

# 광정보저장용 아조벤젠 타입 고분자에서의 광유도 복굴절

## Photo-induced birefringence on azobenzene type polymer film for optical memory

여세연, 이현기, 황의중, 오차환, 송석호, 김필수, 한양규\*  
 한양대학교 물리학과, \*한양대학교 화학과  
 tangi@orgio.net

아조벤젠 고분자는 가역적 광이성화 과정에 의한 광유도 복굴절을 일으키는 물질로 광정보저장용 및 광소자용 매질로서 많은 연구가 이루어져 왔다. 일반적으로 아조벤젠 고분자는 rod-like 형태의 안정한 trans 상과 banana-like 형태의 준 안정한 cis 상의 이성체가 존재하고 이 두 이성체는 광에 의해 여기되어 서로 다른 이성체로의 이성화가 일어나는데, 특히 막대 모양의 trans 상의 분자가 여기 시키는 광의 편광 방향에 수직으로 정렬하면서 복굴절이 유도되며 cis 상의 분자는 복굴절의 유도와 무관하다고 알려져 있다. 각각의 이성체가 흡수하는 에너지는 보통 visible 영역에  $n\pi^*$  에너지 밴드와 UV 영역에  $\pi\pi^*$  에너지 밴드가 있는데, trans의  $n\pi^*$  밴드는 forbidden 되어 있으므로 선풍광된 UV light에 의해 trans molecule이 정렬되어 복굴절이 유도된다. 그러나 cis 상의 에너지 흡수 파장인 500 nm 근처의 파장을 갖는 빛에 의해서도 복굴절이 크게 유도됨이 관측되므로 광이성화 과정과 분자의 정렬에 대한 좀 더 깊은 이해가 필요하게 되었다. 본 논문에서는 UV 및 visible 영역의 여러 가지 파장의 빛에 의해 유도되는 시간에 따른 복굴절의 변화를 각각 측정하였다. 또한 trans 분자의 각도에 따른 분포에 대한 비율 방정식을 세우고 시간에 따른 각 방향의 trans 분자의 분포를 전산 모의 시뮬하였고, 이로부터 계산되어진 복굴절의 시간 변화를 실험결과와 비교하였다.

본 논문에서 사용된 PCN은 그림 1과 같이 365 nm 근처에 trans의  $\pi\pi^*$  밴드가 있고, 450 nm에서 500 nm 사이에 cis의  $\pi\pi^*$  밴드를 가지고 있는 아조벤젠 타입의 고분자이다.

