

광 흡수 및 형광 스펙트럼에 의한 J-회합체의 2차원 거동 특성

논문
12-11-11

Characteristics of Two-dimensional Behavior of J-aggregates by Optical Absorption and Fluorescence Spectrum

신훈규*, 권영수*

(Hoon-Kyu Shin*, Young-Soo Kwon*)

Abstract

The red-shift J- (or J-like) band absorptions have been observed for some merocyanine dye LB films, such as DS, DSe and 6methyl-DS(6Me-DS) but not for DO film. In this paper, we report our recent results on the two-dimensional behavior of J-aggregates in $[DX]_{1-x}[DO]_x$ LB films of merocyanine dyes by means of the optical absorption and fluorescence. Both sharp J-band absorbance and fluorescence, being observed in the [6Me-DS] film, linearly shifts to the longer wavelength for the replacement of 6Me-DS by DO. On the other hand, in the [DS]-[DO] system and the [DSe]-[DO] system, the shift of the J-band peak is not monotonic and the peak intensity is once reduced by adding [DO], but enhanced again at the [DS-DO] = 1:1 composition. At that composition a strong fluorescence is also detected, showing the well defined aggregates. Both the local molecular arrangements and the local molecular interaction would be important for the formation of the J-aggregates.

Key Words(중요용어) : Optical Absorption and Fluorescence Spectrum(광 흡수 및 형광 스펙트럼), J-aggregate(J-회합체)

1. 서 론

색소의 회합체 형성에 대한 광물리적인 거동과 이방성 특성에 관한 이론 및 실험적인 연구가 활발히 진행되고 있다[1]. 특히, H. Kuhn 등이 분광학적 방법을 이용한 유기 색소막의 광 흡수 파장의 이동 특성을 발표하면서 색소 회합체의 이론적인 이해를 제공해 주었다[2]. 이들의 거동에 가장 흥미있는 것은 시아닌(cyanine) 색소 J-회합체의 형성에 관한 연구와 색소 회합체의 기능적인 거동과 구조연구를 통한 상호작용 등에 관한 연구결과이다[3].

색소를 LB법에 의해 박막화하는 경우에는 단분자막을 형성하기 쉽게 하기 위해서 알킬 사슬을 치환하

는 것이 많다. 분자 회합형태는 분자 자신의 자기 조직화에 의한 것이 많기 때문에 색소와 알킬 사슬이 공유결합으로 강하게 결합되어 있는 경우 누적되는 LB막의 성질은 성막 분자가 합성된 시점에서 거의 결정된다고 할 수 있다[4].

그러나, 분자의 배열·배향구조 제어를 목적으로 할 경우 제작된 박막의 평가는 중요한 문제가 되고 있다[5]. 제작된 박막이 색소막일 경우에는 광 흡수 또는 형광 스펙트럼을 이용하여 피크의 강도와 파장의 이동을 관찰함으로써 간접적인 해석이 가능하며, 특히, 미세한 해석이 요구되는 막의 경우에 있어서는 단분자막 상태로도 측정이 가능함으로 여러가지 해석을 위한 유효한 방법중의 하나이다[6]. 특히 광을 이용한 측정기술이 발달되면서, 미세구조에서 형성되는 회합체의 구조와 그 특성을 해석하기 위한 응용분야에 관심이 고조되고 있다[7]. 지금까지의 연구는 색소와 아라킨산(arachidic acid, C_{20})이 혼합된 막의 이방성과 색소 분자의 J-회합체의 형성 확인에 대한 연구 결과가 대부분 이었다. 따라서, J-회합체의 2

* : 동아대학교 전기전자컴퓨터공학부

(부산시 사하구 하단동 840번지, Fax : 051-200-7743 E-mail : yskwon@seunghak.donga.ac.kr)

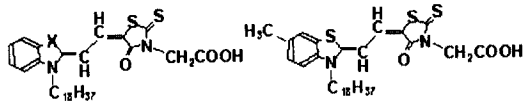
1999년 7월 31일 접수, 1999년 10월 20일 심사완료

차원 거동 특성을 조사하고 이들의 특성을 이해하는데 광학적인 방법으로 수행할 필요성이 있다고 할 수 있다[8].

본 논문에서는 메로시아닌 색소 LB막의 J-회합체 상태를 광 흡수 스펙트럼으로 확인하였으며, J-회합체의 2차원 거동에 의한 흡수피크 변화의 상관관계를 비교하였다. 형광 스펙트럼 측정으로부터 상호 혼합에 의해 얻어진 J-회합체의 형광 특성과 구조적인 변화 등을 조사하였다.

2. 시료 및 실험방법

J-회합체 형성은 색소의 분자 배열에 있어서 중요한 연구 목적의 하나이다. J-회합체의 존재의 제안으로 광 흡수 스펙트럼에서 적색이동 밴드(band) 특성은 메로시아닌 색소 LB막에서 관찰되었다[8]. 본 연구에서 사용된 메로시아닌 색소는 그림 1에 나타낸 바와 같이 LB막을 누적하기 위하여 만들어진 DX (X=O, S or Se)와 6Me-DS의 4가지 시료를 구입하여 사용하였다[9].



