

유기지방산(DMPC)의 전기특성에 관한 연구

논문
12-10-9

A Study on the Electrical Properties of Organic Fatty Acid(DMPC)

송진원*, 이경섭**, 최영일***, 구합본****, 이우선*****, 정현상*****, 김우연*****

(Jin-Won Song*, Kyung-Sup Lee**, Young-Il Choi***, Hal-Bon Gu****, Woo-Sun Lee*****, Hun-Sang Chung*****, Woo-Yeon Kim*****)

Abstract

Monolayers of lipids on a water surface have attracted much interest as models of biological membranes, but also as precursors of multilayer systems promising many technical applications. Until now, many methodologies have been developed in order to gain a better understanding of the relationship between the structure and function of the monolayers.

DMPC molecules have one phosphatidylcholine head group and two long alkyl groups with carbonyl group. Displacement currents generated during the compression of monolayers of DMPC on the surface of water were investigated. The phase transition from the gaseous phase to the gaseous-fluid phase which accompanies the polar ordering of lipid molecules was detected by the technique in the range of immeasurably low surface pressure, and the molecular area which gives the onset of the transition was determined for various lipid monolayers. The vertical component of the dipole moment of lipid membranes was determined from the charge flowing through the circuit, and it was also determined by a curvefitting method from the Maxwell displacement currents generated in the fluid phase.

Key Words(중요용어) : phospholipid(인지질), displacement current(변위전류), phase transition(상전이)

1. 서 론

최근 유기재료를 이용한 초박막 기능성 소자의 연구가 활발히 이루어지고 있는데, 그중에서도 Langmuir-Blodgett(LB)법을 이용한 유기박막은 분자 수준에서 박막화가 가능하고 단분자 제어가 가능하여 더욱 각광을 받고 있으며, 특히 유기분자를 이용한 디바이스와 센서, 광전소자등 기능성 소자로서의 응용

에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다¹⁻⁴⁾.

수면위에 형성된 유기박막을 고체기판에 누적하여 전기전자 디바이스로 응용하기 위한 연구는 수면위에 전개된 유기분자들의 동적인 거동에 대한 물성을 평가하는 것이 선행되어야 한다⁵⁾.

따라서, 본 연구에서는 지방산계의 인지질인 DMP C(Dimyristoyl Phosphatidylcholine)를 압력자극에 의한 표면압, 변위전류를 검출하여 분자의 동적 거동을 알아보고, 열시차 분석을 하여 분자의 배향 상태 변화를 관측하였다.

2. 이 론

수면위에 형성된 유기 단분자박막을 Langmuir(L)막이라 하고 이를 고체기판위에 한층 또는 다층으로 누적한 것을 Langmuir-Blodgett(LB)막이라 하는데 LB막의 물성평가에 앞서 L막의 물성평가는 LB막의 물성을 해명하는데 중요하다고 생각된다. 이러한 L막의 여러 평가방법중 외부자극에 의한 점유면적당 변위전류와 표면압의 관계를 이용한 측정방법의

* : 동신대학교 대학원 전기전자공학과
** : 동신대학교 공과대학 전기전자공학과
(전남 나주시 대호동 252번지, Fax : 0613-330-2909 E-mail : kslee@dongshinu.ac.kr)
*** : 조선이공대학 전자과
**** : 전남대학교 공과대학 전기공학과
***** : 조선대학교 공과대학 전기공학과
***** : EB tech.

1999년 7월 15일 접수, 1999년 9월 27일 심사완료
(’99 춘계학술대회에서 추천된 논문임)

결과는 변위전류라고 하는 전기적인 변화량으로 검출할 수 있기 때문에 본 연구에서 이용하였다.

그림 1과 같이 수면위에 전개된 단분자는 쌍극자 모멘트 μ 를 가지고 있고 분자면적을 A라 할 때 분자의 운동은 θ_A 의 범위안에서 일어나게 되며 여기서 $\theta_A = \sin^{-1} \sqrt{A/A_0}$ ($A_0 = \pi l^2$)이다.

수면위의 단분자막에 외부자극으로서 압력을 가하면 전기분극이 발생하고(압전), 평형상태로부터 벗어 나려는 방향으로 힘이 작용한다.

