

테라헤르츠 시간 영역 분광법을 이용한 스피로파이란의 광 퇴화 특성 연구

방진혁 · 박명환 · 류한철*

삼육대학교 융합과학과

(접수 2015. 10. 24; 게재확정 2015. 11. 13)

A Study on the Photo-Degradation Properties of the Spiropyran Using THz-TDS

Jin-Hyuk Bang, Myoung-Hwan Park, and Han-Cheol Ryu*

Department of Convergence Science, Sahmyook University, Seoul 01795, Korea.

*E-mail: hcryu@syu.ac.kr

(Received October 24, 2015; Accepted November 13, 2015)

요약. 스피로파이란은 반복적인 광 변색현상 과정에서 광 퇴화 특성을 보이는 대표적인 물질이다. 스피로파이란은 뛰어난 안정성, 빠른 응답속도, 강한 색 변화, 빛에 의한 물질의 화학적, 물리적 특성 조절이 가능하다는 점으로 광 스위치, 광 메모리, 바이오 센서 등의 다양한 분야에 적용되고 있다. 하지만 스피로파이란은 광 퇴화되며 기능이 점차 떨어지기 때문에, 광 퇴화에 따른 스피로파이란의 특성 변화에 대해 자외선-가시광선 분광법, 핵 자기 공명 분광법, 라만 분광법 등을 이용한 많은 연구가 이루어지고 있다. 본 연구에서는 스피로파이란의 광 퇴화 특성을 테라헤르츠 주파수 영역에서 테라헤르츠 시간 영역 분광법(Terahertz time-domain spectroscopy, THz-TDS)을 이용하여 측정 및 분석하였다. 반복적인 자외선 조사에 따른 스피로파이란의 광 퇴화 특성이 테라헤르츠 영역에서의 흡수량 증가로 나타남을 확인하였다. 이러한 스피로파이란의 광 퇴화 특성이 야기하는 테라헤르츠 영역 흡수량 변화 경향은 가시광선 영역 흡수량 변화 경향과 서로 반대됨을 확인할 수 있었다.

주제어: 테라헤르츠 시간 영역 분광법, 스피로파이란, 광 퇴화

ABSTRACT. The spiropyran is a typical material having photodegradation properties in the process of photochromism. The spiropyran has been utilized in various applications such as optical switch, optical memories, and biosensor because of its remarkable stability, fast responsive time, stronger color change, and photo-induced controllability. However, the spiropyran is photodegraded by the repetitive optical irradiation. The photodegradation of spiropyran have been investigated by using UV-Visible spectroscopy, nuclear magnetic resonance (NMR), and Raman spectroscopy. Herein, the properties of spiropyran were characterized by using terahertz time-domain spectroscopy (THz-TDS) in the terahertz frequency region. In terahertz region, the measured absorbance of spiropyran was increased due to the photodegradation induced by the repetitive UV irradiation. The absorbance tendency of spiropyran in the terahertz frequency region was compared with that in the visible region, and they were completely opposite to each other.

Key words: THz-TDS, Spiropyran, Photodegradation

서 론

테라헤르츠(THz) 전자기파의 주파수 영역은 0.1~10 THz, 파장 영역은 30 μm ~3 mm이다. 테라헤르츠 전자기파는 전자기 스펙트럼 분포상 광파 영역과 마이크로파 영역 사이에 위치하며, 광파의 직진성과 마이크로파 투과성의 이중적 성질을 모두 갖고 있다. 테라헤르츠 전자기파는 비금속을 투과하고 금속에서 반사하는 특성을 가지며 그 에너지는 분자의 회전, 비틀림, 분자 내 모드, 분자 간 모드와 같은 낮은 주파수의 진동 모드 혹은 수소 결합과 같은 약한 결합과 공명을 잘 일으킨다. 그로 인해 물질 고유의 스펙트럼을 볼 수 있으며, 지문(fingerprint)이라고도 불리는