(a) DX : (X=O, S, Se) (b) 6Me-DS

그림 1. 메로시아닌 색소의 분자식
Fig. 1. Chemical structures of merocyanine dyes

LB막을 제작하기 위하여 CdCl₂ (4×10⁻⁴M)와 KHCO₃ (2×10⁻⁵M)를 몰비(mole rate)로 혼합한 하층액을 사용하였으며, 누적 온도는 20~21[°C], pH는 6.1~6.2에서 수직 부착법으로 누적하였다. 사용된 기판은 유리기판을 친수성 처리하여 카드뮴 아라키데이트(cadmium arachidate)가 5층 누적된 것을 이용하였다. 광 흡수와 형광 측정을 위하여 다층 LB막은 DX:C₂₀=1:2 비로 혼합된 [DX]형태로 하여 30 mN/m의 표면압에서 Y-type으로 누적된 것을 이용하였다. 고체상이 형성되는 분자당 점유면적은 약 60 Å 정도이며, 단분자막의 두께는 X-ray 회절에 의해 약 30 Å 이었다.

LB막 제작 장치는 NLE.(HB-501)를 사용하였

고, LB막의 광 흡수 스펙트럼 측정은 MPS-2000 (Shimadzu Co.)를 사용하였다. 또한, 형광 측정은 λ_{ex}= 540 nm (100W Xe lamp)인 lateral scattering geometry를 사용하여 실험하였다.

3. 결과 및 검토

3.1. J-회합체의 광 흡수 스펙트럼 특성

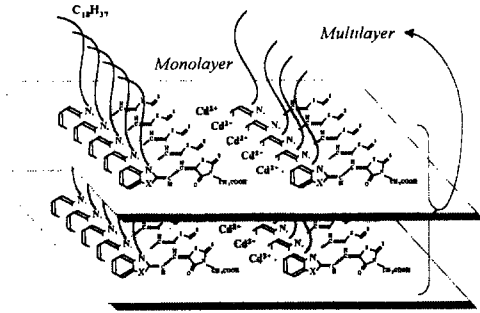
색소가 자기조직화에 의해 회합체를 형성할 때, 조건이 같은 경우 그 구조를 결정하는 주요원인은 색소 분자의 구조적인 영향이 크다. 예를 들어, 색소의 기본구조가 같다고 해도 치환기가 다르면, 그에 의해 색소 회합체 구조는 큰 영향을 받게 된다. 색소를 함유한 유기물 같은 저차원 계에서는 친이 모멘트가 특정 방향으로 기울어져 존재하고 있어서 회합체의 구조가 변화하면 그 흡수대는 크게 변화하게 된다. 따라서, 색소 회합체 형성의 광학적 특성을 연구하는 것은 회합체에 관한 지식을 넓히는 것뿐만 아니라, 생체 분자를 함유한 유기분자의 자기조직화, 배향·배열에 관한 지식을 제공한다[8].

일반적으로 Cd와 같은 2가 이온과 전개 분자가 단분자막을 형성하는 경우에는 전개 분자의 친수기측과의 상호작용이 강하고, 단분자막의 회합상태가 그림 2(a)와 같이 조밀하게 형성되는 것으로 알려져 있다. 따라서, 아라킨산이 포함된 색소 LB막은 하층액을 CdCl₂로 해서 누적하는 것이 일반적이다. 그러나, 한번 CdCl₂로 누적된 LB막은 물리·화학적인 2차 처리에 의해서 붕괴 또는 해리되는 현상이 있다. 또한, 어떤 것은 Cl⁻에 의해서 LB막의 분자 회합상태가 변화하는 현상이 발생하는 것으로 알려진 것도 있다[9].

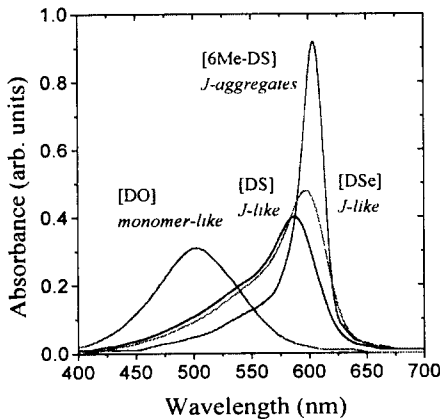
예로서 CdCl₂ 상태의 하층액에서 아라킨산과 메로시아닌 색소가 혼합된 LB막을 누적할 경우, 색소는 J-회합체라고 불리는 회합상태를 형성하고 있으며, 누적된 막은 청색을 띤다. 그러나 물리적인 방법(열처리, 광조사 등)과 화학적인 방법(산성 처리, gas주입 등)에 의해서 형성된 J-회합체는 해리(dissociate)되고, 색소는 무차원적인 단량체 상태가 된다. 이때, 누적된 막은 용액상태와 같은 적색으로 변화하는 특징을 가지고 있다[10].

그림 2(b)는 본 실험에 사용된 4가지 종류의 메로시아닌 색소 LB막의 광 흡수 스펙트럼이다. 메로시아닌 색소 LB막의 광 흡수 스펙트럼 특성은 3가지 형태로 분류할 수 있다. 즉, [6Me-DS]막은 610 nm 부근의 폭 좁은 J-밴드 흡수피크와 강한 형광성을 보

여주요, [DS]와 [DSe]는 600 nm 부근의 폭 넓은 J-like 흡수피크를 보여준다. 그리고, [DO]막은 용액 상태와 같은 500 nm 부근의 흡수피크를 나타내며, 회합에 의한 J-밴드 특성은 나타나지 않는다[11].



(a) monolayer at the air-water interface



(b) optical absorption spectrum of LB films

그림 2. 메로시아닌 색소 단분자층의 모식도와 LB 막의 광 흡수 스펙트럼

Fig. 2. Schematic diagram of monolayer (a) and optical absorption spectrum (b) of merocyanine dyes

또한, 그림 2(b)에서는 색소 분자가 가지고 있는 용액 상태의 흡수피크와는 다른 이동된 흡수피크를 나타내고 있다. 이러한 사실은 피크의 이동이 배향된 다이폴-다이폴(dipole-dipole) 상호작용에 의한 질서적인 배열과 관계된다. 따라서, 흡수피크의 이동은 분자의 구조적인 배열 및 배향의 영향으로 발생되며, J-회합

체의 형성에 있어서 중요한 위치를 차지한다[12].

