

Rose Bengal과 Allylthiourea의 광촉매 이합체화 반응에 관한 연구

윤길중 · 함은정 · 김강진*

청주대학교 화학과, *고려대학교 화학과
(1997. 7. 15 접수)

A Study on the Photocatalytic Dimerization of Rose Bengal and Allylthiourea

Kil-Joong Yoon, Eun-Jeong Hahm and Kang-Jin Kim*

Department of Chemistry, Chongju University, Chongju, Choongbuk 360-764, Korea

*Department of Chemistry, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received July 15, 1997)

요 약: 감응제인 rose bengal과 초감응제인 allylthiourea를 포함하고 있는 광전기화학 전지를 이용하여 태양에너지를 전기에너지로 변환시킬 때, 광전류가 지속성이 없는 원인을 규명하기 위하여, 광조사 전후의 염료 용액을 형광 및 흡수 분광법으로 분석하였다. 그 결과, 감응제와 초감응제 사이에 광촉매 이합체화 반응이 일어나는 것을 확인하였다. 또한 이합체를 구성하는 각 분자의 기하학적 쌍극자 배열은 사각임을 확인하였다.

ABSTRACT: Fluorimetric and absorption spectroscopic studies were performed to elucidate the photocurrent decay with time in the conversion process of solar energy into electrical energy using a photoelectrochemical cell containing rose bengal as a sensitizer, and allylthiourea as a supersensitizer. Spectra of dye solution before and after irradiation revealed a new photocatalytic dimerization reaction between sensitizer and supersensitizer. It was also found that the geometrical arrangement of the transition dipoles is oblique in the dimer of dye molecules.

Key words: Dimerization, Rose Bengal, Allylthiourea

1. 서 론

반도체의 원자가띠와 전도띠 간의 띠틈(band gap)에 상당하는 에너지 이상을 갖는 광자를 반도체에 조사하면 원자가띠의 전자가 전도띠로 전이하게 된다. 이와 같은 현상이 반도체의 결핍층(depletion layer)에서 일어날 경우, 전하 분리가 일어나 광전압을 생성한다.^{1,2} 습식 광화학 전지의 경우, 반도체가 작은 띠틈을 갖으면, 높은 광전환 효율을 갖지만, 광부식(photo-corrosion)이 쉽게 일어나 반도체가 용액 속으로 녹아 흘러 나오는 단점을 갖고 있다. 이와 반대로 띠틈이 큰 반도체를 이용한다면 광부식 문제는 대체로 쉽게 해결되지만, 태양에너지의 대부분을 차지하는 가시광선 영역의 광자에너지가 띠틈에 미치지

못하므로 광전환 효율이 급격히 떨어진다.³⁻⁵

이와 같은 문제들을 해결하고자 염료감응법이 고안되었다.⁶ 염료의 들뜬 상태가 반도체의 전도띠보다 더 높은 에너지 상태를 가지면, 들뜬 염료로부터 반도체로 전자의 직접주입(direct injection)이 가능해진다.^{7,8} 이 때 전자를 주입하고 난 염료 분자는 양이온 라디칼로 변형되어 전극 표면에 축적되므로, 다른 염료의 접근을 방해하여 염료 감응 전류를 떨어뜨린다.⁹⁻¹¹ 지속성있는 전류를 얻고자 한다면 이 염료 양이온 라디칼을 전극 표면으로부터 제거하든지, 전자 주입이 가능하도록 염료분자로 환원시키지 않으면 안된다. 이와 같은 문제의 해결 방법으로, 염료 양이온 라디칼보다 상대적으로 음의 표준환원 전위를 갖는 화합물을 용액에 가하여, 염료 양이온 라디칼을 화학적인 방

법으로 환원시켜, 염료를 전자 주입이 가능하도록 재 생성시켜 주는 것이 초감응법이다.¹²⁻¹⁶

그러나 위와 같은 방법은 짧은 광조사 시간 내에서는 효과적인 해결책이 될 수 있으나, 장시간의 광전류 측정시에는 다시 감소하는 경향을 나타낸다.^{17,18} 그 이유는 다음과 같다. 염료 양이온 라디칼을 환원시키고 산화된 상태로 존재하는 초감응제는 일반적으로 높은 반응성을 갖는 물질로, 염료와 반응하거나 착물을 이루어 염료를 분해시키고, 소광작용을 하며, 때로는 전극 표면에 흡착하여, 효율적인 전류 생성을 방해 하므로서 광전류를 감소시킨다.¹⁹⁻²¹ 따라서 보다 많은 전류를 얻고자 할 때 위와 같은 문제점들의 원인이 규명되어 염료 감응 전류의 안정화가 이루어 지지 않으면 안된다.

본 실험실에서 감응제로 rose bengal과 초감응제로 allylthiourea를 사용하여 광전류를 얻고자 할 때, 얻어진 광전류의 세기가 광조사 시간 증가에 따라, 단조 감소하는 경향을 보였다. 실험에 사용된 용액을 형광 및 흡수 분광기를 이용하여 분석한 결과 광조사시 용액 내부에서 감응제와 초감응제 사이에 광촉매 화학 반응이 일어나, 소광작용을 하는 물질이 생성되는 것을 발견하였다. 그 결과를 보고하고자 한다.

