

상호혼합 효과에 의한 메로시아닌 색소 LB막의 회합체 형성

논문
12-9-9

Aggregate Formation in LB Films of Merocyanine Dyes by Mutual Mixing Effect

신훈규*, 권영수*

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

Abstract

The formation of J-aggregates would be an important subject for the molecular structure control. The merocyanine dye LB films have been intensively studied, because their can be investigate aggregates states of molecular level in ultra-thin organic films of functional molecules. As has been reported previously, the merocyanine dye LB films show anisotropic photoconductivity and, for some dyes, characteristic properties J-like bands appear when dye molecule aggregates. 4-types merocyanine dyes, that is, [DS], [6Me-DS], [DSe] and [DO] have been developed for the LB films. To clear the detailed study of the change in structure and orientation of dye molecules caused by the another environments.

In this paper, the mutual mixing effect in the [6Me-DS]-[DO], [DS]-[DO] and [DSe]-[DO] LB films have been investigated by optical absorption and surface pressure-area isotherm measurements. The sharp J-band absorption peak, being observed in the [6Me-DS] film, linearly shifts to the longer wavelength and becomes weaker for the replacement of 6Me-DS by DO. On the other hand, in the [DS]-[DO] system, the shift of the J-band peak is not monotonic and the peak intensity is once reduced by adding [DO], but enhanced at the 1:1 composition. The formation of J-aggregates would enhance the molecular ordering and this lead to reduction of the molecular occupied area. Based on these facts, we assumed that the structure of J-aggregates formation in the mixed dye LB films may be determined by the rather weak interaction between not only the J-band or-aggregates but also monomer band structure.

Key Words(중요용어) : LB Films(LB막), Merocyanine Dyes(메로시아닌 색소), J-aggregates(J-회합체), Optical Absorption Spectra(광 흡수 스펙트라), π -A isotherms(π -A 등온선)

1. 서 론

시아닌(cyanine)색소의 분광학적인 연구는 실험 및 이론적으로 수년동안 연구의 주제가 되어왔다¹⁾. 특별히 흥미있는 것은 사진 인화를 위한 실제적인 이용이 이들 색소에 의해 만들어졌다는 것이다. 이후, 색소들의 메틴체인(methin chain)길이 혹은 기능기(terminal group)의 흡수 파장이 증명되면서 이론적인 이해를 가져왔다²⁾. 이들 색소의 복합적인 상호작용에 있어서 가장 흥미있는 것의 하나는 J-회합체(J-aggregates)와 같이 일반적으로 잘 알려진 회

합체 형성이다. 이 회합체는 광 흡수와 공진형광에서 얻어진 분자 흡수파장의 이동이 매우 뾰족(sharp)한 narrow-band 흡수 스펙트라를 나타내며, 에너지 혹은 전하 이동과 같은 드라마틱한 효과가 이미 인식이 되어있다³⁾.

지금까지의 이러한 많은 연구는 J-회합체의 분자 구조의 결정과 구조-spectroscopic 관계를 밝히는 것이 목적이었다. 그래서, 단량체(monomer)-회합체(aggregate)의 흡수파장 이동은 분자의 기하학적인 형태와 밀접한 관계가 있으며, J-회합체 형태를 형성하기 위해 특별한 패킹(packing) 배열이 반드시 필요하다는 것이 연구에서 밝혀진 대표적인 예이다⁴⁾. 따라서, J-회합체 형성을 위해서는 매우 민감한 조건이 필요하다. 특히, 작은 조건의 변화에도 분광학적인 성질은 기하학적으로 특별한 형태를 구성하며, 전체적인 회합 능력을 잃어버리는 것이 유도되는 특징도 있다.

최근에는 시아닌색소의 3차원적인 J-회합체가 연

* : 동아대학교 전기전자컴퓨터공학부
(부산광역시 사하구 하단2동 840번지, E-mail : yskwon@seunghak.donga.ac.kr)

구되었다". 이러한 연구를 통하여 혼합된 색소에서 J-회합체가 형성될 수 있는 것이 흥미있는 부분이다. 이것은 3차원적인 혼합결정과 단일 혼합상의 형성에 있어서 두가지 색소는 혼합결정이 가능한 에너지의 전자적인 결합이 요구된다. 또한, 혼합은 독립적인 스펙트라 특성을 잃는 것이 가능하기 때문에, 단일상을 형성하는 데 필요한 회합체의 분자 수 보다 더 많은 전자 혼합이 요구된다.

