

Rhodamine 6G 분자의 회전 확산 —알코올 용매에서의 유전 마찰 효과—

고 동 섭

목원대학교 물리학과

(1993년 7월 28일 받음)

시간 상관 단일 광자 계수법을 사용하여 rhodamine 6G 분자의 회전 재배열 시간을 측정하였다. 알코올 용매에서 유체 역학 모델이 예측하는 것보다 회전 재배열 시간이 느린 현상을 이해하기 위해 유전 마찰 효과를 고려하였으며, 유전 마찰과 정적 분광학 데이터로부터 바닥 및 여기 상태의 전이 쌍극자 모멘트 크기를 계산하였다.

I. 서 론

분자의 회전 재배열 현상의 연구는 용액 상태에 있는 분자들의 물리·화학적 상호 작용을 이해하려는 측면에서 유용한 연구 분야이다. 그러나 용액 상태는 기체나 고체에 비해서 복잡한 구조를 가지고 있기 때문에 많은 연구에도 불구하고 분자의 회전 운동에 대한 정량적인 예측과 해석은 쉽지 않다.

SED(Stokes-Einstein-Debye) 유체 역학 모델^[1]은 분자의 회전 확산 운동을 묘사하는 이론의 기본을 이루고 있다. 용매를 점성이나 유전 상수와 같은 bulk 성질에 의해서 특징지어지는 연속유체로 간주하고 이 연속유체에서의 유체 역학적 마찰력 크기를 정하고 있다. 이 이론은 용매의 종류, 용질 분자의 크기와 모양, 용질 분자의 전하량, 온도, 압력 등을 매개 변수로 하여 그 타당성이 검증되어 왔다.^[2,5] 탐침 분자의 크기가 용매 분자에 비해 매우 클 때는 비교적 적절하나 용매 분자의 크기와 비슷하거나 적은 경우에는 SED 모델이 예측하는 범위에서 벗어나고 있다.^[3] 분자들의 미시적인 운동을 기술하는데 있어 용매를 연속유체로 간주하는 것은 물리적으로 적절하다고 볼 수 없으며, 분자간 미시적 상호 작용을 고려해야 할 것이다. 이 중에서 유전 마찰 효과가 비교적 정량적으로 검토되고 있다.^[5] 본 실험에서는 레이저 활성 매질로 널리 사용하고 있는 Rh 6G(rhodamine 6G) 분자의 회전 재배열 운동에서 유전 마찰 효과가 미치는 영향을 검토하고자 한다.

분자의 회전 운동을 측정하는 방법에는 유전 이완(dielectric relaxation), 중성자 산란, ESR, NMR, Raman 분광학, 그리고 depolarized Rayleigh 산란 등 다양한 측정 기술들이 사용되고 있다.^[6] 최근 개발되고 있는 시분해 레이저 분광학은 색소 분자의 형광 소멸 및 에너지 전이 과정 그리고 회전 재배열 과정의 관측에 있어서 매우 유용하게 사용되고 있다. 레이저 시분해 분광 기법에는 transient dichroism, transient grating, polarization spectroscopy, phase fluorometry, up-conversion 등이 포함되어 있으며^[7] 본 실험에서는 ~ps 분해능을 갖는 시간 상관 단일 광자 계수법(time-correlated single photon counting method, TC-SPC)^[8,9]을 사용하였다.

II. 실험

1. 측정 장치 : 시간 상관 단일 광자 계수법

TC-SPC는 준고전적 측면에서 표현하는 형광의 시간적 세기의 변화가 양자론적으로 표현하는 단일 광자의 방출 확률 분포와 같다는 사실에 근거를 두고 있는, 실시간 레이저 분광학의 대표적인 측정 장치이다. 이 장치의 구성도를 그림 1에 도시하였다. 레이저 펄스광은 광분리기에 의해 두 갈래로 나누어져 한 갈래는 광다이오드에 입사되고 다른 펄스광은 시료에 입사하여 분자를 여기시킨다. 광다이오드에서 발생한 전기 펄스는 amplifier & discriminator (EG & G Ortec model 9302)에서 증폭되고, 일정한 시간만큼 지연된 다음 TAC (Time-to-

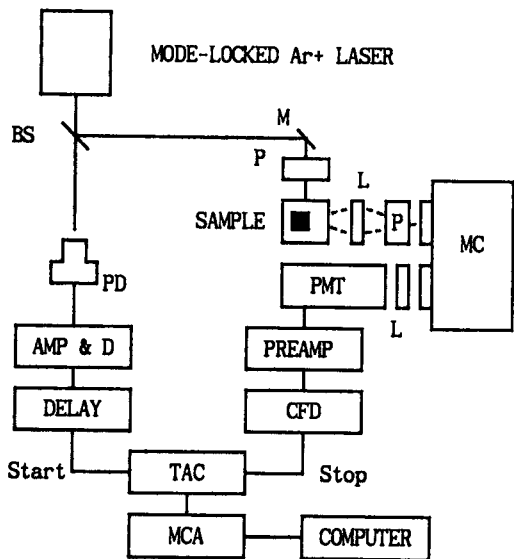


그림 1. A schematic diagram of the TC-SPC apparatus. BS; beam splitter, M; mirror, L; lens, P; polarizer, PD; photodiode, MC; monochromator, respectively.

Amplitude Converter, EG & G Ortec model 566)의 start 신호로 입력된다. 한편 여기된 시료에서 발생한 형광 광자는 단색 분광기를 거쳐 PM-tube(Hamamatsu model R928)에 입사되고 이로부터 광전자 펄스 신호가 발생한다. 이 광전자 전류는 pre-amplifier(EG & G Ortec model 9301)에서 전압으로 전환되고 CFD(Constant Fraction Discriminator, EG & G Ortec model 584)에서 펄스 신호가 reshaping되어 TAC의 stop 신호로 입력된다. TAC에서는 start와 stop 신호 사이의 시간 간격에 비례하는 전압이 출력되어, MCPHA(Multi-Channel Pulse Height Analyzer, EG & G Ortec model 5500)에서 그 침두 전압을 분석 수집한다. MCPHA의 histogram은 조사하려는 시료의 형광 소멸 형태를 나타내게 된다.

