

PVP/C₂H₅OH와 PEG/H₂O 혼합 용액에 위치한 Rhodamine 6G 분자의 회전 재배열 운동

고 동 섭

목원대학교 물리학과

전계진 · 엄효순 · 남기중 · 김현수 · 김 용

연세대학교 물리학과

(1994년 12월 1일 받음)

시간 상관 단일 광자 계수법을 사용하여 PVP/C₂H₅OH와 PEG/H₂O 혼합 용액에 위치한 rhodamine 6G 분자의 회전 재배열 시간을 측정하였다. 주어진 온도에서 혼합비를 변화시키면서 측정한 결과, PEG/H₂O와 PVP/C₂H₅OH에서 각각 회전 이완 시간이 혼합액의 점성도에 선형적으로 비례하지 않는 것으로 관측되었다. 고분자 주위에 cluster가 형성된다는 관점에서 혼합비에 따른 회전 이완 시간의 변화를 설명하였다.

I. 서 론

분자의 회전 운동을 측정하는 방법은 주파수 영역에서의 분광학과 실시간 영역에서의 레이저 분광학으로 대별할 수 있다. 전자에는 TDR(time domain reflectometry),^[1] ESR,^[2] 광 산란 분광학^[3] 등이 있다. 시분해 레이저 분광법에서는, 시간에 따른 형광 세기의 변화를 측정하기 때문에 분자의 회전 이완 속도를 직접 측정할 수 있다.^[4,5]

용질 분자의 회전 확산 운동은 용매의 물리, 화학적 특성에 의하여 크게 영향을 받는다.^[6] 유체 역학 모델은 분자의 회전 재배열(이완) 시간이 η/T 에 선형적으로 비례한다고 예측하고 있다.^[7] 여기서 η 는 용매의 점성도이며, T는 절대 온도이다. 용매의 온도를 변화시키면서 측정한 실험 결과들은^[8-10] 이 관계식이 잘 성립함을 보여 주고 있다. 혼합비가 결정된 이성분 용매(binary solvent)에서도 같은 결과를 얻고 있다.^[11]

그러나 주어진 온도에서, 이성분 용매의 혼합비를 변화시키면서 측정한 결과들은 회전 재배열 시간이 η/T 에 선형적으로 비례하지 않음을 보이고 있다. 이성분 용매의 혼합비에 따라 분자사이의 결합 구조와 용매에 의한 유전 마찰(dielectric friction)의 크기가 변화하는 것을 원인으로 분석하고 있다.^[12-14]

우리는 polyvinyl pyrrolidone(PVP)과 H₂O를 혼합한

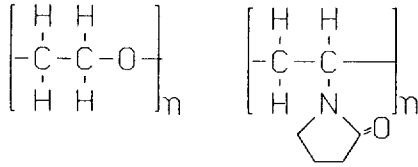
이성분 용매에서, rhodamine 6G(Rh 6G) 분자의 회전 이완 시간이 η/T 에 비례하지 않는 현상이 있음을 관측하였고, PVP와 물분자 사이에 cluster가 형성된다는 관점에서 이 현상을 설명한 바 있다.^[15] 본 실험에서는 수용성 고분자인 polyethylene glycole(PEG)과 물의 혼합액 그리고 PVP와 에탄올 혼합액에서, 혼합비에 따른 Rh 6G 분자의 회전 이완 시간을 측정하였다. 이 고분자들은 생체 분자 연구의 측면에서 중요한 분자들이다.^[16-17]

II. 실험

PEG(Sigma Co.), PVP(Sigma Co.), 탈이온수(Tedia Co.), 에탄올(Duksan Co.), 그리고 laser grade의 Rh 6G(Aldrich Co.)는 정제 과정없이 구입한 상태로 사용하였다. PEG의 평균 분자량은 1,450이고, PVP의 평균 분자량은 10,000이다. 그림 1은 PVP와 PEG의 분자 구조를 나타낸 그림이다.

혼합 용액의 혼합비에 따른 점성도는 Ubbelohde capillary 점성계(Schott Geräte, AVS 400)를 사용하여 298 K에서 각각 측정하였다.

Rh 6G 분자의 형광 소멸 곡선은 시간 상관 단일 광자 계수 장치(Time-Correlated Single Photon Counting, TC-SPC)를 사용하여 측정하였다.^[4,5] 여기 광원은 모드 동기 Ar 이온 레이저이며, 여기광 파장은 488 nm, 펄스의



PEG PVP

그림 1. The structure of molecule.

repetition rate는 약 84 MHz이다. Deconvolution 방법과 최소 제곱법을 사용하여, 형광 소멸 곡선을 분석함으로써 수십 ps의 시간 분해능을 얻을 수 있다.