2. 실험

감응제로 사용된 rose bengal(RB, Junsei Chem. Co., GR., 90% 이상)은 더 이상 정제과정 없이 사용하였으며, 초감응제로 allylthiourea(ATU, Aldrich Chem. Co., 98%)를 사용하였다. 용매로는 acetonitrile(Junsei Chem. Co., GR., 99% 이상)을 사용하였다. 용액의 흡수 스펙트럼을 얻기 위하여 Hewlett Packard HP 8452A, UV-Vis 흡수분광기를 이용하였고, 형광스펙트럼 측정에는 HITACHI F-4010 형광 분석계가 이용되었다. 광조사를 위해 광원으로 60 W 백열전구를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. RB-ATU 혼합용액의 흡수스펙트럼

Fig. 1은 1.0×10^{-5} M RB와 1.0×10^{-4} M ATU를 포함하고 있는 용액을 60 W 백열전구로 부터 20 cm 떨어진 곳에 노출시켜, 20분 간격으로 얻은 흡수스펙

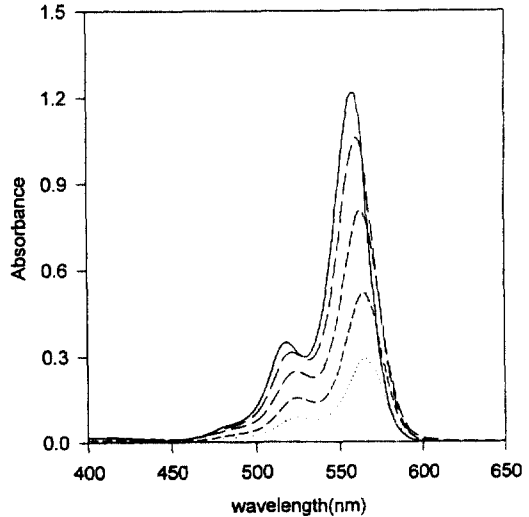


Fig. 1. Effect of the irradiation on the absorption spectrum of 1.0×10^{-5} M rose bengal solution containing 1.0×10^{-4} M allylthiourea. The spectra were measured at 20 min intervals cumulatively from the top spectrum corresponding to the unirradiated solution at 25°C.

트럼의 변화를 보여주고 있다. 노출 시간 증가에 따라 흡수스펙트럼의 최대 흡수파장이 장파장 쪽으로 이동하면서 흡광도가 규칙적으로 감소하는 것을 볼 수 있다. 흡광도가 감소하고 스펙트럼이 이동하는 것은 계 내부에서, 아직 반응메카니즘이 밝혀지지 않은 광화학 반응에 의하여 감응제 RB가 감소함을 의미하며, 이 감소는 감응전류의 감소와 상관관계가 있을 것으로 보여지므로 광조사에 따른 RB와 ATU 혼합용액의 조성 변화를 분광학적으로 살펴 보고, 반응 메카니즘을 도출하는 것은, 염료 감응전류의 안정화에 기여할 것으로 보여진다.

염료 용액은 묽은 상태에서도 다합체화(multimerization)가 잘 일어나며, 이합체(dimer)는 단위체(monomer)의 흡수 영역에서 흡광하고, 각 파장에서 두 화학종의 흡광도 합이 염료 흡수 스펙트럼을 나타내는 것으로 잘 알려져 있다. 염료 용액의 내부에서 단위체와 이합체의 상대적 함량을 나타내는 척도로 R_a 값을 흔히 사용한다.¹⁹ R_a 값의 정의는 다음과 같다.

$$R_a = \text{abs}_1 / \text{abs}_2$$

여기서 abs_1 와 abs_2 는 각각 최대 흡수파장의 흡광도와 진동 성분파장의 흡광도를 나타낸다. Fig. 1의 변화로부터 얻은 흡광도 및 R_a 값의 변화가 최대 흡수파장과

Table 1. Irradiation time dependence of absorbances at the absorption maximum (λ_1), the vibrational shoulder (λ_2), and R_a value of mixed solution of 1.0×10^{-5} M RB and 1.0×10^{-6} M ATU

Irr. time, min	abs ₁	λ_1 (nm)	abs ₂	λ_2 (nm)	R_a
00	1.22	558	0.349	517	3.50
20	1.06	560	0.314	522	3.38
40	0.807	564	0.247	524	3.27
60	0.519	564	0.155	526	3.35
80	0.291	566	0.087	526	3.3

함께 Table 1에 주어져 있으며, 이를 도시한 것이 Fig. 2(A)이다. 이로부터 ATU를 포함하고 있는 용액의 R_a 값이 광조사 시간 증가에 따라 감소함을 알 수 있다. 이는 광조사 시간 증가에 따라 단위체 흡수에 비하여 이합체의 흡수가 상대적으로 증가하고 있음을 뜻한다. 또 광조사시 스펙트럼의 장파장 이동 원인이 되고 있는 흡광화학종의 바닥상태 분자 궤도함수의 변화는 염료분자가 변성되고 있음을 말하여 주고 있다. RB만을 포함한 1.0×10^{-5} M 염료용액을 광조사 하면서 스펙트럼을 관찰한 것이 Fig. 3이며, 이로부터 구한 R_a 값(Table 2)을 Fig. 2(B)에 함께 도시하였다. ATU를 포함하고 있는 경우에는 광조사 시간 증가에 따라 R_a 가 감소하였으나, 이 경우에는 최대흡수 봉우리의 미세한 감소를 염료 자체의 광표백(photobleaching)

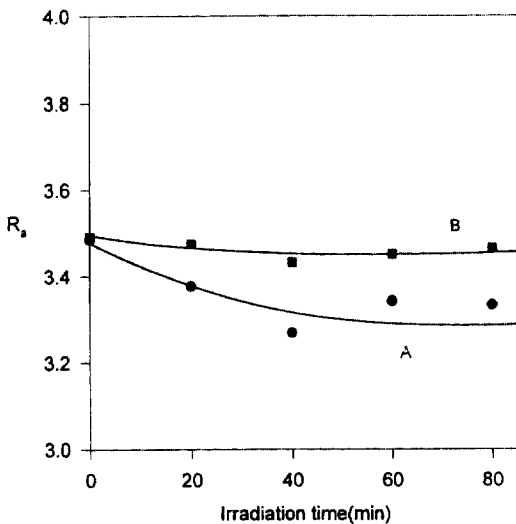


Fig. 2. Variation of R_a value with the irradiation time. Closed circles represent R_a value of 10×10^{-5} M ATU mixed solution. Closed squares represent 1.0×10^{-5} M RB solution alone.