TAC는 start 신호에 의해서 TAC 내부의 capacitor가 정전류원에 의해 시간에 따라 선형적으로 충전되기 시작하고 stop 신호가 입력되면 이 충전 작용이 정지한다. 충전된 capacitor의 단자 전압은 start와 stop 신호 사이의 시간과 비례하게 된다. TAC에서는 이 전압의 크기를 갖는 square 펄스가 출력된다. 일반적으로 고속 TAC의 시간 분해능은 수 ps에 이른다.

측정 장비의 감응 함수가 $e(t)$ 로 주어지고, 형광 소멸 함수가 $f(t)$ 로 주어진다면 측정되는 형광 소멸 함수는 $e(t)$

$\otimes f(t)$ 가 된다. 여기서 \otimes 는 convolution을 나타낸다. 따라서 측정된 곡선으로부터 적절한 deconvolution 작업에 의해서 $f(t)$ 를 산출해야 하며, 이와 관련된 많은 방법들이 고안되어 왔다.^[8] 본 실험에서 사용한 모드 동기 레이저의 광펄스 반복률은 약 84 MHz이다.^[9(b)] 이 경우 Rh 6G 분자의 형광이 완전 소멸되기 전에 여기광이 입사함으로써, 형광의 소멸 부분에서 형광 세기가 상승하는 데이터를 얻게 된다. 이 데이터 곡선으로부터 형광 소멸 시간을 산출하는 방법으로는 Sakai 등이 제시한 full-fit convolution 방법^[10(a)]이 유용하며, 보다 자세한 내용과 관련된 컴퓨터 프로그램은 참고 문헌 10(b)에서 볼 수 있다.

Rh 6G(laser grade, Aldrich Co.)는 구입한 상태에서 더 이상 정제하지 않고 사용하였다. Rh 6G는 xanthene 계열의 색소(dye)분자로 광화학적으로 매우 안정되어 있으며, 형광 효율이 우수하고(약 0.95), 다른 색소와 마찬가지로 용액 상태에서 형광 스펙트럼이 넓고 연속적이기 때문에 주파수 가변 레이저, 펄스 레이저의 활성 매질로 널리 사용하고 있다. 각 용매에 대해서 흡수 및 형광 스펙트럼의 측정용으로는 1×10^{-6} mol/l를, 실시간 분광용으로는 TC-SPC의 단위 시간 당 계수량을 증가시키기 위해서 1×10^{-5} mol/l를 사용하였다. 시료의 온도 제어의 정밀도는 ± 0.3 °C 이다.

2. 형광 이방성(Fluorescence Anisotropy)

그림 2에서 실험실체는 (X, Y, Z)로, 물체계는 (x, y, z)로 나타내었고, 탐침 분자는 좌표계의 원점에 놓여 있다. Z축 방향으로 편광된 여기광은 X축 방향에서 시료에 입사하고, 형광 세기는 Y축 방향에서 관측하고 있다. 여기광이 시료에 입사하면 여기광의 편광 방향과 일치하는 방향의 전이 쌍극자 모멘트를 갖는 분자가 선택적으로 빛을 흡수하므로 방출되는 형광은 편광되어 있다. 시간이 경과함에 따라 분자의 회전 운동으로 인하여 이와같은 편광 이방성이 감소하게 된다. 분자의 회전 운동을 묘사하는 형광 이방성 $r(t)$ 는 다음과 같이 정의한다.^[11]

$$r(t) = \frac{I_z(t) - I_x(t)}{I_z(t) + 2I_x(t)}, \quad (1)$$

여기서 I_z 와 I_x 는 각각 Z와 X 방향으로 편광된 형광 성분이다. 분자의 구조가 대칭성이 없는 경우에는 I_z 와 I_x 의 표현이 매우 복잡하지만 타원구인 경우에는 비교적 간단하게 표현된다. 타원구에 대해서는 물체계의 좌표축을 분자의 회전 주축(principal axis)과 일치시키면 물체계의 z축과 타원구의 대칭축을 일치시키는 것이 이론 전개에

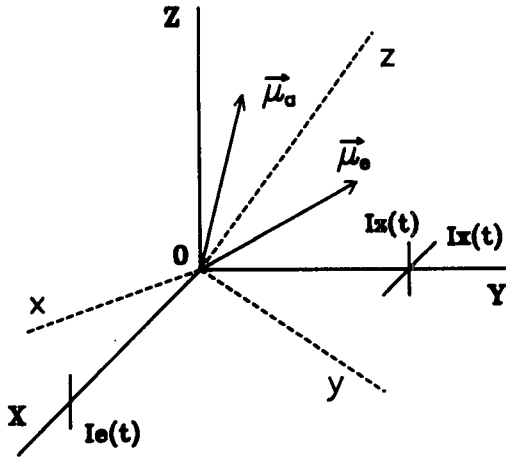


그림 2. Coordinate system for explanation of the polarization anisotropy: X, Y, Z are space fixed axes; x, y, z are body fixed axes. The sample is placed at the origin; μ_a and μ_e are a absorption and a emission transition dipole moments fixed in the molecule, respectively. The incident laser pulse travels along X , polarized parallel to Z ; the emission, polarized parallel and perpendicular to Z , is detected along Y .