Xanthene 계열에 속하는 색소 분자인 Rh 6G는 광화학적으로 매우 안정되어 있고 형광 효율이 우수하기 때문에, 회전 재배열 운동을 관측하기 위한 탐침(probe) 분자로 이용하는데 유리하다. 용액 상태에서 형광 스펙트럼이 넓고 연속적이기 때문에 주파수 가변 레이저 또는 펄스 레이저의 활성 매질로 사용하고 있다.

Rh 6G의 분자 구조는 편평대칭병이(oblate symmetry top)로 근사시킬 수 있다. 이 경우 형광 이방성(fluorescence anisotropy)은 단일 지수 함수, $r(t) = r(0)\exp[-t/\tau_{or}]$ 로 주어진다.^[46] 여기서 τ_{or} 은 분자의 회전 재배열(이완) 시간이다. 본 실험에서 사용한 TC-SPC의 제원과 형광 이방성 측정 그리고 회전 이완 시간의 분석 과정에 대한 구체적인 내용은 참고문헌^[18]로 대신한다.

각 용매에 대해서 Rh 6G의 농도는 1×10^{-5} mol/l이며, 측정 온도는 298 ± 0.2 K로 유지하였다.

III. 실험 결과 및 분석

PEG/H₂O와 PVP/C₂H₅OH 혼합 용매에 대해, 혼합비 C_w에 따른 점성도의 측정 결과를 그림 2에 정리하여 놓았다. 여기서 C_w는 용액의 질량에 대한 고분자 질량의 백분률이다. 용액의 점성도 η 가 C_w에 따라 지수적으로 증가함을 보이고 있다.

그림 3은 용액의 온도가 일정할 때 η 에 따른 Rh 6G 분자의 회전 재배열 시간을 정리한 것이다. 점선은 알코올(ethanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol) 용매에서 측정된 회전 재배열 시간을 나타낸 것이다. 회전 재배열 시간이 알코올 용매의 η 에 선형적으로 비례하며, 측정값들은 유체 역학 모델^[7]로 계산한 결과와 근사적으로 일치하고 있다.^[18(b)] 알코올 용매의 η 와 그 크기가 같음에도 불구하고 PVP/C₂H₅OH와 PEG/H₂O 혼합액에서는 회전 재배열 시간이 적은 것으로 측정되었다. 또한

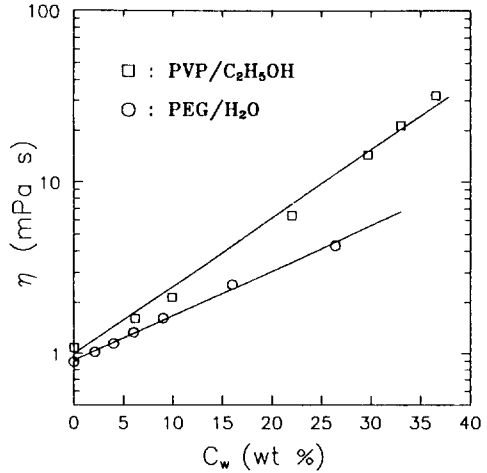


그림 2. Viscosity vs polymer concentration at 298 K.

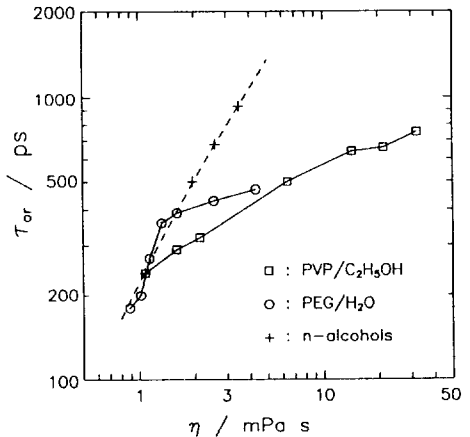


그림 3. Plot of rotational reorientation times, τ_{or} , of rhodamine 6G as a function of η at 298 K.

η 가 증가함에 따라 τ_{or} 이 단순 증가하면서 증가폭이 둔화(포화)되는 경향을 보이고 있다.