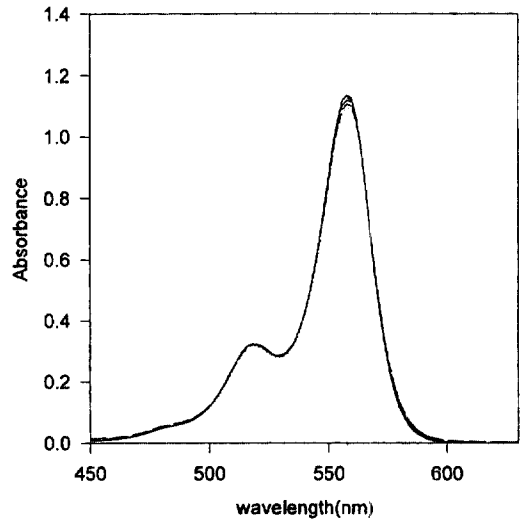


Fig. 3. Effect of the irradiation on the absorption spectrum of 1.0×10^{-5} M RB solution without ATU. The spectra were measured as in Fig. 1 legend.

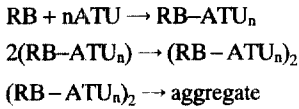
에 기인된 것이라고 볼 때, Fig. 1과 비교하여, 흡광도의 변화가 거의 없는 것이라 볼 수 있으며, 스펙트럼의 이동도 찾아 볼 수 없다. 또 Fig. 2(A)의 변화는 ATU가 첨가되더라도 빛을 쬐이지 않으면 일어나지 않는다. 따라서 위 변화는 RB와 ATU가 공존하며, 빛을 쬐여주는 경우에만 일어나는 현상이다. RB와 ATU의 혼합용액을 10시간 정도 장시간 광조사하면 용액 내부에 침전이 형성되며 염료용액이 투명하여 지는 것을 육안에 의하여 경험적으로 관찰할 수 있다.

Valdes-Aguilera 등은 RB⁻가 K⁺와 반응하여 RBK를 형성하고, 이 화합물이 다시 RB와 반응하여 (RB)₂⁻를 형성한다고 주장하였다.²² 그러나 thiourea(TU)를 조감응제로 사용한 경우, 형성된 침전의 RB 대 TU의 조성 몰비가 대략 1:17임이 확인되었으므로,¹⁸ 침전중에 ATU가 함유되어 있다고 볼 수 있고, 앞서

Table 2. Irradiation time dependence of absorbance, at the absorption maximum (λ_1), the vibrational shoulder (λ_2), and R_a value of 1.0×10^{-5} M RB solution

Irr. time, min	abs ₁	λ_1 (nm)	abs ₂	λ_2 (nm)	R_a
0	1.14	558	0.325	518	3.51
20	1.13	558	0.325	518	3.48
40	1.12	558	0.326	518	3.44
60	1.11	558	0.320	518	3.47
80	1.10	558	0.317	518	3.47

확인된 이합체화 과정을 침전형성의 중간 단계로 간주한다면, 광조사 초기부터 침전에 이르는 전체 과정을 설명하기 위하여, 아래와 같은 잠정적인 반응 메커니즘을 제안할 수 있다.²³



여기서 n은 RB와 ATU 반응 생성물의 화학양론(stoichiometry)이 규명되지 않았음을 나타낸다.

3.2. RB 및 RB-ATU_n의 분광학적 특성

광조사된 RB와 ATU 혼합용액에는 위 메커니즘에 따라 RB, RB-ATU_n 및 (RB-ATU_n)₂의, 적어도 세 가지 흡수가능 화학종이 존재하는 것으로 가정할 수 있다. Fig. 4는 2.0 × 10⁻⁶ M RB와 2.0 × 10⁻⁵ M ATU 혼합용액을 80분 광조사한 후 얻은 흡수스펙트럼(A)과 형광 들뜸스펙트럼(B)을 보여주고 있다. 대략 540 nm 이상의 파장 영역에서는 Stokes 이동을 고려할 때 모양이 거의 일치한다고 할 수 있으나 540 nm 이하의 단파장 영역에서는 두 스펙트럼의 모양이 상이함을 알 수 있다. 두 스펙트럼을 얻은 용액이 동일한 용액임에도 불구하고 흡수 스펙트럼의 경우 R_a

=3.36, 형광 스펙트럼의 경우 R_f=4.04으로 다른 값을 보여 주고 있다. 흡수스펙트럼의 R_a가 형광 들뜸 스펙트럼의 R_f값과 다르다고 하는 것은 용액중에 포함된 화학종의 흡수특성과 방출특성이 다름을 뜻한다. 또 광조사로 인하여 이합체화 과정이 상당히 진행되었음을 고려할 때(Fig. 2(A)), 흡수스펙트럼의 R_a값이 작아진다고 하는 것과 형광 들뜸 스펙트럼의 R_f값보다 작다고 하는 사실은 500~540 nm 영역에서의 흡수가 단위체와 이합체의 흡광도합임을 감안하면, 이 영역에서 형광방출이 상대적으로 작아진 것으로, 이합체가 형광을 방출하지 않고 있음을 뜻한다. 염료의 이합체는 흡광은 하되 대부분의 경우 형광을 방출하지 않는 것으로 알려져 있다.²³

또 Fig. 5의 A와 B는 각각 RB(1.0 × 10⁻⁶ M)만을 포함하되 광조사하지 않은 용액과, 80분간 광조사된 RB (1.0 × 10⁻⁶ M)와 ATU(1.0 × 10⁻⁵) 혼합용액의 형광 들뜸스펙트럼을 보여 주고 있으며, 스펙트럼C는 A와 B스펙트럼의 정확한 형태를 비교하기 위하여 B를 A와 동일한 세기로 규격화한 것이다. Fig. 5의 A가 RB만 존재하는 용액이고, Fig. 5의 C가 광조사에 의하여 충분한 양의 RB-ATU_n이 생성된 용액이라고 볼 수 있음에도 불구하고 스펙트럼의 모양이 RB만이 존재하는 용액의 형광 들뜸스펙트럼(Fig. 5(A))과 유사