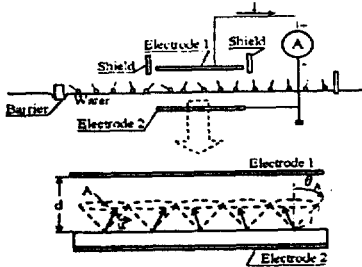


그림 1. 수면위의 분자모델
Fig. 1. molecular model on water surface

DMPC 유기 단분자를 매우 낮은 밀도로 수면위에 전개하였을 때 지질 분자의 친수기는 수면에 놓여져 있는 반면, 소수기는 수면 위에 놓거나 공기중에 놓여져 있다. 공기와 비교하여 물은 높은 전도율과 유전상수(ϵ_w)를 갖고며, 수면위에 놓여진 소수기 group으로부터 생긴 쌍극자 모멘트 m 의 분포는 m/ϵ_w 만큼 줄어들기 때문에 친수기 group은 수면에 넓게 퍼져있다고 생각할 수 있고, 친수기 group과 수면 사이의 상호작용은 무시한다. 전개된 유기단분자막에 외부자극을 인가하면 전극 1의 전하 Q가 변화함에 따라 변위전류가 흐르게 되며, 전하 Q는 분자의 운동에 의해 발생하고 수면위에 분포하는 지질분자의 소수기 그룹의 분자 쌍극자 모멘트 m_z 의 수직성분의 평균에 의하여 식 (1)과 같다.

$$Q = -NBm_z/d - C\phi, \quad (1)$$

여기서 N은 수면위의 분자 밀도이고, B는 전극 1의 면적, d는 전극 1과 수면과의 거리, C는 전극 1과 수면사이의 정전용량이고 ϕ 는 물의 표면장력이다. 변위전류는 식 (1)의 첫 항의 시간에 의한 변화에 따르며 식 (2)와 같다.

$$I = -dQ/dt = (B/d)(m_z dN/dt + Nd m_z/dt) \quad (2)$$

2개의 측정 전극으로 구성된 수면위에 고유 쌍극자 모멘트 m 를 갖는 유기단분자를 전개하였을 때, 전극 1 아래에 존재하는 단분자의 수와 수면에 수직으로 대항하는 쌍극자 모멘트 요소는 매우 작으나, 베리어의 압축에 의해 N개의 분자가 전극 1을 향하여 모이게 하면 박막의 상태와 구조가 변화되며, 분자수 N과 쌍극자모멘트의 수직성분 m_z 의 변화에 전극의 전하 Q를 유기하고, 변위전류 I가 발생하는데 외부회로를 통하여 흐르는 변위전류 I는 유기된 전하량이 시간에 의존하여 변화할 때 흐른다.

식 (2)로부터 전극 1의 하부에 존재하는 분자수의 변화와 분자의 방향의 변화에 의해 발생하는 변위전류를 식 (3)과 같이 나타낼 수 있다.

$$I = (Ba/dA^2)(m_z - Adm_z/dA) \quad (3)$$

유기단분자가 밀도 $1/A_0$ 로 수면위에 균일하게 분포되어있다고 가정하면 a 는 barrier의 속도이며, 정렬 변수 S는 분자의 수직성분 쌍극자 모멘트 m_z 의 평균에 비례하고, $S = \langle \cos\theta \rangle$ 로 정의된다. 여기서 θ 는 벡터의 기울어진 각도이며, 식 (4)와 같이 나타낼 수 있다.

$$I = (B\mu/dA^2)\{S - AdS/dA\} \quad (4)$$

여기서 $m_z = \mu S$ 이며 변위전류는 유기단분자의 압축시 단분자의 정렬에 의해 발생한다. $A)A_0 (= \pi l^2)$, 여기서 l 은 분자의 소수기 그룹의 길이)의 범위에서 수면위에 누워있는 분자들이 자유롭게 회전하고, $A(A_0)$ 의 범위에서는 자유롭게 회전하기 어렵다고 생각되며, 수면 위에서 $A)A_0$ 의 범위일 때 유전힘의 상호작용이 매우 약한데 이는 분포된 분자의 밀도가 매우 낮기 때문이다. 유기단분자의 소수기 group은 수면위에 누워있는 상태로 존재하며 $S=0$ 이고, 유기단분자를 압축하는 동안 변위전류는 발생하지 않는다. 반면, $A(A_0)$ 의 범위에서 수면위 분자의 선택적인 정렬로 변위전류는 흐르게 되며 $S \approx 0$ 이고, $A=A_0$ 에서 지질분자의 정렬에 수반하여 기상상태로부터 다른 상으로 전이가 발생하는 것을 나타낸다¹⁰⁾.

