



## 광화학 이성질화가 가능한 양극성 분자와 저차원 탄소 재료의 하이브리드 시스템

COMPOUND OF THE MONTH

김명웅 | 인하대학교 화학과, mkim233@inha.ac.kr

### 서론

빛에 의하여 일어나는 분자 구조의 변화는 광굴절 재료, 전기광학, 에너지 저장, 광검출기 등의 다양한 응용 분야를 위하여 연구되어져 왔다. 자연에서 일어나는 가장 대표적이고 일상적인 빛에 의한 분자 변환 프로세스는 시력이다. 레티날과 같은 유기 분자의 광화학적시스/트랜스 이성질화 반응은 이를 둘러싸고 있는 단백질의 형태 변화를 일으키고, 이는 연속적인 생화학 반응을 유발하여 전기적 자극으로 변환, 시신경으로부터 뇌까지 전파되어 사물의 이미지를 얻게 된다. 이러한 광화학적 이성질화 반응이 가능한 생분자들은 일반적으로 생체 밖 조건에서 불안정하며 쉽게 광표백 되기도 한다. 이를 극복하기 위하여 자연의 광전도 프로세스를 모사한 다양한 화합물, 예를 들어 디아릴에텐(diarylethene), 스틸벤(stilbene), 스피로피렌(spiropyran) 등의 합성 방법이 연구되어 왔다. 광스위치가 가능한 분자에 요구되는 중요한 특징들은 다양한 광화학적 성질, 반복적인 광화학 프로세스를 견딜 수 있는 안정성, 빠른 응답 속도 등이 있다. 이러한 특징을 만족하는 분자 중 하나인 아조벤젠(azobenzene) 화합물은 자외선과 가시광선을 이용하여 가역적으로 트랜스/시스 이성질화 반응을 효율적으로 일으킬 수 있다. 또한 화학 구조의 변화를 통하여 양극성(dipolar) 성질을 갖도록 체계적으로 화학 구조를 설계할 수 있으며, 합성 방법이 타 화합물에 비해 상대적으로 간단할 뿐만 아니라, 이성질화 반응의 결과인 분자 구조의

변화를 통하여 쌍극자 모멘트를 조절할 수 있고, 뛰어난 광화학적 안정성을 가지고 있어 주목을 받아왔다. 따라서 아조벤젠은 자연계의 광전도도 프로세스를 모사한 광스위치 소자 제작을 위한 핵심적인 역할을 할 수 있을 것으로 기대되고 있다. 본 글에서는 양극성 아조벤젠분자를 탄소나노튜브, 그래핀과 같은 탄소 재료에 비공유 상호작용으로 기능화한 후, 광이성질화 반응을 이용하여 탄소 재료의 전기적 성질을 효율적으로 조절하는 연구를 중점적으로 서술할 것이다. 또한 라만 분광법, 밀도 범함수 이론(density functional theory, DFT)을 이용한 전자 구조 계산, 엑스선 분광법 등을 이용하여 수행된 아조벤젠분자/탄소재료의 물리적 성질과 상태에 관한 연구를 간단히 소개하고자 한다.

### 본론

아조벤젠의 양 말단에 전자 주개와 전자 받개를 도입한 형태의 발색 분자는 전자 주개와 받개 사이에서 전자가 공존주게이션되어 일반적인 분자에 비하여 큰 쌍극자 모멘트를 갖게 된다. 예를 들어 3차 아민기와 니트로기를 양 말단에 도입한 분산 적색 1호(Disperse red 1)의 경우 아조벤젠이 트랜스 형태를 가질 때 약 9 D의 쌍극자 모멘트를 보인다 [그림 1a]. 또한, 아조벤젠은 흡수 가능 파장 영역의 빛을 조사하였을 때 트랜스 형태에서 시스 형태로 광이성질화 반응이 진행되며 전자 주개와 받개의 거리가 짧아져 약 6 D

