

광학여기상태에 따른 아조벤젠 분자의 구조변화와 광학스위치로의 응용에 대한 고찰

여현우*

*Department of Chemical and Biomolecular Engineering, KAIST, 291 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea
E-mail: dndhdnrl@kaist.ac.kr

아조벤젠 (Azobenzene)은 광스위치분자 소자로서 빛에 의해 분자의 구조가 바뀌는 성질을 가지고 있다. 이러한 특성은 전류를 적절히 조절하는 온/오프 기능의 수행 가능성을 제시한다. 빛의 파장에 따라 두 벤젠 고리를 연결하는 원자들 (CNNC)의 광학여기상태가 달라지며, 그 결과로 CNNC 각도의 변화가 나타난다. 이는 아조벤젠 구조의 변화를 가져오며, 크게 cis-, trans-(CNNC 각도 기준으로 각각 0°, 180°)로 나뉜다. 이 연구에서는 LCAO-DFT 제일원리 계산을 이용하여, CNNC 각도에 따른 분자 구조의 변화와 안정성을 바닥상태(S₀)와 광학여기상태(S₁, nπ*)로 나누어 살펴보았다. 그 결과 바닥상태에서는 trans-구조가 가장 안정하였고, 광학여기상태에서는 CNNC 각도가 90° 부근에서 가장 안정한 구조를 가졌다. 또한, 바닥상태에서는 cis-, trans-사이에 에너지 장벽이 있는 반면 광학여기상태에서는 에너지 장벽이 없음을 관찰하였다.

INTRODUCTION

21세기 연구의 가장 뜨거운 주제는 '지속가능한 개발' 이라고 해도 과언이 아니다. 화석연료 이외의 에너지를 찾기 위해 수많은 연구가 이루어져왔고, 이루어지고 있다. 그 중에서도 광에너지는 공간적 제약없이 원격제어로 에너지를 전달할 수 있는 이상적인 에너지원이다. 빛은 소재를 파괴하지 않고, 원하는 부분만 국소적으로 가할 수 있으며 쉽게 원격제어가 가능한 아주 이상적인 비접촉식 에너지원이다. 비단 에너지원뿐만 아니라, 가역성 광학분자의 구조변화를 잘 이용한다면 우리가 원하는 물질의 성질을 가역적으로 변화시킬 수도 있을 것이다. 그 중에서도 아조벤젠 (azobenzene) 이라는 소재에 주목해보면, 아조벤젠은 빛을 입사하면 구조의 변화가 cis- 와 trans-로 아주 명확하게 바뀐다. 바닥상태인 trans상태에서 벤젠고리간의 길이가 9.0 Å인 선형이지만, 365nm정도의 파장을 가진 자외선을 입사하면 지름 5.5 Å을 가진 원형의 cis형태로 변화한다. 이

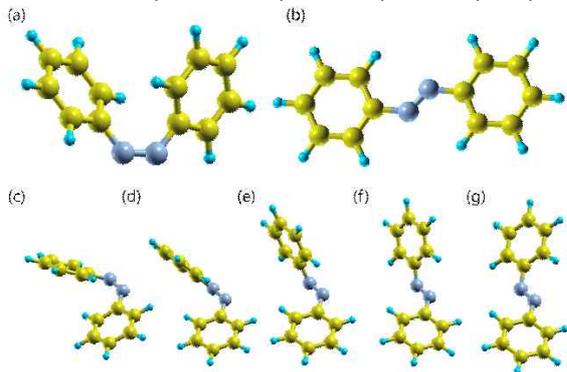


Fig. 1 (a) cis-아조벤젠, CNNC각도 0° (b) trans-아조벤젠, CNNC 각도 180° (c)~(g)는 각각 CNNC 각도 30°, 60°, 90°, 120°, 150°. 것은 분자내 para carbon 사이의 거리가 감소했다는 것을 의미한다. 하지만 이 cis형태는 불안정하고, 420nm 이상의 파장을 가진 가시광선을 쬐주면 다시 trans형태로 변화한다. 또한 이러한 변

화는 가역적이다. 아조벤젠을 포함한 고분자물질은 micro-부터 macro-까지 다양한 크기로 설계가 가능하고, 이러한 특성을 이용한다면 전류를 조절하여 ON/OFF신호를 제어하는 스위치로서도 사용할 수 있다.[1][2]

이 연구에서는 제일원리 계산을 통하여 아조벤젠이 바닥상태와 광학여기상태를 각각의 원자구조, 에너지 안정성으로 나누어 관찰하였다.

CALCULATION METHODS

이 실험의 모든 결과는 에디슨 소프트웨어로 등록되어 있는 Linear Combination of Atomic Orbitals 기반 Density Functional Theory 전자구조계산 SW(LCAODFTLab)을 사용하였다. 교환 상관관계는 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 식에서 일반화된 기울기 근사(Generalized Gradient Approximation)를 사용하였다. 비물질적인 상호작용을 제거하기 위해 Lattice constant를 a=b=c=20Å로 만들었다. 한 개의 분자를 계산하기 때문에 1x1x1의 K-point 조사를 하였다. 기본적으로 double-ζ-plus-polarization (DZP) 수준의 기저와 100 meV의 에너지 감침을 사용하였으며, 후에 다른 기저에 따른 결과값을 보기 위하여 DZP-080meV, TZP-080meV 또한 사용하였다.

