

<http://dx.doi.org/10.17703/JCCT.2018.4.2.155>

JCCT 2018-5-20

Indigo Carmine의 표면증강라만스펙트럼에 관한 연구

Study on Surface Enhanced Raman Scattering of Indigo Carmine

이철재*

Chul Jae Lee*

요약 이 연구에서는 실버 미러 기판의 표면 강화 실험을 수행하여 Tollen의 방법과 γ -선 조사 방법으로 만든 은 표면의 특성을 확인했다. 인디고 카민의 표면 강화 효과는 은 거울 및 은 졸 표면에 의해 분석되었다. SERS 스펙트럼에 나타난 진동 모드는 HyperChem프로그램의 PM3 방법에서 문헌 및 반 경험적 계산에 근거하여 분석하였다. Indigo carmine의 흡착 배향은 표면 선택 규칙을 사용하여 분석해 본 결과 은 표면에 수직으로 약간 기울어진 형태로 흡착되었음을 알 수 있었다

주요어 : 표면증강라만산란, 인디고카민, 은표면, 은졸

Abstract In this study, the experiments for surface enhancement of silver mirror substrates were done, where we checked the characteristics of silver surface made by Tollen's and γ - irradiation method. The surface enhancement of Indigo carmine was analyzed by silver mirror and silver sol surfaces. 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. We deduced that the adsorption orientation of Indigo carmine was little tilted perpendicular to the silver surfaces by using of the surface selection rules.

Key words : Surface Enhanced Raman Scattering, Indigo carmine, Silver Surface, Silver Sol

1. 서 론

염료로 많이 알려진 Indigo는 염색 산업에서 매년 생산량이 1만 톤 이상이 되는 매우 중요한 염료로 분류된다.[1,2] Indigo carmine, 즉 5,5'-indigodisulfonic acid sodium salt는 Indigo염료에 술폰화반응을 거쳐 나트륨염의 형태를 가지는 대칭구조로 외과용 수술에서 세포조직의 확인에 사용된다.[3] Indigo carmine의 분자 표면증강라만스펙트럼의 연구는 N.D. Bernardino등

에 의해 연구되었는데 이들의 연구에서는 산을 이용하여 거칠게 에칭된 구리표면 만들어 표면증강효과를 측정하였다.[4] 또한 이들의 연구에서는 Indigo carmine의 기질로 은 졸과 구리표면이 사용되었으며 사용된 레이저 파장이 1064nm, 632.8nm 사용하여 표면증강효과를 관측하였으나 이 기질에 흡착된 Indigo carmine의 흡착배향에 대해서는 명확히 연구되지 않았다. 따라서 본 연구에서는 Indigo carmine의 기질 특성에 따른 SERS 증강효과를 감마선조사 방법에 의해 제조된 은

*정회원, 영남이공대학교 화학공학계열
접수일: 2018년 2월 5일, 수정완료일: 2018년 3월 17일
게재확정일: 2018년 4월 10일

Received: February 5, 2018 / Revised: March 17, 2018
Accepted: April 10, 2018
*Corresponding Author: cjlee@ync.ac.kr
School of Chemical Industry, Yeungnam College of Science & Technology, Korea

졸 용액과 Tollen's법에 의해 제조된 고체의 Silver mirror substrate를 이용하여 알아보고 주요 흡수 띠를 HyperChem의 PM3 방법을 이용하여 각각의 진동모드를 계산하고 이를 실제 측정된 값과 비교하여 분석하였다.^{5~8} 그리고 각각의 SERS 활성기질에 대한 표면증강효과의 상관성에 대하여 알아본 다음, 최종적으로 Silver mirror substrate 표면에 흡착된 Indigo carmine 분자의 흡착 배향을 알아보기 위하여 알려진 표면선택법칙(surface selection rule)을 이용하여 알아보았다.^[9,10,11]

II. 실험 방법

1. 시약

본 실험에 사용된 silver nitrate, D-glucose, 및 Indigo carmine는 Aldrich사 제품을, ammonium hydroxide, hydrogen peroxide등은 Junsei사 제품을 구입하여 더 이상의 정제 과정 없이 사용하였다.