의 쌍극자 모멘트를 보이게 된다.<sup>1,2</sup> 이 분자가 탄소 재료의 표면 위에 기능화되었을 때, 광화학 이성질화 반응에 의한 쌍극자 모멘트의 변화는 탄소 재료 내 전하 운반체와 쌍극자 모멘트의 상호 작용의 세기로 연관되어 탄소 재료의 전기적 성질을 조절할 수 있게 된다. 이 방법은 가장 먼저 탄소나노튜브에 적용되었다[그림 1b].<sup>3,4</sup>

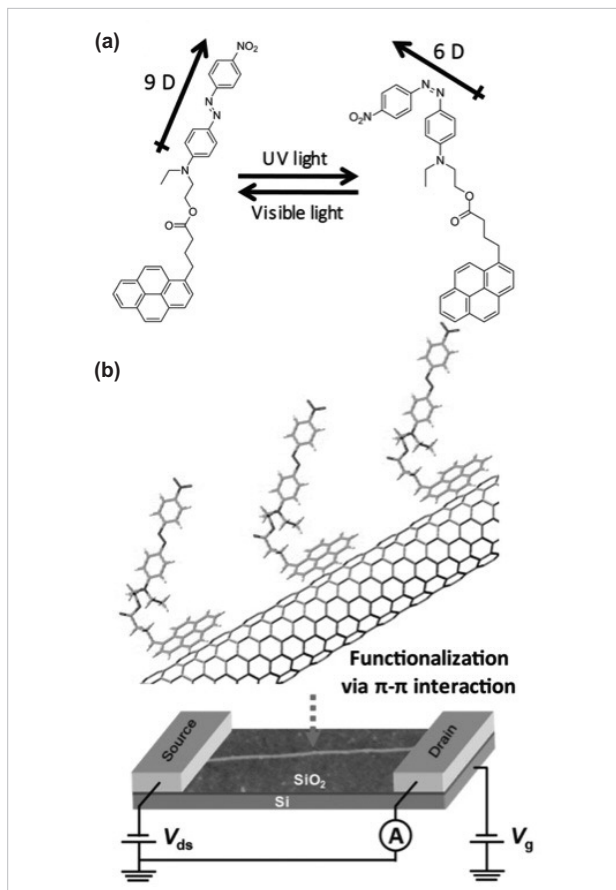


그림 1. (a) 파이렌 기능기를 포함한 양극성 아조벤젠분자의 광화학 이성질화반응, (b) 파이렌 기능기와 탄소나노튜브 사이의 비공유 상호작용을 이용한 아조벤젠분자/탄소나노튜브 하이브리드 재료 및 전기 효과 트랜지스터 소자.<sup>5,6</sup> [Adapted with permission from ACS Nano and ACS Applied Materials and Interfaces. Copyright 2011 and 2013 American Chemical Society.]

분산 적색 1호에 파이렌(pyrene)기를 도입하여 탄소나노튜브와  $\pi-\pi$  상호작용이 가능하게 하여 안정한 아조벤젠분자(DR1P)/탄소나노튜브 하이브리드 구조를 형성한다.<sup>5</sup> [그림 1b] 이로부터 제작한 전기 효과 트랜지스터의 전도도가 아조벤젠의 형태가 트랜스에서 시스로 이성질화된

에 따라 일정하게 변화하는 것을 확인하였고, 이 때 필요한 빛의 강도는 약  $100 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  였으며 이는 측정 가능한 탄소나노튜브의 광전도도를 얻기 위하여 필요한 빛의 강도 ( $1\text{kW}/\text{cm}^2$ )보다 현저히 낮은 수준으로 효율적으로 탄소나노튜브의 전기적 성질의 조절이 가능함을 보여준다.<sup>3</sup> 또한 이 시스템은 이차 조화파 발생(Second Harmonic Generation, SHG) 기술을 이용하여 더욱 자세하게 연구되었다.<sup>7</sup> 트랜스/시스 광이성질화 반응을 통하여 SHG 신호의 세기가 달라지는 것이 확인되었으며, 이는 전기 효과 트랜지스터에서 전도도의 변화와 같은 맥락에서 설명되어진다. 또한 SHG 신호의 정량적 분석을 통하여 아조벤젠 기능기는 탄소나노튜브 상에서 약 45도의 각도로 배향되어 있는 것으로 확인되었다.

