

# Silver Mirror Substrate를 이용한 Bromothymol Blue의 SERS 연구 SERS Study of Bromothymol Blue Using the Silver Mirror substrate

이철재<sup>1</sup>, 정맹준<sup>2</sup>, 김동엽<sup>3\*</sup>  
Chul-Jae Lee<sup>1</sup>, Maeng-Joon Jung<sup>2</sup>, Dong-Yeub Kim<sup>3\*</sup>

## <Abstract>

In this study, the experiments for surface enhancement of silver mirror substrate were done, where we checked the characteristics of silver mirror substrate made by Tollen's method. The surface enhancement of Bromothymol blue 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 bromothymol blue was little tilted flat to the silver mirror surfaces by using of the surface selection rules.

**Keywords** : Surface Enhanced Raman Scattering, Bromothymol blue, Silver Mirror Substrate

## 1. 서론

일반적으로 bromothymol blue는 황, 산소, Br 원자와 3개의 벤젠고리를 주 골격구조로 하는 화합물로 용액에 극히 소량 첨가할 경우 주반응과는 상호작용을 하지 않으며 특정한 가시적인 색상 변화를 일으켜 반응의 진행 상태를 표시하는 물질로 많이 응용된다. 일반적으로 용액의 pH를 측정하거나 적정분석에서 반응의 종말점을 확인하기 위해 사용한다. 그 가시적 변화는 침전의 생성이나 소실의 경우도 있지만 대부분은 색조의 변화를 이용한다.

특히 최근 bromothymol blue의 이러한 특성을 이용하여 생체조직의 특정변화를 알아보기 위한 진단시약 및 광촉매의 변화추정 등의 특정

작용을 알아보기 위한 진단도구로 매우 다양한 연구가 활발하게 진행되고 있다.<sup>1-6)</sup>

따라서 bromothymol blue의 분광학적 특성과 전이금속과의 상관성에 대한 연구는 의약 및 제약 산업뿐만 아니라 광촉매나 염료 등의 분야에 발전에 많은 도움을 줄 것으로 판단된다.

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

<sup>1</sup>정회원, 영남이공대학 화장품·화공학부 교수, 理博

<sup>2</sup>정회원, 경북대학교 나노소재공학부 교수, 理博

<sup>3</sup>정회원, 교신저자, 영남이공대학 화장품·화공학부 교수, 理博,  
E-mail : dykim@ync.ac.kr

<sup>1</sup>School of Chemical Industry, Yeungnam College of Science & Technology, Prof., Ph. D.

<sup>2</sup>Department of Chemical Engineering, Kyungpook National University, Prof., Ph. D.

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

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.<sup>7-9)</sup>

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 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 bromothymol blue 분자의 흡착 배향을 알아보기 위하여 알려진 표면선택법칙(surface selection rule)<sup>10)</sup>을 이용하여 알아보았다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 시 약

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

### 2.2. D-glucose를 환원제로 이용한 silver mirror substrate의 제조

시험용 슬라이드 글라스를 진한 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액과 30 wt % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 용액을 3:1 비율로 혼합한 용액에서 10 분간 침지하여 세척하고 증류수로 수회 세척한 다음 건조하여 배양접시에 넣는다.

여기에 5 wt % 실버암모니아용액(AgNO<sub>3</sub>) 0.5 g을 28 wt %-NH<sub>4</sub>OH 10 mL에 녹인 용액; [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>과 5 wt % D-glucose(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>) 용액을 10 mL 혼합한 후 60~70 °C의 온도로 약 1 시간 동안 물중탕을 수행한다. 이렇게 만들어진 silver mirror substrate를 증류수로 수회 세척한 후 공기 중에서 건조하여 측정에 사용하였다.

### 2.3. 10<sup>-4</sup> M bromothymol blue 용액의 제조

bromothymol blue 0.312g을 500 mL 용량플라스크에 넣은 후 ethyl alcohol 250 mL를 넣어 녹인 다음 다시 ethyl alcohol 총량이 500 mL가 되게 첨가하고 완전히 용해하여 10<sup>-3</sup> M bromothymol blue 용액을 제조한 다음 이 용액을 ethyl alcohol로 10배 희석하여 완성된 10<sup>-4</sup> M bromothymol blue 용액을 측정에 사용하였다.

### 2.4. 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. Bromothymol blue의 구조 및 정전기적 특성

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

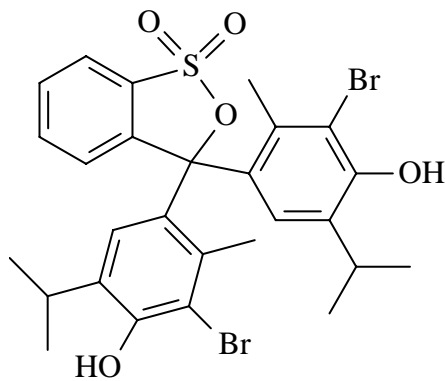


Fig. 1. The general structure of the bromothymol blue molecule.

