

<연구논문(학술)>

## 유기색소의 흡수대 형태와 분자구조와의 상관성

전 근 · 권선영<sup>1</sup> · 김성훈<sup>1,†</sup>

한국화학연구원 그린화학공정연구본부, <sup>1</sup>경북대학교 섬유시스템공학과

### Relationship between the Molecular Structure and the Absorption Band Shape of Organic Dye

Kun Jun, Seon Yeong Gwon<sup>1</sup> and Sung Hoon Kim<sup>1,†</sup>

Division of Green Chemistry and Engineering Research,

Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon, Korea

<sup>1</sup>Department of Textile System Engineering, Kyungpook National University, Daegu, Korea

(Received: September 17, 2015 / Revised: November 03, 2015 / Accepted: November 12, 2015)

**Abstract:** Molecules always show broad absorption band envelopes, and this results from the vibrational properties of bonds. The width of an absorption band can have an important influence on the color of a dye. A narrow band imparts a bright, spectrally pure color to the dye, whereas a broad band can give the same hue, but with a much duller appearance. Typically, half-band widths of cyanine dyes are about 25nm compared to value of over 50nm for typical merocyanine dyes. Thus, cyanine dyes are exceptionally bright. The factors influencing the width of an absorption band can be understood with reference to the Morse curves. The width of the absorption band depends on how closely the bond order of the molecules in the first excited state resembles that in the ground state. We have quantitatively evaluated the "molecular structure-absorption band shape" relationship of dye molecules by means of Pariser-Parr-Pople Molecular Orbital Method(PPP-MO).

**Keywords:** absorption band shape, bond order, Pariser-Parr-Pople molecular orbital method(PPP-MO), merocyanine dye, cyanine dye

## 1. 서 론

천연색소를 대체하는 합성염료가 발명된 후 이 분야의 연구는 상당히 발전되어 다양한 색상을 가지는 견고한 염료가 개발되었다. 그리고 섬유, 플라스틱, 종이, 피혁, 유지, 식품, 의약품 및 화장품의 착색에서부터 잉크, 도료, 지시약, 컬러사진 문구용품에의 응용, 그리고 기능성색소로서 넓은 분야에 이용되었다. 또한 색소에 새로운 기능을 부여한 결과 정보기록, 표시용 색소, 의료용 색소, 에너지 변환용 색소가 개발 되었다<sup>1-3)</sup>.

이들 기능성색소의 개발에는 종래의 염안료에

잠재되어 있는 기능을 활용한 것과 알려져 있는 색소의 구조를 변화시켜 새로운 기능을 발현시키는 것이 있다<sup>4,5)</sup>. 예를 들면 전자의 예로서는 색소의 반도체성을 활용한 전자사진용 감광체 색소, 유기태양전지용 색소, 분산염료의 승화성을 활용한 승화전사형 기록 색소, 방향족 디아조늄염의 감광성을 활용한 디아조형 감열기록지, 색소 잉크 입자의 대전성을 활용한 잉크젯 기록용 색소, 직접염료의 이색성을 활용한 편광필름용 색소 등을 들 수 있다. 또한 색소의 이색성을 개량, 변경시킨 액정 착색용 색소, 색소의 pH에 의한 변색 특성을 기반으로 한 감압, 감열 기록색소, 색소의 심색화에 의해 근적외 흡수 특성을 가지는 반도체 레이저 기록용 근적외 흡수색소 등이 후자의 예이다. 염안료에 있어서는 선명한 색상을 가지며 내구성이 우수한 색소재료를 개발하는 것이 중요한

<sup>†</sup>Corresponding author: Sung Hoon Kim (shokim@knu.ac.kr)  
© 2015 The Korean Society of Dyers and Finishers.  
All rights reserved. TCF 27-4/2015-12/270-274