DR1P/탄소나노튜브 하이브리드의 개념은 1차원의 탄소나노튜브뿐 아니라 2차원 탄소 재료인 그래핀에도 확장하여 적용이 가능하다. [그림 2]는 DR1P가 단일막 수준( $\sim 0.2 \text{ molecules}/\text{nm}^2$ )으로 그래핀 표면에 도입된 하이브리드에 관련된 연구 결과이다.<sup>8</sup> 자외선과 가시광선이 포함된 백색광을 이용하여 하이브리드의 아조벤젠기를 광이성화하며 이는 라만 분광법과 전기적 특성 분석을 통하여 연구되었다. 라만 스펙트럼에서 볼 수 있듯이  $1580\text{--}1590 \text{ cm}^{-1}$ 에 위치한 그래핀의 G 밴드의 위치가 DR1P 도입 후에 약  $10\text{cm}^{-1}$  정도 증가하며 이는 DR1P 분자가 그래핀을 정공도핑(hole doping, p-doping)하는 것으로 해석되었다. 자외선 조사 후 G 밴드는 약  $3 \text{ cm}^{-1}$  정도 감소하여 위치하며, 이는 정공도핑 수준이 낮아짐을, 즉 덜 정공도핑되었음을 의미한다[그림 2b]. 백색광이 다시 조사되었을 때 G 밴드는 다시 자외선 조사 전의 원위치로 되돌아감을 확인할 수 있다[그림 2c]. 그래핀 전기 효과 트랜지스터를 이용한 전기적 특성 분석에서도 같은 현상이 확인되었고, 라만 스펙트럼의 G 밴드 위치 변화와 트랜지스터 특성 분석(전도도 vs. 게이트 전압)에서 디락점(Dirac point) 변화를 분석한 결과 DR1P/그래핀 하이브리드의 정공 농도는 약  $4.3\text{--}6.0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ , 자외선 조사 후 약  $3.5\text{--}5.0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ , 백색광 조사 후 약  $4.3\text{--}6.0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 이었으며, 이는 그래핀 격자 안에 도핑제를 화학적 결합으로 도입하는 방법과 비교 가능한 도핑 수준을 달성할 수 있고, 더 나아가 빛을 이용하여 약 18%의 정공 농도를 조절하는 것

