LEED 방법으로 표면 흡착기체를 해석하기 위해서는 균일한 표면 흡착기체의 층이 잘 형성되어야 한다. 즉 장거리 질서(long range order)가 필요하다. 분자 흡착의 경우 장거리 질서가 항상 잘 만족 되는 것은 아니다. 원자흡착의 경우는 원자들은 표면에 주로 고 대칭성 흡착위치에 자리를 하지만, 분자(예, C_6H_6)의 경우 분자내의 각 구성원자의 흡착위치는 낮은 대칭성에 위치하는 경우가 종종 있다. 이러한 경우에 LEED에 의한 구조 결정은 매우 많은 변수를 최적화 시켜야 하며, 장거리 질서

가 없는 경우는 불가능하다. 반면 광전자 회절 기법은 LEED와 달리 장거리 질서를 요구하지 않는다. 이런 이유로 분자 흡착연구에 큰 역할을 할 수 있다.

아미노산의 흡착에 대한 연구의 의의는 두 가지로 나누어 생각 할 수 있는데, 첫째는 광전자 회절을 포함한 여러 분광학적 방법이 주로 단순한 계로 이루어진 계에서 정보를 얻어 왔다는 사실에서 좀 더 복잡한 구조로 이루어진 계에서 정보를 얻는 분광학적 기법의 확장의 관점과 둘째, 비약적으로 발전하고 있는 바이오 기술에 대한 기본적 이해 기존의 분광학적 기법으로 이해 하고 자 한다는 점을 들 수 있다. 본 논문은 광전자 회절 분석을 통하여 글리신 분자의 표면 흡착구조를 정량적 결정에 관한 것이다. 아미노산은 단백질의 기본 구성 단위이다. 일반적 구조식은 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{RCOOH}$ 로 씌어지며, R는 측쇄를 의미한다. 가장 단순한 아미노산인 글리신의 경우 R은 수소가 된다. 이때 글리신에는 두 개의 기능성기가 존재하는데, 각각 아미노기(amino group)와 카복실기(carboxylate)가 된다. 흡착에는 두개의 기능성기가 화학결합에 참여하고 있을 것으로 기대되며, 이를 확인하였다. Cu(100)에서의 흡착구조와 기존의 Cu(110)의 흡착구조의 차이를 비교하였다.

II. 실험 방법

글리신은 다른 아미노산처럼 매우 낮은 증기압을 가지며, 비 휘발성이다. 즉 가열시킬 필요가 있다. 글리신 doser를 이용하여, 글리신은 먼저 330 K로 12시간 가량 기체를 방출시킨 후 390 K까지 가열한다. 온도가 일정해 지고 나면 gate 밸브를 열어 기체를 구리 표면에 흡착시킨다. 이때 시편은

*Tel: (02) 910-4874, E-mail: spjk@kookmin.ac.kr

III. 결 과

Cu(100)/glycinate의 구조 결정은 N 1s, O 1s의 데이터를 분석하여 진행하였고, 7개의 질소 데이터에서 질소를 emitter, 8개의 산소데이터(Fig. 3)에서 산소를 emitter로 취급하여 각각 독립적으로 구조 결정을 진행하였다. 질소데이터를 해석할 때에는 산소는 광전자 방출 원이 아니라 기판원자와 같이 N 1s 방출 광전자의 탄성산란 진폭을 주는 산란자의 역할만 하였다. Ni(110)/C₆H₆계[2]의 경우와 달리 분자내부산란 효과는 기판원자에 비하여 작을 것으로 예상되어 초기에는 고려하지 않았으나, 내부 산란 효과 및 분자간 산란효과 c(2×4)까지 고려한 경우에서도 큰 변화가 없었으며, fitting에 개선을 주지 못하였기 때문에 탄소에 의한 효과는 무시하고 구조 해석을 진행하였다. fitting의 goodness는 다음의 R-factor로