3. 실험

그림 2는 본 연구에서 사용한 지질단분자의 분자구

조이다. 분자는 DMPC(Dimyristoyl Phosphatidylcholine)로서 분자구조는 카르복실기를 가지고있는 긴 알킬 사슬이 2개인 지방질의 소수기와 인산기, 아민기를 갖는 친수성의 양친매성 물질로 구성되어 있다.

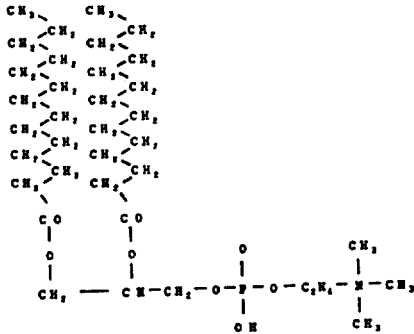


그림 2. L- α -DMPC의 분자 구조
Fig. 2. Molecule structure of L- α -DMPC

분자는 클로르포름을 용매로 하여 0.2 $mmol/l$ 의 농도로 조성하여 온도 20 $^{\circ}C$, pH 6.0의 순수한 물에 전개시켰다.

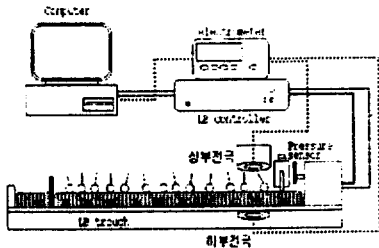


그림 3. 변위전류 측정장치
Fig. 3. Apparatus of displacement current measurement

그림 3은 본 연구에 사용된 측정장치이다. LB trough는 barrier속도와 온도의 제어가 가능한 PTFE(polytetrafluoroethylene) coating 처리된 스테인레스 trough이고, 전극 1은 차폐된 ITO glass로서 수면과의 거리는 LCZ meter를 이용하여

약 1mm 간격을 유지하였으며 trough에 탈착이 용이하도록 하였다. 전극에서 검출된 변위전류는 전류계(Keithley 6517 electrometer)를 통하여 측정하였다. 변위전류 측정은 수면위에 시료를 전개한 후 약 10분정도 유기단분자막의 안정시간을 유지한후 barrier의 속도를 40 mm/min 로 압축하였다.

또한 열에 의한 분자의 배향 상태의 변화를 관찰하기 위하여 열시차분석을 하였는데 실온에서 150 $^{\circ}C$ 까지의 범위까지 승온속도 10 $^{\circ}C/min$ 로 측정하였다(MAC Science, TG/DTA2000).

4. 실험결과 및 고찰

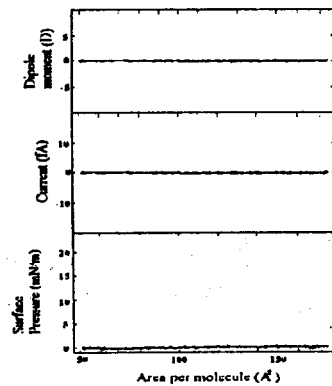


그림 4. 배리어 압축시 π -A, I-A, D-A
Fig. 4. π -A, I-A, D-A of barrier compress

그림 4는 LB trough의 순수한 물(pH 6, 18.2 μ cm)상태에서 배리어를 압축하였을 때 변위전류를 나타내었는데, 시료를 전개하지 않았을 때 변위전류는 검출되지 않았다. 이는 전극과 수면 사이에 유전체로서 작용할 매질이 없어서 전계를 유지하여 변위전류를 발생시킬 쌍극자가 존재하지 않기 때문이라고 생각한다.

그림 5와 6은 지질단분자를 수면에 전개시켜 barrier를 압축하였을 때 분자의 점유면적에 대한 표면압, 변위전류의 변이된 결과이다.

