

Silver Surface를 이용한 Quinoline의 SERS 연구 SERS Study of Quinoline Using the Silver Surface

이철재¹, 정맹준², 김동엽^{3*}
Chul-Jae Lee¹, Maeng-Joon Jung², Dong-Yeub Kim^{3*}

<Abstract>

In this study, the experiments for surface enhancement of silver surfaces were done, where we checked the characteristics of silver surfaces made by Tollen's method. The surface enhancement of Quinoline was analyzed by three kind of silver mirror substrates. The assignments of the vibrational bands shown in SERS spectra are given based on both literature and the semi-empirical calculations at the PM3 methods. Finally, we deduced that the adsorption orientation of quinoline was little tilted flat to the silver mirror surfaces by using of the surface selection rules.

Keywords : Surface Enhanced Raman Scattering, Quinoline, Silver Surface

1. 서 론

일반적으로 Quinoline은 질소 원자를 포함하는 헤테로 고리 방향족 화합물로 특유한 냄새가 나는 무색의 흡습성 액체로 알려져 있으며 염료의 원료 또는 분석시약으로 사용된다.

Quinoline은 금속 양이온과 안정적인 착염을 형성하므로 여러 가지 다양한 유도체의 형태로 합성이 가능하며 이러한 특성은 매우 다양하게 산업에 응용되고 있다.^{1,2)}

또한, Quinoline 유도체의 항균 특성에 대한 연구는 의약 및 제약 산업분야에 발전에 많은 도움을 주었다.³⁻⁶⁾

표면 증강 라만 산란(Surface Enhanced Raman Scattering : SERS)은 시료가 거칠게 처리된 특정 금속 표면에 흡착되어 있거나 수백 나노미

터 이내의 거리에 위치해 있을 때 발생하는 라만 산란의 일종으로 이때 라만 산란의 세기가 일반 라만의 세기와 비교하여 $10^4 \sim 10^6$ 배 혹은 그 이상 증가되는 현상을 말한다. 이러한 현상이 발견된 이후 표면 증강 라만 산란에 관련된 주제로 발표된 논문은 표면 증강 라만 산란의 이론 규명과 효과를 나타내는 화합물의 종류 및 특성, 금속의 종류와 SERS 효과를 유발하기 위한 최적 표면특성 SERS 활성 기질 표면과 다양한 각도에서 특성과 이론적인 측면을 연구하였다.⁷⁻⁹⁾

본 연구에서는 Tollen's의 방법에 사용되는 환원제를 formaldehyde, acetaldehyde 그리고 d-glucose를 이용하여 각각 세 가지 종류의 silver mirror substrate를 제조한 다음, SERS 스펙트럼을 얻고 HyperChem의 PM3 방법을

¹정회원, 영남이공대학 화장품·화공학부 교수, 理博

²정회원, 경북대학교 나노소재공학부 교수, 理博

³정회원, 교신저자, 영남이공대학 화장품·화공학부 교수, 理博

E-mail : dykim@ync.ac.kr

¹School of Chemical Industry, Yeungnam College of Science & Technology, Prof., Ph. D.

²Department of Chemical Engineering, Kyungpook National University, Prof., Ph. D.

³Corresponding author, School of Chemical Industry, Yeungnam College of Science & Technology, Prof., Ph. D.

이용하여 각각의 진동모드를 계산하고 이를 실제 측정된 값과 비교하였다.

그리고 각각의 SERS 활성기질에 대한 표면 증강효과의 상관성에 대하여 알아본 다음, 최종적으로 Silver mirror substrate 표면에 흡착된 Quinoline 분자의 흡착 배향을 알아보기 위하여 알려진 표면선택법칙(surface selection rule)¹⁰을 이용하여 알아보았다.

2. 실험 방법

2.1. 시 약

본 실험에 사용된 silver nitrate, formaldehyde acetaldehyde D-glucose, ethyl alcohol 및 quinoline 은 Aldrich사 제품을, ammonium hydroxide, sulfuric acid, hydrogen peroxide 등은 Junsei사 제품을 구입하여 더 이상의 정제 과정 없이 사용하였다.

