

분자계면제어에 의한 메로시아닌 색소 J-회합체 LB막의 광학적 이방성 특성

신훈규, 박현진

포항공과대학교 나노기술집적센터

Optical Anisotropic Properties of Merocyanine Dye J-aggregates LB films by Molecular Interfacial Control

Hoon-Kyu Shin, Hyun Jin Park

National Center for Nanomaterials Technology, Pohang University of Science and Technology

Abstract : The spectrum for 0°, 90°-polarized light coincides with the spectrum for non-polarized light and also with the spectrum was observed in the LB film deposited using a fresh solution. And, the formation and dissociation of J-aggregates, anisotropic behavior was no longer observed in the heat treated merocyanine dyes LB films. But, in the optical absorption spectra of same LB films by UV irradiation at room temperature, their were observed only dissociation of J-aggregates, that is decrease of absorbance peak without change spectral shape. On the other hand, 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.

Key Words : dendrimer, interface, morphology, monolayer

1. 서론

색소 회합체는 발색단의 조밀한 패킹(packing)에 의해 얻어지며, 분자 상호간의 강한 결합은 실제적인 응용과 이론적인 연구에서 주목을 받고 있다. 보고된 몇가지 연구결과에서, Kuhn과 공동 연구자들은 단분자막에서 long chain의 광광성 색소에 대한 회합체를 기하학적인 형태로 나타내었고, 여기된 상태에 대한 "간섭성 여기 모델(coherent exciton model)"을 제안하였다[1]. Nakahara와 Fukuda는 아조벤젠(azobenzene) 발색단에 서로 다른 위치의 소수기가 사용된 long hydrocarbon chain에 의해 well-defined 배향의 분자 조립(molecular assembly)을 만들었다[2]. 최근 Möbius 등은[3], 유리기판에 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.

본 연구에서는 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.

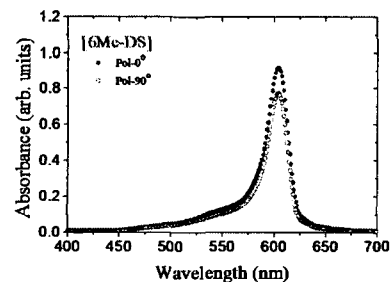
2. 실험

본 연구에서는 이미 보고된 메로시아닌 색소[4]를 사용하였고, 광 흡수 스펙트라 측정을 위해 기판은 친수성으로 처리하였으며, 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.

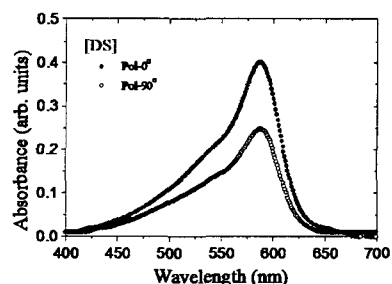
3. 결과 및 검토

3.1 편광의존성

그림 1은 메로시아닌 색소 [6Me-DS]와, [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.



(a) [6Me-DS] LB막



(b) [DS] LB

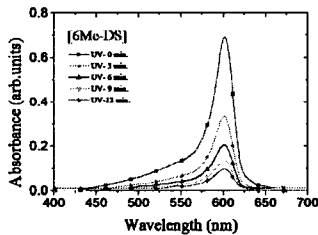
그림 1. 메로시아닌 색소 LB막의 편광 특성

실험에서 백터의 형상과 면내이방성은 색소에 있어서 누적방향에 대하여 그림 1과 같이 편광에 의해 차이가 발생하였다. 이 결과는 용액중의 색소 회합상태와 LB막에서의 색소 회합상태는 다른 것을 나타내고 있다. 따라서, 용액중의 회합체 성장과정은 3차원적으로 형성되지만, 공기/물 계면에서는 2차원적으로 형성되는 상태를 보여주고 있다고 생각된다.

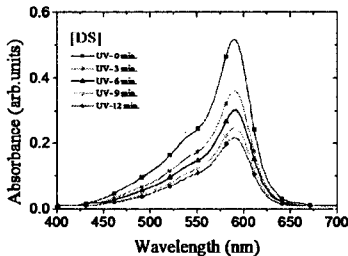
3.2 UV 조사 특성

그림 2에서는 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 조사한 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 발색단을 포함한 막의 전체적인 파괴가 일어나는 현상으로 생각된다. 그러나, UV를 30분 이상 조사한 경우는 광 흡수 피크가 거의 사라지는 형태를 나타내었다[5]



(a) [6Me-DS] LB막



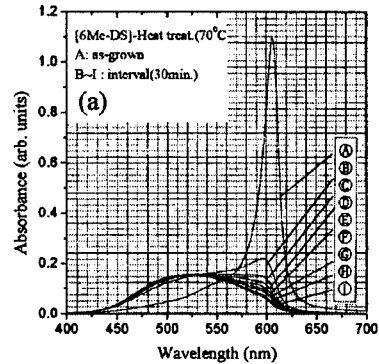
(b) [DS] LB막

그림 2. 메로시아닌 색소 LB막의 UV 조사 특성

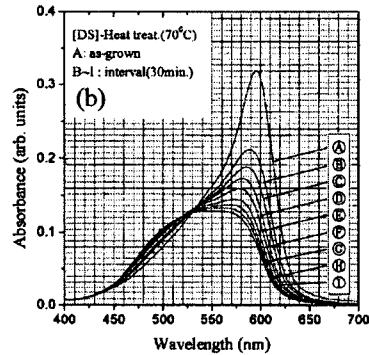
3.3 온도의존성

그림 3은 메로시아닌 색소 [6Me-DS]와 [DS] LB막의 열처리 전·후의 광 흡수 스펙트라를 측정된 것이다. 제작된 LB막은 J-band(혹은 J-like band)를 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.



(a) [6Me-DS] LB막



(b) [DS] LB막

그림 3. 메로시아닌 색소 LB막의 온도의존 특성

4. 결론

본 연구결과 메로시아닌 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.

참고 문헌

- [1] H. Kuhn, *et al*, *Techniques of Chemistry*, (Wiley, New York, 1973) Vol. 1, Part III 3, p.577.
- [2] Nakahara H., Fukuda K., *J. Colloid Interface Sci.*, 83 (1971) 672.; 93 (1983) 530.
- [3] Möbius D., *Acc. Chem. Res.*, 14 (1981) 63.
- [4] M. Sugi, *et al*, *Thin Solid Films*, 129 (1985) 15.
- [5] UV에 장시간 노출된 경우는 발색단이 파괴되는 현상이 심하며, 흡수피크 감소가 더 이상 발생하지 않는 상태에 도달하게 되었다.