것이였으나 최근에는 상기 열거한 바와 같이 색소의 각종 기능성이 요구되므로 기능성색소의 개발에 있어서는 발색계의 합성 디자인을 기반으로 한 색과 분자구조의 정량적인 관계가 확립 되어야 한다. 최근 정량적인 분자궤도 계산이 가능하게 되어 색과 구조의 관계가 확립 되고 있으며 이에 따라 기능성색소의 합성 디자인도 가능하게 되었다. 색소의 각종 응용 분야에서는 각각 다른 색소의 특성이 요구된다. 즉 염료감응형 태양전지용 색소의 흡수대는 가시부전 영역에 걸쳐 있을수록 효율이 높아지지만 디스플레이용, 레이저용 색소의 흡수대는 폭이 좁을수록 우수한 재료로 평가되어진다. 즉 흡수대의 형태는 색소의 응용분야에 따라 다양한 형태로 요구된다. 색소의 기능을 생각하기 전 색소자체가 가지는 원천적인 특성으로서는 내구성, 흡수, 방출 특성을 들 수 있으나 분자궤도 계산 결과로부터 쉽게 예측할 수 있는 것은 흡수 특성이라 할 수 있다. 흡수의 특성에는 최대흡수파장( $\lambda_{max}$ ), 몰흡광계수( $\epsilon$ ), 반치폭( $\Delta\nu_{1/2}$ )등이 있으며 분자궤도 계산법에 의해 최대흡수파장과 몰흡광계수는 예측이 가능하다(Figure 1)<sup>6,7</sup>. 최대흡수파장은 HOMO와 LUMO의 에너지 차이( $\Delta E$ )에 의해 예측 될 수 있으며 몰 흡광계수는 진동자 강도(f)로서 예측이 가능하다.

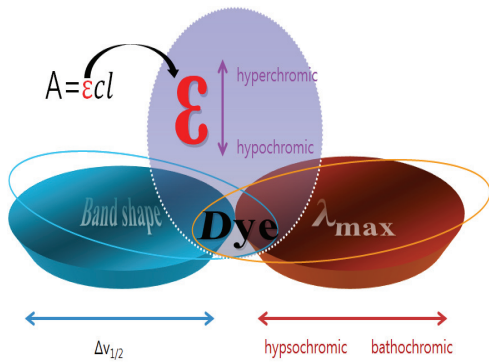


Figure 1. Absorption properties of dyes.

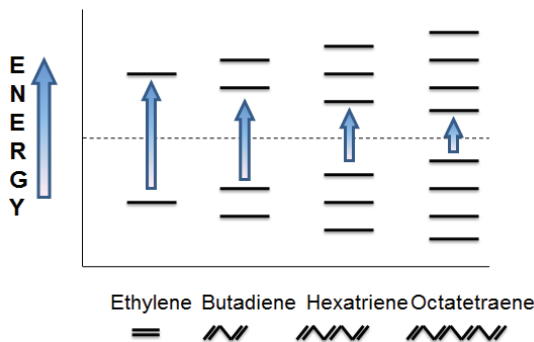


Figure 2. A comparison of the energy gap in a series of  $\pi$ -systems of increasing conjugation.

흡수대의 형태는 주로 흡수대의 폭에 의존 하며 이는 색 순도에 지대한 영향을 미친다. 그러나 흡수대의 폭과 색소의 구조간의 상관관계 및 흡수대 폭 변화를 지배하는 인자에 관해서는 잘 알려진 바 없다.

따라서 본 연구에서는 색소의 구조와 흡수대의 폭의 관계를 분자궤도 계산법을 사용하여 규명하고자 한다.

## 2. 실험

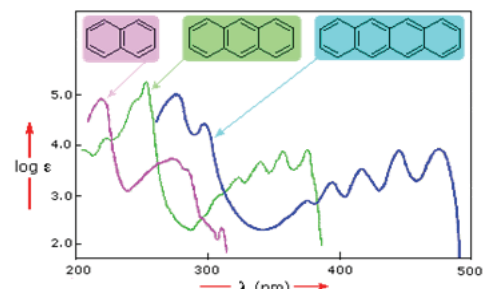
유기색소의 구조 최적화, 분자궤도의 에너지준위, 천이 모멘트, 기저상태와 천이상태의 전자밀도, 결합길이, 결합각 등을 계산하는 방법은 Huckel MO, INDO, MOPAC, DFT 등이 잘 알려져 있으나 짧은 시간 내에 가장 간단히 계산할 수 있는 방법은 Pariser -Parr-Pople Molecular Orbital Method(PPP-MO)라 할 수 있다<sup>8-10</sup>. 이 방법은 전자간의 상호작용이 고려된  $\pi$  전자 계산법이며 이 방법을 제안한 Pariser, Parr, Pople의 이름을 따서 PPP-MO법으로 알려져 있으며 소프트웨어의 구입도 가능하기 때문에 색소와 같은 pi-전자계의 계산에 광범위하게 사용되고 있다.