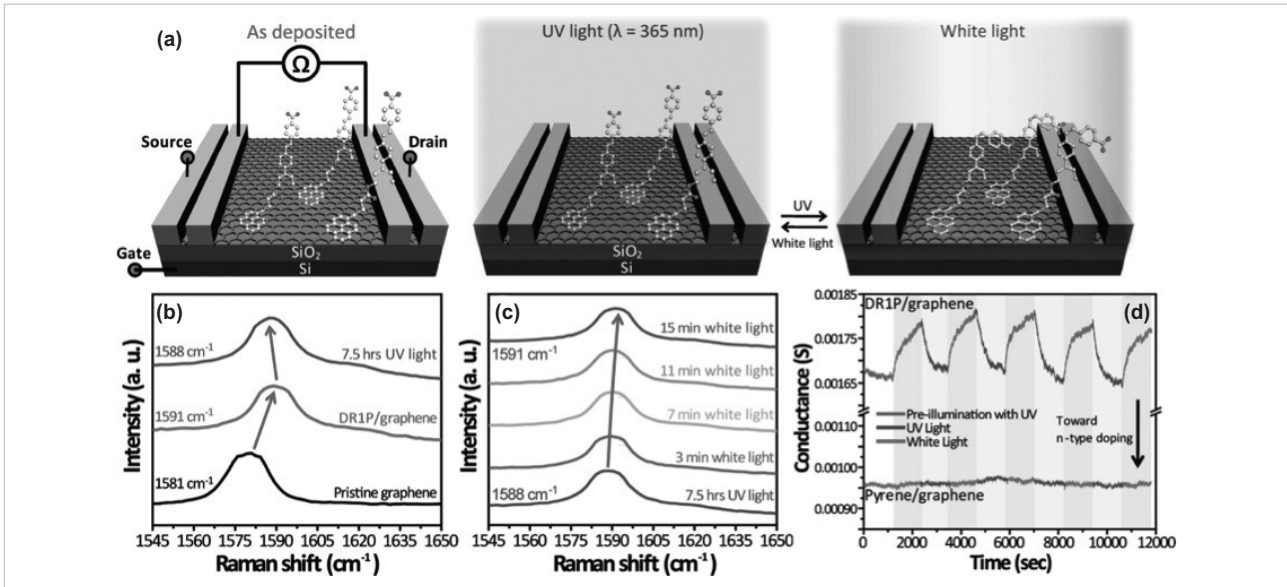


그림 2. (a) 아조벤젠분자(DRIP)의 광화학 이성질화 반응을 이용한 그래핀의 도핑 수준 조절, (b) 라만 분광법을 이용한 하이브리드의 도핑 수준 조절의 정량적 분석, (c) 빛을 이용한 하이브리드 전계 효과 트랜지스터 소자의 가역적 전도도 조절,<sup>8</sup> [Adapted with permission from Nano Letters. Copyright 2012 American Chemical Society.]

이 가능함을 보여준다. 또한 전계 효과 트랜지스터 특성 분석에서 그래핀 내 전하 운반체 이동도(charge carrier mobility)는 아조벤젠분자를 도입하여도 크게 변화하지 않는 것으로 관찰되었다. 따라서  $\pi-\pi$  상호작용을 통한 기능성 분자의 화학적 기능화는 그래핀의 성질을 크게 저하시키지 않으면서 특정 성질을 조절하는데 유용함을 알 수 있다.

아조벤젠의 광화학 이성질화 반응은 가역적이기 때문에 빛을 이용하여 그래핀의 전기적 특성을 가역적으로 조절할 것으로 예상되었다. [그림 2d]는 하이브리드 전계 효과 트

랜지스터의 전도도를 일정 게이트 전압하에서 자외선과 가시광선을 교차로 조사하면서 시간의 함수로 측정된 것이다. DRIP/그래핀 하이브리드는 가역적 전도도 변화를 관찰할 수 있으며, DRIP가 없는 파이렌/그래핀 하이브리드의 경우 빛을 조사하여도 전도도가 변화하지 않는 것을 확인하였다. 이는 관찰된 전도도 변화가 DRIP의 광이성질화 반응에 따른 도핑 수준의 변화에 기인하는 것을 입증하여 주고 있다.

아조벤젠/그래핀 복합체의 라만 스펙트럼에서 알 수 있는 흥미로운 사실은 아조벤젠분자의 표면 농도가 단일막

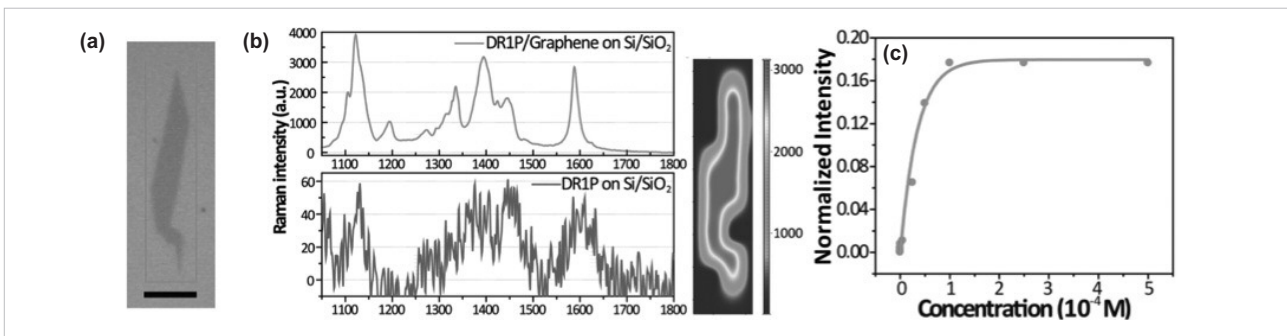


그림 3. (a) 산화실리콘 상의 DRIP/그래핀 하이브리드의 광학 현미경 이미지, (b) DRIP/그래핀/산화실리콘(위)과 DRIP/산화실리콘(아래)의 라만 스펙트럼, (c) DRIP의 농도에 따른 라만 시그널의 세기.<sup>9</sup> [Adapted with permission from the Journal of Physical Chemistry C. Copyright 2014 American Chemical Society.]