이 스펙트럼을 통해 물질의 물리화학적 특성 분석이 가능하다.¹ 또한, X선과는 달리 4.1~41 meV의 낮은 에너지로 인해 빛에 의한 분자의 이온화 현상이 없어 비파괴적인 분석에 쓰인다.² 최근 들어, 테라헤르츠 투과에 의한 시간영역 분광법(Terahertz time-domain spectroscopy, THz-TDS)을 이용하여 고체 분자 결정,^{3,4} 비결정성 유리,⁵ 액체,⁶ 기체⁷ 상태에 대한 분석이 활발히 이루어지고 있다. 시간영역 분광법은 전기장의 진폭과 위상에 대한 동시 측정이 가능하므로 Kramers-Kronig관계식을 사용하지 않고 복소 광학상수 계산이 가능하다. 또한, 높은 신호 대 잡음 비가 얻어지고 수 피코 초의 폭을 가진 펄스를 사용하므로 기관 내 다중 반사(multiple reflection)에 의한 펄스들 시간에

따라 분리할 수 있다는 이점이 있다.⁸

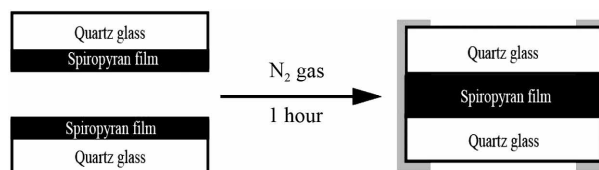
스피로파이란(spiropyran)은 대표적인 광 변색현상(photochromism)을 갖는 물질 중 하나로, 광 변색현상이란 빛에 의해 유도된 서로 다른 흡수 스펙트럼을 갖는 이성질체 사이의 가역적인 광 변환 현상이며, 이 이성질체가 빛에 의해 서로 다른 물리적인 성질을 갖는 것을 말한다.⁹ 1952년에 Fisher와 Hirshberg에 의해 'Spiropyrans photochromic reactions'가 발표된 이후로 스피로파이란의 특성 분석 및 활용에 대한 많은 연구가 진행되고 있다.¹⁰ 일반적으로, 스피로파이란은 닫힌 고리형 구조(SP form)이며 적외선 영역의 빛을 흡수하여 약한 C-O 결합이 깨지면서 메로시아닌(merocyanine)이라 불리는 열린 고리형 구조(MC form)로 변한다. 이것은 가시광선에 의해 가역적으로 다시 닫힌 고리 구조로 진행된다.¹¹ 거시적으로 스피로파이란은 열린 고리 구조에서 열은 노란색으로 보이거나 닫힌 고리 구조에서 짙은 보라색으로 보인다.¹² 스피로파이란은 뛰어난 안정성, 빠른 응답속도, 강한 색 변화, 빛에 의한 물질의 화학적, 물리적 특성 조절이 가능하다는 점에서 광 스위치,¹³ 광 메모리,^{14,15} 바이오 센서,¹⁶ 트랜지스터,¹⁷ 약물 전달 시스템,^{18,19} 광 필터²⁰ 등 많은 분야에 적용되고 있다. 하지만 스피로파이란은 광 변색현상 과정을 거치면서 광 퇴화(photodegradation)되어 기능이 점차 떨어지기 때문에 광 퇴화에 따른 스피로파이란의 특성 변화에 대한 다양한 연구가 이루어지고 있다.^{21,22} 광 퇴화는 일반적으로 자외선 노출에 의해 나타나며, 광 변색 물질에 반복적으로 혹은 지속적으로 빛 에너지가 들어가면 화학적 열화, 광 산화(photo-oxidative) 작용 등에 의해 물질의 전체적인 불성이 떨어진다.

본 연구에서는 스피로파이란의 광 퇴화 특성을 테라헤르츠 시간 영역 분광법을 이용하여 시간 영역과 테라헤르츠파 주파수 영역에서 측정하였다. 또한, 자외선-가시광선 분광법을 이용한 광 퇴화 특성과 비교하였다.