한편, 그림 2(b)와 같이 용액에서 나타나는 치환기와 치환 분자의 변화는 양친매성 특성으로 공기-물 계면에서 안정한 단분자막을 형성하며 LB막으로 누적되는 것이 가능한 것을 확인하였다. 또한, 이러한 사실들은 색소 LB막에 있어서 1층당, 단위 면적당의 색소 분자수가 LB막을 형성하는 색소 분자는 거의 같다고 하는 것을 의미한다. 색소의 분자 구조적인 측면에서 생각하면 발색단은 장축 방향이 기판과 평행하게, 단축 방향이 기판에서 수직으로 서 있는 형태로 LB막이 누적되어 있다고 그림 2(a)와 같이 예상된다. 따라서, 누적된 LB막에서는 다른 색소들과 비슷한 상태로 존재하고 있다고 가정되었다. 특히, 메로시아닌 색소에서는 정전기력에 의해 단분자층으로 안정하게 누적하고, 그림 2(a)와 같이 누적 횟수의 증가에 따라 3차원적 결정 성장형태로 회합체가 형성 가능하다고 생각되었다[13].

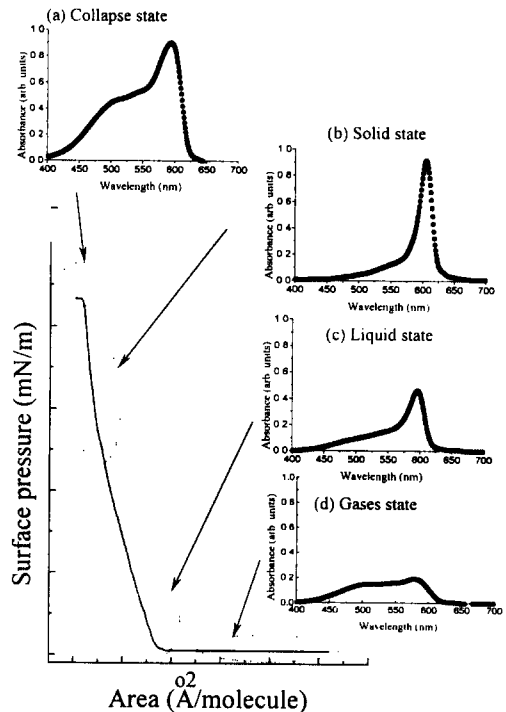


그림 3. 누적 표면압 차이에 의한 광 흡수 스펙트럼의 변화

Fig. 3. Change of optical absorption spectrum of merocyanine dyes by surface pressure-area isotherms

3.2. 분자회합 구조 및 상태

그림 3에 메로시아닌 색소의 표면압 변화에 따른 광 흡수피크의 변화를 나타내었다. 표면압으로 기체상태(그림 3(d)), 액체상태(그림 3(c)), 고체상태(그림 3(b)) 그리고 붕괴상태(그림 3(a))를 확인하였다. 이것은 막이 형성되는 구조와 배향·배열의 변화를 광 흡수피크로서 확인 가능한 것을 나타낸다 [12]. 특히, 색소 분자에 의해 J-회합체가 형성되는 누적의 최적조건(그림 3(b))을 흡수피크의 변화로 확인할 수 있었다. 표면압-면적 곡선의 변화에 의해 색소 J-회합체가 구성하는 흡수피크의 변화를 그림 3에서 명확하게 알 수 있다. 또한, 표면압이 증가할수록 기체상태, 액체상태, 고체상태로 이동하며, 동시에 J-회합체가 증가하여 600nm 부근의 흡수 피크가 증가하였다.

3.3. 상호혼합효과에 의한 광 흡수 스펙트럼 특성

상호 혼합효과는 물질 상호간의 혼합에 의해 분자 회합구조가 새롭게 형성되는 특성을 가리킨다. 따라서, 본 연구에서는 색소를 상호 혼합하였을 때 혼합막이 형성하는 혼합효과 J-회합체의 새로운 특성을 조사하였다. 또한, 여기서는 광 흡수 스펙트럼을 이용하여 혼합된 막에서 색소가 가지는 광 흡수피크를 조사하였다. 특히, 혼합된 막은 여러 가지 방법에 의해 조사되었지만, 각각의 막이 가지는 고유의 특성을 잃어버리는 원인 규명에는 여러 가지 어려움이 있다. 일반적으로 J-회합체는 단일막에서 구성하는 요인은 쉽게 알 수 있으나, 혼합막에서의 구성 요소는 아직

확인된 예가 없다[14].

혼합막 연구에서는 메로시아닌 색소 [DO] LB막 용액과 같은 단량체 밴드(monomer band)를 구성하는 특성을 이용하였다. 즉, DO 색소와 적색이동 밴드를 가지는 다른 색소들 간의 상호 혼합을 통하여 혼합막의 광학적 반응을 조사하면 혼합막의 구성요소를 확인 가능할 것으로 예상되었다[8].

[6Me-DS]_{1-x}[DO]_x 혼합막의 광 흡수 스펙트럼은 그림 4에 나타내었다. J-like 밴드 부근의 605 nm 흡수피크는 6Me-DS가 x=0.7 이상에서 DO 농도의 영향에 의한 피크 변화가 관찰되었다. 농도 x 변화에 의한 선형적인 피크의 이동은 Penner와 Möbius에 의한 시아닌 색소의 경우에서 보고된 것과 같이 흡수피크의 차이와 함께 회합이 두 가지 종류의 상호 비례적인 혼합효과로 설명되었다[15]. 그러나 이 연구에서 DO 분자는 자신이 J-밴드 피크를 보여 주지는 않았다. 6Me-DS 분자는 J-회합체 형태에 직접적으로 관계되며, DO 분자의 농도증가 변화에도 불구하고 낮은 혼합 농도에서 "solid solution" 형태를 나타내었다.