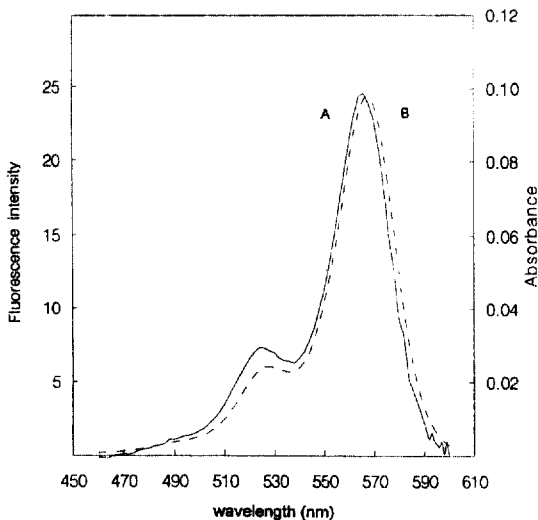


Fig. 4. Comparison of absorption and fluorescence excitation spectrum of a mixed solution of 2.0 × 10⁻⁵ M RB and 2.0 × 10⁻⁵ M ATU. The mixture was irradiated for 80 min. A: absorption spectrum, B: fluorescence excitation spectrum (λ_{em}=620 nm).

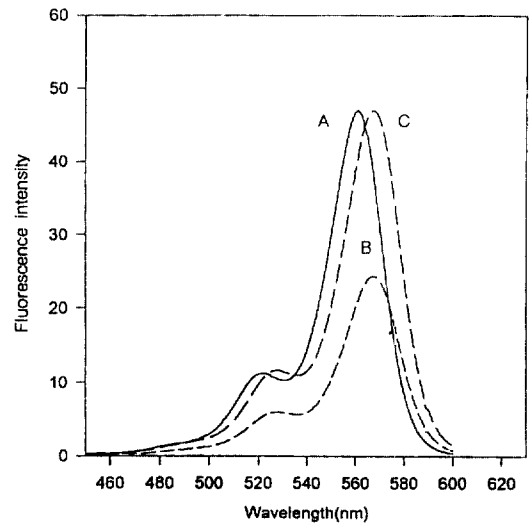


Fig. 5. Fluorescence excitation spectra of RB only (A) solution (1.0 × 10⁻⁵ M) and mixed solution (B) of RB (1.0 × 10⁻⁶ M) and ATU (1.0 × 10⁻⁵ M) irradiated for 80 min. Spectrum C is a normalized spectrum of B by a math operation mode. λ_{em}=620 nm.

함은 RB와 RB-ATU_n의 형광 방출특성이 크게 다르지 않음을 말하여 주고 있다. 또 그림으로부터 R_a값을 동일하게 볼 수 있는 것은 발광 화학종이 한 가지임을 시사하고 있다. Fig. 5에서 6 nm 장파장 이동을 볼 수 있는데 다음 절에서 다시 언급되지만 이는 광조사에 의하여 진행된 염료분자의 환경 변화에 기인된 것으로 보여진다. 이런 점을 고려할 때 두 스펙트럼의 형태는 거의 유사함을 알 수 있다. Fig. 5에서, 광조사된 혼합용액 형광스펙트럼의 R_a값과 RB 단독용액의 R_a값이 동일한 것은 형광 방출 화학종이 한 가지임을 뜻하므로, 이는 이합체가 형광을 방출하지 않는 것으로 볼 수 있다.

Fig. 4와 Fig. 5의 결과로 미루어 (RB-ATU_n)₂가 형광을 방출하지 않는다고 볼 때 혼합용액에서 형광을 방출할 수 있는 화학종은 RB와 RB-ATU_n 두 가지로 압축된다. 그러나 Fig. 5에서 조성이 다름에도 불구하고 스펙트럼의 모양이 일치하는 것은 RB와 RB-ATU_n의 형광특성이 유사함을 뜻한다.

이와 같은 사실은 다음 실험 결과로부터 보다 확실해진다. Fig. 6의 A와 B는 각각 광조사하지 않은 1.0 × 10⁻⁶ M RB만의 용액과, 80분 광조사된 RB 1.0 × 10⁻⁶ M 및 ATU 1.0 × 10⁻⁵ M 혼합용액으로부터 얻은 각각의 형광 방출 스펙트럼을 보여 주고 있다. 스펙트럼 C는 스펙트럼 B를 규격화한 것이다. 앞에서 언급하

였듯이 광화학 반응으로 인한 염료의 환경 변화로부터 기인된 장파장 이동을 고려하면, 스펙트럼의 모양이 대체로 일치함을 알 수 있다. 그러나 RB와 ATU가 광촉매 반응에 의하여 이합체 (RB-ATU_n)₂로 가는 과정중의 RB-ATU_n의 존재를 고려하면 RB와 RB-ATU_n은 형광 특성이 유사함을 확인할 수 있다. Table 3은 2.0 × 10⁻⁶ M RB 및 2.0 × 10⁻⁵ M ATU 혼합 용액을 광조사 시킬 때 시간 증가에 따른 발광세기 및 흡수세기의 변화를 보여 주고 있다. 이들 자료로부터 형광양자 효율이 시간에 따라 어떻게 변하고 있는가를 살펴 보는 것은 화학종의 형광방출 특성을 알아 내는데 도움을 준다. 초기 용액과 광조사된 이후 시간에서의 형광 양자효율을 각각 I_t/abs_t 및 I_t/abs₀로 정의하면 초기 용액의 양자효율에 대한 각 시간에서의 형광 양자효율비는

$$P = (I_t/abs_t)/(I_0/abs_0) \\ = (I_t/I_0)/(abs_t/abs_0)$$

로 나타낼 수 있다. 각 시간에서의 P가 Table 3에 함께 주어져 있다.¹⁹ 시간에 따라 P가 감소하는데 이것은 광조사 시간 증가에 따라 흡광 화학종에 대한 형광 화학종의 상대적 양이 감소하고 있음을 나타낸다. 이는 광화학 반응에 의하여 생성된 (RB-ATU_n)₂가 흡광은 하되 형광은 방출하지 않음을 뒷받침하고 있다.