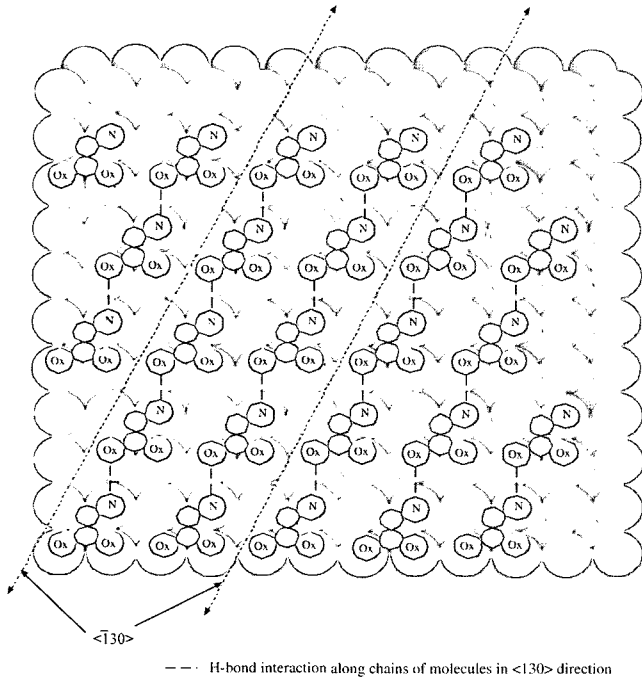


Fig. 1. Side view of the nitrogen and oxygen sites defining key structural parameters.

gate 밸브 앞 약 10 cm 앞에 놓인다. 글리신 기체에 노출될 때의 이 기체의 순도는 알아 볼 수 는 없지만, 흡착 후 XPS를 통하여 얻은 N 1s, O 1s와 C 1s 광전자 스펙트럼을 통하여 포화 되었음(saturation coverage)을 확인 할 수 있다. 글리신 흡착 후 400 K까지 annealing을 수행하면, 카복실기쪽에서 수소가 탈착되고 NH₂CH₂COO-의 형태로 구리 표면에 흡착되어 c(2×4) LEED 패턴을 얻을 수 있다. 즉 Cu(100)/glycinate의 형태로 표면에 흡착하게 된다. LEED의 전자 빔 효과에 의한 영향은 LEED 측정 후 XPS를 통하여 확인 하였는데, N 1s, O 1s, C 1s의 peak 높이와 기판 Cu 2p의 peak 높이의 비율의 변화로 확인하였고 매우 안정함을 확인 하였다. 광전자 회절 구조해석은 120 K에서 얻어진 N 1s, O 1s 방출을 이용하였으며, 실온에서 얻은 결과보다 더 강하게, 잘 구분되는 modulation function을 주는 저온결과로 해석하였다. 실험결과는 0°~50° 사이의 각도에서 10° 간격으로 [011], [001]의 방위 방향(Fig. 1)에서 광전자 회절 스펙트럼을 얻었다. N 1s, O 1s 외에 C 1s 방출 결과도 얻었지만, 구조해석에 사용한 결과는 N 1s, O 1s만 가지고 진행하였다. C 1s에서 얻은 modulation function 은 구조 해석을 진행하기에 충분하지 않았다. 이러한 현상은 카복실기(-COOH), 메틸기(-CH₃)의 화학적 환경이 서로 다른 곳에서 방출된 C 1s 스펙트럼이 incoherent하게 합하여 졌기 때문으로 보이며, 두 탄소 모두 기판에 대하여 낮은 대칭성을 가진 위치하여 약한 modulation을 보였기 때문으로 생각된다.