2.2. formaldehyde와 acetaldehyde를 환원제로 이용한 silver mirror substrate의 제조

시험용 슬라이드 글라스를 진한 H₂SO₄ 용액과 30 wt % H₂O₂ 용액을 3:1 비율로 혼합한 용액에서 10 분간 침지하여 세척하고 증류수로 수회 세척한 다음 건조하여 배양접시에 넣는다.

여기에 5 wt % 실버암모니아용액(AgNO₃ 0.5 g을 28 wt %-NH₄OH 10 mL에 녹인 용액; [Ag(NH₃)₂]⁺)과 10 wt % formaldehyde(HCOH) 용액을 10 mL를 조심스럽게 혼합한 후 상온에서 1시간 동안 반응을 진행시킨다.

acetaldehyde(CH₃COH)의 경우 동일한 과정으로 제조하였으며 이렇게 제조된 silver mirror substrate를 증류수로 수회 세척한 후 공기 중에서 건조하여 측정에 사용하였다.

2.3. D-glucose를 환원제로 이용한 silver mirror substrate의 제조

시험용 슬라이드 글라스를 진한 H₂SO₄ 용액과 30 wt % H₂O₂ 용액을 3:1 비율로 혼합한 용액에서 10 분간 침지하여 세척하고 증류수로 수회 세척한 다음 건조하여 배양접시에 넣는다.

여기에 5 wt % 실버암모니아용액(AgNO₃)

0.5 g을 28 wt %-NH₄OH 10 mL에 녹인 용액; [Ag(NH₃)₂]⁺과 5 wt % D-glucose(C₆H₁₂O₆) 용액을 10 mL 혼합한 후 60~70 °C의 온도로 약 1 시간 동안 물증탕을 수행한다. 이렇게 만들어진 silver mirror substrate를 증류수로 수회 세척한 후 공기 중에서 건조하여 측정에 사용하였다.

2.4. 10⁻³ M quinoline 용액의 제조

98%-quinoline 0.65g을 500 mL 용량플라스크에 넣은 후 ethyl alcohol 250 mL를 넣어 녹인 다음 다시 ethyl alcohol 총량이 500 mL가 되게 첨가하고 완전히 용해하여 10⁻² M quinoline 용액을 제조한 다음 이 용액을 ethyl alcohol로 10 배 희석하여 완성된 10⁻³ M quinoline 용액을 측정에 사용하였다.

2.5. 기기분석

라만 분광기는 0.85 m double monochromator (SPEX 1403)로서 검출기는 열전기적으로 냉각되어 약 -40 °C를 유지하는 PMT(RCA C31034)를 사용하였다. Signal은 PC(Personal Computer)에 interfacing하여 DM 3000R 프로그램으로 라만 스펙트럼을 얻었다. 시료는 아르곤이온 레이저(coherent INNOVA 905)로 514.5 nm의 빛을 100 mW로 조사하여 여기 시켰다.

3. 결과 및 고찰

3.1. EBT의 구조 및 정전기적 특성

Fig. 1과 Fig. 2는 2차원 형태의 quinoline의 분자구조와 HyperChem의 PM3 방법을 이용하여 계산된 가장 안정한 3차원 ball-cylinder 구조의 quinoline을 각각 나타내었다.

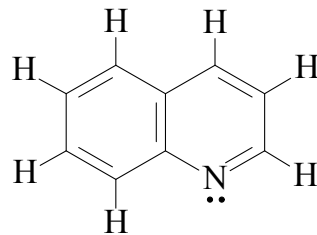


Fig. 1. The general structure of the quinoline molecule.

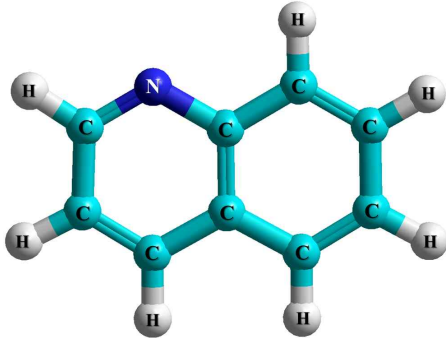


Fig. 2. The three dimensional structure of the quinoline molecule calculated by HyperChem PM3 methods.