실 험

시약 및 기기

본 실험에서는 Sigma Aldrich (Korea)사의 스피로파이란 중 [1',3'-Dihydro-1',3',3'-trimethyl-6-nitrospiro[2H-1-benzopyran-2,2'-(2H)-indole] (가부, 순도 98%)을 사용하였다. 용매는 톨루엔, 기판은 CHEMGLASS (USA)사의 석영 유리(quartz glass)를 사용하였다. 석영 유리의 표면은 진한 염산과 진한 질산을 3:1 비율로 섞은 왕수(aqua regia)를 이용하여 불순물을 제거 한 후, 3차 증류수를 이용해 반복적으로 왕수를 씻어내었다. 실험에는 스핀 코터(ACE-200), 자외선 램프(365 nm, VL-4, LC), SCINCO사의 자외선-가시광선



Scheme 1. Schematic illustration for the preparation of a spiropyran film for anti-photooxidative degradation.

분광 광도계(ncosys-2000), Advantest사의 시간영역 분광법(Terahertz time-domain spectroscopy, THz-TDS)을 이용한 테라헤르츠 분석기(TAS 7400)가 사용되었다.

샘플 제조

샘플은 0.004 M 스피로파이란 톨루엔 용액 100 μ l을 1.5 \times 1.5 cm^2 크기의 석영 유리 위에 떨어뜨린 후, 800 rpm에서 10초 2000 rpm에서 60초로 스핀 코팅하여 제조하였다. 샘플의 대기 중 산소와의 직접적인 접촉을 차단하기 위해 Ryoka Matsushima 그룹이 사용한 방법²³을 이용해 Scheme 1과 같이 표면에 스피로파이란 용액을 스핀 코팅 처리한 두 개의 샘플을 테플론을 이용하여 스피로파이란 필름 면끼리 접힌 후, 수분의 침투를 막기 위해 N_2 가스주입 하에 1시간 건조시켰다.

테라헤르츠 시간영역 분광법(Terahertz time-domain spectroscopy, THz-TDS)

테라헤르츠 시간영역 분광법을 이용한 스피로파이란의 광 퇴화 특성을 분석하기 위해 제조된 필름에 가시광선을 1분 조사한 뒤 365 nm의 자외선을 1분 조사하였다. 이것이 1사이클이며 9사이클 반복하였다. 각 사이클에서 샘플은 자외선 조사 후에 Advantest TAS 7400 THz-TDS 시스템을 이용하여 샘플을 투과한 테라헤르츠파의 시간 축 펄스를 측정하였다. THz-TDS를 구성하는 레이저는 300페토 초의 펄스를 가지며, 1560 nm의 파장과 400 μ W의 평균 파워를 갖고 있다. 공기에 함유된 수분의 테라헤르츠파에 대한 영향을 최소화하기 위해 챔버내에 건조 공기를 분사시켜 약 80%이상의 수분을 차단하였다. 실험은 주변의 빛에 의한 영향을 제거하기 위하여 암실 상태에서 진행하였다. 측정된 테라헤르츠파 시간 축 펄스를 푸리에 변환(Fourier Transform)을 통해 주파수 축 출력량으로 계산하였고, 측정된 데이터의 분해능은 10 GHz이다. 샘플의 흡수량은 아래의 식 (1), (2)를 통해 계산하였다. 두 점의 겹쳐진 순수한 석영 유리의 시간 축 펄스와 테라헤르츠 주파수 축 출력량을 참조(reference)데이터로 사용하였다.

$$T(\omega) = \frac{P_{sam}(\omega)}{P_{ref}(\omega)} \times 100 \quad (1)$$

$T_{Linear}(\omega)$: Transmittance [%]

$P_{Sam}(\omega)$: output power of the sample

$P_{Ref}(\omega)$: output power of the reference

$$A(\omega) = \text{Log} \left[\frac{T_{Linear}(\omega)}{100} \right] \quad (2)$$

$A(\omega)$: Absorbance

자외선-가시광선 분광법(UV-Visible spectroscopy)

테라헤르츠 영역에서 측정된 스피로파이란의 광 퇴화 특성을 가시광선 영역과 비교하기 위해 앞서 언급한 9사이클 과정과 동일하게 진행하였다. 각 사이클에서 자외선 조사 후 스피로피란 샘플의 흡수량은 자외선-가시광선 분광 광도계를 이용하여 측정하였다. 실험은 주변의 빛에 의한 영향을 제거하기 위하여 암실 상태에서 진행하였다.