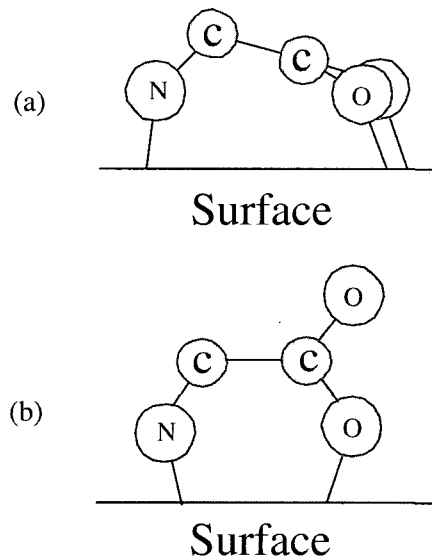


Fig. 2. (a) Tridentate adsorption of glycine: the nitrogen and two oxygen atoms are bonded to the surface. (b) Bidentate adsorption of glycine: the nitrogen and one oxygen are bonded to the surface.

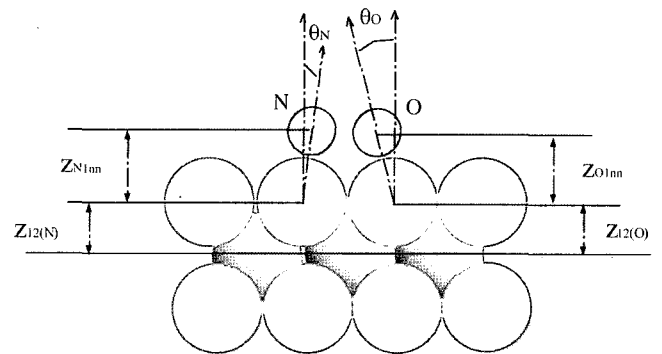


Fig. 3. Side view of the nitrogen and oxygen sites defining key structural parameters.

정의하며, 1인 경우 완전 일치, 0: 상관관계가 없는 경우, 2: 반 상관관계(anti-correlation)로 해석한다. 는 각각 이론 계산된 modulation function과 실험 데이터인 experimental modulation function 을 나타낸다.

$$R = \frac{\sum_j \sum_i (\chi_{th}^{j,i} - \chi_{exp}^{j,i})^2}{\sum_j \sum_i (\chi_{th}^{j,i} + \chi_{exp}^{j,i})} \quad (1)$$

