

메로시아닌 색소의 J-회합체: 형성과 열·화학적 처리에 의한 변화

신훈규, 권영수
동아대학교 전기공학과

J-aggregates of Merocyanine Dye :
formation and structural change on chemical and thermal treatments

Hoon-Kyu Shin, Young-Soo Kwon
Dept. of Electrical Eng., Dong-A University

Abstract - The physical properties of the LB films with merocyanine dyes have been published and attract attention due to the possibility of molecular structure control. The evaluation of the thin films was focused for the purpose of molecular structure control. The molecular structure in the case of the thin films with dyes can be examine by optical absorption spectra measurements. In the case of optical absorption spectra of the LB films by the heat treatment at 70 °C in the air, both of the shifted absorption bands decay and a monomer absorption peak of about 530 nm appears instead. And, the formation and dissociation of J-aggregates, anisotropic behavior was no longer observed in the heat treated merocyanine dyes LB films. In the results, study of the merocyanine dyes LB films using optical absorption spectra would an interesting problem of absorption peak shifts and mixed components.

1. 서론

색소 회합체는 발색단의 조밀한 패킹(packing)에 의해 얻어지며, 분자 상호간의 강한 결합은 실제적인 응용과 이론적인 연구에서 주목을 받고 있다. 이것은 특별한 광 물리적인 거동과 독특한 흡수파장을 형성하기 때문이다. 시아닌(cyanine)색소의 J-aggregates가 대표적인 예이다.^{1,2} 또한, 비대칭구조를 가진 메로시아닌(merocyanine) 색소의 회합체에 대한 몇가지의 연구 결과도 보고되었다.³ 이 결과는 색소구조와 J-aggregates 형성 능력사이의 상호관계에서 얻어진 것으로써 더욱 중요한 의미를 가진다.

보고된 몇가지 연구결과에서, Kuhn과 공동 연구자들은 단분자막에서 long chain의 감광성 색소에 대한 회합체를 기하학적인 형태로 나타내었고, 여기된 상태에 대한 "간섭성 여기 모델(coherent exciton model)"을 제안하였다.⁴ Nakahara와 Fukuda는 아조벤젠(azobenzene) 발색단에 서로 다른 위치의 소수기가 사용된 long hydrocarbon chain에 의해 well-defined 배향의 molecular assembly를 만들었다.⁵ 최근 Mobius등은 이미 보고된 논문에서,⁶ 유리기 판에 전이된 혼합된 단분자층에서 long-chain 메로시아닌 색소의 배향과 회합화를 조사하였다. 특히, arachidic acid, methyl arachidate 혹은 n-hexadecane이 메로시아닌 색소와 혼합된 막이 나타내는 J-aggregates의 전형적인 흡수와 형광 스펙트라를 보고하였다. 또한, 메로시아닌 색소 LB막은 이방성 광도전성을 가지고 있으며, 약간의 다른 유기 색소는 회합체가 형성될 때 red-shift 밴드가 나타나는 특성이 보고되었다.⁷

분광학적인 연구를 위해서는 균일한 막의 제작과 분자 order에서의 제작기술이 필요하다. 단분자막 기술, 특히 Langmuir-Blodgett(LB)법은 색소 회합체의 구조와 기능적인 거동연구에 아주 적합하며, 기능분자의 다양한 종류의 배열에 유용한 방법의 하나이다. 특히, J-aggregates의 형성에 흥미있는 문제를 가지고 있으며, 색소의 분자 배열 해석을 위한 중요한 연구목적의 하나이다.⁸

따라서, 우리는 이러한 LB법에 의해 제작된 유기 박막의 J-aggregates 형성에 관한 특성을 조사하였다. 본 논문에서는 광 흡수 스펙트라를 이용하여 메로시아닌 색소 LB막에서의 회합체 형성의 특징을 조사하며, 색소 LB막의 편광, UV 조사 및 열처리에 의한 온도 의존성 등에 대한 회합체가 가지는 특성을 보고하고자 한다.