그림 5는 DMPC의 분자구조중 소수기 부분인 알킬체인에 의존한 변위전류 발생지점을 관찰하기 위한 낮은 압력에서의 실험 결과이며, 분자의 점유면적을 318 Å^2 ~110 Å^2 부근까지 압축하였다. 시료를 전개시키고 압축을 시작하였을 때, c영역까지는 변위전류가 발생하지 않았는데 이는 분자들의 분포도가 주변분자

의 영향을 받지 않을 정도로 충분한 거리를 유지하여 분극작용을 일으키지 않는 기상상태로 생각된다. 또한, 변위전류가 변화하기 시작한 b영역인 약 220 \AA^2 부터는 유전분극이 일어나기 시작하는 기/액상상태가 공존하는 영역으로 변위전류의 변화를 볼 수 있었고, 변위전류의 최대값은 약 105 fA 이었다. 표면압의 변화가 시작된 약 130 \AA^2 부터는 액상상태로 변위전류는 일정하게 유지됨을 알 수 있었다. 또한, 변위전류와 쌍극자 모멘트의 변이형태도 잘 일치하였다.

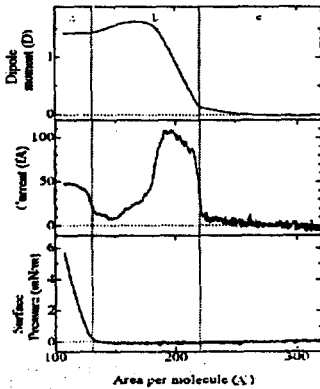


그림 5. 낮은 압력에서의 결과
Fig. 5. Result of lower pressure

는 기/액상 상태로 생각되며, b영역은 액상상태로서 변위전류의 피크 후 표면압이 증가하여도 변위전류는 거의 평형을 유지한 단일 액상상태로 생각되어지며 a 영역에서 변위전류는 거의 0에 가까워졌는데 이는 분자들의 배향 질서가 일정한 고체막을 형성하였기 때문으로 생각한다.

그림 6에서 π -A곡선은 I-A곡선과 변이형태가 잘 일치하였는데, 변위전류의 흔적으로 판단하여 π -A곡선과 I-A곡선을 그림 6과 같이 분할하였고, 상전이의 효과적인 평가를 위하여 발생한 변위전류를 A^2 의 역수에 비례하여 그림 7로 나타냈다.

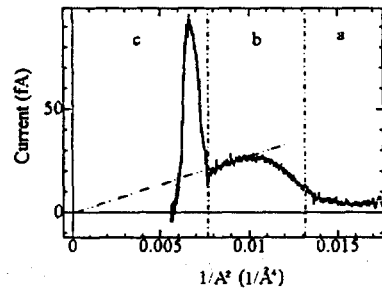


그림 7. I와 $1/A^2$ 의 관계
Fig. 7. Relationship of I and $1/A^2$

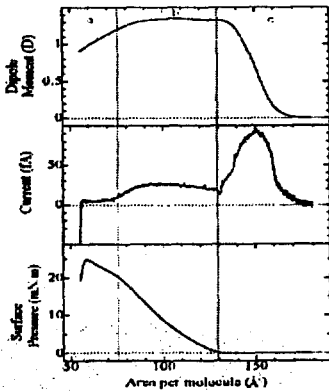


그림 6. 높은 압력에서의 결과
Fig. 6. Result of higher pressure

그림 6은 높은 압력에서의 실험 결과이다. 분자의 점유면적을 $180 \text{ \AA}^2 \sim 55 \text{ \AA}^2$ 부근까지 압축하였으며 압축이 시작되었을 때인 c영역은 표면압이 변화하지 않

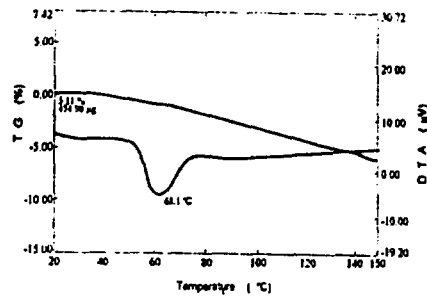


그림 8. DMPC의 열시차 분석
Fig. 8. DTA of DMPC

그림 7에서 0점을 지나는 선으로부터 큰 편차는 영역 a에서 관측되는데 이 편차는 식 (3)과 (4)의 두 번째항으로부터 예측할 수 있는 것처럼 분자의 배향 변화 때문이라고 생각되며, 영역 b에서 0점을 지나는 일직선의 선형적 관계를 얻는다. 이것은 식 (3)과

(4)의 첫 번째항에 기인한 변위전류때문으로 생각한다. 영역 a는 극 정렬과 관련된 상으로 DMPC분자의 소수성 group은 A의 감소에 의해 배향이 변화한다. a영역의 끝에서 배향의 변화는 끝나고 안정된 동질의 액상상태를 갖는다.