있어 편리하다. 일반적으로 흡수 쌍극자 모멘트와 방출 쌍극자 모멘트의 방향이 일치하지 않는다. 물체계에서 흡수 및 방출 전이 쌍극자 모멘트 방향에 대해 구면좌표계 성분을 각각 (θ_a, ϕ_a) , (θ_e, ϕ_e) 라 하면 형광 세기, I_z 와 I_x 는 다음과 같이 주어진다.^[11]

$$I_z(t) = f(t) \left[\frac{1}{3} + \sum_{i=1}^3 A_i \exp(-E_i t) \right], \tag{2}$$

$$I_x(t) = f(t) \left[\frac{1}{3} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 A_i \exp(-E_i t) \right], \tag{3}$$

여기서 $f(t)$ 는 형광 소멸 곡선이며,

$$A_1 = \frac{1}{5} \sin^2 \theta_a \sin^2 \theta_e [2 \cos^2 \phi - 1],$$

$$A_2 = \frac{4}{5} \sin \theta_a \cos \theta_a \sin \theta_e \cos \theta_e \cos \phi,$$

$$A_3 = \frac{1}{15} (3 \cos^2 \theta_a - 1)(3 \cos^2 \theta_e - 1),$$

$$E_1 = 4D_1 + 2D_3, \quad E_2 = D_1 + 5D_3, \quad E_3 = 6D_3,$$

이고 $\phi = \phi_e - \phi_a$, D_1 는 대칭축을 회전축으로 하는 분자의 회전 확산 계수, D_3 는 대칭축과 수직인 축에 대한 회전 확산 계수이다. 위의 식을 (1)식에 대입하여 정리하면 다음과 같다.

$$r(t) = \frac{3}{2} \sum_{i=1}^3 A_i \exp(-E_i t). \tag{4}$$

한편 Rh 6G 분자는 형태가 불규칙하고 구조적으로 유연한 조직으로 형성되어 있으나 전체 모습은 편평타원체 (oblate ellipsoide)로 근사시킬 수 있다. Perrin의 관계식에 의하면^[12] 편평타원체인 경우 근사적으로 D_1 과 D_3 가 일치한다. 그리고 Penzkofer 등^[13]이 수행한 연구 결과에 의하면 $S_0 - S_1$ 전이인 경우, 바닥 및 여기 상태의 전이 쌍극자 모멘트인 μ_a 와 μ_e 의 방향은 amino와 chromophor를 연결하는 평면상에 놓여 있다. 이를 근거로 하면 $\theta_a \approx \theta_e \approx 90^\circ$ 이므로 형광 이방성은 더욱 간단한 식으로 표현할 수 있다.

$$r(t) = r(0) \exp[-6Dt], \tag{5}$$

여기서 $r(0) = (3/10)(2 \cos^2 \phi - 1) + (1/10)$ 이며, $D \approx D_1 \approx D_3$ 이다. (5)식에서 회전 재배열 시간은 $1/6D$ 로 주어지고, 회전 확산 계수 D 는 $k_B T / \xi$ 로 주어진다. 여기서 k_B 는 볼츠만 상수, T 는 절대 온도, ξ 는 회전 마찰력이다. 만약 흡수 및 방출 전이 쌍극자 모멘트의 방향이 일치한다면 $r(0) = 0.4$ 가 된다. Lieberherr 등^[14]은 유리 표면에 흡착한 Rh 6G 분자에 대해 각도 분해(angle resolved) 흡수 및 형광 세기 측정 실험을 통해 μ_a 와 μ_e 의 사이각은 약 13° 라고 밝히고 있다. 이 결과가 용액내에 있는 Rh 6G 분자에서도 적용된다면 $r(0) \approx 0.37$ 이 된다. 그러나 이 값은 분자의 병진 운동, 열효과 등에 의해서 달라질 수 있으며, 특히 측정 장치의 광학적 불균일에 의해서 영향을 많이 받으므로 $r(0)$ 를 정확하게 계측하는 것은 어렵다. Rh 6G 분자인 경우 일반적으로 0.4보다 적다.

이제 Z 와 X 축 방향으로 편광된 형광 성분의 소멸 곡선을 측정하고 deconvolution 계산 과정을 통해 I_z 와 I_x 를 각각 산출한 뒤,^[9(a)] (1)식에 의해 $r(t)$ 를 구함으로써 회전 재배열 시간을 계산할 수 있다.

III. 실험 결과 및 분석

1. 유체 역학 모델

1.1 Modified SED 모델

연속 유체속에서 탐침 분자가 받는 회전 마찰력은

유체의 점성에 의존하며, Stokes 법칙으로 표현된다. 이와같은 유체 역학적 마찰력의 크기에 의해 결정되는 회전 재배열 시간은 다음과 같다.

$$\tau_{SED} = \frac{\eta V_h}{k_B T} fC. \quad (6)$$

이를 modified SED 모델^[11]이라 하며, η 는 점성, V_h 는 유체 역학적 부피(hydrodynamic volume), f 는 분자의 모양에 관계하는 양으로써 타원체인 경우 Perrin 식에 의해서 1 이상의 값으로 정해진다. C 는 경계 조건과 관련한 양으로, stick 경계 조건($C=1$)과 slip 경계 조건($C < 1$)으로 구분한다. Stick 경계 조건은 용매 분자가 용질 분자의 표면에 완전히 접촉하여 용매분자 표면의 선속도와 용질 분자의 선속도가 일치하는 경우이다. 한편 slip 경계 조건에서는 용질 분자와 용매 분자 사이의 상호작용이 무시되며, 용질 분자가 받는 힘은 오직 용매 분자의 위치 변화량에 의해 결정된다. 타원체인 경우 Hu와 Zwanzig^[15]은 장반경과 단반경의 비에 따른 stick과 slip 경계 조건에서의 마찰의 비를 구한 바 있다. 일반적으로 stick과 slip 경계 조건 사이에 들 것으로 예상하고 있으나 stick 경계 조건으로 예측되는 회전 이완 시간보다 느린 경우를 super-stick, slip 경계 조건보다 회전 이완이 빠른 경우를 sub-slip으로 일컫는다. 현재까지 C 값의 예측을 위해 많은 유체 역학 모델들이 개발되어 왔으나 xan-

thene 색소와 같은 중간 크기의 분자에 대해서는 정성적인 수준에서 유용하다.^[11]