2. 시료 및 실험방법

본 연구에서는 CHCl₃에서 C₂₀과 함께 메로시아닌 색소 DX (X=O, S or Se)의 색소용액이 이용되었고, 혼합막은 이중 혼합비로 혼합되었다. 다층막은 20~21(°C)에서 4×10⁻⁴M CdCl₂ 와 2×10⁻²M KHCO₃를 포함하는 하층액(pH, 6.1~6.2)으로 부터 유리 기판위에 누적한 것을 이용하였다.

광 흡수 스펙트라 측정을 위해 기판은 친수성으로 처리하였으며, 그위에 cadmium arachidate를 5층 누적한 후 수직부착법으로 색소 LB막을 제작하였다. 대부분의 연구 결과에서와 같이 J-like band는 25(mN/m)의 표면압에서 DX:C₂₀=1:2 비로 관찰되었다. LB막 제작 trough는 Joice-Loebl Langmuir trough-4를 사용하였고, LB막의 광 흡수 스펙트라 측정은 MPS-2000(Shimadzu Co.)를 사용하였다.

그림 1은 LB 막에 대한 계면 활성 메로시아닌 색소의 분자구조도를 보여준다. 이미 보고된⁸ 것과 같이, DX는 DX : C₂₀ = 1 : 2의 분자비로 arachidic acid(C₂₀)으로 혼합되어 Y-type 다층막에서 안정화되었고, CHCl₃에서 1:2의 용액으로 이용되었다. 여기서 사용된 LB막은 간단히 [DX]와 같이 나타내었다. 사용된 각각 색소의 LB막은 microscopic한 구조 때문에 유기 색소막의 분자 배향 및 배열 등 구조 연구에 많은 흥미있는 부분을 가지고 있다.

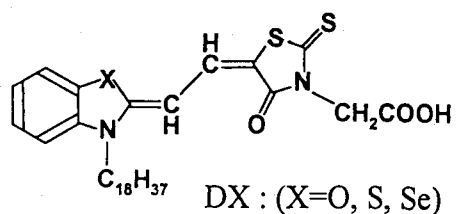


그림 1. 메로시아닌 색소의 분자 구조

3. 결과 및 검토

3.1 편광 의존성

그림 2는 메로시아닌 색소 [DS] LB막의 가시 영역에서 흡수 스펙트라의 면내이방성(In-plane anisotropy)을 측정된 것이다. 면내이방성이라고 하는 것은 편광자에 의한 직선 편광과 입사광의 전기 벡터(electric vector)가 LB막 누적방향과 평행한 경우와 수직인 경우의 벡터가 서로 다른 형태를 가지는 것이다. 다시말하면, 막이 누적된 방향에 대하여 입사광이 편광자에 의해 수직인 경우와 수평인 경우로 나누어져 입사할 경우, 막의 누적방향에 대하여 수직·수평의 흡수 피크가 다르게 나타나는 형태를 말한다. 또한, LB막은 기판의 누적방향에 평행한 방향으로 배향하는 blue color 흡수 피크대와 수직한 방향으로 배향하는 red color 흡수 피크대의 2가지 성분에 의해서 구성된다. 이 편광에 의한 막이 가지는 색의 변화는 눈으로도 명확하게 관찰된다. 그리고 누적방향에 대하여 45° 편광에서 얻어진 스펙트라는 편광을 주지않은 광에서 얻어진 스펙트라와 일치하는 특징이 있다.

실험에서 벡터의 형상과 면내이방성은 색소에 있어서 누적방향에 대하여 그림 2와 같이 편광에 의해 차이가 발생하였다. 이 결과는 용액중의 색소 회합상태와 LB막에서의 색소 회합상태는 다른 것을 나타내고 있음을 알 수 있다. 따라서, 용액중의 회합체 성장과정은 1차원적으로 형성되지만, 공기/물 계면에서는 2차원적으로 형성되는 상태를 보여주고 있다고 생각된다.