지금까지의 결과는 다음과 같이 요약될 수 있다. 광촉매 반응이 진행된 계 내부에는 RB, RB-ATU_n 및 (RB-ATU_n)₂의 세가지 흡광 화학종이 존재한다. (RB-ATU_n)₂는 흡광하되 발광하지 않으며, RB와 RB-ATU_n는 흡수 및 발광 파장을 제외한 분광학적 특성, 즉 흡수 및 방출현상이 동일하다고 볼 때, 앞서 제시된 메커니즘은 타당하다고 결론지을 수 있다.

Table 3. Time course of the absorbance, fluorescence emission, and fluorescence quantum yield (P) of 2.0 × 10⁻⁶ M RB and 2.0 × 10⁻⁵ M ATU mixture solution in the long time span of irradiation

Irr. time, min.	I _t (λ _{max})	I _t /I ₀	Abs _t (λ _{max})	Abs _t /Abs ₀	P
00	340 (572)	1	0.28 (558)	1	1
20	270 (574)	0.79	0.24 (560)	0.86	0.92
40	200 (577)	0.59	0.19 (564)	0.69	0.86
60	140 (578)	0.41	0.14 (564)	0.50	0.82
80	96 (578)	0.28	0.10 (566)	0.36	0.78

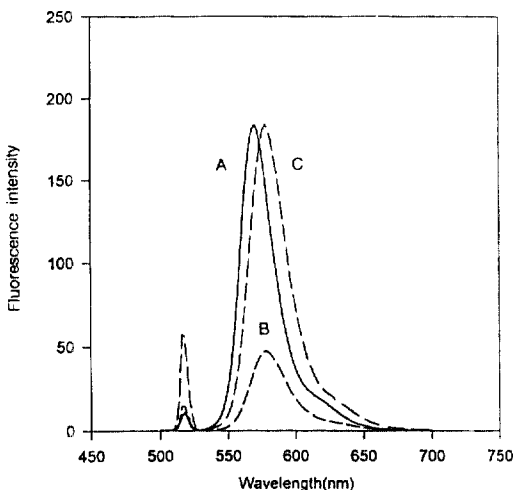


Fig. 6. Fluorescence emission spectra of 1.0 × 10⁻⁶ M RB (A), and 1.0 × 10⁻⁶ M RB and 1.0 × 10⁻⁵ M ATU and mixed solution (B) irradiated for 80 min. Spectrum C is a normalized spectrum of B by a math operation mode. λ_{ex}=520 nm.

3.3. RB와 RB-ATU_n의 정량성 검토

RB와 RB-ATU_n의 분광학적 행동이 유사하므로 계 내부의 흡수 화학종을 두가지, RB(RB-ATU_n 포함)과 (RB-ATU_n)₂로 볼 수 있으며, 형광 방출 화학종은 RB(RB-ATU_n 포함)임을 알 수 있다. (RB-ATU_n)₂는 형광 방출 특성이 없으므로, 광조사된 용액중의 RB와 RB-ATU_n를 형광측정법으로 동시에 정량하고 이 농도의 흡수 스펙트럼을 작성하면 이는 RB와 RB-ATU_n만의 흡수 스펙트럼이다. 광조사된 혼합용액의 흡수 스펙트럼은 (RB-ATU_n)₂의 기여를 포함하고 있으므로, 이것으로부터 RB와 RB-ATU_n의 흡광도를 제거한다면 (RB-ATU_n)₂만의 흡수 스펙트럼을 얻을 수 있을 것이다. 다만 Table 3에서 보듯이 흡수스펙트럼은 광조사 전의 최대 흡수봉우리가 558 nm에서 80분 광조사하면 566 nm로 8 nm 이동하였고, 또 형광 방출 스펙트럼의 경우, 최대 방출 봉우리는 572 nm에서 578 nm로 6 nm 이동하였다. D. K. Luttrull 등은 Xanthene 염료의 주변 치환체가 변하면 최대 흡수파장이 변하는 것을 보고하였고, P. Bilski 등은 rose bengal이나 eosine이 계면활성제와 이온쌍을 형성할 때 최대 흡수파장이 이동하는 것을 보고하였다.^{24,25} 또 RB가 순수하게 광표백만 일어날 경우 스펙트럼의 이동은 없는 것으로 알려져 있다.²⁶ 따라서 본 계의 스펙트럼 이동현상은 RB-ATU_n이 형성되면서 RB의 분자제도합수 변형 때문에 일어나는 것으로 보여지므로 RB와 RB-ATU_n의 형광 양자효율과 흡수계수가 완전히 동일하다고 볼 수 없다.

