

1 단분자 표면증강라만산란 (surface-enhanced Raman scattering; SERS) 분광법 연구의 최신 동향

글 최한규 교수 | 군산대학교 화학과

1. 서론

분광학(分光學, spectroscopy). 한문의 의미 그대로 해석하면 “빛을 나누는 학문”이라는 뜻이다. 영어로 “spectroscopy”는 라틴어의 “spectrum”과 그리스어의 “skopos”가 합쳐져서 만들어진 말이다. spectrum은 ‘외모, 유령’이라는 의미이고, skopos는 ‘관찰자’라는 의미이다. 따라서 분광학은 문자 그대로 해석하면 ‘유령을 관찰하는 사람’이라고 이해할 수 있다. 하지만 이러한 의미로 이해해서는 분광학에 대한 감이 제대로 오지 않는다. 분광학을 화학적 관점으로 서술하면 ‘빛과 물질의 상호작용을 통해 미지의 물질을 알아내는 학문’이라고 정의내릴 수 있다. 분광학을 처음 발견한 뉴턴은 우리가 일상적으로 관찰하고 있는 하얀색 빛에 숨어있는 ‘빨주노초파남보’의 7가지

색을 눈으로 관찰하였다. 이것이 분광학의 시작이다. 웬지 이렇게 보면 하얀색 빛에 숨어있는 유령을 관찰하는 사람이라는 의미가 이해가 된다.

어느 날 우연히 여러분의 책상에 하얀색 가루가 놓여있다고 생각해보자. 이 가루의 정체는 알 수가 없다. 단맛을 내는 설탕일 수도 있고 짠맛을 내는 소금일 수도 있다. 아니면 영화에서 보는 것처럼 마약성분일 수도 있다. 이런 시료를 우리는 미지 시료라고 부른다. 미지 시료의 조성을 알아내는 것은 인간을 위협으로부터 보호한다는 측면에서 매우 중요하다. 그런데 미지 시료는 주로 여러 분자들의 조합으로 구성되어 있다. 이러한 분자들은 빛과 상호작용을 하면 다양한 움직임을 보인다. 대표적으로 전자가 빛에너지를 받아 낮은 에너지 상태에서 더 높은 상태로 여기하거나 분자의

회전, 전체 분자가 이동하는 운동, 원자와 원자 사이의 결합 거리가 변하는 진동 등 여러 가지 움직임을 보인다. 그런데 이 중에서 분자들 속의 결합에서 보이는 진동은 각 분자마다 결합을 이루고 있는 원자가 달라 그 조합이 서로 다르기 때문에 각 분자마다 고유의 분자 진동을 보이게 된다. 즉, 같은 원자간 진동에서도 원자 주변에 결합되어 있는 작용기(functional group)가 서로 다르기 때문에 분자 진동은 다르게 보인다. 따라서 분자가 빛에너지를 받아 사용하는 진동에너지를 잘 분석하면 미지의 시료가 무엇인지 알 수 있게 된다. 혹자는 이러한 성격을 일컬어 진동 분광학을 각 분자의 지문을 읽어 내는 학문이라고 이야기하기도 한다. 요즘에는 분광학을 이용해서 범죄 현장에서 볼 수 있는 용의자의 혈흔이나 유전자의 차이도 구별이 가능하다. 또한 코로나 시대를 맞이하여 바이러스를 검출하는 데에도 진동 분광학의 장점은 극대화 될 수 있다. 진동 분광학의 가장 큰 장점으로는 시료를 변형하거나 파괴할 필요가 없이 있는 그대로 관찰할 수 있다는 것이다. 따라서 매우 적은 양의 시료가 측정을 위해서 소멸되거나 줄어들 염려가 없다.

진동 분광학은 대표적으로 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 라만 분광법과 적외선 분광법이다. 두 가지 분광법 모두 다양한 분야에서 그 활용 범위가 넓게 사용하고 있다. 그런데 적외선 분광법은 많은 사용자들이 쉽게 애용하는 방법임에도 불구하고 공기 중의 이산화탄소와 물에 대한 반응성이 매우 크기 때문에 그 사용에 한계가 있다. 또한 피크의 너비가 넓어 분

해능이 떨어지는 단점이 있다. 따라서 그 사용 범위가 매우 제한적이다. 이에 반해, 라만분광학은 물에 대한 반응성이 없고 분해능이 좋아 피크간 미세한 차이도 분리해내는 것이 가능하며 그 활용도가 무궁무진하다. 이에 과학자들은 라만 분광학을 활용하여 의학, 농업, 포렌식 등에 널리 활용하고 있다. 이번 칼럼에서는 라만 분광법의 한 종류인 표면증강라만산란의 원리와 그 활용에 대해서 집중적으로 다뤄볼 예정이다.