그러나, 그림 5의 [DS]_{1-x}[DO]_x 혼합막의 광 흡수 스펙트럼에서는 DS가 x=0.7 이상에서 DO 농도의 증가가 흡수피크 이동의 주된 영향으로 관찰되었다. x=0.5에 대한 흡수 밴드는 x=0의 DS가 가지는 흡수밴드 보다 J-밴드 흡수에 더 가깝게 이동한 적색이동 밴드 형태를 나타내었다. DS 분자는 J-회합체 형태에 직접적으로 관계되며, DO 분자의 농도 변화에 의해 분자상호간의 영향력이 커지는 "intermolecular interaction" 형태를 나타내었다.

그리고, [DSe]-[DO] 혼합막의 특성을 측정할 결

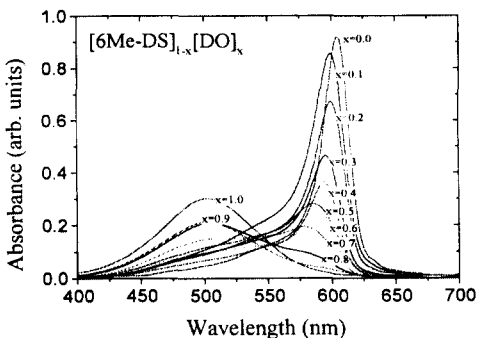


그림 4. 혼합된 J-회합체의 광 흡수 스펙트럼
Fig. 4. Optical absorption spectrum of LB films of mixed [6Me-DS]_{1-x}[DO]_x merocyanine dyes

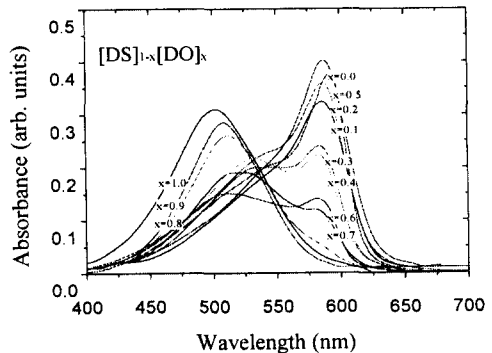


그림 5. 혼합된 J-회합체의 광 흡수 스펙트럼
Fig. 5. Optical absorption spectrum of LB films of mixed [DS]_{1-x}[DO]_x merocyanine dyes

과는 그림 6에 나타내었다. $[DSe]_{0.5}[DO]_{0.5}$ 혼합막의 스펙트럼은 각각의 $[DSe]$ 와 $[DO]$ 스펙트라가 거의 같은비로 구성된 것을 알 수 있다. 따라서, 다른 혼합막의 광 흡수 스펙트럼과는 달리 DSe 와 DO 가 각각의 고유피크를 가지고 있는 형태의 혼합효과가 형성된 것을 알 수 있었다. 이것은 각각의 색소막을 이용하여 계산한 곡선과 비교할 때 혼합막의 경우는 다른 분자간에 혼합력이 약한 "phase separation" 형태임을 알 수 있었다.

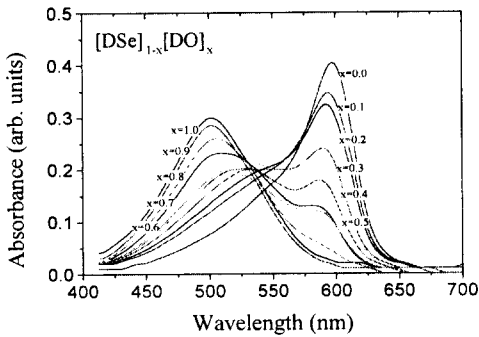


그림 6. 혼합된 J-회합체의 광 흡수 스펙트럼
Fig. 6. Optical absorption spectrum of LB films of mixed $[DSe]_{1-x}[DO]_x$ merocyanine dyes

3.4. 상호혼합효과에 의한 형광 스펙트럼 특성

그림 4~6에서 얻어진 실험결과는 DO 와 상호 혼합된 메로시아닌 색소 혼합막의 흡수피크 이동을 관찰한 결과이다. 이러한 결과는 새로운 회합구조에 의한 광학적인 반응의 하나로 생각되었다. 따라서, 광학적인 피크의 이동은 형광특성에도 영향을 미치는 결과를 가져올 것으로 예상되었다.

$[6Me-DS]_{1-x}[DO]_x$ 혼합막에서는 DO 의 농도에 의존한 $6Me-DS$ 의 흡수피크가 선형적으로 이동한 것이 관측되었다. $[DS]_{1-x}[DO]_x$ 혼합막에서는 다소 불규칙한 흡수피크의 이동이 관찰되었다. 특히, $[DS]_{0.5}[DO]_{0.5}$ 혼합막에서 DS 는 *J-like* 밴드 보다는 오히려 *J*-밴드와 비슷한 적색이동 밴드의 흡수피크를 나타내었다. 이것은 혼합에 의해 형성되는 새로운 회합구조의 영향으로 생각되었다.