Rh 6G 분자의 회전 재배열 시간 측정 결과를 그림 3에 정리하였다. 알코올 용매는 점성의 크기가 서로 다른 종류로 선택하였으며, 측정 온도는 298 K이다. 사용한 알코올 용매는 점성이 커지는 순서대로 methanol, ethanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 그리고 1-octanol이다. 측정 결과는 회전 재배열 시간이 η/T 에 비례하는 경향을 보여 주고 있다. 그림에서 "stick"과 "slip"으로 표시한 직선은 각각 stick과 slip 경계 조건하에서 SED 모델이 예측하는 값을 나타내고 있다. 측정 결과는 stick 경계 조건하에서보다 회전 운동이 느리게 이루어지고 있음을 보여 주고 있다. 분자의 부피를 정확하게 계산하는 것은 어려운 일이나 Bondi가 제안한 van der Waals 부피 계산 방법^[18]에 의하면 Rh 6G의 van der Waals 부피는 약 390 \AA^3 정도이다. 장반경과 단반경의 비는 약 4 정도이므로 Perrin^[12]의 관계식에 의해서 $f \approx 1.8$ 이고, Hu-Zwanzig^[15] 이론식에서 slip/stick비는 약 0.664가 된다. 따라서 stick 경계 조건으로는 $V_h f C$ 가 약 702 \AA^3 , slip 경계 조건에서는 약 466 \AA^3 이 된다. 한편 그림 3에서 최소 제곱법을 사용하여 기울기로부터 계산한 $V_h f C$ 는 약 1203 \AA^3 이다. Porter 등^[20]은 약 1455 \AA^3 , Phillips^[19]는 약 1484 \AA^3 으로 계측하였으며, 측정 오차를 고려하면 본 실험 결과와 비교적 잘 일치한다. 그러나 이 결과들은 Bondi 계산 방법의 오차를 고려하더라도 Rh 6G 분자의 $V_h f C$ 가 예상보다 상당히 크게 계측되고 있음을 보여준다. 이는 알코올 용매에서 Rh 6G 분자의 회전 운동에 있어 SED 이론이 예측하는 것보다 큰 마찰력이 작용한다는 것을 의미한다. 온도 의존 실험을 통해 용매의 점성 활성화 에너지와 용질의 회전 활성화 에너지를 비교함으로써 이 점을 다시 확인하고자 한다.

1.2 온도 의존 실험

1-butanol과 1-propanol에 대한 온도에 따른 실험 결과를 그림 4에 정리하여 놓았다. 주어진 용매에서 τ_{rr} 이 η/T 에 비례하고 있다. 상온 이상의 온도에서는 점성의 변화 즉 용액내에서 분자의 mobility η^{-1} 은 Arrhenius 공식을 만족하는 것으로 알려져 있다. 즉

$$\eta^{-1} = \eta_0^{-1} \exp[-E(\eta)/k_B T], \quad (7)$$

이 성립한다. 여기서 η_0 는 상수이고, k_B 는 볼츠만 상수, T 는 절대 온도, 그리고 $E(\eta)$ 는 점성 활성화 에너지이다. 본 실험 결과에 의하면 τ_{rr} 은 η/T 에 비례하므로 (7)식에 의해서 다음 관계식이 성립한다.^[20]

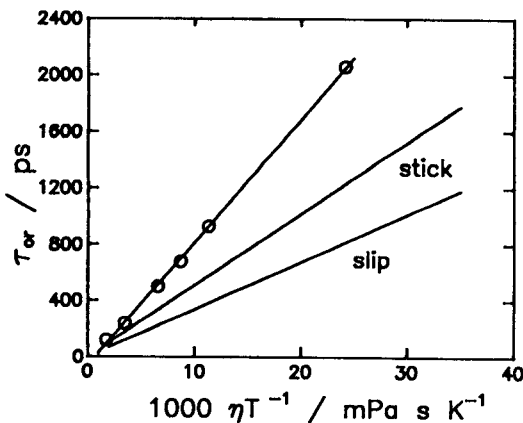


그림 3. Plot of rotational reorientation times of rhodamine 6G molecule in n-alcohols as a function of η/T . The SED stick and slip limit lines for $V_h \approx 390 \text{ \AA}^3$ are shown. The solvents used in increasing value of η are methanol, ethanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, and 1-octanol. The values of viscosity are obtained from reference 16.

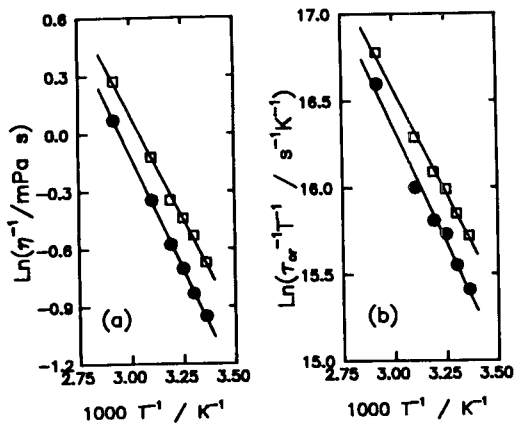


그림 4. Arrhenius plots of (a) $\ln(1/\eta)$ vs. $1/T$ and (b) $\ln(1/\tau_{or}T)$ vs. $1/T$ for 1-butanol(●) and 1-propanol(□), respectively.

$$(\tau_{or}T)^{-1} = const. \exp[-E(\tau_{or})/k_B T], \tag{8}$$

여기서 회전 활성화 에너지를 점성 활성화 에너지인 $E(\eta)$ 와 구분하기 위해서 $E(\tau_{or})$ 로 표기하였다. 이제 온도 변화 실험 결과를 가지고 T^{-1} 에 대한 $\ln(1/\eta)$ 와 $\ln(1/\tau_{or}T)$ 의 데이터를 통해 각각의 활성화 에너지를 구할 수 있다. 그 결과를 각각 그림 4에 도시하였다.