본 연구에서는 Pi-System package를 사용하여 결합차수를 계산했다.

## 3. 결과 및 고찰

일반적으로 유기화합물의 흡수 스펙트럼은 기저상태(Ground state)와 천이상태(Excited state)의 에너지 차이( $\Delta E$ )에 기인하며 이 차이는 최고점유궤도(HOMO)와 최저 공궤도(LUMO)간의 에너지 차이로도 설명되어진다.

따라서 흡수대의 장파장, 단파장 이동은 HOMO와 LUMO의 에너지 차이의 변화이므로 컨쥬게이션 또는 방향환의 수가 증가할수록 이 에너지 차이는 작아지며



흡수대는 장파장측으로 심색이동하며 이와 반대로 에너지 차이가 커질 경우에는 흡수대는 단파장측으로 이동하게 된다. 기본적으로는 흡수대의 변화를 좌우하는 것은 상기 열거한 내용이 전부인 셈이다(Figure 2).

이와 같은 효과는 기저상태와 천이상태의 전자밀도의 변화로부터 전자밀도의 변화를 예측한 후 전자 공여성 또는 흡인성 치환기를 특정위치에 치환시킴으로서 파장을 이동시킬 수 있다. 광흡수의 강도는 실험적으로는  $\epsilon$  으로 구할 수 있다. 분자의 기저상태와 여기상태의 광흡수 확률은 식(1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$f = 4.703 \times 10^{-29} \bar{\nu} \max M^2 \dots\dots\dots (1)$$

where,

M : Transition dipole moment

f : Oscillator strength

$f$ 는 분자궤도 계산에 의해서 얻을 수 있으므로  $f$ 의 크기에 따라서 색소의  $\epsilon$  치를 예상해 볼 수 있다. 흡수 스펙트럼은 전자상태의 에너지 준위 뿐만 아니라 진동, 회전 준위와도 관련이 되어있다.

Figure 3에 2원자 분자의 기저상태(a) 및 천이상태(b)의 에너지 상태를 나타내는 Morse곡선을 나타냈다. 핵간 거리  $r$ 에 따라서 에너지는 변하며 최대로 안정한 거리를 벗어나면 에너지는 증가하게 된다. 또한 각 상태에서는 진동, 회전 준위가 존재한다. 천이상태의 Morse곡선(b)는 당연히 (a)보다 높은 곳

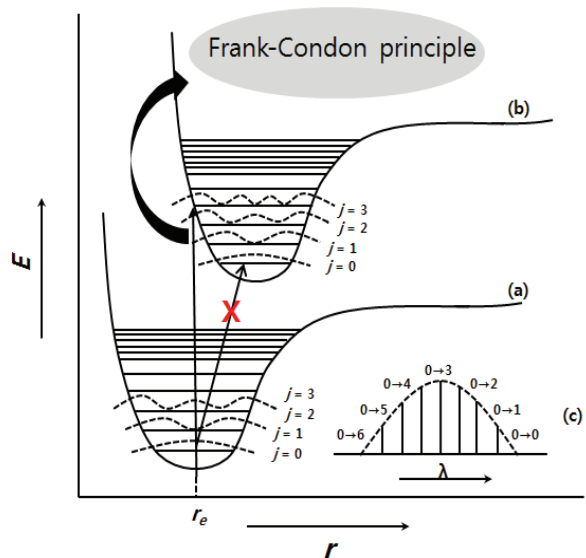


Figure 3. Morse curves for the ground state (a) and excited state (b) of a diatomic molecule.

에 위치하며 천이상태에서는 핵간 거리가 다소 증가하기 때문에 기저상태에 비해 약간 오른쪽에 위치한다. 따라서 기저상태와 천이상태의 핵간거리를 각각  $r_1, r_2$ 라고 하면 일반적으로는  $r_1 < r_2$ 의 관계를 가진다. 천이에 있어서는 항상 수직 방향으로만 천이가 일어난다는 Frank-Condon의 원리에 따라서 Figure 3의 경우 기저상태의 진동준위  $j=0$ 에서 천이상태의 진동준위  $j=3$ 의 광흡수 확률이 가장 크게 된다. 따라서 흡수스펙트럼 (c)의 경우  $0 \rightarrow 3$ 의 진동준위간의 크기가 가장 크게 나타난다. 원자간 거리  $r_1, r_2$ 의 차이는 흡수대의 폭을 좌우하는 중요한 인자라 할 수 있다.