2. 본론

2.1 라만분광법의 장·단점

라만 분광학은 인도의 과학자 C. V. Raman이라는 사람이 처음 제안한 방법으로 분자에 레이저를 쬐어주었을 때 분자의 진동에너지만큼 빛에너지를 흡수하는 성질을 활용하여 미지의 분자를 검출하는 방법이다. 라만 분광법의 장점으로는 시료의 상태, 즉 고체, 액체, 기체에 상관없이 측정이 가능하고, 측정을 위해서 관찰하고자 하는 샘플에 전처리(레이블링)를 따로 하지않아도 직접 측정이 가능하다는 점이다. 또한 라만 분광법은 비파괴적인 방법이므로 한 번 측정된 샘플을 여러번 다시 측정하여도 샘플에 영향을 미치지 않는다. 측정 시간이 매우 짧고 적은 양의 시료만으로도 측정이 가능하다는 점도 중요한 장점이다.

하지만 이렇게 장점이 많음에도 불구하고 시료에 대한 유효 라만 산란 단면적(Raman cross section)이 낮아 다른 분광법들에 비해 같은 시료의 양을 기준으로 신호가 매우 작다는 치명적인 단점이 있다. 따라서 적은 양의 시료를 측정하기 위해서는 측정 시간이 매우 길게 소요된다. 심지어 미량 시료의 경우 측정이 불가능할 수도 있다. 따라서 라만 분광법이 가지고 있는 장점은 극대화하고 단점을 보완하기 위해서 신호를 증폭시킬 수 있는 많은 방법들이 개발되었는데 그 중에서 현재 가장 널리 사용하고 있는 방법은 표면증강라만산란(surface-enhanced Raman scattering; SERS) 분광법이다.

2.2 표면증강라만산란 연구

금속 나노 입자 표면에는 수많은 자유전자가 존재한다. 이 금속 나노입자에 외부에서 레이저를 쬐어주면 레이저에 의해 유도된 전자기장이 표면에 포진해있던 자유전자를 흔들어 집단적으로 진동을 하게 된다(그림1(b)) [1]. 이러한 전자들의 집단 운동을 국부 표면 플라즈몬

(localized surface plasmon)이라고 한다. 그런데 금(Au), 은(Ag), 구리(Cu) 같은 금속 나노입자들은 국부 표면 플라즈몬이 쬐어주는 빛의 진동수와 일치하는 국부 표면 플라즈몬 공명(localized surface plasmon resonance) 위치가 주로 가시광선 영역에 있어 그 활용도가 매우 높다. 표면증강라만산란 분광법은 금속의 국부표면플라즈몬공명을 이용하여 다음과 같은 과정을 거치게 된다. 먼저 위에서 언급한 금속 나노입자들이 금속-금속 구조를 만들고 그 사이 매우 작은 틈에 검출하고자 하는 시료를 위치시킨다. 그 다음 금속 간극에 레이저를 쬐어주면 쬐어준 레이저 파장과 일치하는 국부 표면 플라즈몬 공명 현상에 의해 전자기장 증폭 효과를 유도한다(그림 1(c)의 왼쪽). 그 다음 전자기장 증폭에 의해 분자의 라만 신호가 대략 10^8 배 정도 증가하여 산란되는 과정을 겪는다(그림 1(c)의 오른쪽). 이러한 과정을 통해 기존 라만분광법이 가지고 있는 장점을 그대로 유지하고 유일한 단점인 적은 신호를 증폭하여 한계를 극복하는 방법이다. 또한 표면증강라만산란 분광법은 분자가 금속 표면에 흡착되어 있을 때 금속의 전하를 분자로 전달하는 효과(charge transfer)까지 더해 대략 10^{10} 배 정도 신호 증폭을 할 수 있다.

현재 많은 연구자들에 의해 표면증강라만산란의 신호 증폭 매커니즘은 위의 전자기장 증폭효과와 화학적인 증폭효과가 동시에 작용하기 때문임을 밝혀냈다. 따라서 표면증강라만산란 분광법은 그 매커니즘보다는 활용도에 집중하여 다양한 분야에서 연구가 활발히 진행

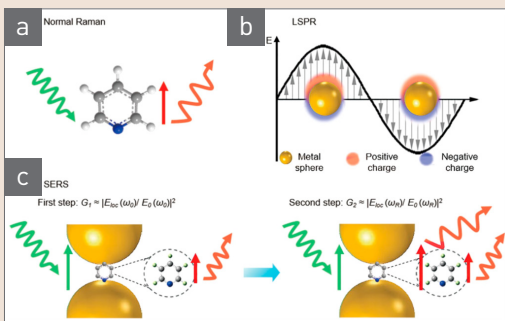


그림 1 ▶ Schematics of (a) normal Raman, (b) localized surface plasmon resonance (LSPR), and (c) electromagnetic enhancement mechanism in SERS, including the two-step enhancements [1].