계산 결과 1-propanol은 $E(\tau_{or})$ 이 약 23.1 kJ/mol, $E(\eta)$ 는 약 20.6 kJ/mol, 1-butanol인 경우는 $E(\tau_{or})$ 이 약 25.2 kJ/mol, $E(\eta)$ 는 약 22.7 kJ/mol이므로 회전 이완 활성화 에너지가 점성 활성화 에너지보다 다소 큰 것으로 나타나고 있다. 점성 활성화 에너지는 용매 분자 자체의 물성에 의해서 결정되는 수치이며, 회전 활성화 에너지는 용질 분자와 용매 분자의 상호 작용까지를 포함하는 양이다. 알코올 용매에서 유체 역학 모델이 예측하는 결과보다 회전 운동이 느린 현상을 설명하기 위해 고려되고 있는 것이 유전 마찰 효과이다. Philips 등^[5]이 유전 마찰 효과가 색소 분자의 회전 운동에 미치는 영향을 조사한 이후 많은 연구가 수행되어 왔으며, 정량적인 분석에 있어 비교적 좋은 결과를 얻고 있다.

2. 회전 유전 마찰 효과의 고려

2.1 흡수 및 방출 스펙트럼 분석

분자가 용액 상태에 있게 되면 흡수 및 형광 스펙트럼에 변화가 발생하며, 형광 스펙트럼은 주로 적색 편이가 관측된다. 스펙트럼에 영향을 주는 요인으로는 xanthene 색소와 용매와의 분자간 수소 결합, 용매의 편극(polarity), 용해(solvation) 등이 있다.^[21] 첫째 색소의 질

소 원자에 있는 고립 전자쌍과 용매의 수소 원자 사이의 수소 결합이다. 이때는 색소에서 용매로 전자가 일부 전이되기 때문에 흡수 및 형광 스펙트럼이 단파장 쪽으로 편이한다. 둘째 용매의 산소와 색소의 질소 원자의 고립 전자쌍 사이의 정전기 상호 작용이며, 이 때는 첫째 경우와 반대 현상이 발생한다. 일반적으로 ethylamino 치환기의 소수성 때문에, 수소 결합과 편극의 영향에 대해 그 중간 상태에 있다고 보아야 하며 diethylamino 색소가 monoethylamino 색소에 비해 이와같은 공명 현상이 더 두드러진다. 셋째는 COOR 군의 solvation 현상이다. 자유 분자인 경우 COOR과 xanthene 사이의 정전기적 상호 작용에 의해서 π 전자가 phenyl기 쪽으로 편향되어 단파장 쪽으로 스펙트럼이 편이하는 결과를 가져온다. 그러나 용매에 용해되는 경우 COOR-xanthene 상호 작용이 약화되어 스펙트럼이 장파장 쪽으로 편향된다. 한편 Rh 6G와 같은 monoethylamino 색소는 소수성이 비교적 적기 때문에 양이온이 아미노기에 안정적으로 위치하여 Rh B나 oxazine 725와 같은 diethylamino 색소보다는 단파장 쪽에서 스펙트럼이 나타난다. 이와같은 용질 분자와 용매 사이의 미시적 상호 작용에 의해 발생하는 Stokes 편이는 다음과 같은 Lippert-Mataga 방정식^[22]으로 표현된다.

$$\Delta\nu = [2 \Delta\mu^2 / chr^3] \times F + const., \tag{9}$$

이며, 단위는 cgs/esu 차원이다. 여기서 $\Delta\nu$ 는 흡수 스펙트럼과 방출 스펙트럼의 분광학적 파수 차이, $\Delta\mu = \mu - \mu_k$ 이고, μ 와 μ_k 는 각각 여기 및 바닥 상태의 전이 쌍극자 모멘트, c 는 진공 중에서 빛의 속도, h 는 Plank 상수, r 은 용질 분자의 Onsager cavity 반경이며, 또한

$$F = [(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)] - [(n^2 - 1)/(2n^2 + 1)],$$

이다. 여기서 ϵ 은 용매의 유전 상수, n 은 용매의 굴절률이다.

그림 5는 F 에 따른 $\Delta\nu$ 의 변화를 보여주고 있는 그림이다. 시료는 Rh 6G 분자를 각 용매에 1×10^{-6} mol/l로 희석하였고 흡수 스펙트럼은 UV/VIS 흡수 분광기(Beckman model 5260)를, 형광은 monochromator(Thermo Jarrell Ash model 82025)를 사용하여 각각 25 °C 온도하에서 측정하였다. 그림 5의 기울기로부터 계산한 $\Delta\mu^2/r^3$ 은 약 1.74×10^{-20} J이므로, Onsager 반경을 4.6 Å이라 가정하면 $\Delta\mu$ 가 약 4.1 D가 된다. 여기서 가정한 Onsager 반경은 Rh 6G 분자의 van der Waals 부피와 동일한 부피를 갖는 구형 분자의 반경으로 간주하였다. Dutt^[2]의 실험 결과에서는 Nile blue, cresyl violet, oxazine 720에

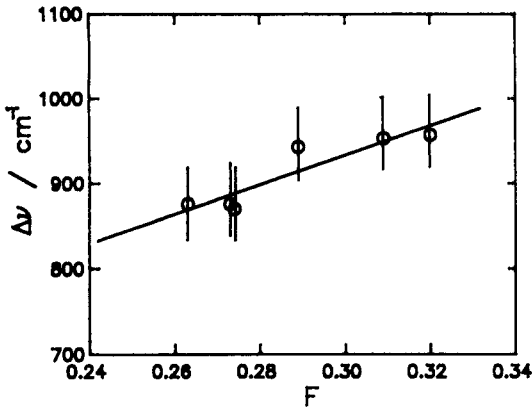


그림 5. Steady state Stokes shifts are plotted against F . The solvents used in increasing value of F are 1-butanol, 1-propanol, ethylene glycol, ethanol, methanol, and water. Assuming a Onsager cavity size of 4.6 \AA in radius, the slope of the least squares fitted line reveals a difference between the ground and the excited state dipole moment of 4.1 D . The values of ϵ and n are obtained from reference 16.