그러나 $[DSe]_{0.5}[DO]_{0.5}$ 혼합막에서는 완전히 혼합되지 않은 상태처럼 나타났지만 $[DSe]_{1-x}[DO]_x$ 의 전체적인 농도 변화 측정에서는 DO 의 농도에 의존한

DSe 의 흡수피크가 선형적으로 이동한 것이 관측되었다. 따라서, $[DSe]_{0.5}[DO]_{0.5}$ 혼합막에서는 $[DS]_{0.5}[DO]_{0.5}$ 와 $[6Me-DS]_{0.5}[DO]_{0.5}$ 의 두 가지 경우와는 다른 DO 에 의존한 흡수피크 특성을 나타내었다. 이러한 혼합에 의한 구조적인 형태는 색소분자 상호간에 형성되는 구조와 배열이 혼합조건에 의해 새로운 미세구조 특성이 형성되는 것을 알 수 있었다.

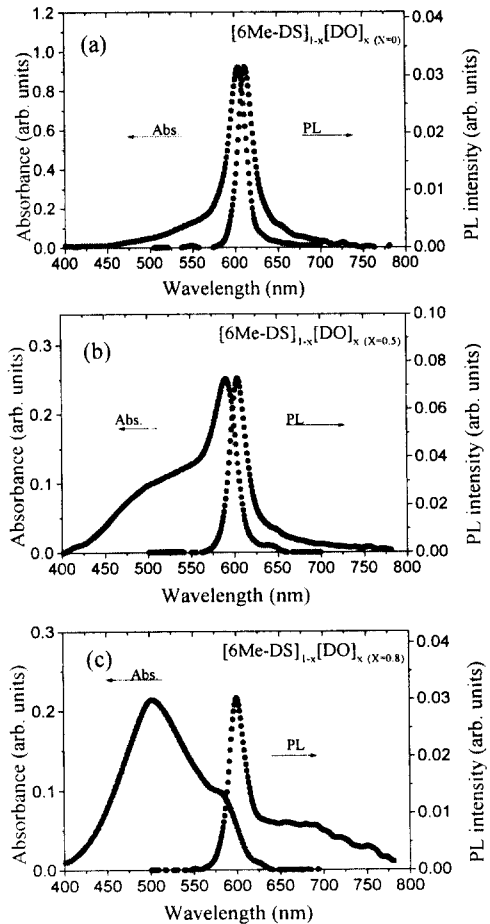


그림 7. 혼합된 J-회합체의 광 흡수 및 형광 스펙트럼
Fig. 7. Optical absorption and fluorescence spectrum of the mixed J-aggregates

혼합된 메로시아닌 색소 LB막의 광 흡수 스펙트럼에서, $[DS]_{0.5}[DO]_{0.5}$ 와 $[6Me-DS]_{0.5}[DO]_{0.5}$ 는

[DO]의 피크가 거의 존재하지 않지만 [DSe]_{0.5}[DO]_{0.5}의 경우는 각각의 DSe와 DO 흡수피크가 공존하는 단량체 상태의 피크가 측정되었다.

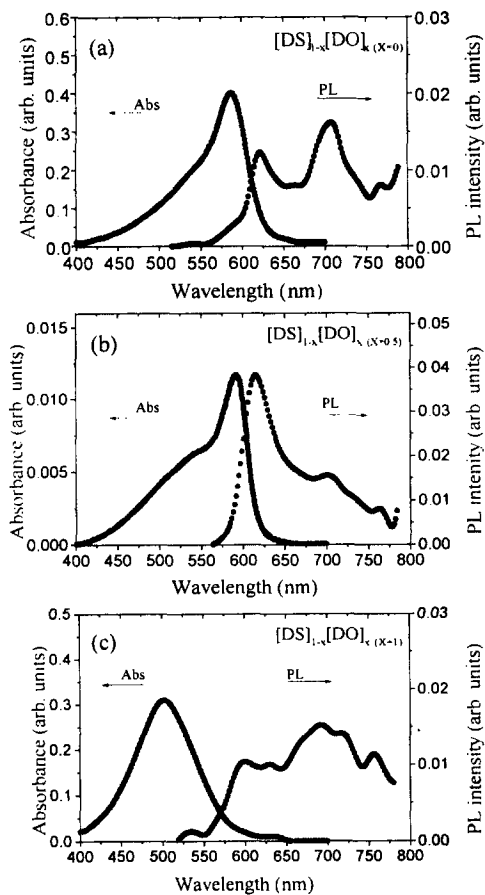


그림 8. 혼합된 J-회합체의 광 흡수 및 형광 스펙트럼

Fig. 8. Optical absorption and fluorescence spectrum of the mixed J-aggregates

그림 7~9는 실험으로부터 얻어진 혼합된 메로시아닌 색소 LB막의 흡수와 형광 스펙트럼이다. 상호 혼합된 색소 LB막의 형광특성 조사에서 그림 7(a)의 [6Me-DS]_{1.0}[DO]_{0.0} 혼합막은 광 흡수 피크에서 확인된 바와 같이 강한 형광성이 있으며, 그림 7(b)의 [6Me-DS]_{0.5}[DO]_{0.5} 혼합막도 강도는 다소 약하지만 형광성을 가지고 있음을 알 수 있었다. 그리고, 그림

7(c)의 [6Me-DS]_{0.2}[DO]_{0.8} 혼합막은 그림 7(a), (b) 보다는 상대적으로 작은 강도를 가지지만, 혼합에 의한 DO 혼합 정도가 영향을 미치는 것으로 확인되었다.