RESULTS AND DISCUSSION

아조벤젠은 조사된 빛을 이용하여 두 벤젠 고리 사이에 연결된 분자들을 변화시킨다. 그 변화 정도를 측정하는 방법은 대개 CNN 각도 또는 CNNC각도로 나타낼 수 있는데, 이 연구에서는 CNNC 각도를 기준으로 계산을 진행하였다. 우리가 정의한 CNNC각도는 CNN, NNC로 만들 수 있는 두 개의 평면 사이의 이면각을 의미한다. 계산 모델들은 각각의 CNNC 각도를 cis(CNNC 각도 0°)에서 trans(CNNC 각도 180°)사이의 5° 간격으로 나누어 계산되었다. CNNC각도가 주요한 변수가 되므로, 5° 간격으로 CNNC각도를 고정하고 나머지 부분을 구조 최적화를 거쳐 모델링을 완성하였다. Fig. 1은 구조 최적화를 끝낸 대표적인 모

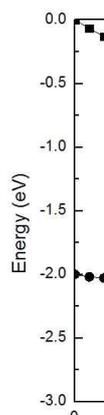


Fig. 2 (표식)의

Trans - C (eV)
에너지

Table 1. 기 지 차이 및

델들을 보여준다. (a)와 (b)는 각각 cis-, trans- 구조를 나타내며, (c)~(g)는 30° 간격으로 30°, 60°, 90°, 120°, 150°를 조사한 것을 보여준다. Fig. 1 모델들은 바닥상태(S0)의 계산을 보여주는 데, 광학여기상태(S1)의 모델들과 비교하였을 때 구조적으로 큰 차이가 없었다.

Fig. 2는 바닥상태와 광학여기상태에서 각각 CNNC 각도를 고정한 뒤 구조최적화를 통해 얻은 상대적인 총 에너지를 보여준다. 바닥상태일 때, trans-구조가 cis-구조보다 -0.109 eV만큼 더 안정하다. 이것은 기존에 알려진 trans-아조벤젠의 구조가 가장 안정하다는 것과 일치하였다.[3] 또한 trans-구조의 에너지를 기준으로 하여 cis-구조로 변화하는 에너지 장벽은 1.379 eV로 나타났다. 이 장벽의 크기는 바닥상태에서 cis-trans 구조의 변화가 자유롭지 못하다는 것을 나타낸다. 광학여기 상태일 때, trans-구조가 cis-구조보다 더 안정하나 90° 부근에서 가장 안정하다. 이것은 아조벤젠 분자가 광학여기상태에서 다시 바닥상태로 돌아올 때 기존 바닥상태의 에너지장벽을 무시하여 cis-와 trans- 모두로 변할 수 있음을 의미한다.

마지막으로 Fig. 3은 여러가지 기저에 따른 바닥상태와 광학여기상태의 에너지를 나타내었다. Fig. 2의 경우는 DZP 수준의 기저와 100 meV의 에너지 갭을 사용하였는데, LCAO 계산에서는 기저의 수준을 더 높일수록, 에너지 갭을 더 낮출수록 보다 정확한 계산을 할 수 있다고 알려져 있다. 따라서 기저의 수준을 높여가면서 같은 계산을 반복하였다.

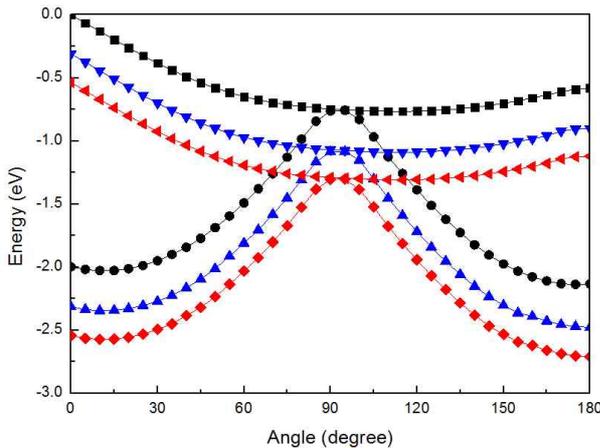


Fig. 3 여러가지 기저에 (빨강-TZP,080meV 파랑 -DZP,080meV,검정-DZP-100meV) 따른 바닥상태와 광학여기상태의 상대에너지

기저의 수준을 올릴수록, 더 정확한 에너지 값이 계산되어 전체적으로 에너지 값이 낮아지는 것을 알 수 있다. 그러나 그래프개형이 같고, Table 1에서 나타난 것처럼 trans-cis의 구조 에너지 차이와 에너지 장벽 차이가 거의 없는 것으로 보아 기저 수준의 차이는 아조벤젠 분자를 LCAO에서 계산할 때 커다란 변수가 아니라는 것을 알 수 있다.

CONCLUSION

결론적으로, 우리는 CNNC 각도를 독립변수로 설정하고, 각도에 따른 아조벤젠 분자를 계산하였다. 바닥상태에서는 trans-구조가 cis-구조보다 더 안정적이었으나 광학여기상태에서는 CNNC 각도 90° 부근에서 가장 안정적였다. 이것은 광학여기된 분자가 다시 바닥상태로 돌아갈 때, trans와 cis로 에너지 장벽없이 바뀔 수 있음을 암시한다. 이러한 특성을 잘 활용하여 소재를 설계한다면 효과적인 광학스위치를 만들 수 있을 것으로 본다.

ACKNOWLEDGEMENT

본 논문은 2015년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단 첨단 사이언스·교육 허브 개발 사업의 지원을 받아 수행된 연구임 (2012M3C1A6035684)

REFERENCES

- [1] Jong-Su Yu et al. / *Elastomers and Composites* Vol. 47, No. 4, pp. 282
- [2] Hyong-Jun Kim, Department. Chem. Eng., Vol. 23, No. 1, 2012
- [3] Eric Wei-Guang Diau, *J. Phys. Chem. A* 2004, 108, 950-956