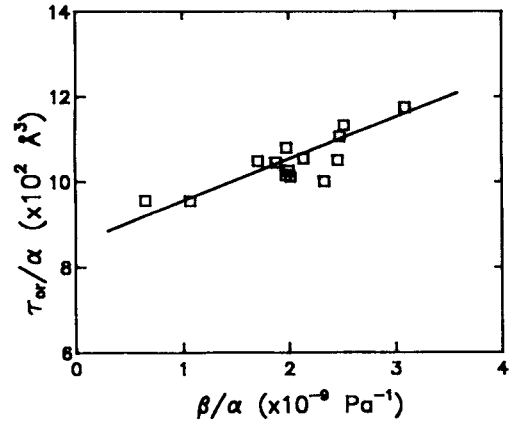


그림 6. Plot of τ_{ee}/α vs. β/α . A least squares fit for a series of alcohols yields $V_b f C$ of about 856 \AA^3 and μ_e^2/r^3 of about $9.86 \times 10^{-20} \text{ J}$. Data obtained from temperature-dependent experiments are also included. The values of τ_{ee} are obtained from references 2(b) and 17.

대해서 가 각각 6.6, 4.5, 6.0 D였으며, Moog 등^[23]은 1-aminofluorenone와 3-aminofluorenone에 대해서 각각 알코올 용액 상태에서 4.4 D와 5.5 D였다. 이들 색소는 크기와 구조상 Rh 6G 분자와 많은 공통점을 가지고 있다.

2.2 회전 유전 마찰

유전 마찰(dielectric friction)은, 이온 분자에 의해 용매에 편극이 유도되고, 이 편극과 분자의 전기 쌍극자 모멘트 사이의 상호 작용에 의해 발생하는 회전 마찰이다. 유전 마찰에 대한 이론적 연구는 Nee 등에 이어 Hubbard 등, Kivelson 등에 의해서 그 기초가 마련되었다.^[24] Nee 등은 회전 속도가 느린 분자가 Onsager cavity 안에서 받는 유전 마찰력을 계산하였다. 이 모델에서는 작용 역장의 지연(lag of reaction field)을 유전 마찰의 요인으로 보고있다. Madden과 Kivelson^[24(c)]은 molecular translations와 polarization의 anisotropic relaxation을 고려하여 이들 이론을 더욱 일반화하였다. 분자의 병진 운동을 무시하고 또한 zero-frequency인 경우, Madden-Kivelson 이론에 의하면 유전 마찰에 의한 회전 재배열 시간 $\tau_{NZ/MK}$ 는 다음과 같이 주어진다.

$$\tau_{NZ/MK} = \frac{\mu_e^2}{r^3} \left[\frac{(\epsilon - 1)}{15k_B T(2\epsilon + 1)^2} \left(\frac{4\epsilon}{\epsilon\tau_d^1 + 12D_r} + \frac{6\epsilon}{\epsilon\tau_d^1 + 2D_r} \right) \right]$$

$$\left. + \frac{2}{\tau_d^1 + 12D_r} + \frac{3}{\tau_d^1 + 2D_r} \right) \quad (10)$$

여기서 단위는 cgs/esu이며, ϵ 은 용매의 유전 상수, r 은 Onsager cavity의 반경, τ_e 는 용매의 유전 이완 시간, D_r 은 용질 분자의 회전 확산 계수이다. 용질 분자에 작용하는 토오르크의 요동 시간이 분자의 회전 이완 시간에 비해 매우 빠른 경우에 (10)식은 Nee-Zwanzig의 관계식^[24(a)]과 동일하게 된다. 유전 마찰은 원거리 쌍극자-쌍극자 상호 작용이므로 ϵ 이 큰 경우 스크린 효과에 의해서 마찰 효과가 감소하는 경향으로 나타난다.

이제 회전 이완 시간에 미치는 영향으로써 유체 역학적 마찰과 유전 마찰을 동시에 고려하고($\tau_{ee} = \tau_{SED} + \tau_{NZ/MK}$), 양변을 $\eta/k_B T$ 로 나누면

$$\tau_{ee}/\alpha = V_b f C + (\mu_e^2/r^3)(\beta/\alpha), \quad (11)$$

가 된다. 여기서 $\alpha = \eta/k_B T$ 이고 β 는 (10)식의 []안에 포함되어 있는 관계식이다. 이제 알코올 용액에서 β/α 에 따른 τ_{ee}/α 의 그래프를 통해 $V_b f C$ 와 μ_e^2/r^3 의 값을 산출할 수 있다. 회전 확산 계수인 $D_r = k_B T/6V_w \eta f$ 로 가정하였으며, 여기서 V_w 은 Rh 6G의 van der Waals 부피, f 는 Perrin 계수으로써 1.8을 사용하여 계산하였다. 알코올 용액에서 D_r 은 τ_d^1 에 비해 작으므로 이와같은 근사가 계산 결과에 미치는 영향은 적다. 알코올 용액에서의 측정 값을 그림 6에 나타내었으며 비교적 직선상에 잘 정렬한

모습을 나타내고 있다. 이 그림의 y 축 절편의 값은 유전 마찰 효과가 무시되고 오직 유체 역학적 마찰만을 받는 경우에 해당한다. 그림의 y 절편값에서 산출한 $V_h f C$ 값은 약 856 \AA^3 이어서, SED 모델만으로 계산한 1203 \AA^3 에 비해 van der Waals 부피로부터 계산한 stick 경계 조건에서의 $V_h f C$ 값인 702 \AA^3 에 근접한다. 이것은 알코올 용액에서 Rh 6G 분자의 회전 운동에 있어 유전 마찰 효과가 작용하고 있음을 간접적으로 시사하는 중요한 결과이다. Dutt 등^[2]도 cresyl violet, nile blue, nile red, 그리고 oxazine 720을 탐침 분자에 대해, 매우 광범위한 용매를 사용한 측정 결과에서 1가 알코올에서는 회전 이완 시간을 설명하기 위해 유전 마찰을 도입해야 하며, 수소 결합과 같은 specific 용매-용질 분자 사이의 상호 작용보다는 유전 마찰 효과가 더 우세한 것으로 발표하고 있다.