2. Tollen's방법을 이용한 silver surface의 제조^[5,6]

12 mm × 25 mm 유리판과 실리콘웨이퍼에 각각 진한 H₂SO₄ 용액과 30 wt % H₂O₂ 용액을 3:1 비율로 혼합한 용액에서 세척하고 다시 3차 증류수로 수회 세척한 후 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 1시간 동안 물중탕을 수행한다. 이렇게 만들어진 silver surface를 3차 증류수로 수회 세척한 후 공기 중에서 건조하여 SERS 기질로 사용하였다.

3. 감마선 조사에 의한 은졸의 제조^[12]

감마선 조사에 의한 은졸의 제조는 질산은 10mM 수용액에 2.0% 농도로 PVP를 안정제로 첨가한 후 여기에 하이드록시 라디칼 제거제의 역할을 하는 이소프로필 알코올을 첨가하여 아르곤 가스로 버블링을 1시간 수행하여 용액내의 산소를 제거한 후 ⁶⁰Co 감마선을 20K Gy로 1시간 조사하여 제조한 후 SERS 기질로 사용하였다.

4. 5×10⁻⁴ M Indigo carmine의 제조

Indigo carmine(3,3'-dioxo-2,2'-bisindolyden -5,5'-disulfonic acid disodium salt) 0.23 g을 1000 mL 용량플라스크에 넣은 후 3차 증류수 500 mL를 넣어 녹인 다음 3차 증류수로 총량이 1000 mL가 되게 희석하면 최종 blue color의 용액을 측정에 사용하였다.

III. 기기 장치

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 90-5)로 514.5 nm의 빛을 100 mW로 조사하여 여기 시켰다. 또한, 자외선/가시선 흡수분광기는 SCINO UV S-2100 UV-Vis spectrophotometer를 이용하였다.

IV. 실험 및 결과

그림 1.에 Tollen's법을 이용하여 실리콘 웨이퍼 표면에 제조된 silver mirror surface의 전자현미경 사진을 나타내었다.

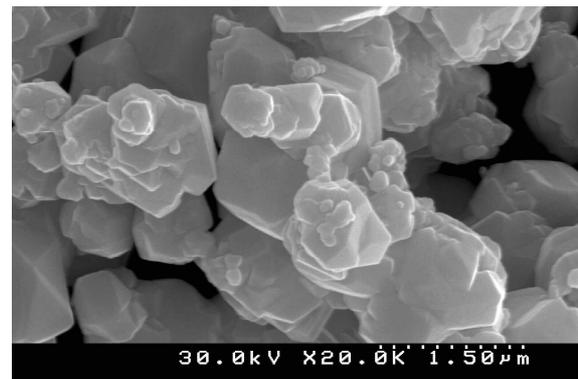


그림 1. Tollen's법으로 제조된 은거울 표면의 전자현미경사진. Figure 1. The SEM image of silver mirror surface prepared by Tollen's method.

그림 1에 나타낸 바와 같이 실리콘웨이퍼에서 제작된 은 입자의 크기는 0.2~1.5 μm의 분포를 나타내고 있다. 또한, silver mirror surface의 은 입자의 결정화도도 양호한 것을 확인 할 수 있었다. 다음으로 그림 2에 감마선 조사에 의해서 제조된 은졸의 투과전자현미경

사진을 나타내었다.