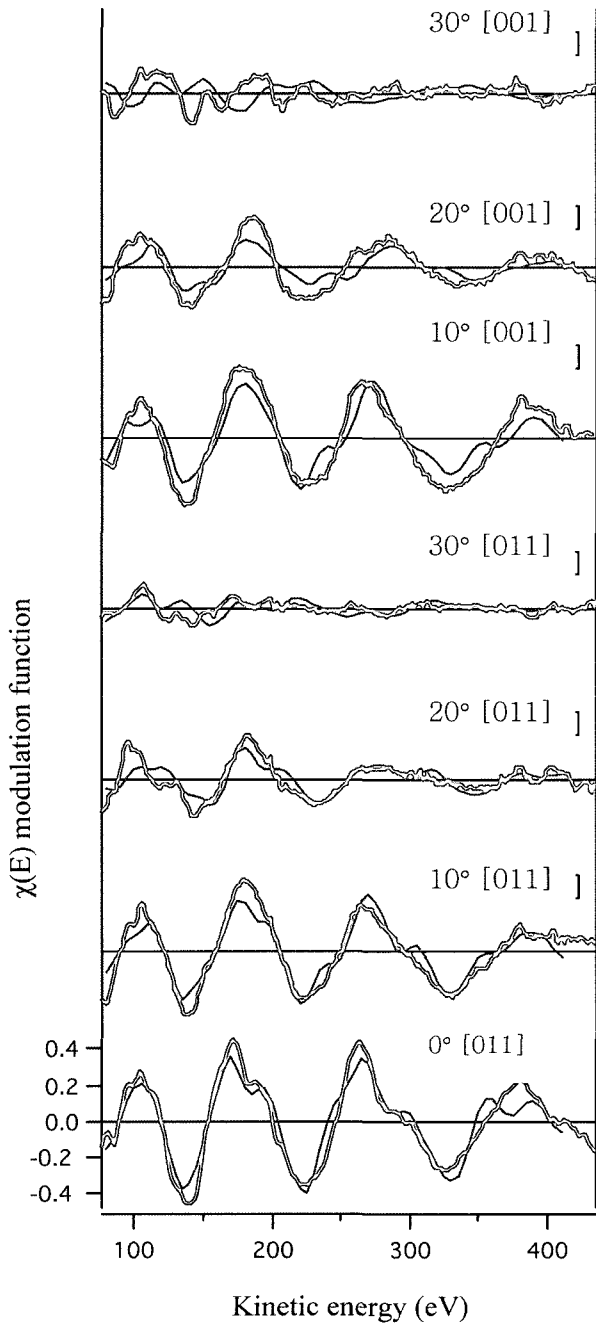


Fig. 4. Comparison of best-fit theoretical (thin line) and experimental (thick line) PhD spectra for N 1s core level photoemission.

글리신 분자가 구리표면에는 2 종류의 흡착방식이 가능하다. 아미노기의 질소원자와 카르복실기의 두 산소원자를 통하여 흡착을 하는 경우(tridentate adsorption)와, 질소원자와 산소원자 한 개 만이 화학결합에 참여 하는 경우(bidentate adsorption)이다(Fig. 2). 질소는 기판원자와 atop 흡착위치에서 화학결합을 하고 있으며, 산소 역시 기판원자와 atop 흡착

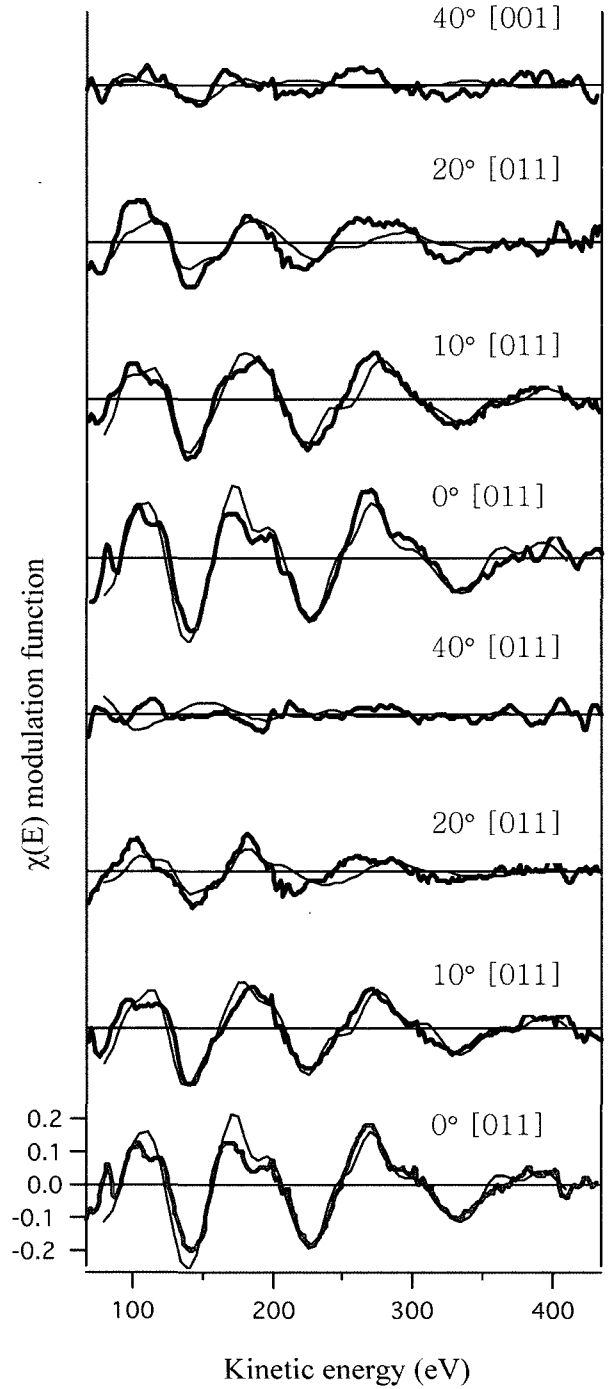


Fig. 5. Comparison of best-fit theoretical (thin line) and experimental (thick line) PhD spectra for O 1s core level photoemission.

