

Oxazine 720의 응집 현상에 미치는 호스트의 영향

강태욱 · 이인자[†]

동국대학교 과학기술대학 나노소재화학과
(2006년 12월 21일 접수, 2007년 1월 5일 채택)

Effect of Hosts on the Aggregation Behavior of Oxazine 720

Tae-Wook Kang and In-Ja Lee[†]

Department of Nanomaterial Chemistry, College of Science and Technology, Dongguk University
(Received December 21 2006; accepted January 5, 2007)

Oxazine 720 (Ox720)의 응집체 생성을 에탄올, 물 및 TiO₂/P123 나노 복합체 분위기 하에서 흡수, 형광 및 여기상태 흡수 스펙트럼을 측정하여 연구하였다. 수용액에서 Ox720는 상당량이 H-형 이량체로 존재하며, 농도가 증가할수록 이량체의 양은 증가하였다. 주어진 농도 범위의 에탄올 용액에서는 대부분의 Ox720이 단량체로 존재하지만 미량의 H-형 및 J-형 이량체도 존재하였다. 메조구조를 갖는 TiO₂/P123 나노 복합체 박막은 에탄올 용액과 수용액의 중간 정도에 해당하는 H-형 이량체를 포함하였으며, Ox720 단량체에 대한 비교적 좋은 고체 용매이다.

The effects of the host on the aggregation behavior of Oxazine 720 (Ox720) were studied using absorption, fluorescence, and excitation spectra. The host materials used in this study were water, ethanol, and TiO₂/P123 nanocomposite. Ox720 aqueous solution contains a significant amount of H-aggregates, which increases with the increase in the concentration. In ethanol solution, Ox720 mainly exists in the monomer form and tiny amount of Ox720 exists in H- and J-aggregate forms. In the TiO₂/P123 nanocomposite thin film, the amount of H-aggregates was smaller than that in the aqueous solution but greater than that in the ethanol solution. TiO₂ nanocomposite thin film was proven to be a moderately good host for Ox720.

Keywords: aggregate, laser dye, thin film, titanium oxide

1. 서 론

Xanthene [1], phenothiazine [2], squaraine [3], cyanine [4,5]과 같은 형광 염료들은 수용액에서 응집체화 또는 이량체화 반응을 보인다는 것이 잘 알려져 있다. 일반적으로 염료 이량체의 흡수띠는 단량체에 비하여 상당히 이동되며 형광의 세기도 감소한다. 이러한 특성은 레이저 기술[6,7] 및 암의 광역학적 치료법[8]에 복잡성을 야기시키므로 관심의 대상이 되고 있다. 이량체화된 염료의 분율, 물 흡광 계수, 흡수대의 모양 등은 잘 알려져 있지 않으므로, 이량체의 형성은 Beer의 법칙을 적용하는데도 어려움이 있다. 응집체를 형성하는 염료의 경우에 붉은 빛을 흡수하는 염료는 단파장의 파란 빛이나 푸른 빛을 흡수하는 염료보다 그 응용면에서 몇 가지 장점이 있다. 그 예로는 바탕신호가 낮다는 점과 저가의 효율적인 레이저 다이오드 등을 이용할 수 있다는 점이다. 그러므로, 620 nm 이상에서 흡수하고 방출하는 새로운 염료들의 개발 및 특성 연구가 기대되고 있다.

Rhodamine 6G (R6G)는 색소 레이저의 대표적인 이득 매질로 알려져 있으나, 응집체가 형성되면 형광을 소광하기 때문에 색소 레

이저의 발진 능력을 현저히 떨어뜨린다. R6G는 상당히 높은 농도의 에탄올이나 메탄올 용액에서도 이량체가 거의 존재하지 않으나 [9] 수용액에서는 1×10^{-5} M 농도에서도 상당량의 이량체가 존재한다[9,10]. 3 블록 공중합체의 하나인 Pluronic surfactant P123 (HO(CH₂CH₂O)₂₀ CH₂CH(CH₃)O)₇₀(CH₂CH₂O)₂₀H, P123)의 미셀 속에서 R6G는 이량체가 단량체로 변환되며 형광이 증가하는 것으로 알려져 있다[1]. 실리카/P123[11,12] 및 TiO₂/P123[13]은 R6G에 대한 좋은 수용체로서 고농도의 고체 상태 레이저 매질의 개발 가능성을 보여주었다.