Dote 등^[7]은, τ_{or} 이 포화되는 원인으로서는, 색소 분자가 놓여 있는 자유 공간의 크기가 변화하는 경향을 제안하였다. PVP/C₂H₅OH에서는 PVP의 농도가 증가함에 따라 자유 공간이 증가하여, 유체 역학 모델로 예측하는 τ_{or} 보다 회전 재배열 운동이 빠르게 발생하는 것으로 볼 수 있다. 반면에 PEG/H₂O에서는, PEG의 농도가 낮은 구간에서는 근사적으로 η 에 비례하지만 PEG의 농도가 커짐에 따라 τ_{or} 이 단순 증가하면서 포화되는 경향을 보이고 있다. PEG/H₂O에서는 혼합비에 따라 구성 분자들의 formation^[17]이 변화하는 것을 예상할 수 있다.

Mashimo 등^{19,20)}은 유전 이완 시간(dielectric relaxation time)의 측정 결과를 토대로 하여 PEG/H₂O와 PVP/H₂O 용액에 각각 물분자 cluster가 존재하며, 그 기본 구성은 물분자 5~6개로 이루어진 ring형 cluster로써 마치 얼음 결정과 유사하다고 분석하고 있다. 이온 주위에 물분자 cluster가 형성된다는 것은 잘 알려져 있다. Perera와 Berkowitz²¹⁾는 컴퓨터 simulation을 통해 Cl (H₂O)₂₀ cluster의 기하학적 구조와 시간에 따른 운동 상태를 묘사하고 있다. Frank와 Evans²²⁾는 이 cluster 상태를 iceberg라 칭했다. 이 cluster 또는 iceberg에 위치한 물분자들은 ordinary water 상태에 있는 물분자들과 비교하여, 상대적으로 질서있게 서로 구속되어 있는 상태에 있다고 보고 있다.

1개의 PEG repeat unit와 *l*개의 물분자가 PEG₁·(H₂O)_{*l*}으로 표시되는 cluster를 형성한다고 가정하기로 한다. 여기서 PEG₁은 PEG의 repeat unit를 나타낸 것이다. PEG₁의 몰비를 *x_p*라 하면, 0 < *x_p* < 1/(*l*+1)일 때는 PEG₁·(H₂O)_{*l*}와 ordinary 물분자, *x_p* > 1/(*l*+1)일 때는 PEG₁과 PEG₁·(H₂O)_{*l*}가 각각 혼합 용액을 구성한다고 예상할 수 있다.^[23] 만약 각각의 농도에서 균일한 혼합상태를 유지한다면 다음 관계식을 얻을 수 있다.^[15] 몰비가 0 < *x_p* < 1/(*l*+1)인 경우에는

$$\ln \tau_r = \ln \tau_o + (l+1)(\ln \tau - \ln \tau_o)x_p \quad (1)$$

가 되며, *x_p* > 1/(*l*+1)에서는

$$\ln \tau_r = \frac{1}{l}[(l+1)\ln \tau - \ln \tau_p + (l+1)(\ln \tau_p - \ln \tau_o)x_p] \quad (2)$$

가 된다. 여기서 τ_o , τ , τ_p 는 각각 ordinary water, pure cluster, 그리고 neat polymer에서의 회전 재배열 시간이다. (1)과 (2)식의 교점은 *x_p* = 1/(*l*+1)로 주어진다.

그림 4는 혼합액의 몰비 *x_p*에 따른 ln(τ_r)의 값을 정리하여 놓은 그림이다. PEG/H₂O에서 현저하게 두 부분으로 나누어져 있음을 알 수 있다. 각 직선은 최소 제곱법으로 곡선 맞춤을 한 것이다. 두 직선의 교점이 약 0.035이므로, PEG의 repeat unit당 약 28개의 물분자가 cluster를 구성하고 있다는 결과를 얻을 수 있다. PVP repeat unit 주위에서는^[15] 약 49개의 물분자가 cluster를 형성하고 있는 것으로 산출한 바 있다.