그림 8(a)의 [DS]_{1.0}[DO]_{0.0} 혼합막은 광학적인 반응이 강하여 형광성이 강하게 형성할 것으로 예상되었으나, J-like 밴드를 형성하는 특성으로 인하여 불규칙한 형광성이 나타난 것으로 생각되었다. 그러나 그림 8(b)의 [DS]_{0.5}[DO]_{0.5} 혼합막은 광 흡수에서 DS 보다 J-밴드에 더 가까운 적색이동 밴드를 구성하는 특성으로 인하여 형광성이 강하게 나타나는 것으로 확인되었다. 그림 8(c)의 경우는 순수 DO 막의 단량체와 같으므로 형광성이 없음을 알 수 있다.

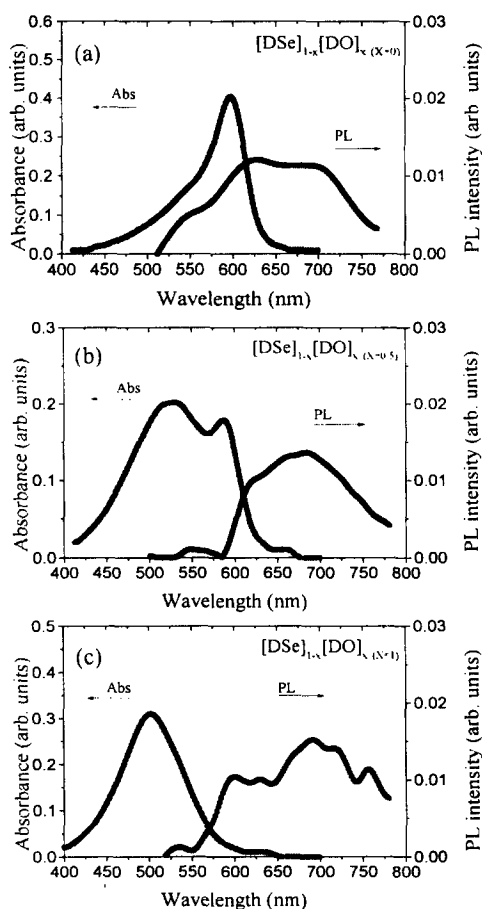


그림 9. 혼합된 J-회합체의 광 흡수 및 형광 스펙트럼

Fig. 9. Optical absorption and fluorescence spectrum of the mixed J-aggregates

그러나, 그림 9의 $[DSe]_{1-x}[DO]_x$ 혼합막의 3가지 경우에는 모두 J-밴드를 구성하지 않는 특성으로 인하여 용액상태와 같은 불규칙한 단량체 형광피크가 관측되었다.

순수한 색소 LB막과 혼합막과의 형광 특성을 측정 비교한 결과, 혼합막에서 형성된 강한 형광피크는 $[6Me-DS]$ 색소막을 제외하고는 단일 발광 피크가 형성되지 않는 특성이 있음을 알 수 있었다[11].

이러한 실험 결과는 광 흡수 스펙트럼의 특징으로부터 이해 될 수 있을 것으로 생각되었다. 흡수피크가 형성하는 흡수밴드는 형광 특성과 직접적인 관계가 있음을 알 수 있었다. 예로서, 그림 8의 $[DS]_{0.5}[DO]_{0.5}$ 혼합막에서 존재하는 형광피크는 DS 색소막에서는 존재하지 않았다. $[DS]_{0.5}[DO]_{0.5}$ 혼합막은 앞에서 설명된 바와 같이, 혼합에 의해 특이한 J-밴드의 흡수피크를 가지기 때문에 형광 피크가 존재하는 것으로 생각되었다. 또한, 그림 9의 $[DSe]_{0.5}[DO]_{0.5}$ 혼합막에서의 흡수피크는 약한 J-like 밴드와 단량체 밴드가 공존하는 형태의 피크이기 때문에 형광 피크가 얻어지지 않은 것으로 생각되었다. 이것 역시 혼합에 의한 새로운 형태의 흡수밴드를 가지는 LB막이 형성되었기 때문에 형광 피크가 존재하지 않는 것으로 생각되었다.

그러나, $[6Me-DS]$ 와 그림 7의 $[6Me-DSe]_{0.5}[DO]_{0.5}$ 의 경우는 흡수 스펙트라 측정으로부터, 모두 J-밴드가 존재하는 흡수밴드의 특징을 가지고 있기 때문에 형광 스펙트라 측정에서 단일 발광피크가 존재하는 것으로 판단되었다. 따라서, 광 흡수 스펙트럼에서 J-밴드가 강하게 존재하지 않을 경우 형광피크는 존재하지 않는다는 결론을 얻을 수 있었다.

3.5. 상호 혼합효과에 의한 DO 농도 의존성

$[6Me-DS]$ 이 가지는 형광특성은 $[6Me-DS]_{1-x}[DO]_x$ 의 상호 혼합에서도 형광특성에 영향이 있을 것으로 생각되었다. 실험 결과, 그림 10과 같이 $[6Me-DS]_{1-x}[DO]_x$ LB막의 상호 혼합에서의 형광 강도는 다소 불규칙한 형태로 나타났지만, 형광피크는 흡수피크와 같이 DO 농도에 의존한 선형적인 이동이 관찰되었다.

또한, 형광 스펙트럼 특성 측정결과 일반적으로 혼합된 경우에서 DO의 혼합막내 존재 피크가 거의 관측되지 않은 것은 상호 혼합에 따른 색소 분자간의 혼합 특성이 각각 다른 형태를 가지기 때문으로 생각되었다. 그러나, $6Me-DS$ 와 DO의 상호 혼합에서는 DO 분자가 용액상태와 같은 무차원적인 상태로 혼합

막내 존재하거나 혼합과 동시에 $[6Me-DS : DO]$ 의 형태로 단일화된 혼합이 이루어지며 단일 회합구조와 비교되는 새로운 혼합 회합구조를 가지는 것으로 생각되었다[7].