실제로 시아닌색소에서 혼합된 J-회합체 형성의 예는 드문일이다. 그러나 많은 연구에 의해^{6,7)}, 새롭게 합성하여 유도된 물질에서 혼합된 회합체의 형성이 설명되었다. 이 결과는 다른 기술에 의해 독립적으로 증명된 "intermolecular interaction"의 회합화 현상의 증거로 많이 인용되었다. 이들 연구는 색소가 물리적으로 종종 친전기기 때문에 회합화를 조절하기 어려운 색소용액의 회합체 형성에 관해서도 실험되었다. 일반적으로 용액에서 단량체 색소는 회합 고분자와 같이 공존한다. 따라서, 상호 혼합하는 용해도가 다르기 때문에 서로 다른 색소간의 혼합에 의한 회합체의 구성 요소는 불명확하다. 그리고, 색소 혼합의 회합 밴드는 순수 혼합에서 보여준 것과는 다른 것이 이들 연구에 의해 관찰되었다.

기관 위의 색소 누적은 well-defined 회합체를 만들기 위한 기본 조건이다. 그러나 기관이 종종 회합체의 구조와 특성을 결정하는 주된 역할을 방해하기도 한다. 또한, J-회합체는 well-defined 조건에서 단분자층 자기 조립을 만들 수 있다. 혼합 색소는 물에서 녹지 않으며, 흡착력의 영향으로 스펙트럼이 산란이 없어지는 특징을 가지고 있다⁸⁾.

이미 보고된 논문에서⁹⁾, 메로시아닌(merocyanine) 색소와 아라킨산(arachidic acid, C₂₀)이 혼합된 LB막의 이방성에 대하여 연구하였다. 이 막들에서 색소 분자의 J-회합체의 형성이 확인되었으며, 각각의 경우에서 형성되는 구조와 혼합에 의한 구조에서는 혼합효과에 의해 다른 고유 특성이 생성되는 것이 확인되었다.

본 논문에서는 색소 혼합막의 J-회합체 형성시 하층액의 영향을 표면압-면적($\pi-A$) 곡선으로 부터 조사하였으며, 색소 분자의 혼합방법의 변화와 상호간의 다중혼합에 의한 J-회합체의 흡수 피크 변화로부터 관찰된 결과를 보고한다. 또한, 헤테로(hetero) 구조로 부터 상호 혼합에 의해 얻어진 LB막의 흡수 피크의 이동을 보고한다.

2. 실험방법

본 연구에 사용한 메로시아닌 색소는 LB막을 누적하기 위하여 만들어진 DX(X=O, S or Se)와 6Me-DS의 4가지 종류의 시료를 사용하였다¹⁰⁾. 단분자막의 형성은 NLE(Japan) Moving-wall type의 제막 장치를 이용하였고, CdCl₂(4×10⁻⁴M)와 KHCO₃(2×10⁻⁴M)를 물비로 혼합한 수용액을 사용하였다. 색소분자는 하층액 위에 클로로포름(chloroform)과 용액 상태로 전개하였다. 색소 LB막의 제작을 위한 기관은 슬라이드용 유리(slide glass)를 친수처리한 후, 카드뮴이 포함된 아라킨산(cadmium arachidate)이 5층 누적된 것을 사용하였으며, 누적 온도는 19±1°C, pH는 6.1~6.2, 표면압 30 mN/m에서 수직부착법으로 누적하였다. 이미 보고된 것과 같이, [DX]는 아라킨산과 [DX:C₂₀] = 1:2의 분자비로 혼합하여 사용하였으며, Y-type 다층막(10층)을 형성하여 광 흡수 스펙트라 측정에 사용하였으며, LB막의 광 흡수 스펙트라 측정은 MPS-2000(Shimadzu Co.)를 사용하여 실험하였다.

3. 결과 및 검토

3.1 표면압-면적 곡선 특성

그림 1은 색소막이 수면에서 단분자막을 형성할 때 하층액의 변화에 따라 극한 면적(limiting area)과 붕괴(collaps)의 위치 변화 등을 조사하기 위하여 실험한 결과이다. 특히, 하층액이 CdCl₂+KHCO₃ 일 경우는 색소막이 형성하는 J-회합체와의 상관 관계를 간접적으로 조사할 목적으로 수행하였다. 실험은 배리어(barrier)의 속도변화와 전개량 등을 변화해가면서 반복·측정하였으나 크게 변화하는 부분이 없이 거의 같은 결과를 얻었다.