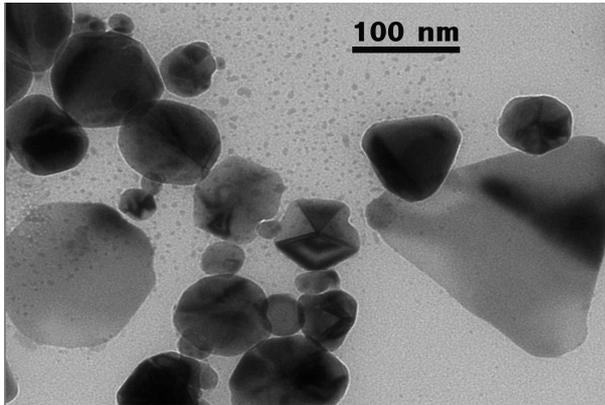


그림 2. 감마선조사법으로 제조된 은졸의 투과전자현미경사진.
 Figure 2. The TEM image of silver sol prepared by γ -irradiation method.

그림 2에 나타낸 바와 같이 은졸용액에 포함된 은 입자의 크기는 대체적으로 80nm 크기로 나타났으며, 또한 전반적으로 원형에 가까운 형태를 하고 있음을 알 수 있었으며 또한 그림 3에 나타낸 은졸의 자외선/가시선 흡수 스펙트럼에서는 최대 흡광도가 406 nm에서 관측되어 전형적인 은졸의 흡광도를 확인할 수 있었다.[13]

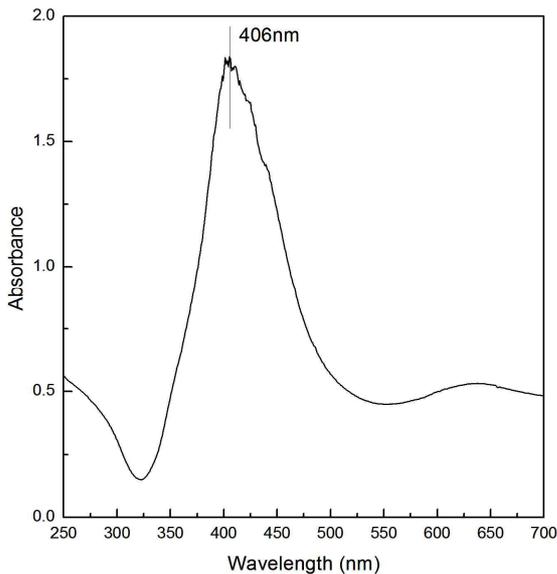


그림 3. 은졸의 자외선/가시선 흡수스펙트럼
 Figure 3. The UV/VIS absorption spectrum of silver sol

Indigo carmine 분자의 구조적인 특징을 알아보기 위하여 그림 4에 HyperChem8.0프로그램의 PM3방법을 이용하여 가장 안정한 Indigo carmine의 분자구조를 나타내었다.

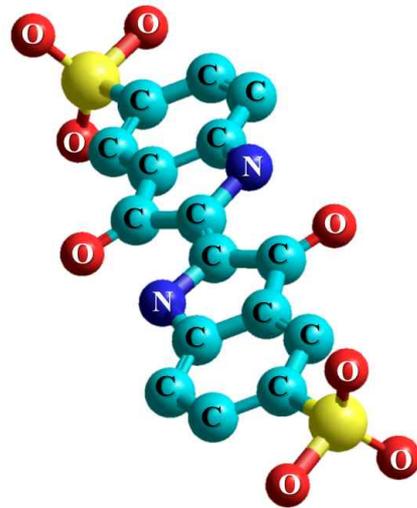


그림 4. 하이퍼캠 PM3방법으로 계산된 가장 안정한 형태의 인디고카민의 3D 구조.

Figure 4. The most stable 3D structure of Indigo carmine calculated by HyperChem PM3 method.

그림 4에 나타낸 바와 같이 Indigo carmine는 질소 원자를 포함하는 5원 헤테로고리화합물과 6원 방향족고리화합물을 포함하는 대칭적인 골격구조를 하고 있으며 각 방향족 화합물에 술폰기가 대칭적으로 결합한 형태를 하고 있음을 알 수 있다.