한편 그림 6의 기울기로부터 여기 상태의 전이 쌍극자 모멘트 크기를 계산할 수 있다. 기울기인 μ_e^2/r^3 가 $9.86 \times 10^{-20} \text{ J}$ 이므로 Onsager cavity의 반경을 4.6 \AA 이라 가정하면 μ_e 는 약 9.8 D 이며, $\Delta\mu$ 는 4.1 D 이므로 μ_g 는 약 5.7 D 가 된다. MNDO를 사용한 계산 결과에 의하면^[2,23] oxazine 720, 1-aminofluorenone에 대해 각각 μ_g 가 각각 $1.7, 2.2 \text{ D}$ 로 보고되고 있다. Rh 6G 분자 구조가 이들 분자와 유사한 점에 비추어 5.7 D 는 다소 과장된 면이 있다. 이 모델은 탐침 분자를 point 쌍극자 모멘트로, 용매를 연속 유체로 가정함으로써 용액 구조를 지나치게 단순화하고 있다. Madden 등^[24(a)]이 지적한 바와 같이 분자의 편성 운동, 병진 확산, 유도 편극의 비등방 이완 현상들에 의해 유전 마찰 효과가 감소하게 된다.

2.3 Semiempirical model

최근 van der Zwan과 Hynes^[25]가 유도한 semiempirical model은 회전 유전 마찰과 용질 분자의 용해 시간, Stokes 편이 사이의 관계를 규정하고 있으며, 이 이론에 의하면 회전 재배열 시간에 대한 유전 마찰의 효과는 다음과 같다.

$$\tau_{ZH} = \frac{1}{6k_B T} \left[\frac{\mu_e}{\Delta\mu} \right]^2 S \tau_s, \quad (12)$$

여기서 $S = h(\nu_e - \nu_g)$ 이고, 나머지 매개 변수는 위에서 정의한 바와 같다. 용해 시간은 용질 분자의 배열 변화에 따른 용매의 편극 지연 시간을, Stokes 편이는 분자간 상호 작용 정도를 나타내는 척도이다. 이 두 양은 실험적으로 측정되는 양이므로 분자간 상호 역학 관계를 이론적으로 이해하지 않더라도 회전 유전 마찰의 양을 예측할 수 있도록 한다. 여러 용해 동력학에 의하면 용해

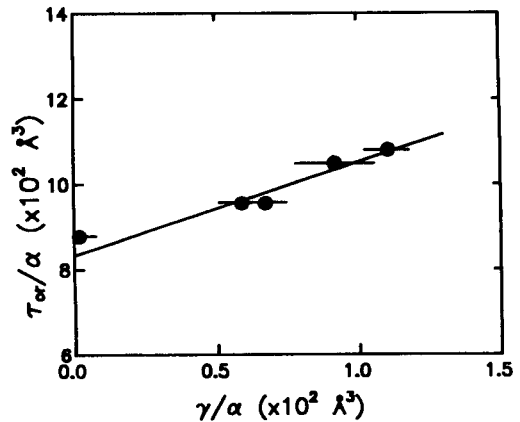


그림 7. Plot of τ_{rot}/α vs. γ/α . A least squares fit for solvents yields $V_h f C$ of about 832 \AA^3 and $\mu_e/\Delta\mu$ of about 1.5. Solvents used are water, methanol, ethanol, 1-propanol, and 1-butanol. The values of ϵ_∞ are obtained from reference 26.

시간은 종 이완 시간과 근사적으로 같으며, $\tau_s = \tau_d(\epsilon_\infty/\epsilon)$ 로 주어진다. 여기서 $\tau_d, \epsilon_\infty, \epsilon$ 는 각각 용매의 유전 이완 시간, 용매의 광학 및 정적 유전 상수이다. 용해 시간은 용질의 종류에는 영향을 받지 않는 용매의 고유 특성이다. SED 모델과 semiempirical model에서 예측하는 회전 재배열 시간을 합하면 다음과 같은 관계식을 얻을 수 있다.

$$\tau_{rot}/\alpha = V_h f C + (\mu_e/\Delta\mu)^2 (\gamma/\alpha), \quad (13)$$

여기서 $\alpha = \eta/k_B T$ 이고 $\gamma = S \tau_s/6k_B T$ 이다. 그림 7의 y 축 절편값에서 $V_h f C$ 의 값은 약 832 \AA^3 으로, 기울기로부터 $\mu_e/\Delta\mu$ 의 값은 약 1.5로 계산되었다. Lippert-Mataga 방정식에서 구한 $\Delta\mu = 4.1 \text{ D}$ 를 참조하면 μ_e 는 6.2 D 이며 μ_g 는 약 2.1 D 가 된다. 이 값은 위에서 언급한 oxazine 720과 1-aminofluorenone 분자에 대한 MNDO 계산 결과와 비교적 일치한다. 따라서 (10)식의 Nee-Zwanig/Madden-Kivelson 이론보다 실험적으로 측정양을 매개 변수로 하는 semiempirical model이 유전 마찰 효과를 논하는데 있어 더 적절한 것으로 판단이 된다. (12)식에서 용질 분자와 용매 분자의 미시 상호 작용의 결과는 S 값에 포함되어 있다. 위의 결과는 유전 마찰력의 크기에 대한 이론 연구에 있어 탐침 분자의 실제 구조, 분자내에서 전하들의 분포, 이 전하 분포와 용매 사이의 상호 작용 등이 실질적으로 고려되어야 함을 내포하고 있다.

IV. 결 론

시간 상관 단일 광자 계수법을 사용하여 알코올 용매에서 Rh 6G 분자의 회전 재배열 시간을 측정한 결과 유체 역학 모델의 예측에 비해 회전 운동이 느리게 이루어지고 있다. 유전 마찰 효과를 고려함으로써 분자의 전이 쌍극자 모멘트와 유효 부피의 계산 결과가 예상치와 비교적 잘 일치하였다. 이 결과를 통해 유전 마찰 효과가 분자의 회전 운동에 영향을 준다는 것을 인지할 수 있었다.

감사의 글

본 실험에 도움을 주신 연세대학교 물리학과 전계진 씨와 김웅 교수님에게 감사드립니다. 본 연구는 한국과학재단 일반목적기초연구비(KOSEF 923-0200-010-1)의 지원을 받아 수행했습니다. 또한 1993년도 목원대학교 교내 연구비의 일부 지원을 받았습니다.