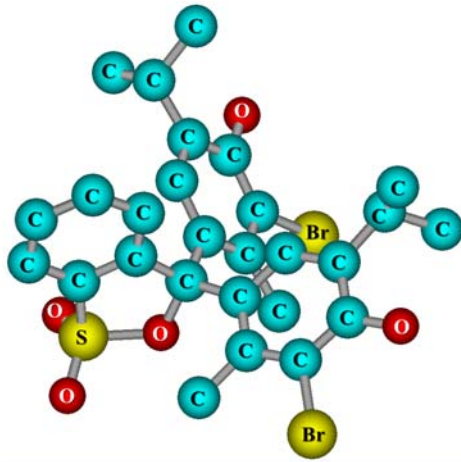


Fig. 2. The three dimensional structure of the bromothymol blue molecule calculated by HyperChem PM3 methods.

Fig. 1과 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 bromothymol blue 분자의 경우 3개의 방향족 고리와 1개의 황 및 3개의 산소 분자를 주 골격으로 이루어진 구조임을 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 bromothymol blue의 경우 황, 산소 그리고 방향족 고리형태의  $\pi$ 전자를 중심으로 Silver mirror substrate 표면에 흡착하기 쉽다는 것을 예상할 수 있다.

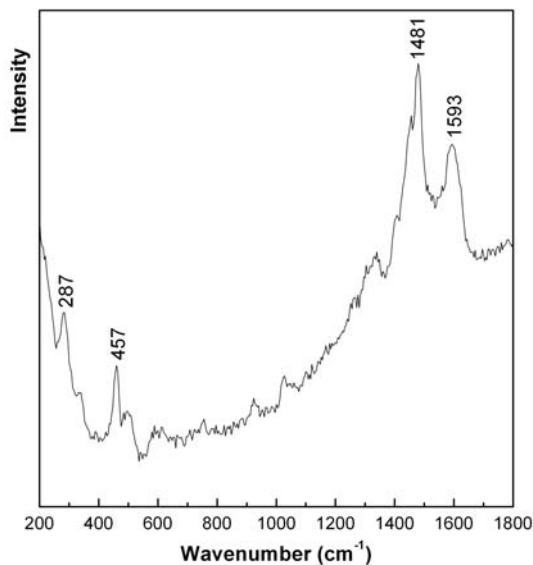


Fig. 3. SERS spectrum of  $1 \times 10^{-4}$  M of bromothymol blue adsorbed on silver mirror substrates.

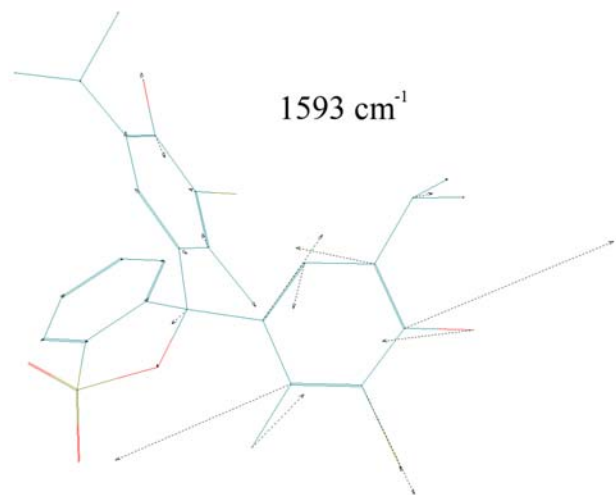
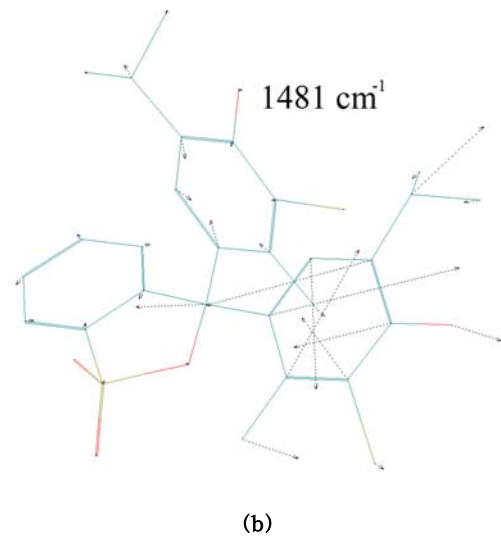
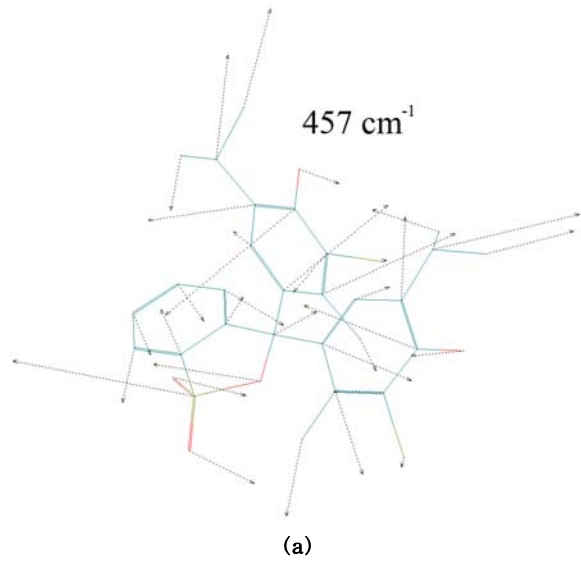