위치에 있다. 하지만 질소, 산소 모두 atop 정 위치에서 약간 벗어난 위치에 있다. 광전자 회절이 매우 국부적 정보를 준다는 사실에서 Fig. 2a에서 나타낸 바와 같이 두 개의 카복실기의 두 산소가 모두 화학결합에 참여 하고 있는지 그렇지 않으면, 한 개 만 화학결합에 참여 하고 있는지 명확하지 않다(Fig. 2b). 한 개의 산소원자가 기판으로부터 3.5 Å 이상 떨어져 있고 큰 진동을 하고 있는 경우는 O 1s 광전자 방출에 기여도는 무시할 수준이 된다. 이러한 상황은 화학결합에 개입되어 있지 않은 원자에서 통상 나타난다. bidentate 흡착인 경우는 tridentate 흡착에 비하여 modulation function 진폭은 반으로 줄어든다. 초기에는 두 개의 산소가 화학결합에 참여 하고 있고, 동등한 흡착위치에 있다는 가정 하에 해석을 진행하였다. 진동변수를 포함한 여러 변수에 대하여 최적화를 진행한 결과 R-factor는 0.14를 얻었다. 사용한 기판 원자(구리원자)의 진동은 0.005 \AA^2 , 산소의 진동은 표면과 평행한 방향은 0.010 \AA^2 , 표면과 직교한 방향은 0.005 \AA^2 로 표면과 평행한 방향의 성분이 최적화 되었다. 이론적 Modulation 진폭은 진동변수의 선택에 크게 의존한다.

θ_N 와 θ_O 는 표면의 수직과 Cu-N와 Cu-O 사이의 각도이다. z_{12} 는 최 외각에서 층간 거리이다(Fig. 3). 질소와 산소에서 얻어진 층간 거리는 같지 않다. 하지만 이 점 역시 광전자 회절이 화학결합에 개입되어 있는 기판원자의 영향이 최적화에 지배적인 역할을 하기 때문이다. Fig. 4에서 얻은 결과는 두 개의 산소가 결합에 참여 하고 있다고, 가정하고 최적화를 진행한 결과이다. 질소 스펙트럼의 fitting 결과는 Fig. 5에 보였고 해석에 사용된 여러 변수의 정의는 Fig. 3에 나타내었고, 최적화된 변수들의 값들은 Table I에 보였다.

IV. 토의 및 결론

본 논문에서는 광전자 회절 방법을 가지고 Cu(100)/글리신의 표면 구조결정이 연구되었고, Cu(110)의 표면 실험결과를 재 해석하였다.

글리신 분자와 기판 구리원자와의 결합은 두 기능성기가 화학결합에 참여 하고 있으며, 여기서 분자의 backbone은 표면과 평행하다. 두 산소 원자가 동등하거나 거의 동등한 상태로 화학결합에 참여한다고 한다면, 표면진동변수의 값은 적