결과 및 고찰

테라헤르츠 영역에서 스피로파이란의 응답

테라헤르츠 시간영역 분광법을 이용하여 샘플을 투과한 테라헤르츠파 시간 축 펄스와 참조 펄스를 Figure 1에 나타내었다. 삽입도는 주 테라헤르츠파 펄스를 확대한 것이다. 참조 테라헤르츠파 시간 축 펄스에 비해 샘플의 테라헤르츠파 시간 축 펄스는 시간 지연이 발생하였다. Figure 2는 시간 축 데이터를 푸리에 변환(Fourier Transform)하여 얻은 주파수 축 테라헤르츠파의 파워 스펙트럼을 나타낸 것이다. 삽입도는 최대 출력이 존재하는 주파수 0.55~0.6 THz 영역의 파워 스펙트럼을 확대한 것이다. 참조 테라헤르츠파 출력량에 비해 샘플의 테라헤르츠파 출력량이 감소함을

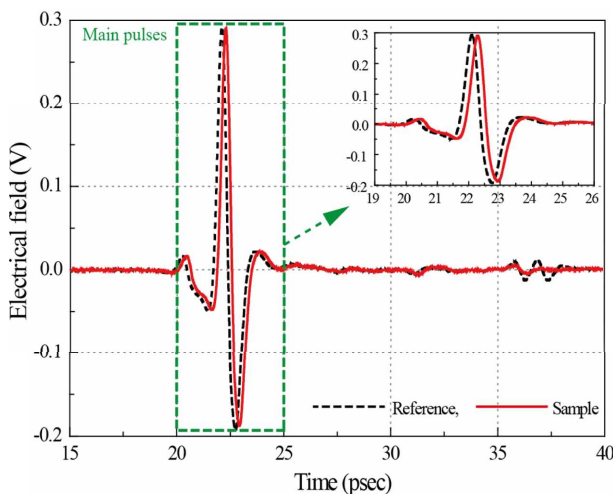


Figure 1. THz time-domain spectra of the sample pulse (solid line) and reference pulse (dashed line) in the range of 15~40 ps (Inset : The main pulses of the sample pulse and reference pulse).

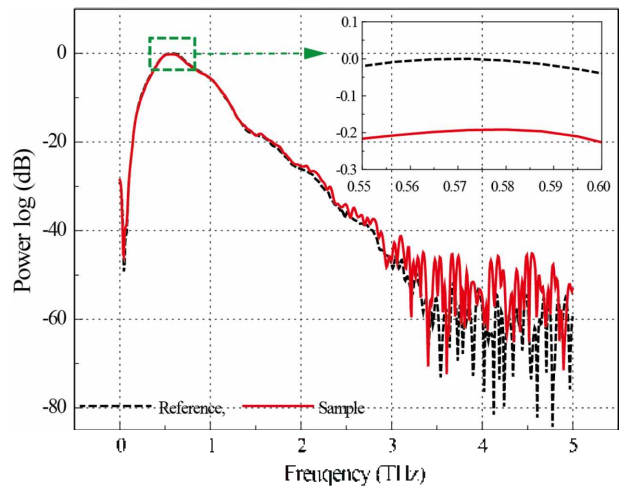


Figure 2. THz power spectra of the sample power spectrum (solid line) and reference power spectrum (dashed line) (Inset : The enlarged power spectra of the sample power spectrum and reference power spectrum in the range of 0.55~0.6 THz).

확인하였다. 이는 입사된 테라헤르츠파를 스피로파이란이 흡수하여 생긴 샘플 투과량 손실 차이를 나타낸다. 위의 측정 결과로 테라헤르츠 시간영역 분광법을 이용하여 스피로파이란 샘플의 시간 지연 및 테라헤르츠 영역 흡수량을 측정할 수 있음을 확인하였다. Figure 2에서 약 1.5 THz이상의 주파수 영역은 스피로파이란의 테라헤르츠파에 대한 흡수량보다 잡음량에 더 큰 영향을 받았다. 이것은 샘플 제작 과정에서 겹쳐진 스피로파이란 필름 사이의 불균일한 접합에 의하여 추가되는 잡음량이라 판단된다. 본 연구에서는 잡음의 영향을 받지 않고 테라헤르츠파의 출력이 가장 큰 주파수 영역인 0.55~0.6 THz 영역을 이용하여 스피로피란의 광 퇴화 현상을 분석하였다.