그러나 광조사시 혼합용액의 스펙트럼이 이동하였음에도 불구하고 이것이 형광 양자효율 및 흡수계수에 미치는 영향을 고려함 없이 초기 20분 과정에서 RB와 RB-ATU_n을 동시에 정량한 것은 다음과 같은 근거에서 출발하였다. 우선 형광 방출스펙트럼의 경우 초기 용액과 20분 광조사 후 용액의 최대 발광세기 파장은 572 nm에서 574 nm로 2 nm 이동하였다. 1.8×10^{-6} M RB용액의 최대 발광세기는 572 nm에서 322, 574 nm에서 318이므로 $(I_{572 \text{ nm}} - I_{574 \text{ nm}}) / I_{572 \text{ nm}}$ 는 0.012로, 2 nm 이동이 형광세기의 절대값에 미치는 영향은 1.2%를 크게 벗어나지 않을 것이며, 또 사용된 형광 분석기의 파장 정확도(wavelength accuracy)가 ± 2 nm임을 고려할 때 이는 측정 오차에 포함될 수도 있는 크기이다. 또한 염료의 몰흡수계수는 558 nm에서 1.31×10^5 , 560 nm에서 1.28×10^5 이므로 $(\epsilon_{558 \text{ nm}} -$

$\epsilon_{560 \text{ nm}}) / \epsilon_{558 \text{ nm}}$ 는 0.0229로, 흡수세기의 절대값에 미치는 변화량은 2.29%에 불과하다. 이는 흡수분광계의 분해능이 2 nm로 디지털화 되어 있으므로 실제 변화량은 이보다 작은 값일 수도 있기 때문이다. 그러나 40분 이상 광조사가 진행된 용액의 스펙트럼에 위 가정을 적용시키는 것은 그 변화량이, 무시될 수 없는 크기이므로 위와 같은 가정하에 정량하는 것이 무의미하다고 판단되어 이를 피하였다.

용액중에 포함된 RB와 RB-ATU_n의 정량에 앞서 사용된 용액의 농도 범위에서 염료의 형광 방출 세기와 흡수세기가 농도에 따라 직선적으로 변하는 지를 확인하여야 한다. 그 결과가 Fig. 7과 Fig. 8에 주어져 있다. Fig. 7을 얻기 위한 들뜸파장(λ_{ex})은 방출 스펙트럼과 Rayleigh 봉우리의 겹침을 피하기 위하여 520 nm로 정하였으며 이 때 최대 방출파장(λ_{em})은 572 nm였다. Fig. 7은 형광 방출 세기가 염료의 농도에 대하여 직선성임을 잘 보여 주고 있으며 이로부터 최소자승법에 의하여 얻어진 직선의 방정식은

$$I_n = 1.8 \times 10^8 [\text{RB}] + 7.4 \quad (1)$$

이었다.

Fig. 8은 최대 흡광도를 나타내는 파장 558 nm에서 얻어진, 농도에 따른 흡광도의 변화이며 형광 방출세기의 농도 의존도와 마찬가지로 위 농도 범위에서 직

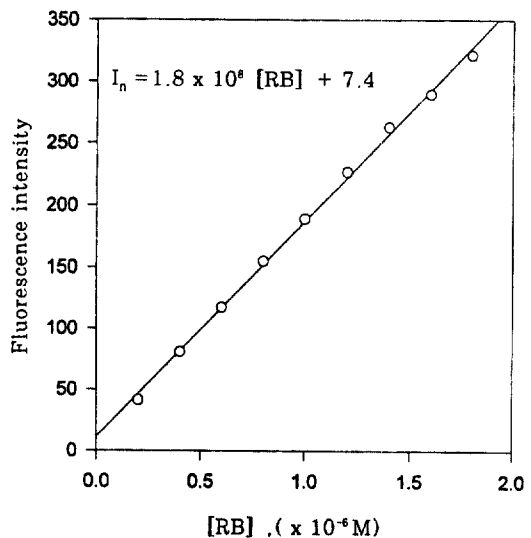


Fig. 7. Fluorimetric calibration of RB ($\lambda_{ex}=520$ nm, $\lambda_{em}=572$ nm).

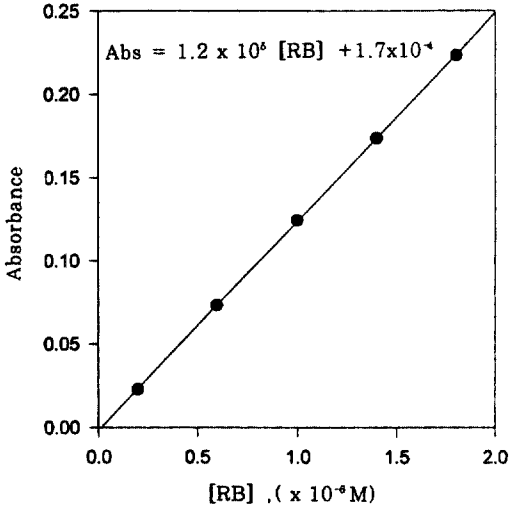


Fig. 8. Absorption spectroscopic calibration of RB.

선형임을 잘 보여주고 있다. 이 때 얻어진 직선의 방정식은

$$Abs = 1.2 \times 10^5 [RB] + 1.7 \times 10^{-4} \quad (2)$$

의 관계를 보였다.

3.4. 이합체의 흡수스펙트럼

Fig. 9와 10은 2.0×10^{-6} M RB와 2.0×10^{-5} M

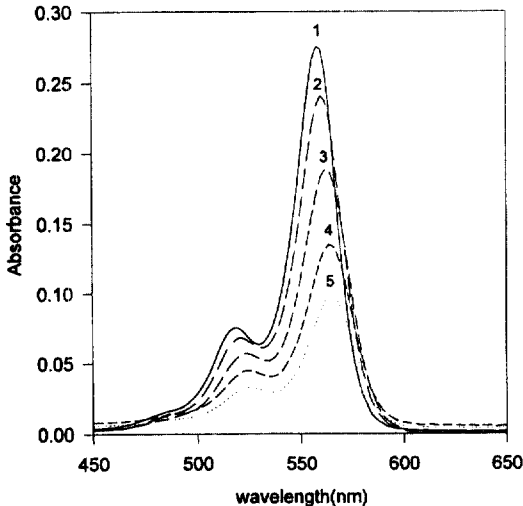


Fig. 9. Variation of the absorption spectrum of a mixed solution of 2.0×10^{-6} M RB and 2.0×10^{-5} M ATU irradiated at intervals of 20 minute. Irradiation time: (1) 0 min; (2) 20 min; (3) 40 min; (4) 60 min; (5) 80 min.