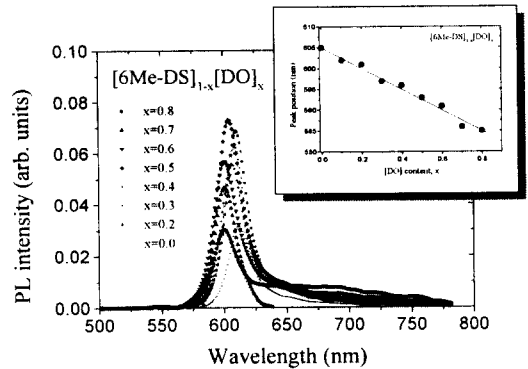


그림 10. 혼합 LB막의 형광 스펙트럼
Fig. 10. Fluorescence spectrum of mixed LB films

그림 11에서는 그림 4~6과 그림 10에서 얻어진 광 흡수 및 형광피크의 이동, 즉 $[6Me-DS]_{1-x}[DO]_x$, $[DS]_{1-x}[DO]_x$ 와 $[DSe]_{1-x}[DO]_x$ 에 대한 J-밴드 피크위치의 DO 농도의존성을 나타내었다.

$[6Me-DS]_{1-x}[DO]_x$ 와 $[DSe]_{1-x}[DO]_x$ 의 혼합막에서, 흡수피크는 x가 증가됨에 따라 짧은 파장 (blue-shift band)으로 선형적 이동을 하였다. 그러나, $[DS]_{1-x}[DO]_x$ 혼합막에서, 피크이동은 그림 10과 같이 단순한 변화를 나타내지는 않았다. 이것은 혼합에 의한 혼합상태의 불규칙한 회합구조에서 얻어지는 결과라고 생각되었다. 따라서 새로운 형태의 회합구조는 상호혼합 물질간의 분자 상호작용에 의한 분자들의 배열·배향에 변화가 발생하는 특성이 있음을 알 수 있었다.

그림 7~9에서 설명된 바와 같이, 형광 스펙트럼의 J-like 회합체 조사에서는 $[6Me-DS]_{0.5}[DO]_{0.5}$ 와 $[DS]_{0.5}[DO]_{0.5}$ 혼합막에서 강한 형광성을 가지고 있음을 알 수 있었다. 특히, 순수 $[6Me-DS]$ LB막의 경우에서도 단일 발광피크가 형성되는 특징이 있었다. 따라서, $[6Me-DS]_{1-x}[DO]_x$ 혼합막의 흡수 및 형광 피크는 DO 농도에 의존성이 있음을 알 수 있었다.

또한, 이 실험결과는 그림 7의 $[6Me-DS]_{1-x}[DO]_x$ 혼합막의 흡수 및 형광 스펙트럼으로부터 DO 농도에

의존한 피크위치의 이동이 관찰되었다. 그러나 이러한 특징은 단일 발광피크가 형성되지 않는 경우, 즉, 그림 8의 $[DS]_{0.5}[DO]_{0.5}$ 혼합막에서 얻어진 형광 스펙트럼을 제외하고는 $[DS]_{1-x}[DO]_x$ 와 $[DSe]_{1-x}[DO]_x$ 혼합막에서는 관찰되지 않았다. 그러나, $[6Me-DS]_{1-x}[DO]_x$ 혼합막의 상호 혼합에서는 형광강도는 다소 불규칙하지만 흡수피크에서와 같은 DO 농도에 의존한 형광피크의 선형적인 이동이 관찰되었다.

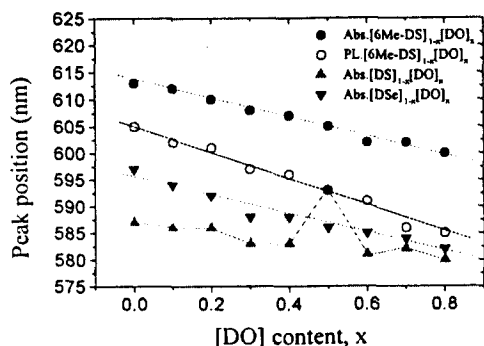


그림 11. 혼합된 J-밴드 피크의 [DO] 농도 의존성
Fig. 11. The [DO] concentration dependence of the J-band peak

한편, 흡수피크와 형광피크의 차이, 즉, Stoke's shift는 DO의 농도가 증가할수록 피크위치 차이가 커지는 현상이 관찰되었다. 그림 11에서 $[6Me-DS]$ LB 막의 Stoke's shift는 약 8 nm의 피크위치 차이가 있다. 그러나, 혼합된 $[6Me-DS]_{0.2}[DO]_{0.8}$ 의 경우에는 Stoke's shift는 약 15 nm의 피크위치 차이가 있었다. [DO]의 흡수피크와 비교할 경우는 Stoke's shift는 약 50 nm 이상의 피크 위치 차이가 생기는 것이 조사되었다[11].

형광 스펙트럼 측정결과 일반적으로 혼합된 경우는 상호혼합에 따른 색소 분자간의 혼합특성이 각각 다른 형태를 가지는 것으로 생각된다. 앞에서 설명된 바와 같이, 혼합에 의해 형성되는 구조는 흡수밴드의 피크 위치를 결정하는 중요한 요인으로 생각되었다. 또한, 혼합된 상태에서 가지는 흡수피크는 형광피크의 존재와 긴밀한 관계가 있는 것으로 확인되었다.

따라서, 그림 11의 6Me-DS와 DO의 상호 혼합에서는 DO분자가 용액 상태와 같은 무차원적인 상태로 혼합막내에 존재하거나 혼합과 동시에 $[6Me-DS:DO]$ 의 형태로 단일화된 새로운 회합이 이루어

지는 것으로 생각되었다.