되고 있다. 하지만 대부분의 연구가 대량의 시료에 집중되어 있는 현실이다. 따라서 검출 한계인 단분자 수준까지 연구를 진행할 필요가 있다.

2.3 단분자 표면증강라만산란 연구의 필요성

일반적인 화학 반응은 분자의 양이 매우 많은 앙상블 상태의 반응이다. 대부분의 화학 반응의 매커니즘과 화학 반응 동역학을 기술하는 것은 앙상블 상태로 기술하기 때문에 경향성을 보는 수준이다. 하지만 전체의 거동이 단일 분자의 거동과 반드시 일치하는 것은 아니다. 예를 들어 월드컵에서 우승한 축구팀이 있

다고 가정하면 팀 전체의 기량은 우수할 수 있지만 개개인의 팀원이 모두 전체에서 가장 최고의 선수는 아닐 수도 있는 것이다. 어떤 선수는 최고의 기량을 보이지만 어떤 선수는 중간 정도의 기량을 보일 수도 있다. 화학 반응도 마찬가지이다. 모든 분자들의 대략적인 경향성은 같은 분자일 경우 비슷하겠지만 실제로 개별적 분자의 거동은 온도에 따른 볼츠만 분포를 보이게 된다. 따라서 개별 분자들의 반응 동역학이 어떻게 기술될지 예측하고 그 매커니즘을 밝혀내는 것은 매우 중요하다. 또한 단분자의 화학 반응을 관찰하는 것은 복잡하고 이질적인 화학 반응의 동역학을 아주 쉽게

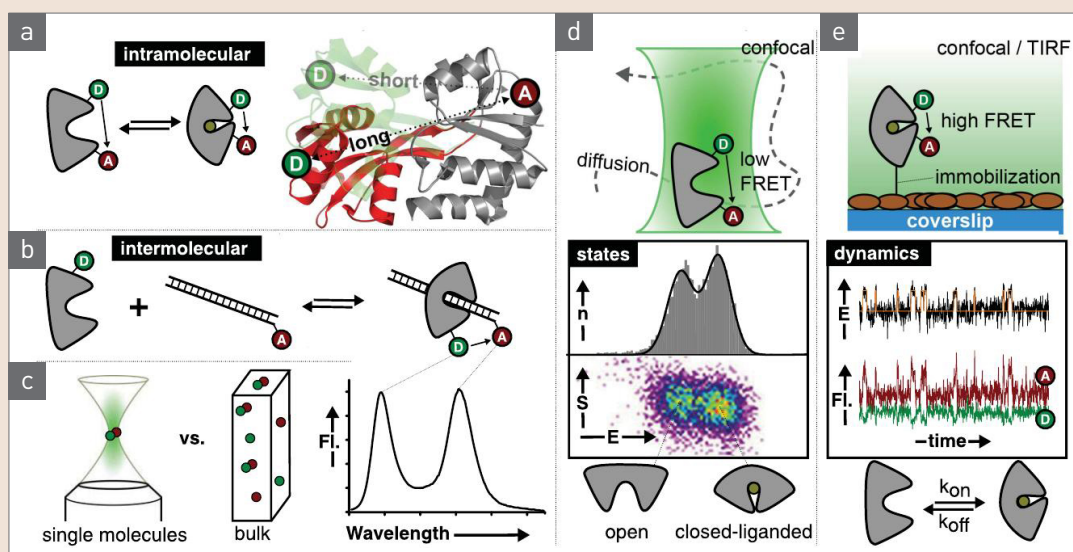


그림 2 ▶ Principle and use of FRET for elucidating biomolecular reaction mechanisms and structural dynamics. (a to c) Principle of intramolecular (a) and intermolecular (b) FRET assays and their readout (c) in single-molecule and bulk fluorescence (FL) experiments. The bulk experiments always show an average value [i.e., donor (d) and acceptor (a) intensity of, e.g., hypothetical 50/50], whereas smFRET can determine (dynamically interconverting) states directly. The crystal structure overlay of substrate-binding domains of an ABC transporter in (a) shows open (red) and closed (green) conformations. (d and e) smFRET with diffusing molecules (d) or immobilized molecules (e) including accessible biophysical parameters (i.e., conformational states and dynamical changes). For characterization of conformational states, histograms of FRET efficiency E with frequency n are used; dynamics are directly seen via temporal evolution of E obtained via ratio of acceptor (a) fluorescence to fluorescence from both donor (d) and acceptor after donor excitation [2].

이해할 수 있게 해준다. 그럼에도 불구하고 기술적인 한계에 부딪혀 모든 단일 분자를 실시간으로 관찰하는 것은 매우 어렵다.