그림 1(a)는 하층액이 순수인 경우의 표면압-면적 곡선을 측정한 것이다. 배리어의 위치변화에 따라 표면압이 완만하게 증가하고 있다. 이것은 장쇄(long-chain)를 가진 아라킨산과 혼합된 상태의 색소이므로 서로 다른 분자간의 팽창상이 형성되는 영향으로 생각되었다.

그림 1(b)는 하층액이 CdCl₂+KHCO₃인 경우로서 색소막이 J-회합체를 형성하는 것과 같은 조건에서 측정한 결과이다. 그림 1(a)와 비교할 경우 하층액이 순수인 경우 보다 CdCl₂+KHCO₃인 경우가 극한 면적이 작은 쪽으로 표면압-면적 곡선의 변화가 일어났다. 또한, 장쇄를 가진 아라킨산과 거의 같은 형태의 곡선이 형성되었다.

그림 1에서 알 수 있는 바와 같이, 공기/물 계면에

형성된 색소분자 거동의 차이가 표면압-면적 곡선의 변화로 확인되었다. 이것은 계면에 형성하는 단분자막이 구성하는 점유면적의 차이로 해석될 수 있다. 일반적으로 색소분자에 의해 계면에 형성된 단분자막의 분자움직임과 배리어에 의한 표면압의 증가는 전개분자가 차지하는 점유면적이 큰 요인이다. 특히, 이 점유면적이 하층액의 영향에 의해 구조적인 배열과 점유면적이 변화하는 특징이 있다.

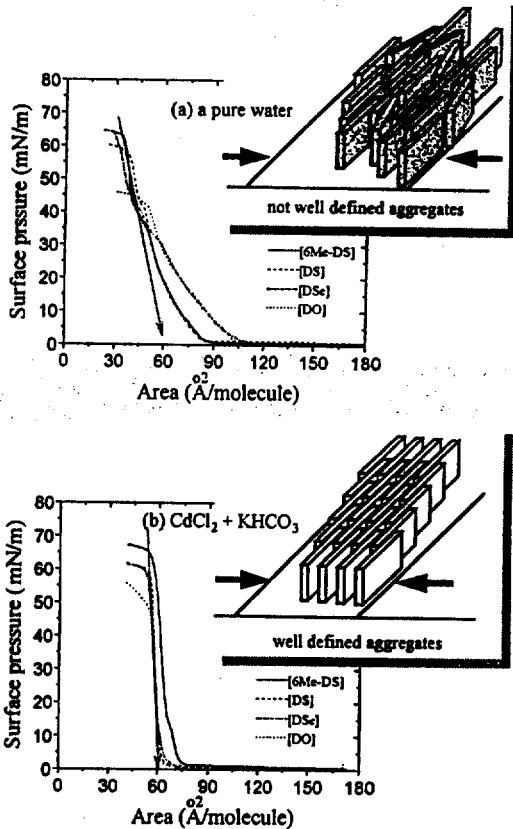


그림 1. 표면압-면적($\pi-A$) 등온선
Fig. 1. Surface pressure-area($\pi-A$) isotherms

그림 1의 모식도에서와 같이 배리어를 압축할 경우, 하층액이 순수인 경우는 색소분자에 의한 상호간에 작용하는 분자 최소 표면압, 즉 단분자 점유면적에 의해 형성되는 압력이 질서적으로 작용하지 않고 있음을 알 수 있다. 이와는 다르게 하층액이 전개분

자와 상호 작용이 예상되는 경우는 하층액의 영향으로 단분자 최소 표면압이 작아지는 경향이 발생하며, 분자들의 배열이 이러한 표면압의 감소와 동시에 질서적인 분자 배열을 만드는 것으로 예상되었다. 그러나 그림 1에서의 표면압의 변화는 이러한 여러 가지 작용들에 의한 복합적인 변화라고 해야 할 것으로 생각되었다.