Ueberreiter^[17]는 PEG(평균 분자량 1,000)가 물분자 구조에 미치는 영향을 조사한 바 있다. PEG의 농도가 약 0.05 이하일 때는 ordinary 물분자 구조의 breakage 역할을 하고, 그 이상의 농도에서는 PEG 자체의 formation이 변화하는 것으로 분석을 하였다. 몰비 *x_p*의 값은

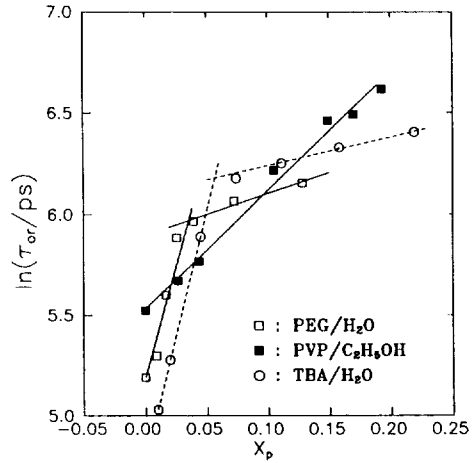


그림 4. Plot of rotational reorientation times, ln(τ_r), against mole fraction, *x_p*, of PVP, PEG, and TBA, respectively. The data for TBA/H₂O mixture are taken from Ref. 14.

다소 차이가 나지만(단, 본 실험에서 사용한 PEG의 평균 분자량은 1,450이다), *x_p*가 약 0.035를 중심으로, 혼합 용매의 구성이 PEG₁·(H₂O)_{*l*}+H₂O에서 PEG₁·(H₂O)_{*l*}+PEG₁으로 변화한다는 분석을 뒷받침해 주고 있다.

그림 4에서 점선으로 이루어진 데이터는, tert-butanol (TBA)의 혼합비에 따른 Nile red 분자의 회전 이완 시간을 측정된 결과이다.^[14] 이 경우에도 기울기가 서로 다른 두 부분으로 구분되어 있으며,^[24] 두 직선의 교점이 약 0.056이므로 (1)과 (2)식에 의해 약 17개의 물분자가 TBA와 cluster를 형성하고 있다는 계산 결과를 얻을 수 있다. NMR을 사용한 실험에서, Goldammer와 Hertz^[25]는 TBA인 경우 19개의 물분자들이 hydration 상태를 이루고 있으며, Iwasaki와 Fujiyama^[23]는 빛의 산란 실험 결과를 통해 21개의 물분자가 TBA와 최함 착물을 구성하는 것으로 분석했다. 이 결과들은 TBA에 대한 본 연구의 분석 결과와 근사적으로 같다. 따라서 PEG₁ 주위에 약 28개의 물분자들이 cluster를 형성하고 있다는 설명이 유효한 것으로 볼 수 있다.

몰비가 *x_p* < 0.035인 구간에서는 PEG를 첨가함에 따라 cluster의 농도가 증가하므로 회전 재배열 시간이 비교적 급격하게 증가한다. 그러나 *x_p* > 0.035일 때는 물분자 cluster 수는 더 이상 증가하지 않고, PEG 분자들이 물분자들을 공유하면서 자유 공간^[26]이 증가하는 것으로 이해할 수 있다. 물과 propanol의 혼합액에서 일어나는 색소 분자의 회전 운동에 대해 Beddard 등^[13]도 이와 유사한 분석을 하였다.

한편 그림 4에서 보는 바와 같이 PVP/C₂H₅OH에서는 $\ln(\tau_{in})$ 이 PVP의 몰비에 대해 선형적으로 비례한다. 따라서 본 실험의 농도 범위에서는 PVP/C₂H₅OH가 이상적인 혼합 상태를 유지하며, PVP-에탄올 cluster가 형성되지 않는 것으로 생각할 수 있다. Asaka 등^[20]도 PVP/C₂H₅OH와 PVP/CH₃OH 혼합 용액에서 유전 이완 시간이 각각 PVP의 농도에 크게 의존하지 않는 현상을 관측하고, 알코올 cluster가 형성되어 있지 않다는 결론을 내리고 있다.

지금까지 PEG/H₂O와 PVP/C₂H₅OH에서의 Rh 6G의 회전 재배열 운동을 통해 혼합 용액의 formation 변화를 논했다. DNA와 같은 생체 분자 주위에서도 물분자들의 배열 구조가 변화할 가능성이 예상되며, 이것은 앞으로의 연구 과제 중의 하나이다.

IV. 결 론

펄스 레이저와 TC-SPC로 구성된 시분해 레이저 형광 분광법을 사용하여 고분자 용액내에서의 Rh 6G 분자의 회전 재배열 시간을 측정하였다. 혼합 용액의 점성도는 고분자 농도에 따라 변화한다. PEG/H₂O와 PVP/C₂H₅OH에서 Rh 6G 분자의 회전 재배열 시간이 고분자 혼합 용액의 점성도에 선형적으로 비례하지 않는 경향을 보였다.