단일 분자 검출로 가장 널리 알려진 방법은 단일 분자 형광(single molecule fluorescence) 기법이다. 이 분광법은 특정 유기 감응 분자가 검출을 방해하는 주변의 노이즈를 무시할 정도로 큰 형광 효율을 보이는 점을 활용하여 단분자 수준으로 검출하는 방법이다. 그 중에서 단분자 형광 공명 에너지 전달(single molecule fluorescence resonance energy transfer; smFRET)은 분자에 부착된 공여자와 수용자 사이의 거리 의존 에너지 전달을 통해 생체 분자 및 화학 구조 변화에 대한 부분적인 정보를 얻는 방식이다 (그림 2) [2]. 이 방식은 일부 형광 염료만이 단분자 형광에 검출될 정도로 충분한 형광 양자 효율을 가지기 때문에 항상 관찰하고자 하는 분자에 형광 표지를 부착해야 한다는 한계점을 가지고 있다. 이러한 점 때문에 단분자임에도 불구하고 매우 큰, 즉 라벨을 부착하는 것이 가능할 정도인 분자만이 단분자형광법을 통해 검출하는 것이 가능하다. 또한 형광의 가장 큰 단점인 광분해(photobleaching)가 예측할 수 없게 일어나서 정확한 정보를 얻기에 어려움이 있다.

모든 단분자의 크기가 큰 것만 존재하는 것이 아니라 실제로 우리가 화학 반응에 사용하는 분자들은 그 크기가 작은 것도 많이 있다. 또한 우리가 흔히 화학반응이라고 일컫는 많은 반응들은 수많은 단계 반응들로 구성되어 있다. 이러한 관점에서 단분자형광을 이용한

연구는 몇 가지 반응의 반응 중간체를 검출하는데 성공했지만 직접적인 화학 반응을 관찰하는 데에는 한계가 존재했다. 만약 반응 중간체의 존재뿐만 아니라 정확한 구조를 식별할 수 있다면 더 많은 정보를 얻을 수 있을 것이다. 따라서 단분자 수준의 표면증강라만산란(single molecule surface-enhanced Raman scattering)을 활용하여 개별 분자의 진동 스펙트럼을 측정할 수 있다면 그 동안 관찰할 수 없었던 분자의 정보를 얻을 수 있을 것이다. 이러한 관점에서 단분자 표면증강라만산란 분광법은 그 활용도가 무궁무진하다.

2.4 단분자 표면증강라만산란 연구의 기원과 단분자임을 증명하는 방법

1997년 Suming Nie 그룹에서 단분자표면증강라만산란을 처음으로 보고하여 Science지에 연구결과를 발표하였다 (그림 3) [3]. 이 논문이 나올 당시에는 단분자를 관찰할 수 있는 방법은 주로 형광에 의한 방식이었다. 왜냐하면 앞에서 기술한 것처럼 형광은 그 신호의 세기가 라만에 비해 매우 커서 단분자 수준의 관찰이 가능하기 때문이다. 하지만 연구자들은 형광이 분자에 대한 정보를 직접 얻는 방식이 아니기 때문에 분자에 대한 직접적인 정보를 얻을 수 있는 분광법 개발을 갈구하였다. Shuming Nie 그룹에서는 이 같은 점을 인식하고 단분자 표면증강라만산란 방식으로 얻은 결과를 제시하였다. 이 당시 단분자의 증거로 내세운 결과는 형광 염료인 Rhodamine 6G분자를 매우 저농도($2 \times 10^{-11} \text{M}$)로 은나노입자와 섞어놓고 여기

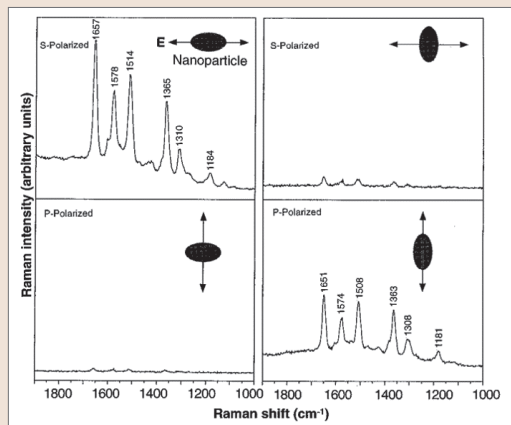


그림 3 ▶ Surface-enhanced Raman spectra of R6G obtained with a linearly polarized confocal laser beam from two Ag nanoparticles. The R6G concentration was 2×10^{-11} M, corresponding to an average of 0.1 analyte molecule per particle. The direction of laser polarization and the expected particle orientation are shown schematically for each spectrum. Laser wavelength, 514.5 nm; laser power, 250 nW; laser focal radius, ~250 nm; integration time, 30s. All spectra were plotted on the same intensity scale in arbitrary units of the CCD detector readout signal [3].