본 연구에서는 레이저 염료인 Oxazine 720 (Ox720)를 TiO₂/P123 박막에 도핑시킨 후, Ox720의 이량체화 반응을 흡수, 형광 및 여기상태 흡수 스펙트럼을 이용하여 관찰하고, 수용액 및 에탄올 용액에서의 결과와 비교하였다.

2. 실험

레이저 염료인 Ox720은 Exciton사에서 구입하여 그대로 사용하였다. P123, titanium tetra isopropoxide (Ti(OCH(CH₃)₂)₄, TTIP)와 에탄올(분광학급)은 Aldrich Chemical사에서 구입하였으며, 2-prop-anol, acetyl acetone, HCl도 시약급을 사용하였다.

[†] 주 저자 (e-mail: lij@dongguk.ac.kr)

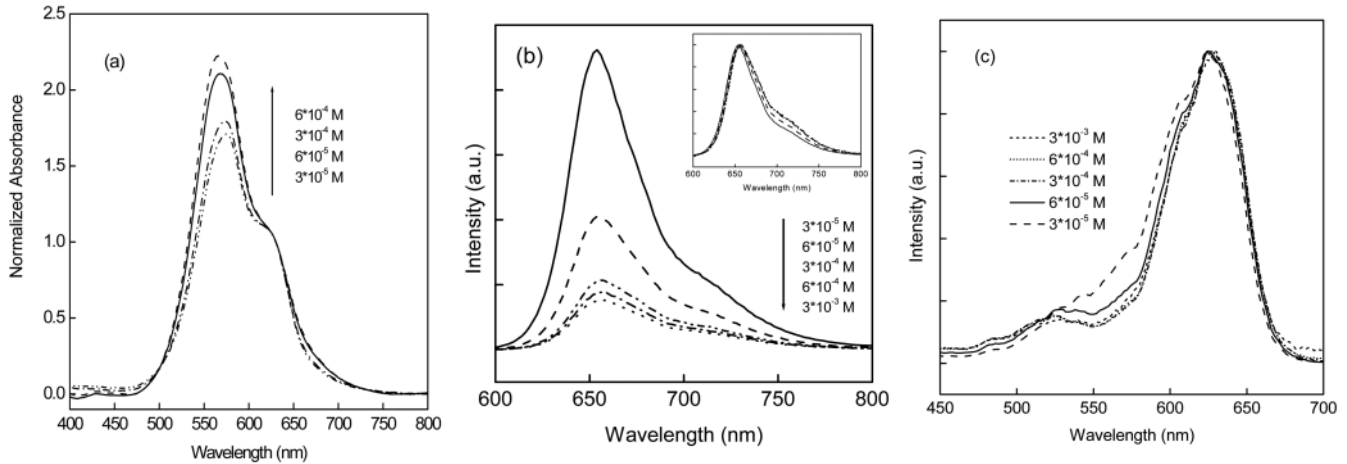


Figure 1. Spectra of Ox720 aqueous solution. (a) Absorption spectra. The absorption spectra were normalized to the monomer peak absorption; (b) fluorescence spectra. The excitation wavelength was 570 nm. The inset shows the normalized fluorescence spectra; (c) normalized excitation spectra. The spectra were normalized to the monomer peak and the probe wavelength was 730 nm.

Ox720은 에탄올 또는 3차 증류수를 이용하여 각각 2×10^{-2} M 및 3×10^{-3} M 용액을 제조한 후, 이 용액을 용매를 이용하여 점차 묽혀서 3×10^{-6} M ~ 2×10^{-2} M 용액을 제조하였다.