Fig. 1과 Fig. 2에 나타난 바와 같이 quinoline 분자의 경우 2개의 방향족 고리와 1개의 질소 분자로 이루어진 평면구조임을 알 수 있다. 일반적으로 Silver mirror substrate의 표면은 산화에 의해 양의 하전을 띠는 경우가 많으며 이러한 표면에 흡착되는 원소는 전자가 풍부한 원자단이 유리한 경향을 나타낸다. 따라서 quinoline의 경우 질소 그리고 방향족 고리형태의 π 전자를 중심으로 Silver mirror substrate 표면에 흡착하기 쉽다는 것을 예상할 수 있다.

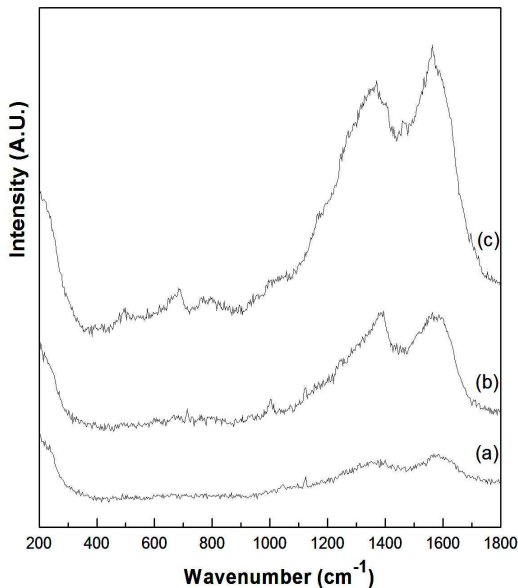
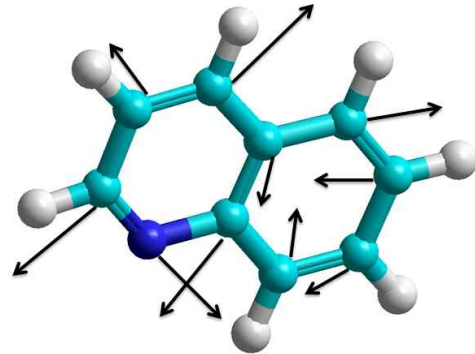
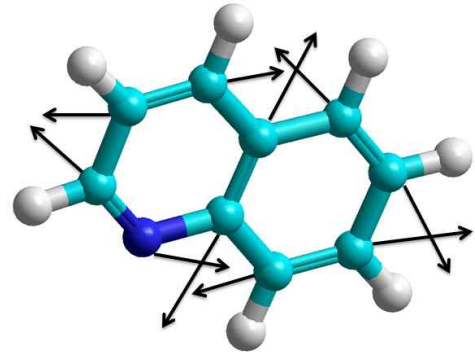


Fig. 3. SERS spectrum of 1×10^{-3} M of quinoline adsorbed on silver mirror substrates.



(a)



(b)

Fig. 4. Vibrational modes of (a)1367, (b)1563 cm^{-1} for quinoline. The arrows represent the relative displacement of the nuclei for that specific vibrational mode.

3.2. EBT의 SERS 및 흡착배향

Fig. 3는 10^{-3} M quinoline 용액의 SERS 스펙트럼을 측정하여 나타낸 결과를 그래프로 나타낸 것이다.

quinoline의 SERS 측정결과에서 알 수 있듯이 증강효과가 강하게 나타난 흡수 띠의 위치를 살펴보면 1367 그리고 1563 cm^{-1} 이다.

이 흡수 띠의 경우 HyperChem의 PM3 방법을 이용하여 계산된 진동모드를 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 quinoline 분자의 면내 대칭 신축 및 굽힘 진동과 비대칭 신축진동 및 굽힘 진동 모드임을 알 수 있다.

일반적으로 SERS에서 기질에 흡착된 물질의 배향을 분석할 때 M. Moskovits와 J. S. Suh 등의 연구 자료에 나타난 ‘표면 선택법’(surface

selection rule)¹¹이 가장 일반적인 설명방법으로 알려져 있다.