에 편광이 서로 다른 빛을 쬐어주면 단분자의 경우 그 편광에 따른 라만 신호의 민감도가 다를 것이라는 점을 이용하여 단분자임을 증명하였다 [3]. 같은 해에 Katrine Kneipp 그룹도

단일 분자에서 나오는 라만 신호 세기의 분포가 Poisson 분포를 보인다는 점을 들어 단분자에 대한 증거라고 제안하였다 [4].

훗날 Etechegoian group에서 라만 신호의 세기가 Poisson 분포를 보인다고해서 이것이 단분자에 대한 증거라는 주장은 틀렸더라는 보고를 제시하였다 [5]. 따라서 표면증강라만산란 방식을 이용하여 얻은 실험 결과가 실제로 분자 하나로부터 얻어진 결과가 맞는지 증명하는 것은 연구자들에게 매우 어려운 숙제였다. 2002년 Van duyne group에서는 이러한 점을 해결하기 위해서 bialynte method라는 방법을 제안하였다 [6]. 이 방식은 서로 다른 시료를 매우 저농도로 섞어놓고 통계학적 방식을 활용하여 얻어진 결과가 단분자임을 증명하는 방식이다. 예를 들어, 빨간색 물고기와 파란색 물고기가 살고 있는 호수에서 그물을 던져 물고기를 낚는 경우를 생각해보자. 호수에 살고있는 물고기가 빨간색 물고기 5천 마리와 파란색 물고기 5천 마리인 경우는 어부가 그물을 던지는 대로 물고기가 잡힐 것이다. 이 때

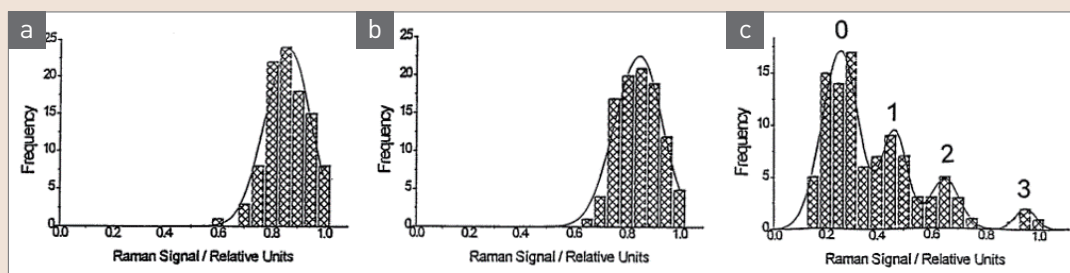


그림 4 ▶ (a) Statistical analysis of 100 "normal" Raman measurements at $1,030 \text{ cm}^{-1}$ of 10^{14} methanol molecules. (b) Statistical analysis of 100 SERS measurements ($1,174 \text{ cm}^{-1}$ Raman line) of six crystal violet molecules in the probed volume. The solid lines are Gaussian fits to the data. (c) Statistical analysis of 100 SERS measurements ($1,174 \text{ cm}^{-1}$ Raman line) for an average of 0.6 crystal violet molecules in the probed volume. The peaks reflect the probability to find just 0, 1, 2, or 3 molecules in the scattering volume [4].

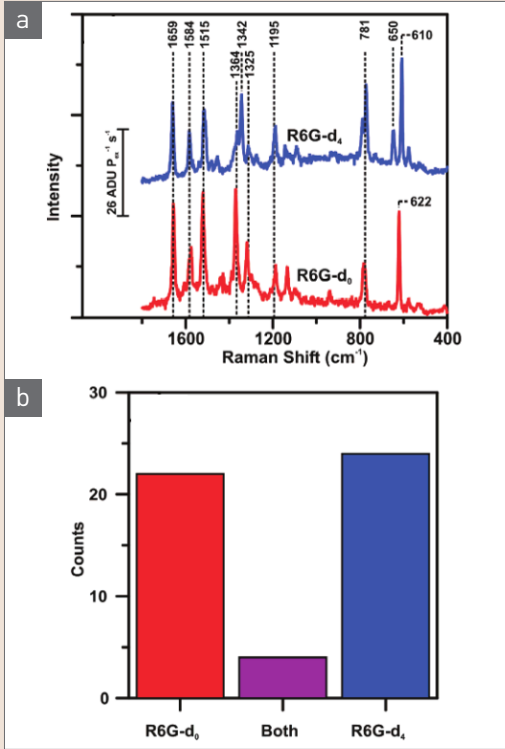


그림 5 ▶ (a) Two representative spectra from the single-molecule results where one contains uniquely R6G-d0 (red line) and the other uniquely R6G-d₄ (blue line) vibrational character. ($\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$, $t_{\text{aq}} = 10 \text{ s}$, $P_{\text{ex}} = 2.4 \text{ W/cm}^2$, grazing incidence) (b) Histogram detailing the frequency with which only R6G-d₀, only R6G-d₄ and both R6G-d₀ and R6G-d₄ vibrational modes were observed with low adsorbate concentration under dry N₂ environment [6].