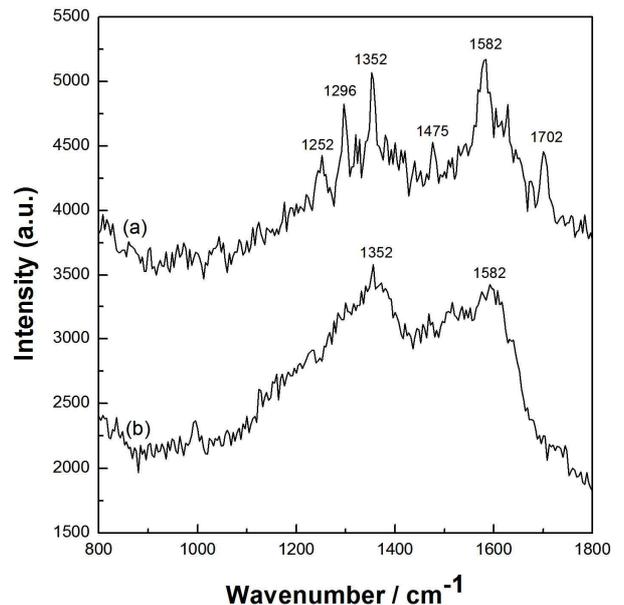


그림 5. 톨렌스방법(a)과 감마선조사방법(b)으로 제조된 은표면에 대한 5×10^{-4} M 농도의 인디고카민의 SERS스펙트럼.

Figure 5. SERS spectra of 5×10^{-4} M of Indigo carmine adsorbed silver surface prepared by Tollens' (a) and (b) γ -irradiation method.

그림 5의 (a)와 (b)에서는 Tollen's의 방법과 감마선조사법에 의해 제조된 silver mirror substrate와 silver sol을 이용하여 얻은 Indigo carmine의 SERS 스펙트럼을 각각 나타내었다.

그림 5에 나타난 바와 같이 Indigo carmine의 경우의 SERS 측정결과 (a)의 Tollens법으로 제조된 은 표면에 서의 피크세기가 (b)의 감마선 조사법에서 제조된 은졸로 측정된 세기보다 강하게 나타난 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 결과는 SERS 활성기질 표면에 존재하는 은 입자의 결정성이 좋을 경우 보다 강한 국부 자기장을 원 확히 유도하게 되어 표면증강 효과를 높일 수 있으며 또한 흡수 띠의 패턴으로 볼 때 고체상과 액체상에 흡착된 Indigo carmine의 흡착배향이 다소 다르게 배향된 것을 알 수 있다. Table 1은 Indigo carmine의 SERS 스펙트럼의 주요 흡수 띠의 측정결과를 HyperChem 프로그램의 PM3 방법을 이용하여 계산한 값을 이용하여 각각의 진동 모드를 나타내었다.[8,9,10]

표 1. 5×10^{-4} M 인디고카민수용액의 SERS스펙트럼의 측정 및 PM3방법에 의해 계산된 흡수 띠의 분석

Table 1. The vibrational bands(in cm^{-1}) observed in SERS spectra of 5×10^{-4} M of Indigo carmine in aqueous solutions their assignments based on both literature and PM3 calculations

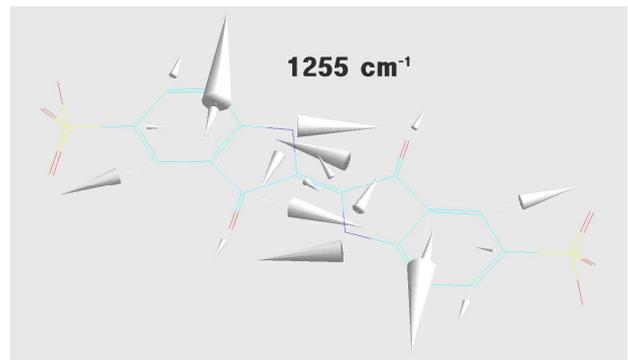
SERS	Calculation	Assignments
1252	1255	C-C, C-N inplane stretching
1296	1302	C-C, C-N inplane stretching
1352	1357	C-N stretching
1475	1552	C-C, C-N inplane bending
1582	1583	C-C, C-N inplane bending
1702	1776	C=O inplane stretching

이러한 흡수 띠의 분석결과를 바탕으로 일반적으로 SERS 활성기질표면에 분자가 흡착할 경우에는 주로 π 전자(π -electron)나 비공유 전자쌍(lone pair electron pair)을 가진 원자단을 이용하여 활성기질인 은 표면에 흡착하는 것으로 알려져 있다. 이것은 SERS spectrum을 이용하여 분자의 흡착배향을 알아내는데 있어서 매우 중요한 정보로 이용된다.