테라헤르츠 영역에서 스피로파이란의 광 퇴화 특성

테라헤르츠 시간 영역 분광법을 이용하여 9사이클 반복하여 측정된 샘플의 주 투과 펄스를 Figure 3(a), 주 투과 펄스의 최대 펄스값과 최대 펄스값을 갖는 시간 축 값을 Figure 3(b)에 나타내었다. 자외선 조사 사이클이 증가함에 따라 테라헤르츠파 시간 축 투과 펄스의 최대값은 감소하며 투과 시간 지연이 발생하는 것을 확인할 수 있다. 이로 인해 자외선 조사에 따른 광 퇴화 특성이 테라헤르츠 영역에서 스피로파이란의 복소 굴절률(complex refractive index) 증가로 나타남을 유추할 수 있다. 시간 축 테라헤르츠파 펄스를 푸리에 변환을 통해 주파수 영역의 출력량으로 계산하였으며, 출력량은 식 (1), (2)를 통해 흡수량으로 계산하였다. 계산된 흡수량 중 0.55~0.6 THz에서의 최대 흡수량 변화를 Figure 4에 나타내었다. 자외선 조사 사이클

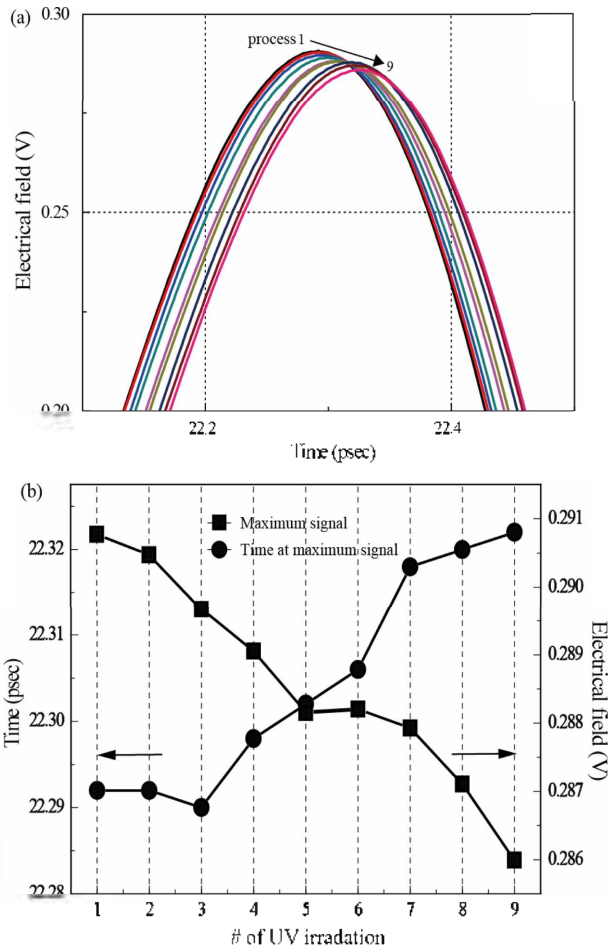


Figure 3. (a) Measured THz time-domain pulses; repeatedly irradiated sample pulses in the range of 22.0~22.5 ps. (b) Plots of the maximum values of pulses (square spots) and the response time (circle spots) at that time measured repeatedly up to the cycle 9 by the experiment method.

증가에 따른 스피로파이란의 광 퇴화 특성으로 인하여 테라헤르츠파 흡수량이 증가함을 확인할 수 있었다.