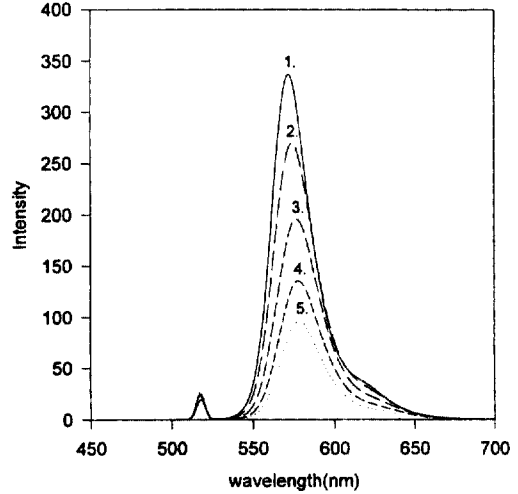


Fig. 10. Variation of the fluorescence emission spectrum of a mixed solution of 2.0×10^{-6} M RB and 2.0×10^{-6} M ATU irradiated at intervals of 20 min. Irradiation time: (1) 0 min; (2) 20 min; (3) 40 min; (4) 60 min; (5) 80 min.

ATU의 혼합용액을 초기 용액으로부터 20분 단위로 광조사하면서 측정된 흡수 스펙트럼과 형광 방출 스펙트럼의 변화를 보여주고 있다. 20분 광조사후 혼합용액의 형광 방출세기(Fig. 10, 스펙트럼2)는 최대 발광 파장 574 nm에서 270이였으며, 이 값을 식 (1)에 대입하면 RB(RB-ATU_n 포함)의 농도, 1.5×10^{-6} M 이 얻어진다.

이 농도의 염료가 보여주는 흡수스펙트럼을 얻기 위하여, 흡광도가 Beer의 법칙에 직선성을 나타내는 농도범위(1.0×10^{-5} M 이하)에서 농도가 다른 5개의 RB용액($0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0, \times 10^{-6}$ M)을 만들었다. 이들 각각의 스펙트럼으로부터 각 파장의 몰흡수 계수를 구하고 이들의 평균값을 위에서 구한 농도에 곱하여 각 파장에서 흡광도를 구한 것이 Table 4이다. Fig. 11에 2.0×10^{-6} M RB용액의 흡수스펙트럼(a)과 20분 광조사된 Fig. 9의 스펙트럼 2로부터 각 파장에서 Table 4의 값을 뺀 흡광도의 차(b)가 함께 도시되어 있다. b는 20분 광조사된 용액의 흡수스펙트럼에 (RB-ATU_n)₂가 기여한 흡광도, 즉 이합체, (RB-ATU_n)₂의 흡수 스펙트럼이다. 20분 광조사 후 540 nm를 중심으로 양쪽에 흡수봉우리가 성장하였음을 볼 수 있다.

Exciton 이론에 의하면 n개의 분자로 이루어진 약한 회합체(aggregate)의 들뜬 상태는 exciton band로

Table 4. Calculated absorbance of RB and RB-ATU_n in the analytice solution irradiated for 20 minutes

wav.	$\epsilon \times [RB], M$	wav.	$\epsilon \times [RB], M$	wav.	$\epsilon \times [RB], M$	wav.	$\epsilon \times [RB], M$
450	0.0022	494	0.013	538	0.059	582	0.012
452	0.0024	496	0.014	540	0.067	584	0.0073
454	0.0024	498	0.016	542	0.078	586	0.0054
456	0.0025	500	0.019	544	0.091	588	0.0042
458	0.0026	502	0.022	546	0.11	590	0.0029
460	0.0028	504	0.025	548	0.12	592	0.0016
462	0.0030	506	0.030	550	0.14	594	0.0017
564	0.0032	508	0.035	552	0.16	596	0.0013
566	0.0038	510	0.040	554	0.17	598	0.00061
468	0.0042	512	0.044	556	0.19	600	0.00073
470	0.0046	514	0.048	558	0.19	602	0.00044
472	0.0051	516	0.050	560	0.18	604	0.00048
474	0.0060	518	0.051	562	0.17	606	0.00030
476	0.0068	520	0.050	564	0.15	608	0.00090
478	0.0075	522	0.048	566	0.13	610	0.00025
480	0.0082	524	0.046	568	0.10	612	0.00023
482	0.0088	526	0.044	570	0.079	614	0.000070
484	0.0092	528	0.043	572	0.061	616	0.00014
486	0.010	530	0.043	574	0.044	618	0.00026
488	0.010	532	0.045	576	0.031	620	0.00026
490	0.011	534	0.047	578	0.023		
492	0.011	536	0.052	580	0.015		

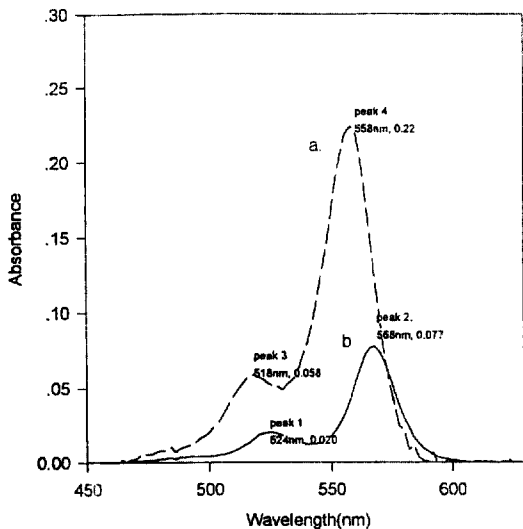


Fig. 11. Absorption spectrum of RB (2.0×10^{-6} M) solution (a) and calculated absorption spectrum of dimer, (RB-ATU_n) formed after irradiation for 20 min (b).