Ox720가 도핑된 TiO₂/P123 박막은 Yun 등의 방법을 따라 제조하였다[14]. TTIP 3.0 g, acetyl acetone 0.53 g과 4.0 g의 2-propanol을 섞어서 precursor 용액을 만들었다. P123 1.25 g을 14 g의 2-propanol에 녹이고, precursor 용액과 혼합하여 실온에서 2 h 동안 저어주었다. pH를 약 1.2 정도로 조절하기 위하여 32% HCl 0.2 mL와 증류수 0.1 mL를 첨가한 뒤, 3 h 동안 가수분해 시켰다. 이 졸 용액에 Ox720를 첨가하고 30 min간 더 저어준 뒤, 용액을 슬라이드 글라스 위에 떨어뜨리고, 스핀 코팅법 (100 rpm, 50 s)으로 박막을 제조하였다. 공기 중에서 며칠간 건조시키면 약 100 μm의 두께를 갖는 박막이 얻어졌다.

Ox720가 도핑된 박막 및 용액의 흡수 스펙트럼은 Varian사의 Cary 4000 모델 흡광분광계를 이용하여 400~800 nm 범위에서 측정하였고, 형광 및 여기상태 흡수 스펙트럼은 Varian사의 Cary Eclipse 형광분광계를 이용하여 측정하였다. integration time은 300 ms이었으며, 슬릿 폭은 5~20 nm이었다. 에탄올 용액의 흡수 스펙트럼은 용액을 두 개의 슬라이드 글라스 사이에 떨어뜨려 액막을 만들어서 측정하였고, 형광 및 여기상태 흡수 스펙트럼은 큐벳을 이용하여 측정하였다. Ox720 수용액의 스펙트럼은 큐벳을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1은 3×10^{-5} M ~ 3×10^{-3} M Ox720 수용액의 흡수(a), 형광(b) 및 여기 상태 흡수 스펙트럼(c)이다. 흡수 스펙트럼에서는 ~570 nm와 ~625 nm에 위치한 두 개의 흡수띠가 관찰되었는데, 두 봉우리의 상대적인 높이는 농도에 의존하였다. 용액이 묽어질수록 ~570 nm 흡수띠의 세기가 상대적으로 점점 감소하였으며, 1.5×10^{-5} M 이하의 농도에서는 ~625 nm 흡수띠 보다도 오히려 흡광도가 낮아졌다(not shown). 그러므로, ~570 nm 흡수띠는 진한 용액에서 더 안정화되는 화학종에 기인한 것이다. Excitation theory [15,16]는 동등한 여기 상태 에너지 준위를 갖는 두 개의 단량체 염

료가 이량체를 형성하게 되면 여기 상태가 두 개의 서로 다른 에너지 준위로 분리된다고 예측하였다. 결과적으로 이량체의 두 준위는 단량체의 준위보다 높은 곳과 낮은 곳에 각각 하나씩 위치하게 된다. 평행한 샌드위치형 이량체(H-형)는 낮은 에너지 준위의 전이가 금지되므로 청색 이동한 흡수 띠가 관찰되게 되고, head-to-tail형 이량체(J-형)는 높은 에너지 준위의 전이가 금지되므로 적색 이동된 흡수 띠가 관찰된다. 용액 내에서 형광 염료들은 대부분 H-형 이량체 만이 관찰되기 때문에, 625 nm 흡수띠는 단량체, 570 nm의 흡수띠는 H-형 이량체에서 기인한다고 할당할 수 있다. 3×10^{-5} M의 묽은 용액에서도 단량체보다 더 많은 양의 H-형 이량체가 생성된 점으로 보아 수용액에서는 H-형 이량체의 생성이 용이하다는 것을 알 수 있다.

Figure 1(b)와 (c)에 따르면 Ox720 수용액의 형광 세기는 농도가 증가할수록 감소하지만, 형광 및 여기상태 흡수 스펙트럼 모양은 농도에 무관하게 비슷하였다. 이 결과는 Ox720의 여기 상태 흡수 스펙트럼은 단량체의 흡수 스펙트럼에 해당한다는 것을 의미한다.