수준으로 매우 낮음에도 불구하고 그래핀만큼 강한 라만 신호를 보인다는 것이다[그림 3a-b].<sup>9</sup> 빛을 잘 흡수하는 발색 유기 분자가 그래핀 상에 위치할 때 해당분자의 라만 신호가 강해지는 현상은 많이 알려져 있으며, 이를 일반적으로 그래핀 증강 라만 산란(Graphene-Enhanced Raman Scattering, GERS) 현상이라 한다.<sup>10</sup> GERS는 일반적인 표면 증강 라만 산란(Surface-Enhanced Raman Scattering, SERS) 현상의 여러 가지 메커니즘 중 화학적 증강 메커니즘(Chemical enhancement mechanism)과 그래핀의 형광 소광 능력으로 설명되어져 왔다.<sup>10-13</sup> 화학적 증강은 기관 표면에 흡착된 분자는 기관과 상호작용을 통하여 분자 내 전자의 증진에 따라 빛을 흡수한다. 이때 기관으로부터 분자로의 전하 이동에 의해 라만 신호의 증강이 이루어진다는 해석이다. 이때 흔하게 발견되는 현상이 “First layer effect”, 즉 단일막 수준에서 표면 농도가 증가

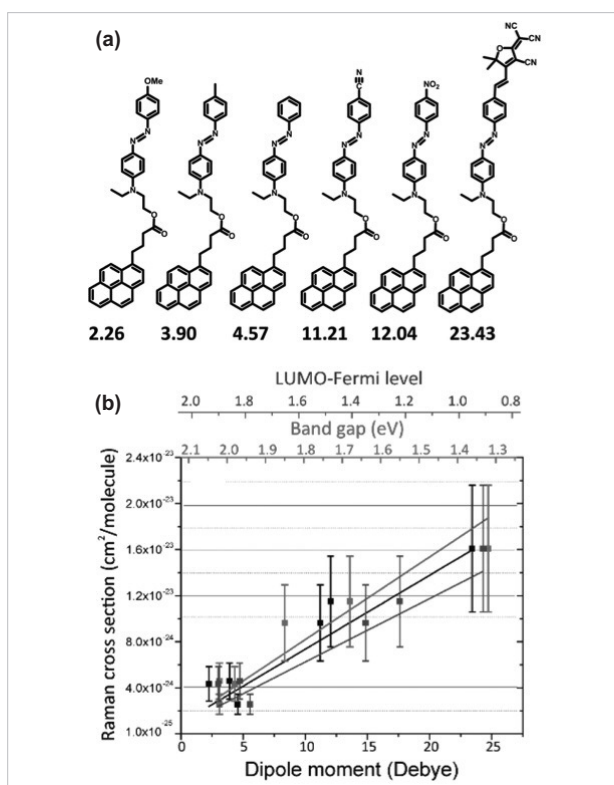


그림 4. (a) 말단 기능기 조절을 통한 쌍극자 모멘트 조절(분자 구조 아래 숫자: 밀도 범함수 이론으로 계산된 쌍극자 모멘트의 세기, 단위: D), (b) 아조벤젠분자의 쌍극자 모멘트 및 띠틈 ( $E_{LUMO}-E_{HOMO}$ ,  $E_{LUMO}-E_F$ )에 따른 라만 단면적의 변화.<sup>15</sup> [Adapted with permission from the Journal of Physical Chemistry C. Copyright 2016 American Chemical Society.]

할 때 라만 신호는 증가하지만, 단일막 이상에서는 라만 신호가 더이상 증가하지 않는 현상이다[그림 3c].<sup>14</sup> 이는 그래핀과 아조벤젠분자가 서로 상호작용을 할 때 라만 신호가 증강될 수 있는 새로운 형태의 전자 구조가 형성된 것을 의미한다. 이로부터 분자의 강한 쌍극자 모멘트가 그래핀과 상호작용을 통한 전자 구조의 변화를 용이하게 할 수 있는 것을 예상할 수 있다.