그림 8은 시료의 열시차 분석 결과이다. 이 결과로부터 61.1°C에서 흡열반응에 의한 분자의 배향상태가 변화됨을 알 수 있었고, 시료의 중량은 57°C부근에서부터 감소되어 감을 알 수 있었으며 열자력에 의한 분자의 배향구조 변화에 따른 변위전류의 최대값은 61°C 부근에서 발생될 것으로 예측할 수 있었다.

5. 결 론

본 연구에서 인지질 DMPC 유기단분자막의 압력 자력에 의한 표면압, 변위전류를 검출하여 이에 대한 물성평가를 하였고, 시료의 열시차 분석을 한 결과는 다음과 같다.

- (1) 시료를 전개하였을 때에만 분자의 동적 거동에 의한 변위전류가 검출되는 것으로 보아 분자의 쌍극자모멘트가 존재함을 알 수 있었다.
- (2) DMPC의 표면압 및 변위전류를 검출한 결과 낮은 압력에서는 약 220Å²에서 변화가 일어나기 시작하였으며 약 190Å²에서 변위전류의 최대값을 나타내었다. 또한 높은 압력에서는 약 150Å²에서 변위전류의 최대값이 발생되었다.
- (3) 분자당 점유면적이 낮은 기상상태로부터 액상 상태까지 뚜렷한 상전이가 나타났으며, 이러한 상전이는 변위전류를 검출하여 명확하게 평가할 수 있었다.
- (4) 시료의 열시차분석 결과 61.1°C부근에서 분자의 배향상태가 변화됨을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1998년도 조선대학교 학술연구 조성비의 지원에 의하여 연구되었습니다.

참 고 문 헌

1. Mitsumasa Iwamoto and Koji Ohnishi, "Investigation of the photoresponse of lipid monolayers containing azobenzene derivatives by a Maxwell - displacement - current-measuring technique", Journal of Applied physics, Vol. 76, No. 12, pp. 8121-

8128, 15 December 1994.

2. Mitsumasa Iwamoto, Koji Ohnishi and Xiaobin Xu, "Detection of Molecular Switching in Single Monolayers by Maxwell-displacement-current-measuring technique", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 34 (1995) Part 1 No. 7B, pp. 3814-3819, July 1995.
3. Simon Berneche, Mafalda Nina, and Benoit Roux, "Molecular Dynamic Simulation of Melittin in a Dimyristoylphosphatidylcholine Bilayer Membrane", Biophysical Journal, Vol. 75, pp. 1603-1618, 1998.
4. W. Xu, B. L. Blackford, J. G. Cordes, M. H. Jericho, D. A. Pink, V. G. Levadny, and T. Beveridge, "Atomic Force Microscope Measurement of Long-Range Forces Near Lipid-Coated Surfaces in Electrolytes", Biophysical Journal, Vol. 72, pp. 1404-1413, 1997.
5. Mitsumasa Iwamoto and Tohru Kubota, Ouyang Zhong-can, "Maxwell-displacement-current across phospholipid monolayers due to phase transition", The journal of chemical physics, Vol. 104, No. 2, pp. 736-741, 1996.
6. Mitsumasa Iwamoto, Yoshinobu Mizutani, Akihiko Sugimura, "Calculation of the dielectric constant of monolayer films on a material surface", Phys. Rev., B Vol 54, No. 11, pp. 8186-8190, 15 September 1996
7. Mitsumasa Iwamoto and Chen-Xu Wu, "Analysis of dielectric relaxation phenomena with molecular orientational ordering in monolayers at the liquid-air interface", Phys. Rev., E Vol 54, No. 6, pp. 6603-6608, December 1996.
8. Chang-Hualn Hsieh and Wen-guey Wu, "Solvent Effect on Phosphatidylcholine Headgroup Dynamics as Revealed by the Energetics and Dynamics of Two Gel-State Bllayer Headgroup Structures at Subzero Temperatures", Biophysical Journal, Vol. 69, pp. 4-12, 1995.
9. Keiji Ohara and Masaaki Nakajima, "Displacement current generated during compression of fatty acid and phospholipid

monolayers at the water-air interface",
Thin Solid Films, 226, pp. 164-172, 1993.

10. Kyung-Sup Lee and Mitsumasa Iwamoto,
"Maxwell Displacement Current across

Phospholipid Monolayers at the Air/Water
Interface", Journal of colloid and interface
science 177, pp. 414-418, 1996.