

전자 스핀 공명을 이용한 메로시아닌 색소 LB막의 특성

Characteristics of Merocyanine Dye LB Films Using
Electron Spin Resonance Spectroscopy

신 훈규, 권 영수

동아대학교 공과대학 전기공학과

Hoon-Kyu Shin, Young-Soo Kwon

Dept. of Electrical Eng., Dong-A University

Abstract

The role of ESR spectroscopy in the characterization of functional LB films is discussed. Optical absorption were performed on LB films of binary mixtures of three kinds of merocyanine dyes where DS and 6Me-DS form J-like aggregates but not DO in single component films. The observed optical absorption spectra of mixed films were markedly dependent on the combination of dyes. We found the formation of J-aggregates in a mixed merocyanine dyes containing a non J-aggregate forming dye DO, in a single component case. In structural studies, ESR is of particular important in the analysis of molecular orientation of LB films. Development of new functional LB films may provide more cases where ESR spectroscopy will clarify the nature of such films.

1. 서론

Langmuir-Blodgett(LB)법은 수면상에 형성된 단분자를 고체 기판위에 누적시키는 방법으로, 여러분야의 응용을 목표로 여러가지 기능성의 분자를 이용한 LB막이 개발되고 있다.¹⁾ 그러나, 분자의 배열·배향구조를 제어하는 것을 목적으로할 경우 제작된 막의 평가는 중요한 문제가 되고 있다.²⁾ 제작된 막 가운데에 전자가 포함되어 있는 경우에는 전자 스핀 공명(Electron Spin Resonance, ESR) 스펙트럼을 이용하여 구조 해석이 가능하며, 특히, 미세한 해석이 요구되는 막의 분자배향 해석에 유용한 방법이다.³⁾

본 논문에서는 광 흡수 스펙트럼을 이용하여 메로시아닌 색소 LB막의 분자배향질서 상태와 분자구조 제어의 가능성 등을 확인하였다. 또한, 전자 스핀 공명으로 제작된 LB막의 분자배향 해석 및 전자상태 해석을 하였다.

2. 시료 및 실험 방법

2.1 시료

본 연구에서 사용한 메로시아닌 색소는 DO, DS 및 6Me-DS를 사용하였으며, Subphase는 CdCl₂, KHCO₃를 혼합하여 사용하였다. 메로시아닌 분자는 donor nucleus(분자의 왼쪽부분)와 acceptor nucleus(분자의 오른쪽 부분)로 공유 결합 되어있다. DS와 6Me-DS는 광 흡수 스펙트럼에서 red-shifted band, J-band의 피크가 발생하며, 색소 분자의 J-aggregate 형성을 나타낸다⁴⁾. 메로시아닌 색소의 분자구조와 분자내의 좌표축은 그림1과 같다.

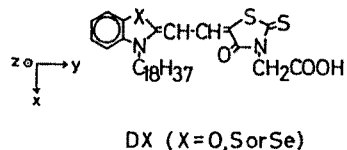


Fig. 1. Chemical structure and molecular axes are defined.

2.2 실험 방법

LB막의 광 흡수 스펙트럼 측정용 위하여 유리 기판위에 수직부착법으로 Arachidic acid CH₃(CH₂)₁₈COOH(C₂₀)를 친수기 부분이 누적되는 Y type으로 누적한 후, 20±1℃의 4×10⁻⁴M CdCl₂ 와 2×10⁻²M KHCO₃를 포함하는 Subphase를 사용하여 메로시아닌 색소 다층 LB막을 누적하였다.

메로시아닌 색소 용액은 순수인 경우와 혼합한 경우로하여 π -A, 광흡수 스펙트라, 전자스핀 공명을 측정하였다.

전자 스핀 공명측정에 사용된 기관으로는 PET[poly(ethyleneterephthalate)]를 기관으로 사용하였다. 이 기관의 특징은 막을 누적한 후에 임의의 크기로 잘라서 샘플을 만들 수가 있다는 것이다. LB막의 누적조건을 요약하면 표 1과 같다.

Table 1. Deposition condition of LB films.