따라서, 이러한 사실은 하층액의 영향이 분자들의 배열과 직접적인 상호작용이 발생한다는 것을 간접적으로 증명하고 있다. 그리고, 전개된 색소분자와 $CdCl_2 + KHCO_3$ 하층액과의 상호 작용은 계면에 형성된 단분자막을 기판에 옮긴 상태인 LB막에서 J-회합체를 형성하는 데 주된 역할을 하는 것으로 생각되었다.

3.2 혼합 상호작용에 의한 흡수 스펙트라 특성

색소 LB막을 만드는 방법은 앞에서 설명된 바와 같이 색소를 수면에 전개한 후 기판에 누적하는 방법이 일반적이다. 그러나 단일막을 제작할 경우에는 앞의 방법이 일반적이나 혼합막을 제작할 경우에는 혼합 방법에 따라 그 특성이 달라질 수도 있다. 특히 광학적인 분석방법을 이용할 경우 색소막의 흡수 스펙트라를 조사함으로써 누적막의 혼합상태에 따른 흡수 피크의 변화와 혼합방법에 의한 누적막의 누적상태를 간접적으로 조사할 수 있는 장점을 가지고 있다.

따라서, 혼합방법에 따른 색소 LB막의 J-회합체 형성에 미치는 영향을 조사하였다. 색소막의 J-회합체 특성을 조사하기 위한 혼합방법으로는 크게 2가지로 나누어 그 영향을 조사하였다. 첫 번째 방법은 혼합의 일반적인 방법으로써 각각의 색소용액을 혼합하여 혼합용액을 만든 후, 공기/물의 계면에 전개하여 고체 기판에 누적시키는 것이다(Case 1). 두 번째 방법은 색소용액을 공기/물 계면에 각각 전개시켜서 계면의 혼합효과에 의해 단분자층을 만든 후, 고체 기판에 누적시키는 것이다(Case 2).

그림 2는 각각의 방법으로 전개되어 얻어진 혼합된 색소 LB막의 흡수 스펙트라이다. 이미 보고된 바와 같이, 첫 번째 방법의 경우에서 얻어진 $[DS]_{0.5}[DO]_{0.5}$ 와 $[6Me-DS]_{0.5}[DO]_{0.5}$ 에서는 $[DO]$ 피크가 거의 존재하지 않고 $[DSe]_{0.5}[DO]_{0.5}$ 의 경우에는 $[DO]$ 의 영향이 크게 작용하는 형태를 가지고 있는 것이 측정되었다. 특히, 혼합에 의한 흡수 피크는 계산된 피크와는 다른 흡수 피크를 나타내고 있으며, $[DSe]_{0.5}[DO]_{0.5}$ 의 경우에는 완전히 혼합되지 않

은 상태를 보여주는 것 처럼 보인다. 그러나, $[DSe]_{1-x}[DO]_x$ 의 전체적인 농도 변화의 측정에서는 $[DO]$ 의 농도에 의존한 $[DSe]$ 의 흡수 피크가 선형적으로 이동되었으며, 앞의 두가지 경우와는 다른 형태를 가지는 것으로 확인되었다¹⁰⁾. 따라서, $[DSe]_{1-x}[DO]_x$ 의 경우도 완전히 상호 혼합된 형태의 LB막 구조임을 알 수 있었다.