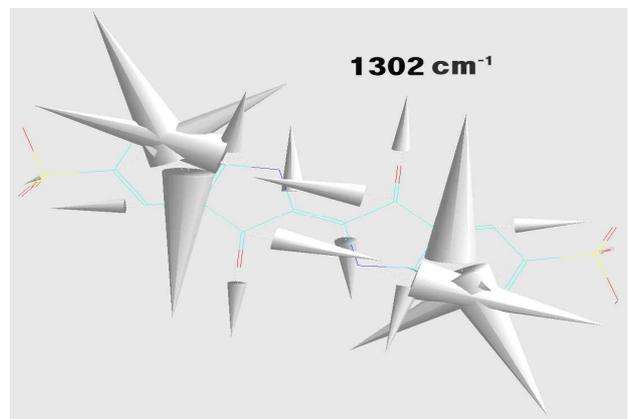
이러한 결과를 바탕으로 SERS에서 기질에 흡착된 물질의 배향을 분석할 때 표면 선택 법칙이 가장 일반적인

설명방법으로 알려져 있다. '표면 선택 법칙'은 SERS 활성기질 표면에 분자의 흡착 배향이 수직, 수평인가에 따라 흡착분자의 진동모드에 대한 흡수 띠의 세기가 달라진다는 이론이다.[11]

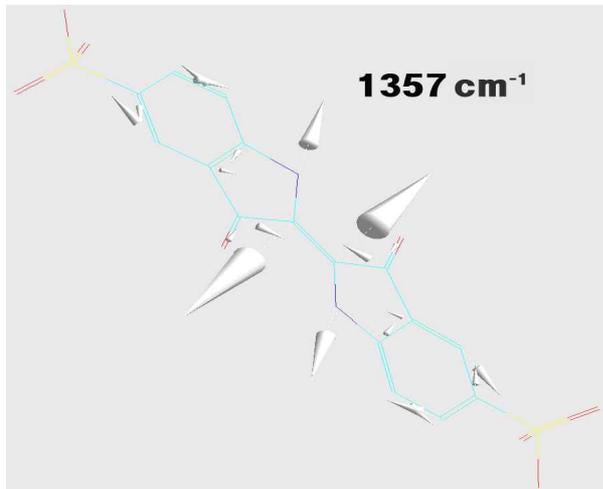
따라서, 각 흡착분자의 면내(in plain) 굽힘 진동이나 신축진동모드에 해당하는 밴드들이 강한 세기로 관측되면 이것은 주로 SERS 활성기질에 수직하게 흡착됨을 말하며, 이와 반대로 면 바깥(out of plain)의 굽힘이나 신축진동모드에 해당하는 밴드들이 강한 세기로 관측되는 경우에는 주로 흡착분자들이 SERS 활성기질에 대하여 수평하게 흡착되어 있음을 나타낸다. 따라서 Indigo carmine의 주요 SERS 스펙트럼을 살펴보면 1252, 1296, 1352, 1475 1582 그리고 1702 cm^{-1} 의 흡수 띠가 강한 증강을 나타냄을 알 수 있다. 따라서 이 여섯 가지 특성 흡수 띠의 진동모드를 알아보면 1252, 1296 cm^{-1} 의 경우 C-C, C-N 면내 신축진동 모드임을 알 수 있으며 1352 cm^{-1} 의 경우 각 C-N 신축진동, 1475와 1582 cm^{-1} 의 경우 C-C, C-N 면내 굽힘 진동 모드임을 알 수 있다. 마지막으로 관측된 1702 cm^{-1} 의 경우는 C=O 신축진동임을 알 수 있다.