그러나, Ox720 에탄올 용액은 수용액과는 크게 다른 분광학적 특성을 나타내었다. Figure 2(a)에 따르면 에탄올 용액에서는 최대 흡수띠가 ~625 nm에서, shoulder는 ~580 nm에서 관찰되었다. 주어진 농도 범위 내에서 스펙트럼의 모양이 농도에 거의 의존하지 않는 점으로 보아 ~625 nm 봉우리는 단량체의 origin band로, 580 nm의 shoulder는 주로 진동-전자 전이에 기인한 것으로 할당할 수 있다. Figure 2(b)에 나타난 형광 스펙트럼은 농도가 진해질수록 피크가 넓어지며 적색 이동하였고, 이 결과는 Ox720의 재흡수 및 장파장에서의 재방출로 설명할 수 있다. 여기 파장은 626 nm이었으며, 단량체의 피크 위치에서 정규화하였다. 용액의 농도가 증가하여도 흡수 스펙트럼의 모양은 큰 변화가 없었지만, 형광의 세기는 감소한다는 사실은 농도가 증가함에 따라 에탄올 용액에서도 이량체가 점진적으로 생성되어 형광을 소광하기 때문으로 해석될 수 있다. 검출 파장 730 nm에서 측정한 여기 상태 흡수 스펙트럼(그림 2(c))에 따르면 검출 파장에 무관하게 2.5×10^{-5} M 농도까지는 농도가 증가함에 따라 625 nm의 방출도 함께 증가하였으며, 그 모양은 흡수 스펙트럼과 비슷하였다. 그러나, 1×10^{-4} M 용액에서는 625 nm의 방출이 감소하며 650 nm 및 565 nm에 위치하는 2 개의 피크로

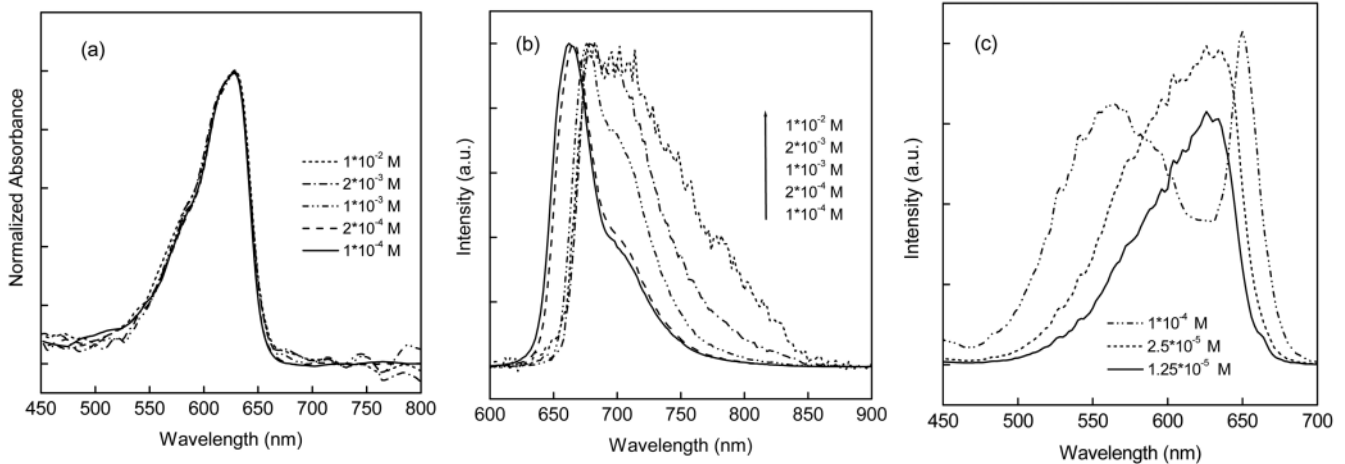


Figure 2. Spectra of Ox720 in ethanol. (a) Absorption spectra. The absorption spectra were normalized to the monomer peak absorption; (b) normalized fluorescence spectra. The excitation wavelength was 626 nm. The inset shows the normalized fluorescence spectra; (c) excitation spectra. The spectra were normalized to the monomer peak and the probe wavelength was 730 nm.