Fig. 4. Vibrational modes of (a)457, (b)1481 and (c)1593  $\text{cm}^{-1}$  for bromothymol blue. The arrows represent the relative displacement of the nuclei for that specific vibrational mode.

### 3.2. Brothymol blue의 SERS 및 흡착배향

Fig. 3는  $10^{-4}$ M brothymol blue 용액의 SERS 스펙트럼을 측정하여 나타낸 결과를 그래프로 나타낸 것이다.

brothymol blue의 SERS 측정결과에서 알 수 있듯이 증강효과가 강하게 나타난 흡수 띠의 위치를 살펴보면 457, 1481 그리고  $1593\text{ cm}^{-1}$ 이다.

이 흡수 띠의 경우 HyperChem의 PM3 방법을 이용하여 계산된 진동모드를 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 각각 brothymol blue 분자의 S=O 신축, 벤젠고리의 신축 및 링브리딩 신축 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)<sup>11</sup>이 가장 일반적인 설명방법으로 알려져 있다.

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

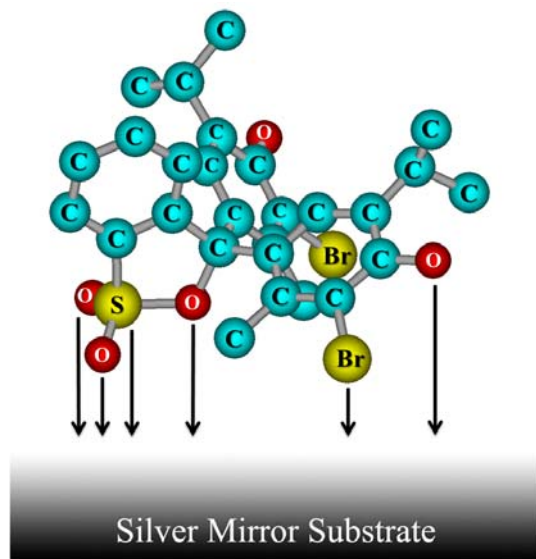


Fig. 5. Plausible adsorption orientation of brothymol blue onto the silver mirror surface.

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 brothymol blue 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.

### 4. 결 론

본 연구에서는 형광이 센 물질이나 저농도의 생화학물질의 분석에 유용한 SERS의 방법으로 silver mirror substrate를 이용하여 염료의 원료 및 금속의 착염 형태로서 진단도구물질로 많이 응용되고 있는 brothymol blue 분자를 이용하여 SERS 스펙트럼을 얻은 다음, SERS 활성기질에 흡착된 brothymol blue 분자의 흡착배향은 silver mirror substrates 표면에 대하여 brothymol blue 분자에 존재하는 황, 산소, 브롬 및  $\pi$  전자를 통하여 수평배향으로 흡착한다는 사실을 알 수 있었다.

### 참 고 문 헌

- 1) Galina P Gorbenko, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes*, 1370, 1, 6 107, (1998)
- 2) M.M. Haque, M. Muneer, *Dyes and Pigments*, 75, 2, 443 (2007)
- 3) Nafisur Rahman, Syed Najmul Hejaz-Azmi *J. Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 24, 1, 1, 33, (2000)
- 4) J.C. Ibarra, A. Olivares-Pérez, *Optical Materials*, 20, 1, 73, (2002)

- 5) Zenon Aleksandrowicz, Julian Świerczyński *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes*, 382, 1, 28, 92, (1975)
  - 6) Bambang Kuswandi, Chulaifah Indah Fikriyah, Agus Abdul Gani, *Talanta*, 74, 4, 15, 613, (2008)
  - 7) Z. Aleksandrowicz, J. Świerczyński, *FEBS Letters*, 20, 3, 15, 364, (1972)
  - 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:2012.03.23, 수정:2012.05.01, 게재 확정:2012.05.25)