구성되어 있다.^{23,27} 가장 간단한 이합체의 경우, 이합체를 형성하는 단위체가 전자적으로 상호 작용하여 서로 섭동은 하지만 각각의 본질(identity)을 유지할

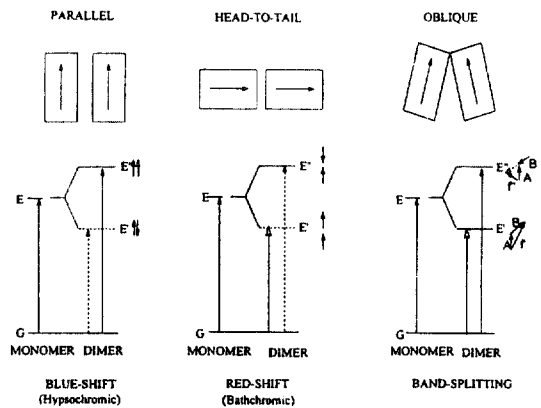


Fig. 12. Diagrams showing excitation band splitting of dimers with a variety of geometrical arrangements. Broken lines indicate that selection rule of the transition is disallowable.

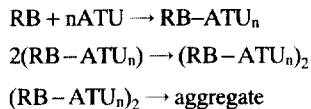
만큼 떨어져 있다고 가정하자. 이 때 각 단위체는 서로의 전기장에 의하여 섭동되고 그 섭동은 이합체의 들뜬 상태를 둘로 분리한다.²⁷ 이것을 exciton분리라고 하며, 이합체는 두개의 분리된 exciton band를 갖는다. Fig. 12는 들뜬 이합체 분자의 쌍극자 모멘트의 방향에 따라 선택규칙이 허용되는 것을 보여 준다.

Fig. 11의 스펙트럼에 exciton이론을 적용시킬 경우 524 nm와 568 nm에 락스플리팅(band splitting)이 일어나며 이는 Fig. 12의 oblique모델에 잘 적용된다. 따라서 RB-ATU계의 광촉매 이합체화는 oblique형으로 이루어진다고 볼 수 있다.

4. 결 론

1. 광조사가 진행되는 동안 RB-ATU 혼합용액 내에 존재 가능한 세가지 존재 화학종, RB, RB-ATU_n 및 (RB-ATU_n)₂의 분광학적 특성을 분석한 결과, RB, RB-ATU_n의 흡광 및 형광 특성은 유사하나, 이합체인 (RB-ATU_n)₂의 경우 형광특성은 다른 것으로 나타났다.

2. RB-ATU 혼합용액을 광조사하면서 RB단독으로 존재하는 용액에 비하여 흡광도의 흡수세기가 규칙적으로 감소하면서 이합체가 형성됨을 확인할 수 있었다. 또 지속적인 광조사시 침전물이 형성되는 것으로 보아 다음과 같은 반응 메커니즘의 제안이 가능하다.



3. 이합체인 (RB-ATU_n)₂의 기하학적 형태는 각 단위체의 쌍극자 모멘트가 oblique의 형태를 이루는 구조로 되어 있을 것으로 판단되었다.

감사의 글

이 논문은 1997학년도 청주대학교의 학술연구조성비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. S. M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices", Korean Student Edition, 2nd Ed., p. 799, John Wiley & Sons, 1981.
2. M. H. Brodsky, "Topics in Applied Physics", Vol. 36, p. 304, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 1979.
3. A. J. Frank and K. Honda, *J. Phys. Chem.*, **86**, 1933(1982).
4. D. Krpan, V. Gotovac and N. B. Urli, *Electrochim. Acta*, **29**(9), 1233(1984).
5. M. Matsumura and Y. Nomura, *Bull. Chem. Soc. JPA.*, **52**(6), 1559.
6. R. Memming and F. Mollers, *Ber. Bungen. Chem.*, **76**(6), 475(1972).
7. W. D. K. Clark and N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**(14), 4676(1977).
8. Y. Yamase and H. Gerischer, *Ber. Bungen. Phys. Chem.*, **83**, 658(1979).
9. M. Nakao and K. Itoh, *J. Phys. Chem.*, **88**, 4906(1984).
10. M. Nakao and T. Watanabe, *Ber. Bungen. Phys. Chem.*, **88**, 17(1984).
11. T. Watanabe, M. Nakao and K. Honda, *Ber. Bungen. Phys. Chem.*, **84**, 74(1980).
12. V. Bhanumathi, B. Sethuram and T. N. Rao, *Indian, J. Chem.*, **89**(23), 5073(1985).
13. J. Chandra, B. L. Wheeler and A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, **89**(23), 5037(1985).
14. J. R. White and A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, **89**(10), 1947(1985).
15. M. Spittler, *J. Phys. Chem.*, **90**(10), 2156(1986).
16. R. Dabestani and A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, **92**(7), 1872(1988).
17. K. J. Yoon, H. J. Min and K. J. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **36**(1), 107(1992).
18. K. J. Yoon, *J. Anal. Sci. Tech.*, **9**(1), 62(1996).
19. K. J. Yoon, S. C. Kang and K. J. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **34**(6), 600(1990).
20. M. K. Kang, K. J. Yoon and K. J. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **36**(1), 75(1992).
21. K. J. Yoon, *J. Anal. Sci. Tech.*, **9**(1), 72(1996).
22. O. Valds-Aguilera and D. C. Neckers, *J. Phys. Chem.*, **92**, 4286(1988).
23. K. J. Yoon and K. J. Kim, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **6**(3), 149(1985).
24. D. K. Luttrull, O. Valdes-Aguilera, S. M. Linden, J. Paczkowski and D. C. Necker, *Photochem. Photobiol.*, **47**(4), 551(1988).
25. P. Bilski, R. Dabestani and C. F. Chignell, *J. Phys. Chem.*, **95**, 5784(1991).
26. E. C. Chesneau and D. C. Neckers, *Photochem. Photobiol.*, **42**, 269(1988).
27. M. Kasha, *Rad. Res.*, **20**, 55(1963).