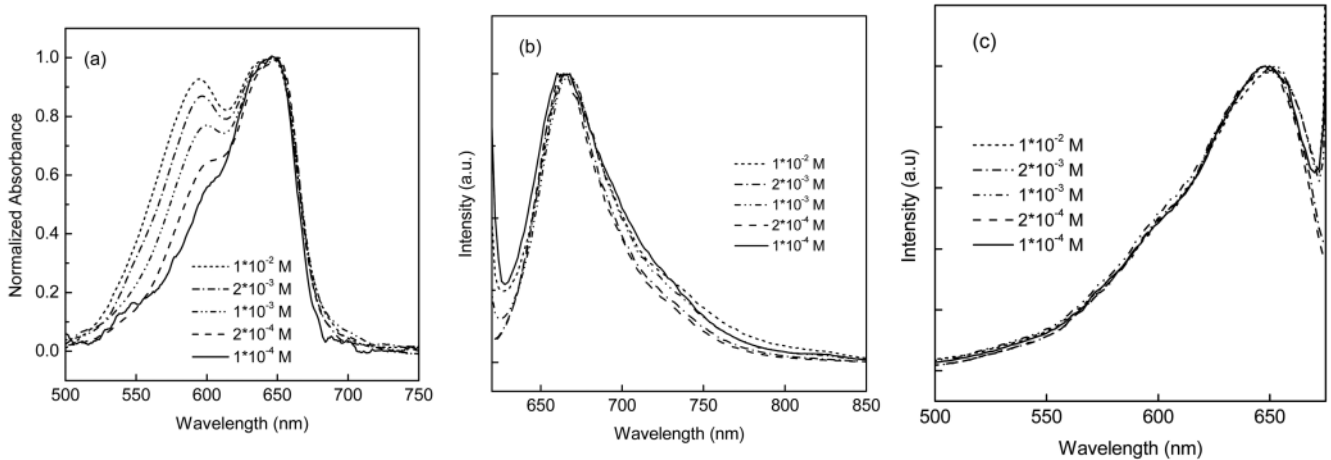


Figure 3. Spectra of Ox720 in $\text{TiO}_2/\text{P123}$. (a) Absorption spectra. The absorption spectra were normalized to the monomer peak absorption; (b) fluorescence spectra. The excitation wavelength was 593 nm. The inset shows the normalized fluorescence spectra; (c) excitation spectra. The spectra were normalized to the monomer peak and the probe wavelength was 700 nm.

분리되었다. 650 nm에 위치한 피크는 상대적으로 폭이 좁고, 단량체 흡수띠의 장파장 쪽 tail 부분에 위치하며, Stoke shift가 작다는 점으로 보아 에탄올 용액에 미량의 J-형 응집체가 존재하는 것으로 생각된다.

$\text{TiO}_2/\text{P123}$ 막에 분산된 Ox720의 분광학적 특성은 Figure 3에 나타내었다. 1×10^{-4} M 농도에서는 흡수 스펙트럼이 에탄올과 거의 비슷하였으나, 농도가 증가함에 따라 595 nm에 위치한 흡수대가 증가하기 시작하여 1×10^{-2} M에서는 595 nm와 650 nm의 흡수대 크기가 비슷해졌다. 메조 구조를 갖는 $\text{TiO}_2/\text{P123}$ 막에서 Ox720의 H-형 이량체는 물과 에탄올 용액의 중간 정도로 생성되는데, 이것은 $\text{TiO}_2/\text{P123}$ 가 분자들의 응집을 억제한다는 것을 의미한다. 계면 활성제인 P123가 micelle을 형성하면서 Ox720를 분산시킨 결과라고 할 수가 있다. 그러나, 염료가 같은 농도로 도핑된 $\text{TiO}_2/\text{P123}$ 박막의 경우에 Ox720는 R6G [13]와 비교하여 상대적으로 더 많은 양이 이량체로 존재하였으며, 수용액에서도 비슷한 결과를 나타내었다. 이 결과는 $\text{TiO}_2/\text{P123}$ 가 Ox720의 단량체를 비교적 잘 수용하지만, R6G