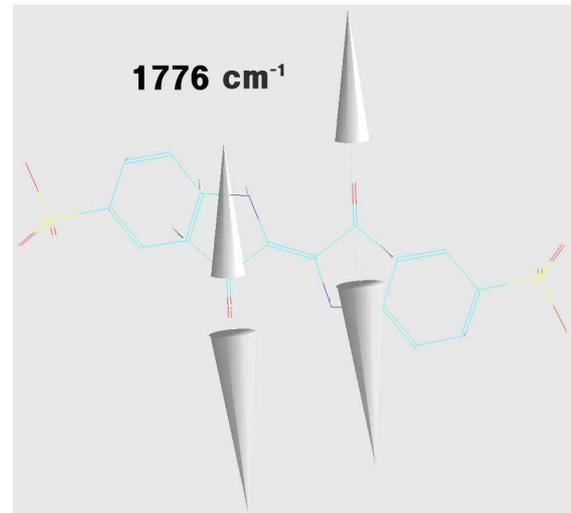
(a)



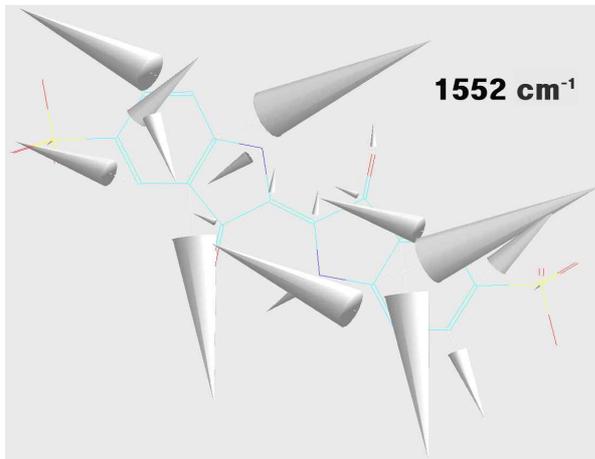
(b)



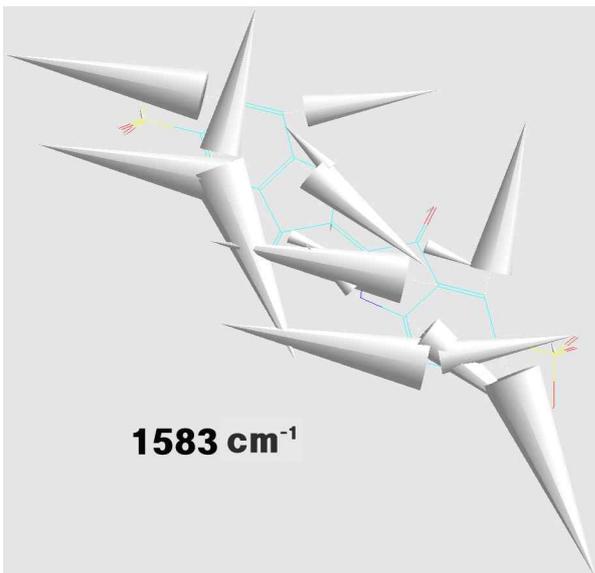
(c)



(f)



(d)

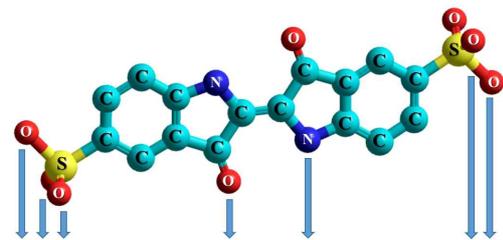


(e)

그림 6. 하이퍼캠 PM3방법으로 계산된 인디고카민의 진동 모드

Figure 6. Vibration mode of Indigo carmine calculated by HyperChem PM3 method

그림 6에 (a)~(f)까지 Indigo carmine 분자의 흡수 띠에 대한 진동모드를 각각 나타내었다. 그림 6에 나타난 바와 같이 관측된 흡수 띠의 세기가 높게 나타나는 진동들은 모두 면내 신축진동이나 면내 굽힘 진동으로 나타났음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 Indigo carmine 분자는 SERS 활성기질에 대해서 산소원자와 질소 원자를 통하여 은 표면에 다소 수직한 배향으로 흡착됨을 알 수 있다.