그물 안에 있는 물고기들은 빨간색과 파란색 물고기 모두 들어있을 확률이 높을 것이다. 하지만 농도를 매우 줄여서 호수에 빨간색, 파란색 물고기가 각각 1마리만 있는 경우를 생각해 보자. 대부분 그물을 던지면 물고기를 잡지 못할 것이다. 운이 좋게 어찌다가 물고기를 잡았다면 빨간색이거나 파란색 물고기 한 마리를 잡을 확률이 높을 것이다. 이런 방식으로 통

계적인 처리를 하여 개별 색을 가진 물고기를 발견할 확률이 물고기 두 마리를 모두 발견할 확률보다 높다면 단분자를 관찰했다고 생각하는 방식이다. 현재 단분자 표면증강라만산란 분광학을 연구하는 연구자들 사이에서 bianalyte 방식은 단분자로부터 얻은 신호임을 증명하는 대표적인 방법으로 알려져 있다.

2.5 단분자 표면증강라만산란의 화학 반응 연구로의 적용

일반적으로 화학에서 다루는 분자의 양 단위는 몰 단위이다. 1몰은 6.02×10^{23} 개의 분자 단위로 엄청나게 많은 양이다. 하지만 이렇게 많은 양의 분자가 참여하는 화학 반응에서는 전체적인 분자의 거동은 기술이 가능하지만 분자 하나의 거동을 기술하는 데에는 분명한 한계가 있다. 따라서 분자 하나의 거동을 관찰하기 위해서는 반응물질의 농도를 매우 낮추어서 우리가 관찰할 수 있는 초점 부피(focal volume)에 분자가 하나 정도 들어갈 수 있는 조건을 만들어야 한다. 우리는 여기서 단분자에서 일어나는 화학반응을 모식도로 살펴보도록 하자.

위의 모식도처럼 금속 표면에서 일어나는 단분자의 화학 반응을 생각해 보자 (그림 6). 일반적인 화학 반응은 반응물(R)에서 반응 중간체(I)를 거쳐 생성물(P)로 진행한다. 여기서 각 반응물, 반응중간체, 생성물은 금속 표면에 단단히 고정되어 있다고 가정한다. 또한 각각의 SMSERS 스펙트럼은 서로 피크가 겹치지 않는다고 가정한다. 이상적인 단일 분자 검출 조

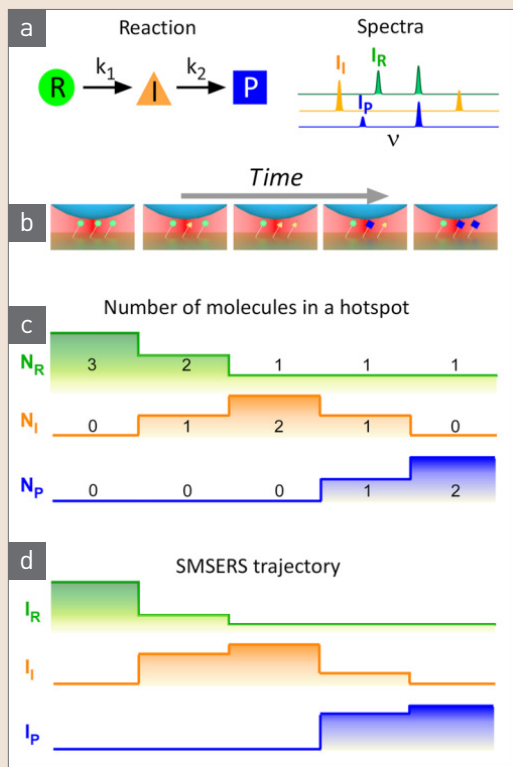


그림 6 ▶ (a) A model chemical reaction, reactant (R, green circle) → intermediate (I, orange triangle) → product (P, blue square) and SERS spectra of R, I, and P. (b) Cartoon for a reaction of three reactant molecules immobilized at a plasmonic junction. (c) Corresponding time trajectories of the numbers of R, I, and P molecules within the hotspot (N_R , N_I , and N_P). (d) Corresponding SMSERS intensity trajectories of R, I, and P (I_R , I_I , and I_P) [7].