가시광선 영역에서 스피로파이란의 광 퇴화 특성

자외선-가시광선 분광 광도계로 측정된 가시광선 영역에서의 자외선 조사에 따른 스피로파이란 흡수량 변화 스펙트럼을 Figure 5에 나타내었다. 스피로파이란은 자외선을 조사해 주변 닫힌 구조(SP form)에서 열린 구조(MC form)로 광 변환되어 500~600 nm 영역 가시광 흡수가 증가한다. 또한, 열린 구조의 스피로파이란은 가시광선을 조사한 후 닫힌 구조로 광 변환하여 500~600 nm에서 흡수가 감소한다. 스피로파이란의 닫힌 구조와 열린 구조 분사에 대한 메커니즘을 삽입도에 나타내었다. 이 과정에서 빛이 반복적으로 가해질 때 자외선에 의해 광 퇴화가 진행된다.^{21,25} 스피로파이란의 광 퇴화 특성으로 인한 테

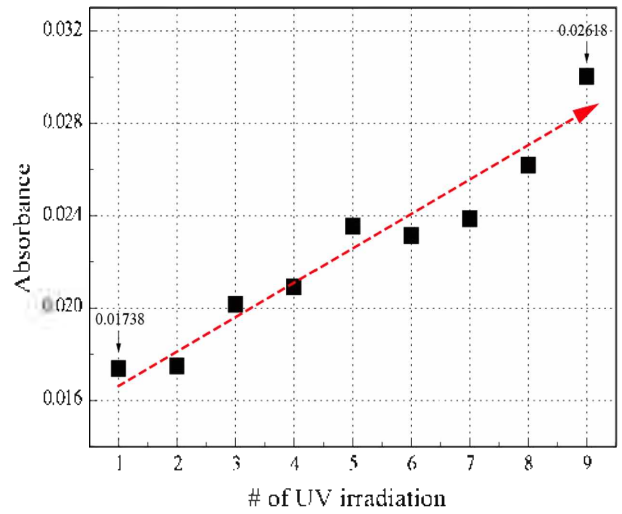


Figure 4. Plots of the maximum values of absorbance measured repeatedly up to the cycle 9 by the experiment method in the range of 0.55~0.6 THz.

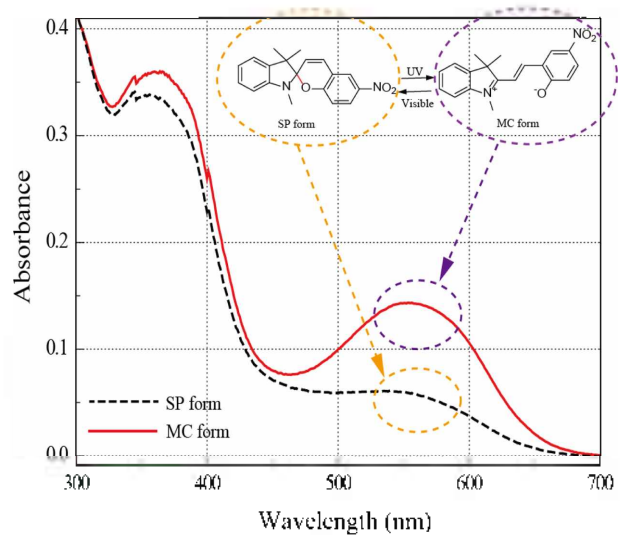


Figure 5. The general absorbance spectra of the MC form (solid line) and SP form (dashed line) measured by UV-Vis spectroscopy (Inset : The photo-induced change of structure in spiro-pyrans molecule).

라헤르츠 영역에서의 흡수량 변화 측정 실험과 같이 9 사이클 자외선 조사에 따른 샘플 흡수량 변화를 자외선-가시광선 분광 광도계로 측정하였다. Figure 6에 550 nm에서의 샘플 흡수량 변화를 나타내었다. 자외선 조사에 따른 스피로파이란의 광 퇴화 특성으로 가시광 흡수량이 감소함을 확인할 수 있었다.