Figure 4의 (a)와 같은 에너지 곡선을 가지는 화합물의 경우에는 진동준위  $0 \rightarrow 0$  천이가 주가 되므로 흡수대의 폭은 상당히 좁아진다. 기저상태와 천이상태의 핵간거리가 다소 차이가 나는 (b)의 경우, 기저상태의  $j=0$ 에서는 천이상태  $j=0, 1, 2, 3, 4$ 까지의 5종의 천이가 가능해 지며 천이상태  $j=3$ 준위로의 천이 확률이 가장 크게 나타난다. 이 경우의 흡수대는 (a)화합물에 비해 다소 흡수대의 폭이 넓어진다. 천이상태의 핵간 거리가 더 멀어질 경우의 (c)는 (a)와 (b)에 비해서 흡수대가 더 넓어지게 된다. 따라서 기저상태에 비해 여기상태에 있어서 분자내의 원자의 배치에 많은 변화가 있을수록 흡수대의 폭은 넓어진다.

원자간 거리  $r$ 은 결합차수(bond order)로 설명할 수 있다. 일반적으로는 단결합, 이중결합, 삼중결합과 같이 결합 차수가 늘어날수록 원자간 거리는 작아지며 결합차수가 작아질수록 원자간 거리는 길어지므로 기저상태와 천이상태의 결합차수를 구한 후

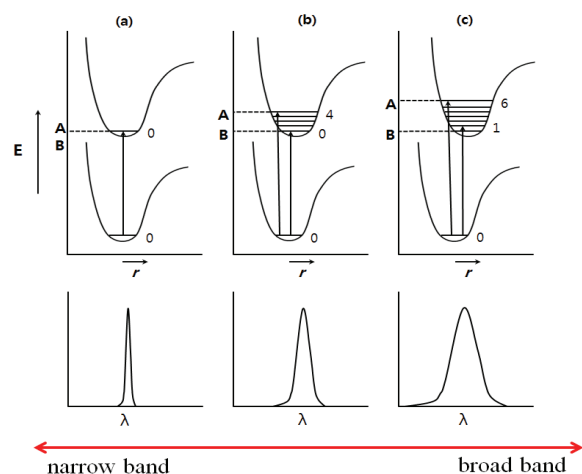


Figure 4. Relative dispositions of ground and excited state.

변화량을 조사함으로써 흡수대의 폭을 예상할 수가 있다.

분자궤도는 LCAO(linear combination of atomic orbitals) 방법에 따라  $\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \dots + c_n\phi_n$  로 표현할 수 있으며 결합차수는 식(2)로 나타낼 수 있다.

$$P_{mn} = \sum_r c_r m_r c_r n_r \dots \dots \dots (2)$$

where,

$P_{mn}$  : Total bond order

$c_r m_r c_r n_r$  : Partial bond order, the number of electrons occupying each orbital

분자궤도 계산법에 의해서 기저상태와 천이상태의 결합차수와 천이에 수반되어 일어나는 결합차수의 변화를 구할 수 있다. PPP-MO계산으로서 화합물의 기저상태 및 천이상태의 결합차수를 구할 수 있으므로 화합물 흡수대의 폭 및 형태에 관한 예측이 가능하다.

Figure 5에 cyanine색소, Figure 6에 merocyanine색소를 대상으로 하여 PPP-MO로 계산한 각각의 기저

상태 및 천이상태의 결합차수 및 결합차수의 차이를 나타냈다. 본 계산에서는 양말단의 헤테로 원자 사이에 존재하는 탄소원자의 수가 9개인 색소를 선택하여 색소의 길이에 따른 차이를 최소화 했다. 기저상태와 천이상태 결합차수의 중간에 나타난 수치가 결합차수의 변화이다.

Cyanine색소는  $\pi$  전자가 색소골격 전체에 걸쳐 컨쥬게이션 상태에 있으므로 색소 좌우의 전자밀도 및 결합차수의 변화는 대칭이 되어있다. Cyanine색소와 merocyanine색소의 결합차수 변화량을 비교해보면 merocyanine색소에 있어서의 변화량이 훨씬 크다는 것을 알 수 있다.