시 료	Merocyanine (DO, DS, 6Me-DS)
Arachidic acid 누적	5층, Y type(친수기부분), $2 \times 10^{-2} M$
dipping speed	5~10 mm/min
누적표면압	25 dyne/cm
subphase	$4 \times 10^{-4} M$ CdCl ₂ $2 \times 10^{-2} M$ KHCO ₃
온 도	20 °C ± 1 °C
기 판	slide glass(광흡수 스펙트라 측정용) PET(전자 스핀 공명 측정용)

3. 실험 결과 및 검토

3.1 광흡수 스펙트라 특성

그림 2는 메로시아닌 색소(DO, DS, 6Me-DS) LB막의 광흡수 스펙트라이다. DS와 6Me-DS는 600nm 주위의 red-shifted band의 특성을 나타내고, DO는 500nm주위의 single-peaked monomer band의 특성을 나타내었다. 따라서, 메로시아닌 색소 LB막의 흡수 스펙트라가 가시광선 파장에서 각각 다른 흡수 피크를 나타내는 것을 알 수 있다.

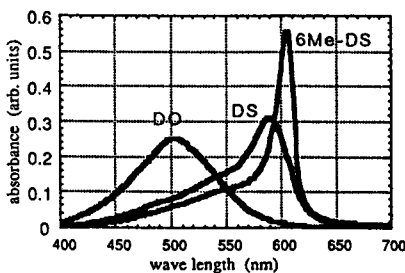


Fig. 2. Optical absorbance spectra of merocyanine

그림 3은 혼합막과 헤테로막에 대한 광흡수 피크를 측정한 결과이다. 그림 3에서 헤테로막이 혼합막보다 흡수피크가 낮은 것은 헤테로막의 메로시아닌 분자의 패킹 상태가 좋지 않기 때문으로 생각된다. 즉, 혼합막의 경우에 메로시아닌 분자의 패킹상태가 양호하기 때문에 광 흡수 피크가 높게 나타나는 것이다.

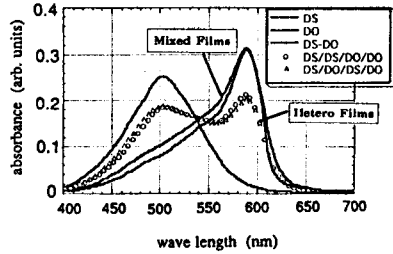


Fig. 3. Optical absorbance spectra of mixed & hetero LB film.

그림 4는 색소-지방산 혼합 LB막의 열처리에 의한 분자 배향의 변화를 광흡수 스펙트라로 측정 한 결과이다. 실선은 DS막의 광흡수 스펙트라이다. 590nm의 피크를 가진 흡수밴드는 J-band로서 이 막을 90°C에서 30분간 가열한 경우 J-band가 사라진 것을 알 수 있다.(점선)

그림 4의 열처리 후의 흡수 피크(점선)는 용액중의 메로시아닌 색소 분자의 monomer가 나타 내는 흡수 피크와 위치가 일치하므로 J-aggregate 가 해리한 것을 나타내고 있는 것으로 생각된다. 이 결과는 색소 LB막의 구조유연성을 나타낸 것으로 생각된다.

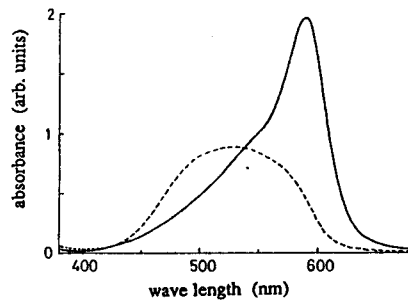


Fig. 4. Optical absorption spectra of an as-grown DS film (solid line) and the same film after heat treatment (dashed line).