PEG/H₂O에서는 PEG와 물분자가 cluster를 형성한다는 가정을 가지고 이 현상을 설명하였으며, PEG의 repeat unit당 약 28개의 물분자가 cluster를 형성하고 있는 것으로 산출하였다. 한편 PVP/C₂H₅OH에서는 $\ln(\tau_{in})$ 이 PVP의 몰비에 대해 비례하는 것으로 나타나, PVP는 에탄올과 cluster를 형성하지 않는 것으로 보였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 연구비(KOSEF 923-0200-010-1) 지원과 교육부의 일부 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- [1] S. Mashimo, S. Kuwabara, S. Yagihara and K. Higasi, J. Chem. Phys. **90**, 3292(1989).
- [2] B. Kowert and D. Kivelson, J. Chem. Phys. **64**, 5206(1976).
- [3] K. Tanabe, J. Phys. Chem. **86**, 319(1982).
- [4] D. V. O'Connor and D. Phillips, *Time-Correlated Single Photon Counting* (Academic, London, 1984).
- [5] J. R. Lakowicz, Ed., *Topics in Fluorescence Spectroscopy*(Plenum, New York, 1991), Vol. 1.
- [6] Th. Dorfmueller and R. Pecora, Eds., *Rotational Dynamics of Small and Macromolecules*(Springer-Verlag, Berlin, 1987).
- [7] J. L. Dote, D. Kivelson and R. N. Schwartz, J. Phys. Chem. **85**, 2169(1981).
- [8] D. H. Waldeck and G. R. Fleming, J. Phys. Chem. **85**, 2614(1981).
- [9] G. B. Dutt, S. Doraiswamy, N. Periasamy and B. Venkataraman, J. Chem. Phys. **93**, 8498(1990).
- [10] S. A. Rice and G. A. Kenney-Wallace, Chem. Phys. **47**, 161(1980).
- [11] D. S. Alavi and D. H. Waldeck, J. Phys. Chem. **95**, 4848(1991).
- [12] E. F. G. Templeton and G. A. Kenney-Wallace, J. Phys. Chem. **90**, 5441(1986).
- [13] G. S. Beddard, T. Doust and J. Hudales, Nature **294**, 145(1981).
- [14] G. B. Dutt, S. Doraiswamy and N. Periasamy, J. Chem. Phys. **94**, 5360(1991).
- [15] D.-S. Ko, J. Chem. Phys. **100**, 746(1994).
- [16] For example, P. Molyneux and H. P. Frank, J. Am. Chem. Soc. **83**, 3169(1961).
- [17] K. Ueberreiter, Colloid Polymer Sci. **260**, 37(1982).
- [18] (a) G.-J. Nam, H.-S. Eom, H.-S. Kim, U. Kim and D.-S. Ko, J. Korean Phys. Soc. **25**, 550(1992); (b) D.-S. Ko, J. Opt. Soc. Korea **4**, 338(1993).
- [19] N. Shinyashiki, N. Asaka, S. Mashimo and S. Yagihara, J. Chem. Phys. **93**, 760(1990).
- [20] N. Asaka, N. Shinyashiki, T. Umehara and S. Mashimo, J. Chem. Phys. **93**, 8273(1990).
- [21] L. Perera and M. L. Berkowitz, J. Chem. Phys. **96**, 8288(1992).
- [22] H. S. Frank and M. W. Evans, J. Chem. Phys. **13**, 507(1945).
- [23] K. Iwasaki and T. Fujiyama, J. Phys. Chem. **81**, 1908(1977), where the similar concept is treated.
- [24] See, T. M. Bender and R. Pecora, J. Phys. Chem. **90**, 1700(1986).
- [25] E. V. Goldammer and H. G. Hertz, J. Phys. Chem. **74**, 3734(1970).

**Rotational Reorientation Dynamics of Rhodamine 6G molecule in
PVP/C₂H₅OH and PEG/H₂O Mixtures**

Dong-Seob Ko

Department of Physics, Mokwon University, Taejon 301-729, Korea

Kye Jin Jeon, Hyo Soon Eom, Gi Jung Nam, Hyun Soo Kim and Ung Kim

Department of Physics, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received: December 1, 1994)

Rotational diffusion time of rhodamine 6G molecule has been measured in PVP/C₂H₅OH and PEG/H₂O mixtures using a time-correlated single photon counting method. The rotational relaxation times in both PVP/C₂H₅OH and PEG/H₂O do not scale linearly with solvent viscosity when the solvent composition is changed at a constant temperature. The change in the relaxation time with composition ratio is interpreted in terms of a cluster formation in the polymer solution system.