의 단량체 보다는 덜 수용한다는 것을 의미한다. (b)와 (c)는 형광 스펙트럼과 여기 상태 흡수 스펙트럼을 나타낸 것으로, 최대 형광은 ~ 656 nm에서 관찰되었으며, 700 nm에서의 형광에 최대로 기여하는 화학종은 ~ 650 nm에서 흡수하는 화학종이다. 스펙트럼의 모양은 농도에 관계없이 거의 비슷하였고, 수용액이나 에탄올 용액과 마찬가지로 농도가 증가할수록 방출 세기가 감소하였는데, 이것은 방출이 주로 단량체에 의해 이루어짐을 의미한다.

4. 결 론

$\text{TiO}_2/\text{P123}$ 박막에 분산된 Ox720의 응집 현상을 분광학적으로 연구하고, 그 결과를 수용액과 에탄올 용액의 스펙트럼과 비교하였다. Ox720는 수용액에서 상당량이 H-형 이량체로 존재하며, 농도가 증가할수록 이량체의 양은 증가하였다. 에탄올 용액에서는 대부분이 단량체로 존재하였으며, 흡광법으로는 검출이 어렵지만 방출법으로는 검출될 정도의 소량의 H-형 및 J-형 이량체가 존재하였다. 메조

구조를 갖는 TiO₂/P123 박막에서는 H-형 이량체가 에탄올 용액과 수용액의 중간 정도에 해당하는 양 만큼 생성되었으며, 이 박막은 Ox720 단량체에 대한 비교적 좋은 고체 용매라고 할 수 있다.

감 사

이 연구는 2002학년도 동국대학교 연구년 지원에 의하여 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. R. Vogel, M. Harvey, G. Edwards, P. Meredith, N. Heckenberg, M. Trau, and H. Rubinsztein-Dunlop, *Macromol.*, **35**, 2063 (2002).
2. C. Lee, Y. W. Sung, and J. W. Park, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 893 (1999).
3. S. Das, K. G. Thomas, K. J. Thomas, V. Madhavan, D. Liu, P. V. Kamt, and M. V. George, *J. Phys. Chem. B.*, **100**, 17310 (1996).
4. E. E. Jelly, *Nature*, **138**, 1009 (1936).
5. G. Scheibe, *Angew. Chem.*, **49**, 563 (1936).
6. K. H. Drexhage, *Topics in Applied Physics : Dye Lasers*, ed. F. P. Schäfer, vol 1, Springer, Berlin (1973).
7. M. Maeda, *Laser Dyes*, Academic press, Tokyo (1984).
8. T. J. Dougherty, J. E. Kaufman, A. Goldfarb, K. R. Weishaupt, D. G. Boyle, and M. Mittelman, *Cancer Res.*, **38**, 2628 (1978).
9. P. Innocenzi, H. Kozuka, and T. Yoko, *J. Non-Cryst. Solids*, **201**, 26 (1996)
10. F. P. Schäfer, *Topics in Applied Physics: Dye Lasers*, vol. 1, Springer, Berlin (1973).
11. F. Marlow, M. D. McGehee, D. Zhao, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky. *Adv. Mater.*, **22**, 632 (1999).
12. G. Wirnsberger and G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **12**, 2525 (2000).
13. R. Vogel, P. Meredith, M. D. Harvey, and H. Rubinsztein-Dunlop, *Spectrochim. Acta A*, **60**, 245 (2004).
14. H. Yun, K. Miyazawa, H. Zhou, I. Honma, and M. Kuwabara, *Adv. Mater.*, **13**, 1377 (2001).
15. M. Kasha, *Radiat. Res.*, **20**, 55 (1963).
16. V. I. Yuzhakov, *Russ. Chem. Rev.*, **48**, 1076 (1979).