건(분자가 초점 부피에 존재하면 100% 검출이 되고, 각 분자마다 일정한 신호의 세기를 내놓는 조건)에서는, 같은 공간내에 존재하는 R, I, P의 개수에 비례하여 신호의 세기가 결정된다. 하지만 전자기장의 세기는 위치에 따라서 다르기 때문에 SMSERS 신호는 분자의 위치에 따라 서로 다르게 보일 수밖에 없다 (그림 6(d)). 실제 실험에서는 신호의 크기를 다르게

하는 요인이 많으므로 (예를 들어 분자의 확산, 방향 전환, 주변 금속으로부터의 전자 전달 등) 신호의 크기(step-size)가 다른 요인이 오로지 분자의 개수에 의한 효과라고 말하기는 어렵다. 따라서 한, 두 개의 신호만으로 단분자에서 얻은 SM-SERS 결과라고 말하기는 어렵다.

이럴 때 통계적인 결과들을 비교하면 실제 신호가 어디서 기인한 것인지 알기가 쉬워진다. 만일 신호가 정확하게 단분자에 의한 효과만 영향을 준다면 통계적인 결과는 분자가 많은 앙상블 수준의 결과와 매우 유사하게 보일 것이다. 구체적으로는 다양한 반응 조건(온도나 분자가 표면을 덮고 있는 정도 등)에서 얻은 통계적 데이터도 대량의 시료에서 얻은 결과와 매우 유사하게 보일 것이다. 따라서 한번에 대량의 시료에서 얻은 결과와 단분자에서 얻은 결과를 통계적으로 합한 데이터 사이에는 매우 유사한 결과를 얻을 것이다.

앞에서 매우 작은 유기 분자의 특성을 관찰하기 위해서는 SMSERS가 중요함을 이야기하였다. 최근에 우리 연구팀에서는 SMSERS를 이용하여 아주 작은 유기 분자의 화학 반응을 실시간으로 관찰한 결과를 제시하였다 (그림 7) [7]. 그림에서 보는 것처럼 얇은 금박막(두께 = 10 nm) 위에 4-nitrobenzenethiol (NBT) 분자를 단층구조로 얹어준다. 그 위에 은나노입자를 올려주어 은나노입자/유기분자/금박막으로 이루어진 구조를 만들어준다. 이 구조는 두 금속 사이의 간격이 좁아 레이저를 쬐어주면 전자기장의 세기가 매우 강하게 형성된다. 레이저를 이용하여 광화학 반응을 유도하고 그로