참 고 문 헌

- [1] J. L. Dote, D. Kivelson, R. N. Schwartz, *J. Phys. Chem.* **85**, 2169 (1981).
- [2] For example, (a) G. Porter, P. J. Sadkowski, and C. J. Tredwell, *Chem. Phys. Lett.* **49**, 416 (1977); A. von Jena and H. E. Lessing, *Chem. Phys. Lett.* **40**, 245 (1979); **78**, 187 (1981); T. J. Chuang and K. B. Eisenthal, *ibid.* **11**, 368 (1971); K. G. Spears and L. E. Cramer, *Chem. Phys.* **30**, 1 (1978); G. R. Fleming, J. M. Morris, and G. W. Robinson, *ibid.* **17**, 91 (1976); (b) G. B. Dutt, S. Doraiswamy, N. Periasamy, and B. Venkataraman, *J. Chem. Phys.* **93**, 8498 (1990), and references therein.
- [3] D. B. Amotz and J. M. Drake, *J. Chem. Phys.* **89**, 1019 (1988); M. Roy and S. Doraiswamy, *ibid.* **98**, 3213 (1993), and references therein.
- [4] Th. Dorfmüller and R. Pecora, Eds., *Rotational Dynamics of Small and Macromolecules* (Springer-Verlag, Berlin, 1987).
- [5] L. A. Philips, S. P. Webb, and J. H. Clark, *J. Chem. Phys.* **83**, 5810 (1985); D. S. Alavi and D. H. Waldeck, *ibid.* **95**, 6196 (1991); D. S. Alavi, R. S. Hartman, and D. H. Waldeck, *ibid.* **95**, 6770 (1991); E. F. G. Templeton and G. A. Kenney-Wallace, *J. Phys. Chem.* **90**, 2896 (1986); **90**, 5441 (1986); D. S. Alavi and D. H. Waldeck, *ibid.* **95**, 4848 (1991).
- [6] C. R. Cantor and P. R. Schimmel, *Biophysical Chemistry*, Part II (Freeman, San Francisco, 1980), pp. 346-347.
- [7] J. R. Lakowicz, Ed., *Topics in Fluorescence Spectroscopy*, Vol. 1 (Plenum, New York, 1983); W. Demtroder, *Laser Spectroscopy* (Springer-Verlag, Berlin, 1982).
- [8] D. V. O'Connor and D. Phillips, *Time-Correlated Single Photon Counting* (Academic, London, 1984).
- [9] (a) 이민영, 김동호, *한국광학회지* **1**, 52 (1990); (b) D. S. Ko, W. D. Joo, U. Kim, and I. G. Kim, *J. Korean Phys. Soc.* **23**, 11 (1990).
- [10] (a) Y. Sakai and S. Hirayama, *J. Lumin.* **39**, 145 (1988); (b) 최규관, 석사학위논문, 연세대학교, 1990.
- [11] L. D. Favro, *Phys. Rev.* **119**, 53 (1960); T. J. Chuang and K. B. Eisenthal, *J. Chem. Phys.* **57**, 5094 (1972); M. Ehrenberg and R. Rigler, *Chem. Phys. Lett.* **14**, 539 (1972).
- [12] P. F. Perrin, *J. Phys. Radium* **5**, 497 (1934).
- [13] A. Penzkofer and J. Wiedmann, *Opt. Commun.* **35**, 81 (1980).
- [14] M. Lieberherr, Ch. Fattinger, and W. Lukosz, *Surf. Sci.* **189/190**, 954 (1987).
- [15] C. M. Hu and R. Zwanzig, *J. Chem. Phys.* **60**, 4354 (1974).
- [16] *Handbook of Chemistry and Physics*, 70th ed., edited by W. C. Weast (CRC, Boca Raton, 1989).
- [17] S. K. Garg and C. P. Smyth, *J. Phys. Chem.* **69**, 1294 (1965).
- [18] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68**, 441(1964).
- [19] L. A. Philips, Ph. D. Thesis, Berkeley University, 1985.
- [20] D. H. Waldeck and G. R. Fleming, *J. Phys. Chem.* **85**, 2614 (1981).
- [21] F. L. Arbeloa, T. L. Arbeloa, M. J. T. Estevez, and I. L. Arbeloa, *J. Phys. Chem.* **95**, 2203 (1991).
- [22] E. G. McRae, *J. Phys. Chem.* **61**, 562 (1957).
- [23] R. S. Moog, N. A. Burozski, M. M. Desai, W. R. Good, C. D. Silvers, P. A. Thompson, and J. D. Simon, *J. Phys. Chem.* **95**, 8466 (1991).
- [24] (a) T. Nee and R. Zwanzig, *J. Chem. Phys.* **52**, 6353 (1970); (b) J. B. Hubbard and P. G. Wolynes, *ibid.* **69**, 998 (1978); (c) P. Madden and D. Kivelson, *J. Phys. Chem.* **86**, 4244 (1982).
- [25] G. van der Zwan and J. T. Hynes, *J. Phys. Chem.* **89**, 4181 (1985).

- [26] T. Koshii, E. Arie, M. Nakamura, H. Takahashi, and K. Higasi, *Bull. Chem. Soc. Japan* **47**, 618 (1974); D. Bertolini, M. Cassettari, and G. Salvetti, *J. Chem. Phys.* **78**, 365 (1983); S. Mashimo, T. Umehara, and H. Redlin, *ibid.* **95**, 6257 (1991).

**Rotational Diffusion of Rhodamine 6G Molecule
– Effect of Dielectric Friction in Alcohol Solvents –**

Dong-Seob Ko

Department of Physics, Mokwon University, Taejon 301-729, Korea

(Received: July 28, 1993)

The rotational reorientation times of rhodamine 6G molecule were measured using a time-correlated single photon counting method. To explain the deviation of observed rotational reorientation times in alcohol solvents from the prediction of hydrodynamic model, the contribution of dielectric friction was considered. And the values of transition dipole moments in ground and excited states were estimated through the dielectric friction and the static spectroscopic data.