이 가설을 확인하기 위하여 아조벤젠분자 말단의 전자 발개 기능을 다양하게 바꾸어 쌍극자 모멘트를 다르게 할 수 있도록 분자 구조를 디자인하여 합성하였다[그림 4a]. 여섯 가지 종류의 아조벤젠분자들을 각각 그래핀 상에 도입한 후 라만 신호를 측정하였으며, 이로부터 라만 단면적(Raman cross-section)을 계산하여 쌍극자 모멘트의 함수로 비교한 결과, 쌍극자 모멘트가 증가함에 따라 라만 단면적도 함께 증가하는 것을 확인할 수 있었다<sup>15</sup>[그림 4b]. 계산된 라만 단면적은 용액 상에서 측정된 유사한 분자의 라만 단면적에 비해 약 10-100배 정도 컸으며, 이는 GERS 현상을 설명하는 여러 메커니즘 중 형광 소광 현상 뿐 아니라 화학적 증강 또한 매우 중요한 요인이라는 것을 알 수 있는 중요한 결과이다.<sup>5</sup>

이 결과는 또한 밀도 범함수 이론을 이용한 하이브리드

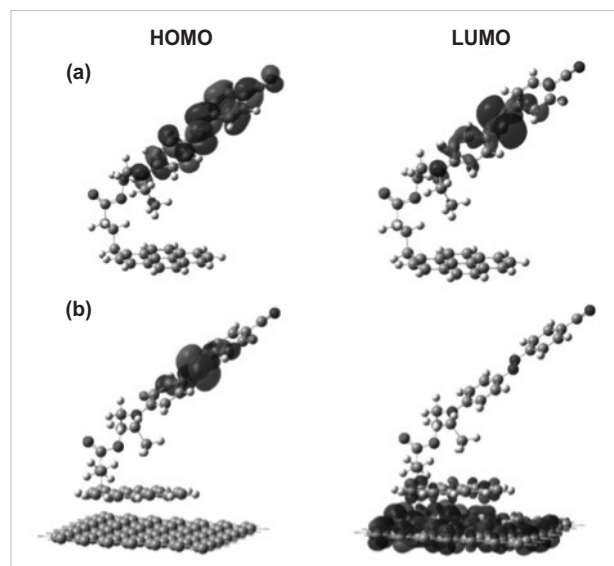


그림 5. 밀도 범함수 이론 계산을 통한 아조벤젠분자 및 하이브리드의 HOMO와 LUMO의 위치를 나타내는 분자 구조. (a) 아조벤젠분자와 (b) 하이브리드.<sup>15</sup> [Adapted with permission from the Journal of Physical Chemistry C. Copyright 2016 American Chemical Society.]



의 전자 구조 계산과도 연관되었다. [그림 5]에서 볼 수 있듯이, 큰 쌍극자 모멘트를 갖는 아조벤젠분자가 그래핀 상에 도입되었을 때 HOMO와 LUMO의 형태 및 위치가 크게 변화하는 것을 확인할 수 있다.<sup>15</sup> 또한 하이브리드의 전자 구조에서 그래핀의 원자가 띠(valence band)에 존재하는 전자가 아조벤젠분자의 LUMO로 들뜨는 상황을 고려할 때, 에너지는  $E_{LUMO}-E_F$  ( $E_F$ : 혼성화된 전자 구조의 페르미 준위) 만큼의 에너지가 필요하게 된다. 밀도 범함수 이론 계산을 통하여 얻은  $E_{LUMO}-E_F$ 와 라만 단면적은 쌍극자 모멘트의 변화에 따른 경향성과 매우 유사하다[그림 4b]. 따라서 아조벤젠분자와 그래핀 사이의 전자적 상호작용 및 커플링에 의하여 라만 신호가 증강하는 것을 알 수 있으며, 이는 DRIP/그래핀 하이브리드 시스템의 빛에 의한 도핑 수준의 변화가 위의 커플링 된 시스템에 기초하여 일어난다는 것을 제안하고 있다.