당한 값으로 fitting이 가능하다. 하지만, 한 개의 산소원자만 참여하고, 나머지 한 개는 결합에 개입하고 있지 않다면, 이때의 직교방향의 진동변수의 값은 매우 작은 값을 가져야 하며, 이는 최근접 기판원자와 산소원자간의 강한 상관 관계가 있어야 함을 의미한다. 진동 변수 외 다른 구조변수 들에서는 두 경우에서 큰 차이가 없다. 이러한 값들은 Cu(110)에서 얻었던 이전의 결과들과 잘 일치한다. Cu-O 화학결합 길이는 $2.05 \pm 0.02 \text{ \AA}$, 결합 축은 표면의 수직으로부터 $9 \pm 2^\circ$ 기울어져있다. Cu-N 화학결합 길이는 $2.05 \pm 0.02 \text{ \AA}$ 로 주어졌고, 결합 축은 수직으로부터 $5 \pm 4^\circ$ 만큼 기울어져 있다. Cu(110)에서 얻었던 기존의 값들은 다음과 같다. $d(\text{Cu-N})=2.04 \text{ \AA}$, $d(\text{Cu-O})=2.02 \text{ \AA}$, 2.00 \AA [3].

Cu(110)에서 얻은 결론은 화학결합은 질소와 두 개의 산소가 참여한다는 것이었다. 실험과 이론계산을 모두 수행한[4] 결과에 의하면 글리신 <110> 방향의 구리 기판원자에 두 산소 결합을 하고 있고, 질소는 다음 열의 구리 기판원자와 결합을 하고 있다. 분자의 backbone 거의 표면과 평행하고 <001> 방향으로 정렬되었고, atop 정 위치($\theta_o=0$)에서 이미노기 방향으로 $0.80 \pm 0.07 \text{ \AA}$ 약간 이동한 것이다[5]. 이점은 Cu(100)의 상황과 유사하다. 기존 결과의 재 해석은 두 산소 원자가 동등하지 않다고 가정하고 최적화를 진행한 것이다. 결과는 R-factor 값이 0.29에서 0.16로 감소하였다. 한 산소 원자는 <001> 방향으로 offset $0.68 \pm 0.09 \text{ \AA}$, <110> 방향으로 offset $0.08(-0.08/+0.22) \text{ \AA}$. 층간 거리는 $1.90 \pm 0.03 \text{ \AA}$ 로 결정되었고, 다른 산소원자는 <001> 방향에서 $0.97 \pm 0.08 \text{ \AA}$,

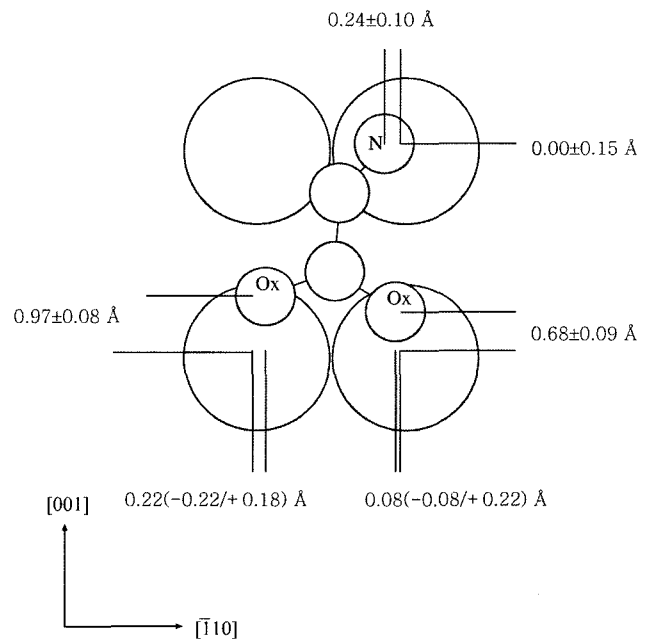


Fig. 6. A plan view of glycine on Cu(110) with the lateral offsets from the atop positions marked.

Table I. Optimum structural parameters values obtained from the analysis of glycinate on Cu(100).

Nitrogen R=0.13	Oxygen R=0.14
$z_{N1m}=2.04 \pm 0.02 \text{ \AA}$	$z_{O1m}=2.02 \pm 0.02 \text{ \AA}$
$d_{CuN}=2.05 \pm 0.02 \text{ \AA}$	$d_{CuO}=2.05 \pm 0.02 \text{ \AA}$
$\theta_N=5 \pm 4^\circ$	$\theta_O=9 \pm 2^\circ$
$z_{12(N)}=1.80 \pm 0.09 \text{ \AA}$	$z_{12(O)}=1.79 \pm 0.06 \text{ \AA}$

<110> 방향에서 $0.22(-0.22/+0.18)$ Å, 층간 거리는 1.74 ± 0.03 Å로 결정 되었다.