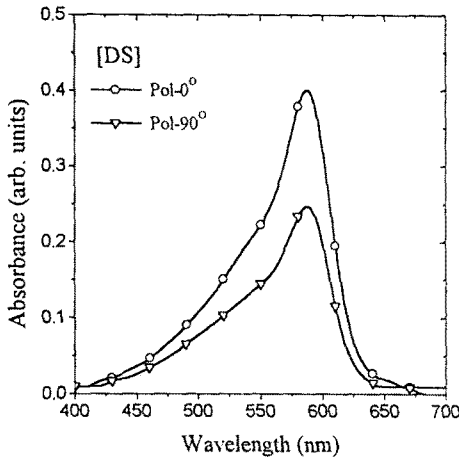


그림 2. 메로시아닌 색소 LB막의 편광 특성

그림 3은 혼합 메로시아닌 색소 [DS]_{0.5}[DO]_{0.5} LB막의 가시 영역의 흡수스펙트라를 측정된 것이다. 그림 3에서는 단결정성 도메인(domain)이 광학축에 대해 입사광의 전기 벡터가 평행한 경우에 대응해서, 입사광의 전기 벡터가 평행한 경우와 수직인 경우의 벡터를 나타내고 있다. 이것은 편광에 있어서 흡수 피크는 큰 변화가 있지만 벡터의 모양은 거의 변화가 없다는 것이다. 따라서 메로시아닌 색소의 J-aggregates는 하나의 천이모멘트 밖에 없다는 것을 알 수 있다.

또한, 혼합 LB막에서도 단일막과 같은 2가지 성분을 가진 흡수대의 천이 모멘트 전부가 기판과 2차원적으로 평행하게 존재하면 해석이 간단하게 된다. 이러한 것을 확인하기 위하여 기판에 대한 광의 입사

각도가 45°의 경우 측정도 하였다. 기판의 누적방향(기판의 긴쪽방향)을 회전축으로 해서 45° 기울였을 때, red-shift color 흡수 피크의 이색비는 감소하고, blue-shift color 흡수 피크의 이색비는 증가하였다. 한편, 회전축을 누적방향과 수직방향(기판의 짧은쪽 방향)에 있어 기판을 45° 기울였을 때는 정반대의 경향을 나타내었다.

이런 실험결과는 2가지 성분을 가진 흡수대의 천이 모멘트의 대부분은 기판과 평행하며, 기판에 분자가 서있는 방향에는 천이 모멘트가 거의 존재하지 않는 것으로 설명될 수 있다. 또한, 색소의 long-chain은 기판과 평행하게 배향하고 있는 것으로 생각되므로, 흡수대의 천이 모멘트는 기판과 평행한 2차원면내에 존재하는 것으로 확인되었다.

따라서, 그림 2, 3에 나타낸 바와 같이, 이상의 실험 결과에서 얻어진 것은 면내의 한쪽방향으로만 천이모멘트를 가진 도메인이 면내에서 분포를 가지고 배향하고 있다. 또한, 평균적으로 그 천이 모멘트가 기판의 누적방향과 평행하게 존재하는 확률이 높은 것을 의미한다.

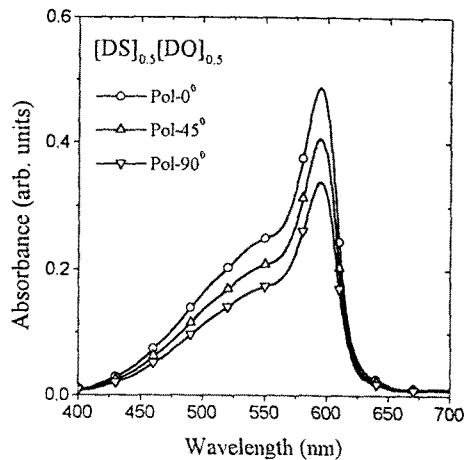


그림 3. 혼합 메로시아닌 색소 LB막의 편광 특성

3.2 UV조사 특성

본 실험은 메로시아닌 색소 LB막의 UV 조사(irradiation)에 의해 흡수 피크의 변화를 관찰하였다. 특히, 흡수 피크의 변화는 막의 상태 변화와 동시에 발생하는 현상의 하나로서 중요한 의미를 가진다. UV는 밀폐된 상온의 공간에서, 3분 간격으로 조사 후 측정하였다.