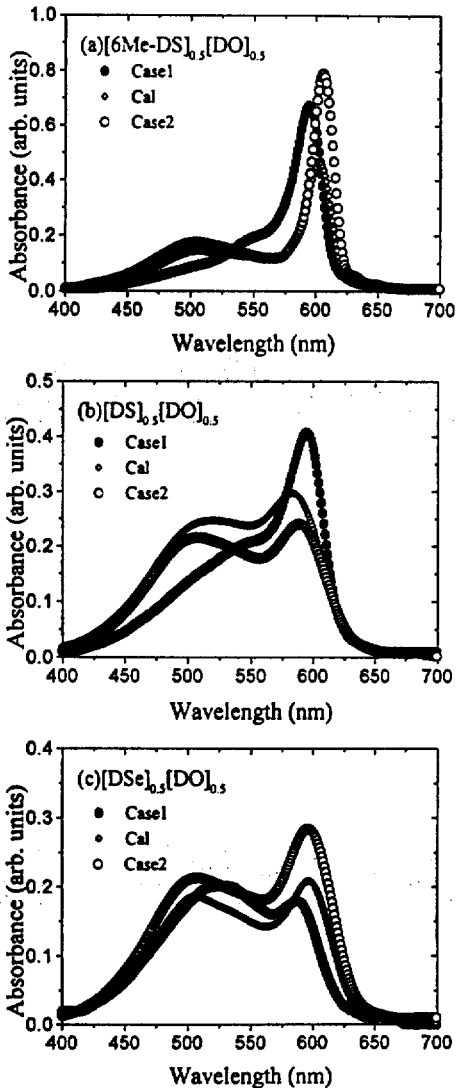


그림 2. 혼합방법에 의한 LB막의 흡수 스펙트럼
Fig. 2. Optical absorption spectrum in LB films by mixing system

그림 2의 두 번째 방법에서 얻어진 혼합 색소 LB막의 흡수 스펙트라에서는 각각의 색소용액을 계면에 전개한 후 색소분자 상호간의 상호 결합력에 의한 혼합효과를 조사한 것이다. 흡수 스펙트라에서는 첫 번째 방법에서 얻어진 두개의 특징적인 피크 이외에 550nm 부근의 제 3의 피크가 형성되었다. 이런 특징적인 피크의 존재는 계면에서의 혼합은 혼합용액과는 다른 혼합상태가 형성된 영향으로 생각되었다. 특히, 이것은 혼합상태라고 하기보다는 오히려 각각의 색소용액이 LB누적막내에 존재하는 형태의 흡수 스펙트라를 보여주고 있는 것이 관찰되었다. 이것은 그림 2에서도 알 수 있듯이 계산된 피크와 오히려 같은 형태의 J-회합체 phase을 보여주고 있다.

실험 결과 첫 번째 방법의 경우에 있어서는 고밀도 혼합 상태로 LB막이 이루어졌으며, J-회합체가 형성된 것이 흡수 스펙트라 측정으로부터 얻어졌다. 두 번째 방법에서는 혼합상태라고 하기 보다는 오히려 색소용액이 누적막내에 각각 분리된 상태로 존재하는 형태의 흡수 스펙트라를 보여주고 있으며, 특히 550nm 부근의 특징적인 피크의 존재는 불규칙한 혼합이 일어난 상태로 생각되었다. 따라서, 두 번째 방법은 누적시 고밀도 혼합막이 얻어지지 않는다거나, 계면의 혼합과정에서 일어나는 단분자막의 수축 또는 팽창 현상이 막의 제작에 결함을 주는 경우가 발생하는 등의 문제점이 있는 것으로 생각되었다.

첫 번째 및 두 번째 방법을 비교할 때 공기/물 계면에서 형성된 단분자막이 누적막의 상태를 이미 결정하는 것으로 생각되며, 공기/물 계면에서의 색소분자간의 혼합은 고밀도 혼합이 일어나지 않는 형태로 존재한다는 것이 확인되었다. 일반적으로 고밀도 혼합막을 얻고자 할 경우에는 색소 분자를 용액 상태로 혼합 후 전개하여 누적하는 첫 번째 방법의 형태로 LB막화하면 제작성이 좋고, 두 번째 방법에서 일어나는 막의 결함 등의 문제는 상당히 줄일 수 있다고 생각되었다.

그림 3은 혼합 상호작용을 더 조사하기 위하여 4가지 종류의 혼합된 메로시아닌 색소 LB막의 흡수 스펙트라를 조사한 것이다. 이미 보고된 바와 같이¹⁰⁾, 각각의 흡수 스펙트라 측정에서 $[6Me-DS]$ 는 J-band 피크를 $[DS]$, $[DSe]$ 에서는 J-like 밴드 $[DO]$ 는 단량체 밴드(monomer band)를 나타내었다. 그러나, 4가지 색소를 상호 혼합한 결과 (a)의 경우에는 혼합된 피크 중 가장 강한 피크가 보였으며, (b), (c) 및 (d)의 경우에는 600nm 부근의 $[6Me-DS]$ 의 강한 피크가 형성되었으나, 계산된 피크와 비교하면 $[DO]$ 의 영향이 감소된 형태의 흡수