최근의 이론계산에 의하면[4-7] C-C backbone을 기준으로 아미노기 쪽에 있는 산소와 그 반대쪽에 있는 산소는 서로 다른 위치의 변위를 가진다. 즉 아미노기 쪽의 산소는 작은 변위를 가지고, 그 반대 편에 있는 산소는 더 큰 변위를 가진다. 동시에 C-C backbone은 <001> 방향에서 아미노기 쪽으로 다소 틀어진다. 물론 질소원자 역시 C-C backbone 쪽으로 틀어진다. 이러한 사실에서, 두 산소는 동등하지 않다고 해석 할 수 있다. Fig. 6는 Cu(110)의 기존의 광전자 회절 데이터를 다시 해석한 글리신의 흡착 구조 이다. Fig. 6에서 나타난 질소와 산소간의 거리는 2.94 Å 및 3.39 Å이다. 이러한 값들은 총 에너지 계산(total energy calculation)에서 얻은 결과와 거의 일치하는 결과를 얻었다(2.94 Å, 3.37 Å)[4].

참고문헌

- [1] A. Liebsch, **32**, 1203(1974).
 [2] J.-H. Kang, R. L. Toomes, J. Robinson, D. P. Woodruff, O.

- Schaf, R. Terborg, R. Lindsay, P. Baumgärtel, and A. M. Bradshaw, *Surf. Sci.* **448**, 23(2000).
 [3] N. A. Booth, R. Davis, R. Toomes, D. P. Woodruff, C. Hirschmugl, K.-M. Schindler, O. Schaff, V. Fernandez, A. Theobald, Ph. Hofmann, R. Lindsay, T. Gießel, P. Baumgärtel, and A. M. Bradshaw, *Surf. Sci.* **387**, 152(1997).
 [4] L. G. M. Pettersson, private communication.
 [5] N. A. Booth, D. P. Woodruff, O. Schaff, T. Gießel, R. Lindsay, P. Baumgärtel, and A. M. Bradshaw, *Surf. Sci.* **397**, 258(1998).
 [6] J. Hasselström, O. Karis, M. Weinelt, N. Wassdahl, A. Nilsson, M. Nyberg, L. G. M. Pettersson, M. G. Samant, and J. Stöhr, *Surf. Sci.* **407**, 221(1998).
 [7] J. Hasselström, A. Föhlisch, O. Karis, N. Wassdahl, M. Weinelt, A. Nilsson, M. Nyberg, L.G. M. Pettersson, and J. Stöhr, *J. Chem. Phys.* **110**, 4880(1999).

Quantitative Structure Determinations of Glycine/Cu(100) and Cu(110)

J.-H. Kang*

Department of Electro and Nano physics, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

(Received 19 January 2006, in final form 2 February 2006)

The first quantitative structure determination has been obtained for Cu(100)/glycine (NH₂CH₂COOH). The molecule is adsorbed on the surface via two functional groups: the nitrogen of the amino group and one or both two oxygen atoms of the carboxylate group are bonded in near atop site. The Cu-N is tilted $5^\circ \pm 4^\circ$, away from the surface normal whilst the Cu-O is tilted by $9^\circ \pm 2^\circ$. The chemical bonding lengths are determined with 2.05 ± 0.02 Å for both Cu-N and Cu-O. This bonding geometry is similar to that of glycine on Cu(110). A reanalysis of O 1s from the Cu(110)(2×3)pg-glycine show two oxygen atoms are inequivalent, with one being offset 0.29 Å more than the other.

Key words : photoelectron diffraction, adsorption site, glycine