‘표면 선택 법칙’은 어떠한 분자가 거칠게 처리된 금속표면에 흡착될 경우 즉, SERS 활성기질 표면에 수직하게 흡착이 되느냐, 수평하게 흡착이 되느냐에 따라 흡착분자의 진동모드들의 SERS spectra의 세기가 달라진다는 이론이다.

즉, 각 흡착분자의 면내(in plain) 굽힘 진동이나 신축진동모드에 해당하는 밴드들이 강한 세기로 관측되면 이것은 주로 SERS 활성기질에 수직하게 흡착됨을 말하며, 이와 반대로 면 바깥(out of plain)의 굽힘이나 신축진동모드에 해당하는 밴드들이 강한 세기로 관측되는 경우에는 주로 흡착분자들이 SERS 활성기질에 대하여 수평하게 흡착되어 있음을 나타낸다.

따라서 이와 같은 사실과 측정된 실험결과를 바탕으로 quinoline 분자의 경우 Silver mirror substrate의 표면에 산소, 질소 원자를 흡착자리로 하여 입체적 구조에 영향을 받아 다소 기울어진 형태로 흡착되어 있음을 알 수 있었다. 예상되어지는 흡착모양을 Fig. 5에 나타내었다.

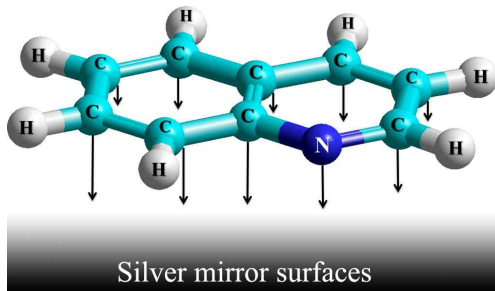


Fig. 5. Plausible adsorption orientation of quinoline onto the silver mirror surface.

4. 결 론

본 연구에서는 형광이 센 물질이나 저농도의 생화학물질의 분석에 유용한 SERS의 방법으로 silver mirror substrate를 이용하여 염료의 원료 및 금속의 착염 형태로서 항생물질로 많이

응용되고 있는 quinoline 분자를 이용하여 SERS 스펙트럼을 얻은 다음, SERS 활성기질에 흡착된 quinoline 분자의 흡착배향은 silver mirror substrates 표면에 대하여 quinoline 분자에 존재하는 질소 및 π 전자를 통하여 수평배향으로 흡착한다는 사실을 알 수 있었다. 그리고 silver mirror substrates 제조 과정에서 사용된 환원제 즉, formaldehyde, acetaldehyde 그리고 D-glucose의 순서로 SERS 증강효과가 나타남을 관측할 수 있었다.

참 고 문 헌

- 1) Sary, J., *Anal. Chim. Acta* **28**, 132 (1963)
- 2) Vernon, F., *Hydrometallurgy* **4**, 147 (1979)
- 3) Hoek, P. J., and Reedijk, H., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **42**, 1759 (1980)
- 4) Marshall, M. A., and Mattola, H. A., *Analyt. Chem.* **55**, 2089 (1983)
- 5) Parrish, J. P., *Anal. Chem.* **49**, 1189 (1977)
- 6) Albert, A. A., Rubbo, S. D., Goldacre, R. I., and Balfour, B. G., *J. Exp. Pathol.* **28**, 69 (1947).
- 7) J. S. Suh and K. H. Michaelian, *J. Phys. Chem.*, **91**, 598 (1987)
- 8) Y. Wu, B. Zhao, W. Xu, B. Li, Y. M. Jung, and Y. Ozaki *Langmuir* **15**, 4625, (1999)
- 9) Y. Saito, J. J. Wang, D. A. Smith, and D. N. Batchelder, *Langmuir* **18**, 8, (2002)
- 10) I. Persand, E. William, and L. Grossman *J. Raman. Spectrosc.* **24**, 107 (1993)
- 11) M. Moskovits and J. S. Suh, *J. Phys. Chem.*, **92**, 6327, (1988)

(접수:2011.05.23, 수정:2010.07.14, 게재확정:2011.08.24)