테라헤르츠 영역과 가시광선 영역에서의 스피로파이란 광 퇴화 특성 비교

자외선 조사 사이클 증가로 인한 스피로파이란의 가시

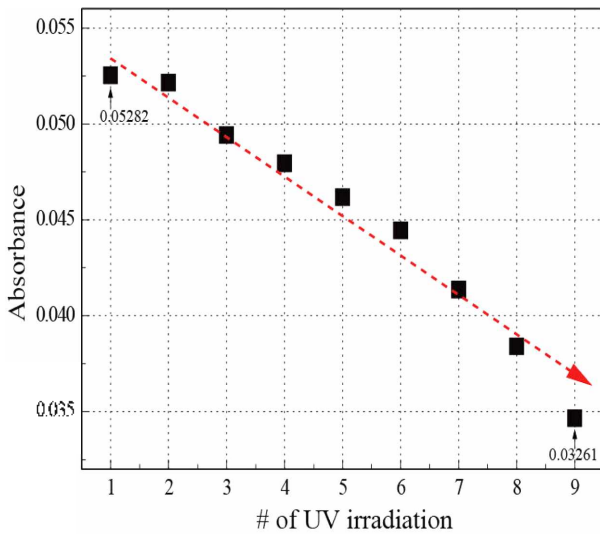


Figure 6. Plots of the absorbance measured repeatedly up to the cycle 9 by the experiment method at 550 nm wavelength.

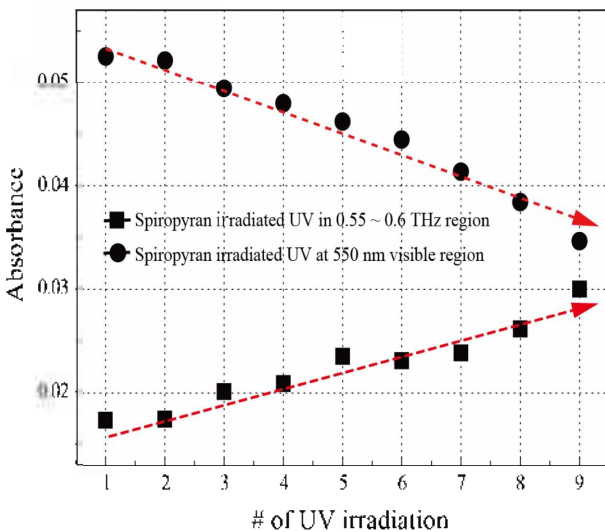


Figure 7. The difference in the tendency of absorbance between the spiropryan irradiated UV in the range of 0.55-0.6 THz (square spots) and the spiropryan irradiated UV at 550 nm (circle spot).

광 흡수량과 테라헤르츠파 흡수량 변화를 Figure 7에 비교하였다. 테라헤르츠 영역에서의 흡수량은 1사이클에 비해 9 사이클 자외선이 조사된 뒤 약 70% 증가하였고 자외선 조사 사이클 증가에 따라 계속하여 증가하는 경향을 보였다. 반면 가시광선 영역에서의 흡수량은 1사이클에 비해 9 사이클 자외선이 조사된 뒤 약 47% 감소하였고 자외선 조사 사이클 증가에 따라 계속하여 감소하는 경향을 보였다. 이를 통해 반복적인 자외선 조사로 인한 스피로파이란의 광 퇴화 특성이 야기하는 테라헤르츠 영역 흡수량 변화 경향이 가시광선 영역 흡수량 변화 경향과 서로 반대됨을 확인할 수 있었다.

결론

본 연구에서는 테라헤르츠 시간 영역 분광법(Terahertz time-domain spectroscopy, THz-TDS)을 이용하여 자외선 조사에 따라 스피로파이란의 광 퇴화 특성이 야기하는 테라헤르츠파 흡수량 변화를 측정 및 분석하였다. 반복적인 자외선 조사에 따라 테라헤르츠파의 스피로파이란 투과량이 감소하여 스피로파이란의 광 퇴화 특성이 테라헤르츠 영역에서의 흡수량 증가로 나타남을 확인하였다. 측정된 테라헤르츠 영역 흡수량 변화를 자외선-가시광선 분광광도계(UV-Visible spectrometer)를 이용하여 측정한 가시광선 영역 흡수량 변화와 비교하였다. 반복적인 자외선 조사로 인한 스피로파이란의 광 퇴화 특성이 야기하는 테라헤르츠 영역에서의 흡수량 변화 경향이 가시광선 영역에서의 흡수량 변화 경향과 서로 반대됨을 확인할 수 있었다. 이러한 연구 결과는 스피로파이란의 응용 분야 확장을 위한 유용한 자료가 될 것으로 기대한다.