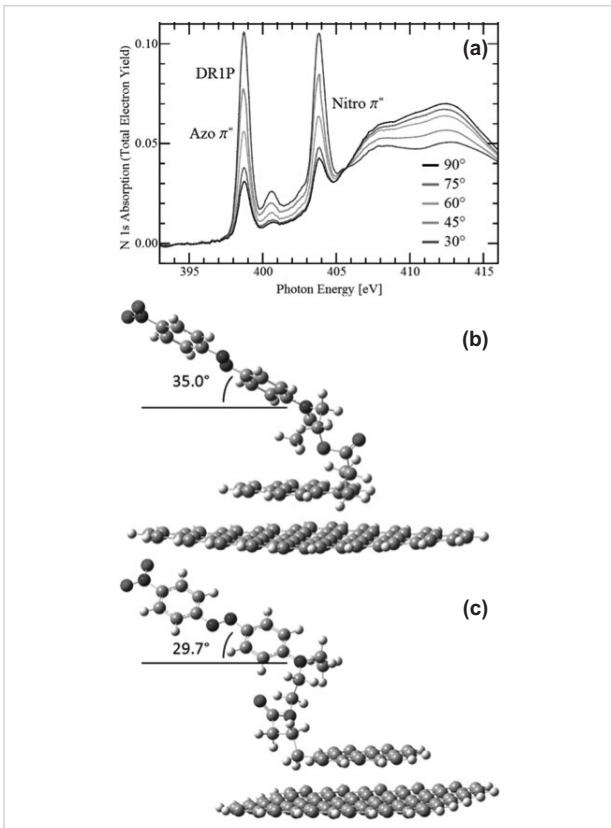


그림 6. (a) 하이브리드의 NEXAFS 측정 결과, (b-c) 밀도 범함수 계산을 통해 얻은 파이렌 기능을 함유한 아조벤젠분자가 그래핀 상에서 가질 수 있는 형태.<sup>16</sup> [Adapted with permission from Langmuir. Copyright 2014 American Chemical Society.]

지금까지 서술한 다양한 연구를 통하여 아조벤젠분자가 그래핀에 미치는 영향을 알 수 있었으나, 하이브리드의 구체적인 물리적 배향 및 형태는 실험적으로 결정되지 않았다. 이를 결정하기 위하여 근접 끝머리 엑스선 흡수 미세 구조(Near Edge X-ray Absorption Fine Structure, NEXAFS) 분광법을 이용하였다[그림 6a].<sup>16</sup> 하이브리드에서 아조벤젠 기능이 많이 질소 원자를 갖고 있기 때문에 질소의 NEXAFS 신호를 검출 각도를 변화시키면서 측정하여 분석하면 아조 기능기 내 질소 원자자의 오비탈의 배향 각을 얻을 수 있으며, 이는 아조벤젠기의 배향각으로 변환될 수 있다. 이 방법으로 분석한 아조벤젠분자의 배향각은 약 30도 정도인 것을 확인하였다. 이론적으로 하이브리드의 기하 구조를 최적화한 결과, [그림 6b-c]에서 주어진 두 가지의 최소 에너지를 갖는 분자 구조를 얻었으며, 이는 NEXAFS를 이용하여 실험적으로 측정한 배향각과 유사함을 알 수 있다. 따라서 관찰하였던 전기적 성질과 분광학적 성질, 즉 도핑 수준과 전하 운반체 농도의 변화, 그래핀 증강 라만 산란 현상은 특정 배향 및 형태에서 일어나는 전자 커플링을 통한 전자 구조의 변화에 기인하는 것으로 해석할 수 있다.