따라서 이 계산 결과로부터 cyanine색소에 비해 merocyanine색소의 천이상태에 있어서의 Morse곡선이 우측으로 많이 이동된 상태이며 기저상태의 원자간 거리( $r_1$ )에 비해 천이상태의 원자간거리( $r_2$ )가 많이 증가되었다는 것을 알 수 있다.

Merocyanine 색소의  $r_1 < r_2$ 의 관계로부터 흡수대의 폭이 넓어진다고 예측된다. 각종 cyanine과 merocyanine의 전형적인 흡수 스펙트럼을 Figure 7에 나타냈다. 일반적으로 cyanine색소는 흡수대의 폭이 작으며  $n=1$  증가함에 따라 흡수대는 약 100nm씩 심색

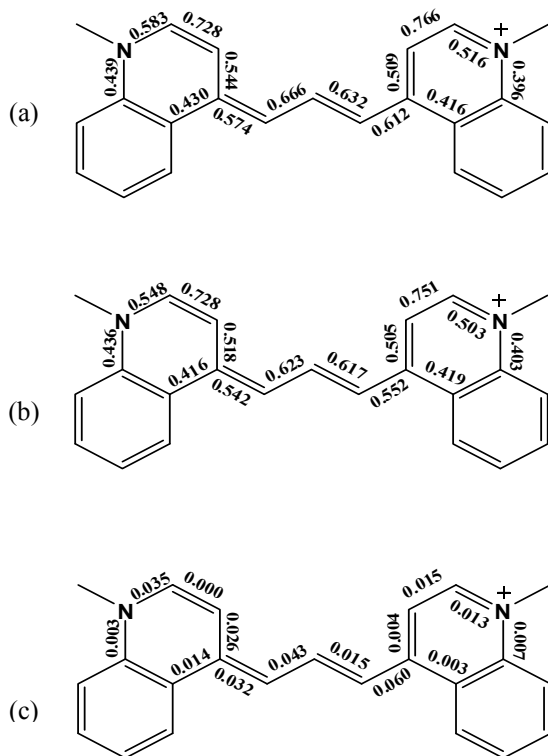


Figure 5.  $\pi$ -bond order of cyanine dye using PPP-MO. (a) ground state, (b) excited state, (c) difference between ground state and excited state.

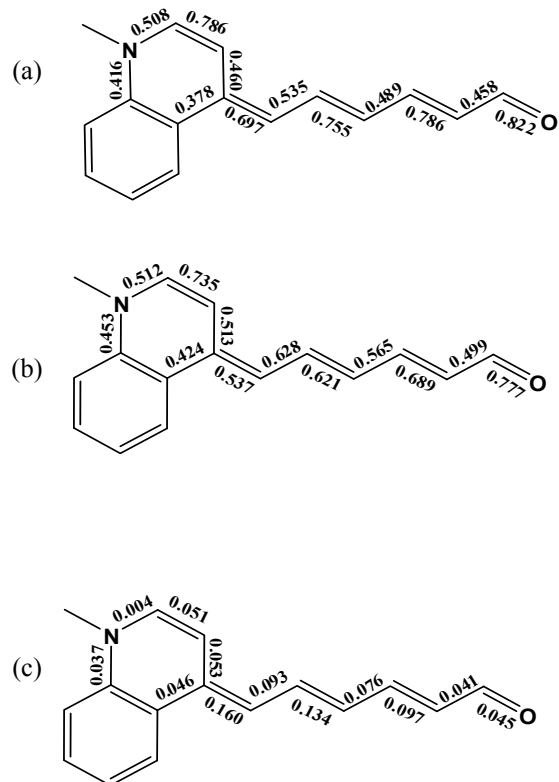
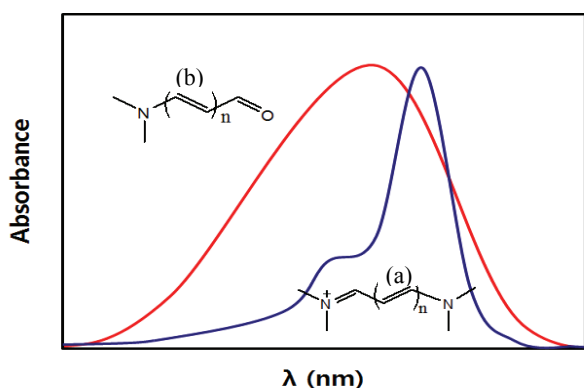


Figure 6.  $\pi$ -bond order of merocyanine dye using PPP-MO. (a) ground state, (b) excited state, (c) difference between ground state and excited state.