Silver Mirror Substrate

그림 7. 실버 미러 기질에 대한 인디고카민의 예상 흡착배향.

Figure 7. Plausible adsorption orientation of Indigo carmine on silver mirror substrate.

이러한 분석 결과를 바탕으로 그림 7에 예상되는 Indigo carmine 분자의 은 표면에 대한 흡착배향을 나타내었다.

V. 결론

본 연구에서는 주요 염색제의 한 종류인 Indigo carmine 분자의 SERS 스펙트럼을 silver mirror substrate와 은줄을 이용하여 측정된 다음 흡수 띠의 세기를 측정하는 silver mirror substrate가 은줄에 비해 표면증강 효과가 크게 나타났음을 알 수 있었고 최종적으로 SERS 활성기질인 은 표면에 흡착된 Indigo carmine 분자의 흡착배향은 표면선택의 법칙을 고려하여 측정된 흡수 띠를 분석해 본 결과 Indigo carmine 분자에 존재하는 산소 원자를 통하여 다소 기울어진 수직배향으로 흡착한다는 사실을 알 수 있었다.

References

- [1] S.J. Lee, H.G. Jang, B.G. Heo. and D.W.Park, "Studies on the Electrochemical Properties of Indigo Dye" *Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers*, 17(4), 171, (2005).
- [2] Weinheim. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6th ed., Vol. A14. Wiley-VCH, New York (2001).
- [3] J. D. Craik, "The Safety of Intravenous Indigo Carmine to Assess Ureteric Patency During Transvaginal Uterosacral Suspension of the Vaginal Vault". *Journal of Pelvic Medicine & Surgery*, 15(1), 11 (2012).
- [4] N.D. Bernardino, D.L.A. de Faria, A.C.V. Negrón "Applications of Raman spectroscopy in archaeometry: An investigation of pre-Columbian Peruvian textiles" *Journal of Archaeological Science: Reports* 4, 23, (2015).
- [5] C.J.Lee, M.J.Jung, D.Y.Kim, "Silver Sol과 Silver Mirror Substrate를 이용한 Fluoresceine의 SERS 연구" *Journal of the Korean Society of Industry Convergence* 10(1), 27. (2007).
- [6] C.J.Lee, M.J.Jung, D.Y.Kim,, "Silver Mirror Substrate를 이용한 Eriochrome Black T의 SERS 연구" *Journal of the Korean Society of Industry Convergence* 14(1), 23. (2011).
- [7] C.J.Lee, M.J.Jung, D.Y.Kim,, "Silver Surface를 이용한 Quinoline의 SERS 연구" *Journal of the Korean Society of Industry Convergence* 14(3), 101, (2011).
- [8] C.J.Lee, M.J.Jung, D.Y.Kim, "Silver Mirror substrate를 이용한 Bromothymol Blue의 SERS 연구" *Journal of the Korean Society of Industry Convergence* 15(2), 43, (2012).
- [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).
- [12] W.H.Do, C.J.Lee, D.Y.Kim, M.J.Jung, "Adsorption of 2-mercaptopyridine and 4-mercaptopyridine on a silver surfaces investigated by SERS spectroscopy" *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18, 2141 (2012).
- [13] C.J.Lee, S.Y.Lee, M.R.Karim, M.S.Lee, "Comparison of the adsorption orientation for 2-mercaptobenzothiazole and 2-mercaptobenzoxazole by SERS spectroscopy" *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 68(5), 1313, (2007).