### 결론

자연에서 관찰할 수 있는 광화학 이성질화 반응을 모사한 다양한 분자들 중 양극성 아조벤젠분자는 양 말단에 다양한 전자주개 및 전자받개를 도입하여 큰 쌍극자 모멘트를 갖도록 설계할 수 있으며, 용이한 합성법, 높은 안정성, 효율적인 이성질화 등의 장점을 갖는 광스위치로서 유용한 화합물이다. 빛을 이용하여 조절 가능한 쌍극자 모멘트가 탄소 재료, 즉 탄소나노튜브와 그래핀 위에 도입될 때 효율적으로 탄소 재료의 전기적 특성을 조절할 수 있었다. 또한 여러가지 방법을 이용하여 하이브리드의 물리적 상태가 규명되었다. 이러한 하이브리드 시스템은 저차원 탄소재료 기반 복합체 구조의 물리화학적 상태와 성질에 대한 흥미로운 주제를 제공할 뿐만 아니라 향후 광전자소자 개발, 광에너지 저장, 전기광학적 패턴 형성, 광검출 등에 매우 유용한 장점으로 작용할 수 있을 것이다.<sup>3,4,8,17,18</sup>

## 참고문헌

1. Atassi, Y.; Chauvin, J.; Delaire, J. A.; Delouis, J.-F.; Fanton-Maltey, I.; Nakatani, K. *Pure Appl. Chem.* **1998**, *70*, 2157.
2. Barrett, C. J.; Mamiya, J.-i.; Yager, K. G.; Ikeda, T. *Soft Matter* **2007**, *3*, 1249.
3. Simmons, J. M.; In, I.; Campbell, V. E.; Mark, T. J.; Léonard, F.; Gopalan, P.; Eriksson, M. A. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 086802.
4. Zhou, X.; Zifer, T.; Wong, B. M.; Krafcik, K. L.; Léonard, F.; Vance, A. L. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 1028.
5. Huang, C. S.; Wang, R. K.; Wong, B. M.; McGee, D. J.; Léonard, F.; Kim, Y. J.; Johnson, K. F.; Arnold, M. S.; Eriksson, M. A.; Gopalan, P. *ACS Nano* **2011**, *5*, 7767.
6. Zhao, Y.; Huang, C.; Kim, M.; Wong, B. M.; Léonard, F.; Gopalan, P.; Eriksson, M. A. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 9355.
7. McGee, D. J.; Huang, C.; Kim, M.; Choi, J. W.; Eriksson, M. A.; Gopalan, P. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 264101.
8. Kim, M.; Safron, N. S.; Huang, C.; Arnold, M. S.; Gopalan, P. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 182.
9. Huang, C.; Kim, M.; Wong, B. M.; Safron, N. S.; Arnold, M. S.; Gopalan, P. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 2077.
10. Ling, X.; Huang, S.; Deng, S.; Mao, N.; Kong, J.; Dresselhaus, M. S.; Zhang, J. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1862.
11. Kneipp, K.; Moskovits, M.; Kneipp, H. *Surface-Enhanced Raman Scattering: Physics and Applications*; Springer Science & Business Media, 2006; Vol. 103.
12. Thrall, E. S.; Crowther, A. C.; Yu, Z.; Brus, L. E. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 1571.
13. Xie, L.; Ling, X.; Fang, Y.; Zhang, J.; Liu, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9890.
14. Ling, X.; Zhang, J. *Small* **2010**, *6*, 2020.
15. Joo, Y.; Kim, M.; Kanimozhi, C.; Huang, P.; Wong, B. M.; Roy, S. S.; Arnold, M. S.; Gopalan, P. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 13815.
16. Johnson, P. S.; Huang, C.; Kim, M.; Safron, N. S.; Arnold, M. S.; Wong, B. M.; Gopalan, P.; Himpel, F. *Langmuir* **2014**, *30*, 2559.
17. Kolpak, A. M.; Grossman, J. C. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 3156.
18. McGee, D. J.; Ferrie, J.; Plachy, A.; Joo, Y.; Choi, J.; Kanimozhi, C.; Gopalan, P. *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *107*, 181102.

## 김명웅 Kim, Myungwoong



- 한양대학교 화학과, 학사(1998.03–2002.02)
- 한양대학교 화학과, 석사(2002.03–2004.02, 지도교수: 손대원)
- 금호석유화학 전자화학연구소, 연구원(2004.01–2007.10)
- University of Wisconsin at Madison, 재료공학과, 박사(2008.09–2013.12, 지도교수: Padma Gopalan)
- Cornell University, 재료공학과, 박사후 연구원(2013.11–2015.01, 지도교수: Christopher K. Ober)
- 인하대학교 화학과 조교수(2015.03–현재)