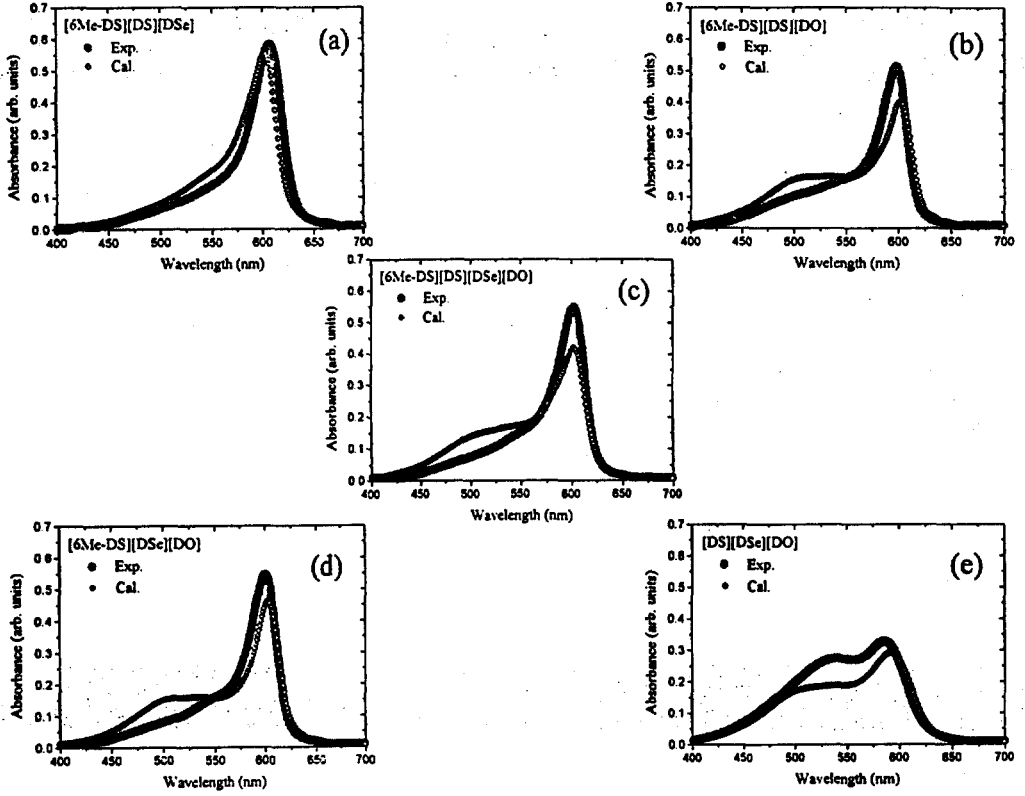


그림 3. 메르시아닌 색소 LB막의 흡수 스펙트럼
 Fig. 3. Optical absorption spectrum of the mercocyanine dyes LB films

피크를 나타내었다. 그리고, (e)의 경우에는 명확하지는 않지만 [DS], [DSe]의 혼합된 피크를 나타내고 있으며, [DO]의 영향이 가장 크게 나타났다.

여기서 우리가 주목할 것은 각각의 독립된 색소의 계산된 흡수 피크와 비교하면 실험에서는 다소 다른 결과를 얻었다는 것이다. 두 가지 색소 분자간의 상호 혼합의 경우에는 흡수 피크의 주요 인자의 색소 분자를 확인할 수 있는 구조를 가지는 형태이었다. 그러나, 그림 3과 같은 다중혼합의 흡수 피크는 각각의 색소가 가지는 고유 피크는 사라지고 혼합상태에 의해 새롭게 형성된 흡수 피크의 이동 또는 변화가 관측되었다. 이것은 다중혼합에서도 회합체가 형성되기 때문으로 생각되며, 혼합 분자간에 형성되는 상호작용이 흡수피크의 형성과 이동에 크게 작용하는 것으로 확인되었다.

그림 4는 누적상태의 변화를 조사하기 위하여 헤테로(hetero) 구조를 가지는 박막을 제작하여 흡수 피

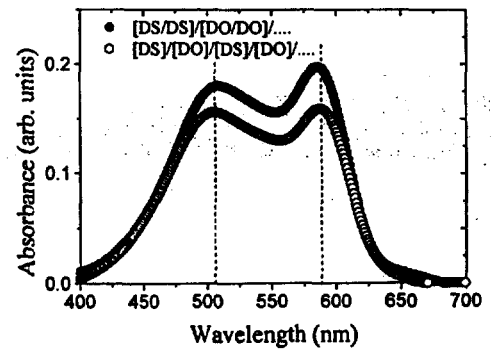


그림 4. 헤테로 구조 LB막의 흡수 스펙트럼
 Fig. 4. Optical absorption spectrum in LB film of hetero structure

크 이동을 비교하였다. 상호 누적하는 방법의 차이에 있어서 흡수 피크가 변화하며, 상호작용에 의해 막의 누적비 차이가 발생하는 것을 알 수 있었다. 그러나 막이 누적 될 때, 이러한 분자 상호간의 상호작용이 없다면 실제적으로 이들 막은 같은 흡수 피크와 강도를 가질 것으로 생각되었다.