메로시아닌 LB막에서 J-aggregate의 주목할 만한 특징은 색소분자가 LB막에서 이방적인 배향 질서를 가지고 있는 것이다. 일반적으로 LB막은 기관에 대해 수직방향에서는 높은 배향질서를 가진 층상구조로 되어 있지만 LB막의 수평방향에 대해서는 배향질서성이 무질서하여 분명하지는 않다. 그림 5는 수직부착법에 의해 제작된 메로시아닌 LB막의 편광 흡수 스펙트라 이다. 이 편광 흡수 스펙트라는 LB막에서 이색성을 나타낸다. 실선은 편광방향이 부착방향에 평행한 방향(0°)의 스펙트라이며, 점선은 부착방향에 대하여 90°의 편광

흡수스펙트라를 나타낸 것이다. 실선의 흡수강도가 점선 보다 큰 것은 LB막에서 분자의 배향 분포가 기판의 부착방향(dipping direction)에 대해 기울어져 있는 것을 알 수 있다.

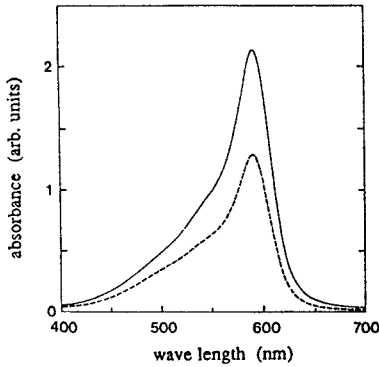


Fig. 5. Optical absorbance spectra of polarizer for mixed LB film.

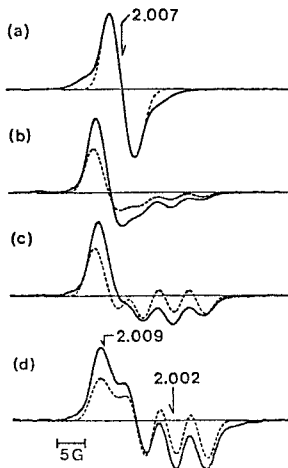


Fig. 6. Orientation dependence of the first-derivative ESR spectra of a DS film at room temperature. (solid line). The external field is normal to the film plane in (a), whereas it lies in the film plane and makes an angle of 0° , 45° , 90° with dipping direction of the substrate for (b)–(d), respectively.

3.2 전자 스핀 공명에 의한 분자배향 해석

그림 6은 DS색소 LB막의 ESR 스펙트라의 방향 의존성을 나타낸 것이다. 각 스펙트라는 외부 자장의 방향이 (a)에서는 기판면에 수직, (b)~(d)는 막에서 기판의 부착방향에 대하여 각각 0° , 45° , 90° 의 각도를 가지고 있다. $g_x(=x(2.007))$, $y(2.009)$, $z(2.002)$ 는 각각의 분자축의 g 값을 나타내고 있다. (c)에서 y 및 z 성분이 한개의 스펙트라 위에서 동시에 관측되는 것은 막에서 분자 배향분포가 각각 다른 g 성분의 신호로 생각된다. 또한, (b)~(d)는 이 두개의 성분의 강도가 다르고 배향분포가 같지 않다는 것을 나타내고 있다.

4. 결론

광 흡수 스펙트라 측정 결과 메로시아닌 색소 DS와 6Me-DS는 600nm 주위의 red-shifted band의 피크 특성을, DO는 500nm 주위의 single-peaked monomer band의 특성을 나타내었다. 따라서, 혼합 메로시아닌 색소 LB막이 고유한 광 흡수 피크를 가지고 있고, 편광의존성이 있음을 확인하였다.

색소 LB막의 구조유연성 등에 의해 J-aggregate 형성 및 해리 등을 확인하였고, 광흡수 피크 조절이 가능한 것은 분자배열 질서의 구조제어가 가능함을 나타내는 것으로 생각된다. 또한, ESR 스펙트라로서 색소 LB막에 존재하는 안정한 분자의 분자배향 해석이 가능하였다.

참고문헌

- 1) 권 영수의 1인, "신기능소자의 행방(I),(II),(III)", 전기학회지, 36권, 8호, PP.51-56, 9호, PP.26-31, 11호, pp.41-49, 1988.
- 2) J. E. Wertz, et al, "Electron Spin Resonance" McGraw-Hill, New York, N.Y. 1972.
- 3) 伊達宗行, "電子スピン共鳴", 培風館, 東京, 1978
- 4) 신 훈규, 권 영수, "혼합메로시아닌 LB막의 광흡수 스펙트라", 한국전기전자재료학회 춘계학술대회, pp.35-37, 1996.