4. 결 론

메로시아닌 색소의 J-회합체 상태를 광 흡수 및 형광 스펙트럼 측정으로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 색소 분자간의 상호 혼합의 경우에는 각각의 색소 흡수 피크와 혼합 색소 LB막의 흡수 피크는 각각 다른 형태의 흡수 밴드를 가지고 있었으며, 흡수 밴드에 의한 흡수 피크의 주된 영향을 주는 색소분자를 확인할 수 있었다.
- 2) $[6Me-DS]$ 와 $[6Me-DS]_{0.5}[DO]_{0.5}$ 혼합막의 경우는 흡수 스펙트럼 측정으로부터, 모두 J-밴드가 존재하는 흡수 밴드의 특징을 가지고 있기 때문에 형광 스펙트럼 측정에서 단일 발광 피크(single emission peak)가 존재하는 것으로 판단된다. 따라서, J-밴드가 강하게 존재하지 않는 경우에는 형광 피크는 존재하지 않는다는 결론을 얻을 수 있었으며, 흡수 피크가 형성하는 흡수 밴드는 형광 특성과 직접적인 관계가 있음을 알 수 있었다.
- 3) $[DS]_{0.5}[DO]_{0.5}$ 혼합막에서 존재하는 형광 피크는 $[DS]$ 색소막에서는 존재하지 않았다. 이것은 $[DS]_{0.5}[DO]_{0.5}$ 혼합막이 상호 혼합효과에 의해 특이한 J-밴드의 흡수 피크를 가지기 때문에 형광 피크가 존재하는 것으로 생각되었다.
- 4) $[DSe]_{0.5}[DO]_{0.5}$ 혼합막에서의 흡수 피크는 약한 J-like 밴드와 단량체 밴드가 공존하는 형태로 생각되며, 이것 역시 혼합에 의한 새로운 형태의 흡수 밴드를 형성하기 때문에 형광 피크가 존재하지 않는 것으로 생각되었다.

이상의 광학적인 방법을 이용한 색소 LB막의 연구에서 J-회합체가 가지는 2차원 거동은 흡수 피크의 이동으로 확인되었으며 상호 혼합에 의한 회합구조가 2차원 거동에 영향을 미치는 것으로 확인되었다.

감사의 글

본 연구는 학술진흥재단 98학제간연구(E00026)의 연구비지원에 의하여 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- [1] K. Iriyama et al., "Preparation of Merocyanine-Dye Langmuir-Blodgett Films and Some of Their Physicochemi-

- cal Properties", *Thin Solid Films*, Vol. 132, pp. 229~242, 1985.
- [2] H. Kuhn, *et al*, "Techniques of Chemistry", (Wiley, New York, 1973) Vol. 1, Part ■ B, p. 577.
- [3] H. Kuhn, "Molecular Engineering-a Begin and an Endeavour", *Proceedings of International Symposium on Future Electron Devices Bioelectronic and Molecular Electronic Devices[FED BED/MED SYMPOSIUM]*, pp. 1~6, 1985.
- [4] Michael C. Petty, "Langmuir-Blodgett films an introduction", Cambridge University Press, New York, pp. 12~37, 1996.
- [5] Abraham Ulman, "Characterization of Organic Thin Films", Manning Publications Co., Boston, pp. 3~8, 1995.
- [6] P. Pal *et al.*, "Aggregate Formation of Crocetinialdehyde in Langmuir-Blodegett Film : A Spectroscopic Study", *Langmuir*, Vol. 10, No. 7, pp. 2339~2343, 1994.
- [7] Yukihiro Ozaki *et al.*, "Resonance Raman Study of Mono-and Multilayer Langmuir-Blodegett Films of Merocyanine J-Aggregates", *Applied Surface Science*, Vol. 33/34, pp. 1317~1323, 1988.
- [8] T. Kobayashi, "J-Aggregates", World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, pp. 41~55, 1996.
- [9] Kazuhiro Saito *et al.*, "Substituent self-assembly : Two-dimensional aggregate formation in cyanine dye-adsorbed Langmuir-Blodgett films", *J. Appl. Phys.*, Vol. 71, No. 3, pp. 1401~1406, 1992.
- [10] Takeyuki Kawaguchi, Kaoru Iwata, "Merocyanine J aggregates : Formation and Structural Change on Chemical and Thermal Treatments", *Thin Solid Films*, Vol. 191, pp. 173~191, 1990.
- [11] T. Inoue, "Optical Absorption and Luminescence in Langmuir Films of Merocyanine Dye", *Thin Solid Films*, Vol. 132, pp. 21~26, 1985.
- [12] Hiroo Nakahara *et al.*, "Two-Demensional Arrangement of Chromophores in J Aggregates of Long-Chain Merocyanines and Its Effect on Energy Transfer in Monolayer Systems", *J. Phys. Chem.*, Vol. 90, No. 23, pp. 6144~6148, 1986.
- [13] Yasuhiko Fujimoto, *et al.*, "Structure of merocyanine dyes with a hydrocarbon chain studied by vibrational spectroscopy", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, Vol. 92, pp. 1~5, 1996.
- [14] Leon I. Maissel, Reingard Glang, "Handbook of Thin Film Technology", McGraw-Hill Co., New York, pp. 9-1~9-10, 1970.
- [15] Thomas L. Penner, D. Möbius, "The Formation of Mixed J Aggegates of Cyanine Dyes in Langmuir-Blodgett Monolayers", *Thin Solid Films*, Vol. 132, pp. 185~192, 1985.