실험 결과, 그림에서 알 수 있는 바와 같이 색소막의 흡수 피크의 이동은 발생하지 않았으나, 조사 시간에 비례한 흡수강도의 급격한 감소가 발생하였다. 이것은 색소막이 형성한 J-aggregates의 부분적인 해리가 발생하며, 색소막이 가지는 발생단을 포함한 막의 전체적인 파괴가 일어나는 현상으로 생각된다. 그러나 이러한 파괴가 이러나는 과정에서도 J-aggregates는 부분적으로 해리되지만 해리에 의한 monomer 상태로 전이되는 현상이 발생하지 않는 것은 색소막이 J-aggregates를 형성한 후에는 매우 안정한 상태로 존재하고 있다는 것을 알 수 있다. 또한, 혼합된 메로시아닌 색소 LB막에서도 UV를 조사하여 관찰하였으나 monomer 상태로의 전이없이, 거의 같은 형태의 흡수 강도의 감소 현상만이 발생하였다. 그러나, UV를 30분 이상 조사한 경우는 광 흡수 피크가 거의 사라지는 형태를 나타내었다.⁹

4. 결 론

본 연구는 메로시아닌 색소 LB막이 고유의 광 흡수 피크의 흡수 밴드에서의 편광, UV 조사 및 열처리에 의한 온도 의존성을 조사하였다. 또한, 혼합된 메로시아닌 색소 LB막의 특성은 상호 혼합효과 의한 흡수 밴드가 만들어지며, 구조적인 유연성이 가지는 몇가지 특징이 다음과 같이 관찰되었다.

1) 메로시아닌 색소의 J-aggregates 형성시 혼합 농도비에 따라서 흡수 피크가 각각 다른 것은 혼합에 의한 분자 배열 질서가 다양하게 형성됨을 알 수 있었다. 그리고 LB막의 분자 배향 질서는 면내이방성이 있으며, 천이 쌍극자 배향 분포가 부착방향에 대해 기울어져 있는 것을 광 흡수 스펙트럼으로 알 수 있었다.

2) UV 조사에 의해 흡수 피크의 변화는 막의 상태 변화와 동시에 발생하는 현상의 하나로 생각되며, 형성한 J-aggregates의 해리 보다는 색소막이 가지는 발색단을 포함한 막의 전체적인 파괴가 일어나는 현상으로 생각된다. 또한, 이러한 과정에서 J-aggregates는 부분적으로 해리되지만 해리에 의한 monomer 상태로 전이되는 현상은 발생하지 않는 것이 확인되었다.

3) 열처리에 의한 흡수 스펙트럼은 회합체의 해리와 동시에 흡수 피크의 선형적인 이동이 관찰되었으며, 구조 변화에도 영향이 있음을 알 수 있었다. 따라서, 열에 의해서 색소 LB막은 구조변화와 회합체의 해리가 점진적으로 일어나며, 제작된 막은 시간 경과에 따라 안정성이 커지는 특성이 있음을 알 수 있었다.

이 연구결과와 색소 LB막이 형성한 J-aggregates의 구조 유연성은 편광, UV 조사 및 온도에 의존한 특징을 가지고 있었다. 또한, 이 흡수 밴드는 이방성을 가지고 있으며, 흡수 피크는 발색단의 조밀한 배열에 의해 형성됨을 알 수 있었다.

본 연구는 일본 전자기술총합연구소의 Dr. Kazuhiro Murata의 도움으로 수행되었음.