4. 결 론

메르시아닌 색소의 혼합에 의한 분자 및 회합체 거동은 표면압-면적 곡선, 광흡수 스펙트럼으로부터 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 표면압-면적(π -A) 곡선으로부터 LB막이 누적 될 때 안정한 색소 단분자막이 형성되는 것을 알 수 있었다. 순수한 경우와 $CdCl_2 + KHCO_3$ 하층액에서의 표면압력-면적 곡선의 변화는 색소 분자와 하층액 사이의 상호작용에 의해 발생하는 분자구조의 변화와 질서적인 배열의 영향으로 생각되었다.

2) 혼합 방법을 다르게 하였을 경우, 공기/물 계면에서 형성된 단분자막이 누적막의 상태를 이미 결정하는 것으로 생각되었으며, 공기/물 계면에서 색소 분자간의 혼합은 고밀도 혼합이 일어나지 않는 형태로 존재한다는 것이 확인되었다. 따라서, 고밀도 혼합막을 얻고자 할 경우에는 색소 분자를 용액 상태로 혼합 후 전개하여 누적하는 형태가 제막성이 좋고, 혼합 및 누적시 발생하는 결함 등을 상당히 줄일 수 있다고 생각되었다.

3) 두 가지의 색소 분자간의 상호 혼합의 경우에서는 흡수 피크의 주된 요인의 색소분자를 확인할 수 있는 특징적인 구조를 가지는 형태이었다. 그러나, 그 이상의 다중 혼합에서도 회합체가 형성되기 때문으로 생각되며, 혼합 분자간에 형성되는 상호작용이 흡수피크의 형성과 이동에 크게 작용하는 것으로 확인되었다.

이 연구결과 J-회합체는 전개분자의 분자구조 변화와 하층액의 영향에 의한 질서적인 배열 등에 의해 형성되며, 상호혼합으로 인하여 유도되는 혼합 상호작용이 발생하는 것으로 생각되었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단(과제번호 : 97-01-01-

07-01-5) 연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. E. E. Jelley, "Spectral Absorption and Fluorescence of Dyes in the Molecular State", Nature, Vol. 138, pp. 1009~1010, 1936.
2. H. Kuhn, et al, "Techniques of Chemistry", Wiley, New York, Vol. 1, Part III B, p. 577, 1973.
3. T. Kobayashi "J-aggregates", World Scientific, Singapore, p. 25, 1980.
4. R. Steiger, in R. J. Cox(ed.), "Photographic Sensitivity", Academic Press, London, p. 221, 1973.
5. D. M. Buis, "Molecular Organization and Chemical Reactivity in Monolayers and Monolayer System", Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 96, pp. 319~334, 1983.
6. M. Sugi, M. Saito, T. Fukui and S. Iizima, "Effect of Dye Concentration in Langmuir Multilayer Photoconductors", Thin Solid Films, Vol. 99, pp. 17~20, 1983.
7. T. L. Penner and D. M. Buis, "The Formation of Mixed J aggregates of Merocyanine Dyes in Langmuir-Blodgett Monolayers", Thin Solid Films, Vol. 132, pp. 185~192, 1985.
8. D. M. Buis, in E. Kay and P. S. Bagus (eds.), "Topics in Surface Chemistry", Plenum, New York, p. 75, 1978.
9. K. Murata, H. K. Shin, S. Kuroda, K. Saito, "The Mutual Mixing Effect in the LB Films of Merocyanine Dyes", Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 294, pp. 113~116, 1997.
10. K. Murata, H. K. Shin, K. Saito, S. Kuroda, "The formation of J-aggregates in mutual mixing merocyanine dyes LB films", Thin Solid Films, Vol. 327-329, pp. 446~449, 1998.