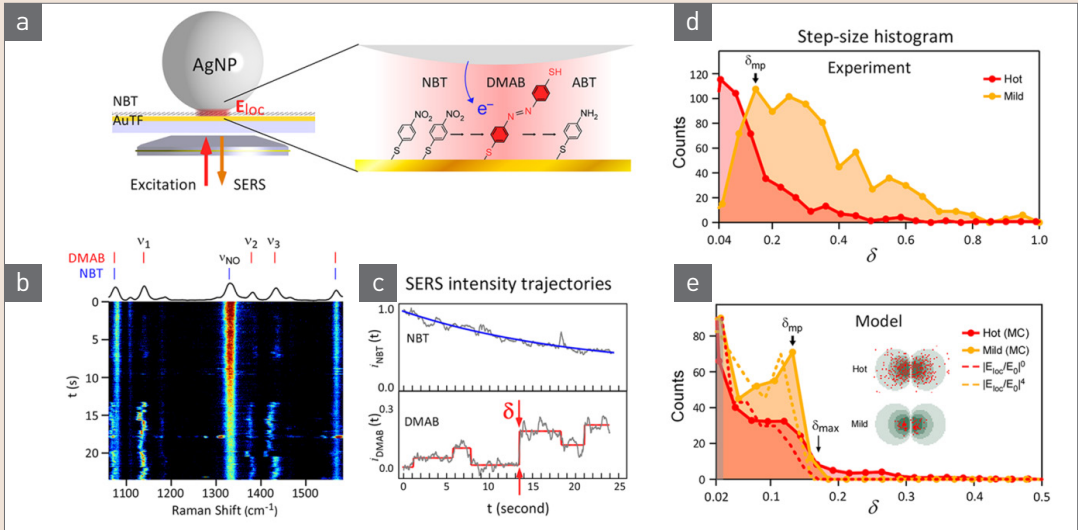


그림 7 ▶ (a) Schematic diagram of the Ag nanoparticle-4-nitrobenzenethiol-Au thin film (AgNP-NBT-AuTF) plasmonic junction structure and the photoinduced reduction of NBT to give 4,4'-dimercaptoazobenzene (DMAB) and 4-aminobenzenethiol (ABT). (b) Representative SERS trajectory obtained from a AgNP-NBT-AuTF junction showing the decay of NBT (ν_{NO} peak) and the buildup of DMAB (ν_1 , ν_2 , and ν_3 peaks). (c) Time evolution of the peak intensities of ν_{NO} (NBT) and ν_3 (DMAB) sampled from (b). (d) Histograms of step sizes (δ) obtained from SERS trajectories. The red and orange distributions were obtained from the gaps with mild (denoted as mild hotspots) and strong (denoted as hot hotspots) local field intensities, respectively. δ_{mp} is the most probable δ . (e) Corresponding model histograms obtained from Monte Carlo simulations. δ_{max} is the maximum δ . Also shown as dashed lines are the distributions evaluated from a nonuniform DMAB distribution proportional to $|E_{\text{loc}}(x, y, \omega_0)/E_0|^4$ and a uniform DMAB distribution ($|E_{\text{loc}}(x, y, \omega_0)/E_0|^0$). The inset shows the accumulated distributions of DMAB products (red dots) around the local field distributions (green patterns) obtained from Monte Carlo simulations [7].

인해 얻어지는 SERS신호를 실시간으로 검출하여 화학반응을 모니터링 하는 방식이다. 반응물은 계속 감소하는데 반해 생성물은 우리 눈에 보여지는 것처럼 한 개씩 생성되거나 소멸한다. 분자가 광화학 반응에 의해서 생성하거나 소멸할 때 보여지는 세기 변화(δ)를 잘 관찰하면 다음과 같은 결과를 얻을 수 있다.

먼저 SERS-step의 크기(δ)를 보면 그림 7(d), 7(e)에서 보여지는 것처럼 실험값의 크기가 이론값과 잘 맞는다는 것을 알 수 있다. 또한 전기장 세기가 다름에 따라(hot과 mild)

SERS step의 분포가 서로 다름을 알 수 있다. 이는 분자가 전기장 세기에 영향을 받는다는 의미이고 분자가 놓여있는 자리에 따라 SERS 신호의 세기가 달라진다는 의미이다. 즉, 분자 하나에 의한 효과를 잘 반영한다는 뜻이다. 결론적으로 매우 작은 유기 분자의 생성과정을 실시간으로 SERS를 이용해서 관찰하는 것이 가능하다는 것이다.

3. 맺음말

지금까지 단분자 표면증강라만산란 기술에 대한 기본적인 원리와 연구 동향을 살펴보았다. 최근에는 금속 나노입자의 물리화학적 특성과 구조적, 광학적 메커니즘 연구가 활발하게 진행되어 표면증강라만산란 기술이 단순한 기초연구 수준을 뛰어넘어 의학, 환경 등

다양한 분야로의 응용 연구가 활발하게 진행되고 있다. 또한 SERS의 분광학적 연구 뿐만 아니라 이미징 기술 개발도 많은 연구자들에 의해서 그 연구 분야가 확장되고 있다. 많은 연구자들의 활발한 연구가 계속된다면 언젠가 단분자 수준에서 일어나는 모든 화학반응에 대해서 완전히 정복하는 날이 올 것으로 예측된다. 🌟

참 / 고 / 문 / 헌

- [1] C. Zong, M. Xu, L. J. Xu, T. Wei, X. Ma, X. S. Zheng, R. Hu, and B. Ren, *Chem. Rev.*, 118, 4946 (2018). DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00668
- [2] E. Lerner, T. Cordes, A. Ingargiola, Y. Alhadid, S. Chung, X. Michalet, and S. Weiss, *Science*, 359, 288 (2018). DOI: 10.1126/science.aan1133
- [3] S. Nie and S. R. Emory, *Science*, 275, 1102 (1997). DOI: 10.1126/science.275.5303.1102
- [4] K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L. T. Perelman, I. Itzkan, R. R. Dasari, and M. S. Feld, *Phys. Rev. Lett.*, 78, 1667, (1997). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1667>
- [5] P. G. Etchegoin, M. Meyer, and E. C. Le Ru, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9, 3006, (2007). DOI: 10.1039/b704013j
- [6] J. A. Dieringer, R. B. Lettan II, K. A. Scheidt, and R. P. Van Duyne, and *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 16249, (2007). DOI: 10.1021/ja077243c
- [7] H. K. Choi, K. S. Lee, H. H. Shin, J. J. Koo, G. J. Yeon, and Z. H. Kim, *Acc. Chem. Res.*, 52, 3008 (2019). DOI: 10.1021/acs.accounts.9b00358

저 / 자 / 약 / 력



성명	최한규	
학력	2010년	고려대학교 화학과 이학사
	2014년	고려대학교 화학과 이학박사
경력	2014년 ~ 2017년	서울대학교 화학과 박사 후 연구원
	2017년 ~ 2019년	미네소타대학교 전자공학과 박사 후 연구원
	2019년 ~ 현재	군산대학교 화학과 조교수