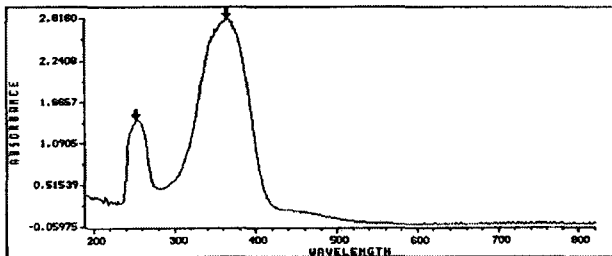


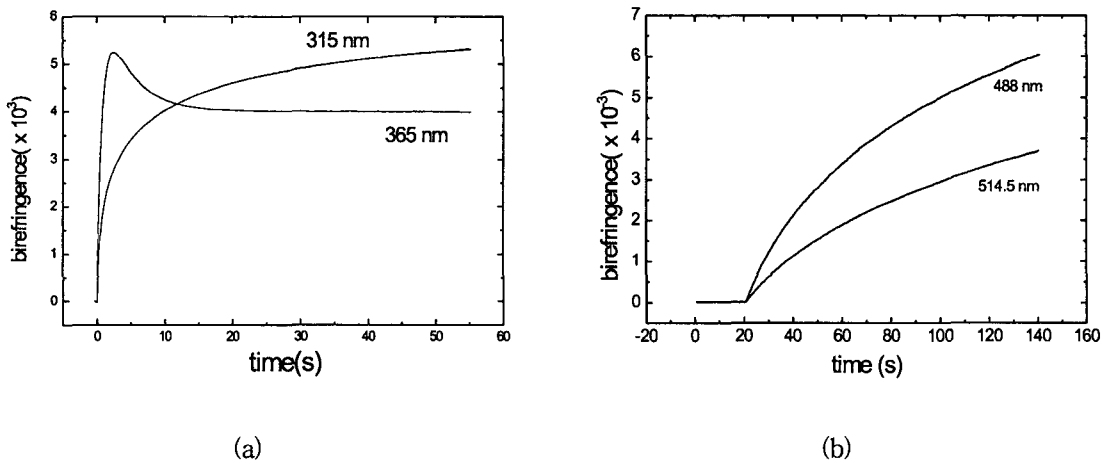
그림 1. PCN 고분자의 흡수 스펙트럼

광원으로 Xe lamp를 사용하였고, 원하는 파장을 선택하기 위해 10 nm의 FWHM을 갖는 band pass filter를 사용하였다. visible 영역의 광원으로 multi mode를 갖는 Ar+ laser를 사용하였고 회절격자를 이용하여 488 nm의 파장과 514 nm의 파장을 분리하였다. 또한 532 nm 파장의 빛은 Nd:YAG laser의

second harmonic된 빛을 사용하였다. 먼저 315 nm와 365 nm에 각각 피크 파장을 갖는 빛으로 여기 시켰을 때 복굴절의 변화를 측정하였다. 그림 2(a)에서 보는 것처럼 각각의 경우 시간에 따른 복굴절의 변화는 서로 다른 양상을 보인다. 315 nm에 피크를 갖는 파장의 빛으로 여기 시켰을 경우 복굴절이 지속적으로 증가하다가 일정한 값에서 포화되지만 365 nm에 피크를 갖는 파장의 빛으로 여기 시켰을 경우에는 복굴절이 매우 빠르게 증가하다가 다시 감소하여 일정한 값에 머무르는 것을 알 수 있다. 비율방정식에 의한 전산 모의시능 결과에서 trans 상에서 cis 상으로의 이성화 과정의 비율이 그 반대의 경우보다 매우 클 때는 복굴절이 매우 빨리 증가한 후에 다시 감소하는 양상을 보임을 알 수 있었고, cis 상에서 trans 상으로의 이성화 과정의 비율이 증가함에 따라 복굴절의 변화는 다시 감소하지 않고 지속적으로 증가함을 알 수 있었다. 따라서 315 nm 근처에 cis 상의 에너지 밴드가 존재한다고 예측할 수 있었고, 이는 cis 상의  $\pi\pi^*$  흡수 밴드에 해당한다고 볼 수 있다.

또한 cis의  $n\pi^*$  흡수 밴드로 알려진 visible 영역의 488nm와 514nm 파장의 빛으로 여기 했을 때 그림 2(b)에 보이는 바와 같이 복굴절의 변화가 크게 증가하는 양상을 보였다. 초기상태에서는 cis 상이 불안정하므로 대부분 trans 상으로 존재하고 cis 상의 분자는 매우 적다고 볼 수 있다. 따라서 cis 의 흡수 파장의 빛을 조사하더라도 cis->trans 광이성화 과정을 통해 trans 상의 분자가 정렬하는 양이 적으므로 488 nm 나 514 nm 파장의 빛에 의한 복굴절의 큰 증가는 설명하기 힘들다. 그러나 이 때의 시간에 따른 복굴절의 변화가, 315 nm에 피크 파장을 가지는 빛으로 여기 시킨 경우의 복굴절의 변화와 유사한 것은 visible의 빛에 의해 cis-trans 이성화 뿐만 아니라 trans-cis 이성화 과정도 동시에 일어나기 때문이라고 볼 수 있다.

이상으로 아조벤젠 타입 고분자에서 광에 의한 복굴절의 유도를 광이성화 과정으로 설명하였다. trans의 흡수밴드 근처에 cis의 흡수 밴드가 존재함을 관측하였고, 광유도 복굴절의 변화는 파장에 민감함을 알 수 있었다. 또한 광유도 복굴절의 크기와 변화는 trans->cis 이성화과정과 cis->trans 이성화과정의 비율에 의존함을 알 수 있었다.



(a) (b)  
 그림 2. 광유도복굴절의 시간에 따른 변화  
 ((a) UV light로 여기 했을 때, (b) visible beam으로 여기 했을 때)

T  
B