(참 고 문 헌)

- [1] Gilman, P.B., et al. In *Photographic Sensitivity*, Cox, R.J., Ed., Academic Press, London (1973) p.187.
- [2] Herz A.H. *Photogr. Sci. Eng.*, 18, 323, 1974.
- [3] Steiger R., Kitzing R., Junod P., In *Photographic Sensitivity*, Cox, R.J., Ed., Academic Press, London (1973) p.221.
- [4] H. Kuhn, et al. *Techniques of Chemistry*, (Wiley, New York, 1973) Vol. 1, Part III 3, p.577.
- [5] Nakahara H., Fukuda K., *J. Colloid Interface Sci.*, 83 (1971) 672.; 93, 530, 1983.
- [6] Möbius D., *Acc. Chem. Res.*, 14, 63, 1981.
- [7] M.Sugi, et al. *Thin Solid Films*, 129, 15, 1985.
- [8] K. Saito, et al. *J. Appl. Phys.*, 69, 8291, 1991.
- [9] UV에 장시간 노출된 경우는 발색단이 파괴되는 현상이 심하며, 흡수 피크 감소가 더 이상 발생하지 않는 상태에 도달하게 되었다.

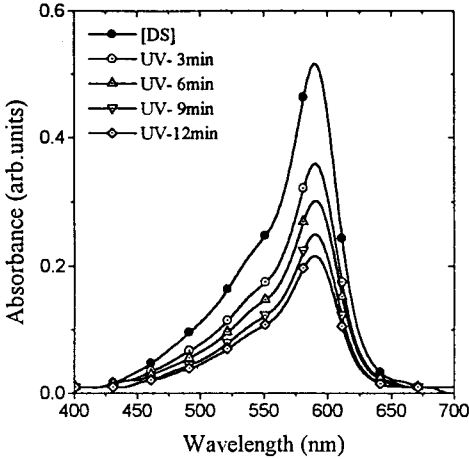


그림 4. 메로시아닌 색소 LB막의 UV 조사 특성

3.3 온도 의존성

그림 5는 메로시아닌 색소 [DS] LB막의 열처리 전·후의 광 흡수 스펙트럼을 측정 한 것이다. 제작된 LB막은 J-like band를 구성하고 있으며, blue color를 가진다. 그러나 열처리에 의해 J-band는 해리되며, 색은 red color로 변화한다. 열처리 후의 흡수 피크는 용액중의 메로시아닌 색소분자의 monomer가 나타내는 흡수 피크와 위치가 일치하므로 J-band가 해리되었다고 생각된다. 열처리를 하기 이전의 최대 흡수 피크는 600nm부근에서 얻어졌지만, 열처리 이후는 약 530nm 이하의 monomer가 가지는 흡수 피크로의 이동이 관찰되었다. 이것은 메로시아닌 색소 LB막이 온도의 영향에 의해 구조 유연성을 나타낸 것으로 생각된다.

일반적으로 열처리에 의한 흡수 피크의 변화는 흡수 피크의 이동 및 감소가 동시에 일어나며 J-aggregates가 해리되는 등분점이 발생하는 특징을 가지고 있다. 이러한 현상은 J-aggregates의 직접적인 해리와 막의 전체적인 monomer 상태로의 이동을 의미하고 있다. 또한, J-band는 온도와 시간에 의존하여 해리하는 특징을 가지고 있다.

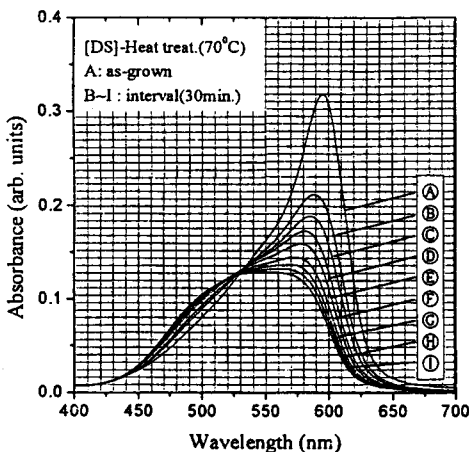


그림 5. 열처리 전·후 광 흡수 스펙트럼 특성