Acknowledgments. 이 논문은 2014년도 삼육대학교 학술연구비 지원에 의하여 쓰인 것임.

REFERENCES

1. Ueno, Y.; Ajito, K. *Analytical Sciences* **2008**, *24*, 185.
2. Kawase, K.; Ogawa, Y.; Watanabe, Y.; Inoue, H. *Optics Express* **2003**, *11*, 2549.
3. Walther, M.; Fischer, B.; Schall, M.; Helm, H.; Jepsen, P. C. *Chemical Physics Letters* **2000**, *332*, 389.
4. Nickel, D. V.; Delaney, S. P.; Bian, H.; Zheng, J.; Korter, T. M.; Mittleman, D. M. *The Journal of Physical Chemistry A* **2014**, *118*, 2442.
5. Wietzke, S.; Jansen, C.; Jung, T.; Reuter, M.; Baudrit, B.; Bastian, M.; Chatterjee, S.; Koch, M. *Optics Express* **2009**, *17*, 19006.
6. Romo, C.; Keiding, S. R. *Journal of Molecular Liquids* **2002**, *101*, 199.
7. Mittleman, D. M.; Jacobsen, R. H.; Neclamani, R.; Baraniuk, R. G.; Nuss, M. C. *Applied Physics B: Laser and Optics B* **1998**, *67*, 379.
8. Hong, T.; Choi, K.; Park, B.; Ha, T.; Sim, K. I.; Ha, D.; Chong, Y.; Kim, J. H. *Progress in Superconductivity and Cryogenics* **2013**, *15*, 11.
9. Irie, M. *Chemical Review* **2000**, *100*, 1683.
10. Fischer, E.; Hirshberg, Y. *Journal of the Chemical Society* **1952**, 4522.
11. Berkovic, G.; Krongauz, V.; Weiss, V. *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 1741.
12. Matsui, K.; Yoshida, S. *Journal of Applied Physics* **1988**, *64*, 2607.
13. Park, I. S.; Jung, Y.; Lee, K.; Kim, *Chemical Communi-*

- cations* **2010**, *46*, 2859.
14. Natarajan, L.; Tondiglia, V.; Bunning, T.; Crane, R.; Adams, W. *Advanced Materials for Optics and Electronics* **1992**, *1*, 293.
 15. Bobrovsky, A. Y.; Boiko, N. I.; Shibaev, V. P. *Advanced Materials* **1999**, *11*, 1025.
 16. Byrne, R.; Diamond, D. *Nature Materials* **2006**, *5*, 421.
 17. Shen, Q.; Cao, Y.; Liu, S.; Steigerwald, M. L.; Guo, X. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 10807.
 18. Son, S.; Shin, E.; Kim, B. *Biomacromolecules* **2014**, *15*, 628.
 19. Lee, S. Y.; Lee, H.; In, I.; Park, S. Y. *European Polymer Journal* **2014**, *57*, 1.
 20. Shao, N.; Zhang, Y.; Cheung, S.; Yang, R.; Chan, W.; Mo, T.; Li, K.; Liu, F. *Analytical Chemistry* **2005**, *77*, 7294.
 21. Salemi-Delvaux, C.; Luccioni-Houze, B.; Baillet, G.; Giusti, G.; Guglielmetti, R. *Journal of Photo Chemistry and Photobiology A: Chemistry* **1995**, *91*, 223.
 22. Crano, J. C.; Guglielmetti, R. J. In *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds: Volume 2: Physicochemical Studies, Biological Applications, and Thermochromism: Springer Science & Business Media*; 1999.
 23. Matsushima, R.; Nishiyama, M.; Doi, M. *Journal of Photo Chemistry and Photobiology A: Chemistry* **2001**, *139*, 63.
 24. Lv, B.; Wu, Z.; Ji, C.; Yang, W.; Yan, D.; Yin, M. *Journal of Materials Chemistry C* **2015**, *3*, 8519.
 25. Hauser, L.; Knall, A.; Roth, M.; Trimmel, G.; Edler, M.; Griesser, T.; Kern, W. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly* **2012**, *143*, 1551.
-