**Figure 7.** Typical band shapes of cyanine(a) and merocyanine(b) dye.

이동한다. 흡수대가 좁으므로 사진 증감용 색소, 레이저용 색소, 광기록용 근적외 색소, 생체 진단용 색소 등에 사용되고 있다<sup>11-13</sup>. Merocyanine 색소는 기본적으로 D- $\pi$ -A계 색소에 속하며 양 말단의 donor와 acceptor의 전자효과에 의해서 흡수대가 이동한다. 강력한 donor, acceptor의 도입에 의해 흡수대는 장파장으로 이동하며 용매변색성(solvatochromism)도 나타난다. 원하는 흡수스펙트럼의 폭을 얻기 위해서는 분자궤도 계산에 의해서 결합차수를 계산한 후 이들의 변화량으로부터 흡수대를 예측해 보아야 한다.

#### 4. 결 론

유기색소의 흡수대 위치는 색상에 많은 영향을 주지만 흡수대의 폭은 색순도에 영향을 미친다. 색소의 구조와 흡수파장과의 관계에 관해서는 많이 연구된바 있으나 구조와 흡수대의 폭에 관해서는 잘 알려진 바가 없다. 유기화합물의 흡수대는 밴드 형태로 나타나며 이는 진동과 회전준위 때문에 형성된다. 또한 기저상태와 천이상태의 결합차수의 변화는 천이상태의 Morse곡선의 위치를 변화 시키므로 흡수대의 폭에 영향을 미친다.

Cyanine 색소와 merocyanine색소 골격을 대상으로 하여 기저상태와 천이상태의 결합차수를 Pariser-Parr-Pople molecular orbital method(PPP-MO) 계산에 의해 구했다. 그 결과 일차 천이에 수반되어 나타나는 결합차수의 변화가 큰 merocyanine색소의 흡수대가 cyanine색소에 비해 넓다는 것을 알 수 있었으며 결합차수의 변화는 천이상태의 Morse곡선을 우측으로 이동 시킨다는 것을 알 수 있었다. 따라서 유기 색소의 흡수대의 위치뿐만 아니라 폭도 양자화학적 계산에 의해 예측이 가능하게 되었다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업통상자원부 산업기술혁신사업(과제번호:10050575, 고색재현 박막컬러필터용 소재 및 제조공정 기술 개발)의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

#### References

1. H. Zollinger, "Color Chemistry", VCH, New York, 1991.
2. B. M. Krasoviskii and B. M. Bolotin, "Organic Luminescent Materials", VCH, New York, 1988.
3. P. F. Gordon and P. Gregory, "Organic Chemistry in Colour", Springer-Verlag, Berlin, 1983.
4. S. H. Kim, "Functional Dyes", Elsevier, Amsterdam, 2006.
5. P. Gregory, "High-Technology Applications in Organic Colorants", Plenum Press, New York, 1991.
6. J. Griffiths, "Colour and Constitution of Organic Molecules", Academic Press, New York, 1976.
7. J. Fabian, H. Hartmann, "Light Absorption of Organic Colorants", Springer-Verlag, New York, 1980.
8. B. Delley, An All-electron Numerical Method for Solving the Local Density Functional for Polyatomic Molecules, *J. Chem. Phys.*, **92**(1), 508(1990).
9. B. Delley, From Molecules to Solids with the DMol<sub>3</sub> Approach, *J. Chem. Phys.*, **113**(18), 7756(2000).
10. A. D. Boese and N. C. Handy, A New Parameterization of Exchange-Correlation Generalized Gradient Approximation Functionals, *J. Chem. Phys.*, **114**(13), 5497(2001).
11. J. S. Bae, S. Y. Gwon, and S. H. Kim, Anthraquinone-carbamodithiolate Assembly as Selective Chromogenic Chemosensor for Fe<sup>3+</sup>, *Textile Coloration and Finishing*, **25**(1), 13(2013).
12. Y. A. Son and S. H. Kim, Anthraquinone and Indole based Chemosensor for Fluoride Anions Detection, *Textile Coloration and Finishing*, **26**(1), 1(2014).
13. N. Tyutyulkov, J. Fabian, A. Mehlhorn, F. Dietz, and A. Tadjer, "Polymethine Dyes: Structure and Properties", St. Kliment Ohridski University Press, Sofia, 1991.