

외부 자격에 의한 수면상 단분자막의 동적 거동

Dynamic Behaviors of Externally-stimulated Monolayers on the Water Surface

배명한*, 송경호*, 박태곤*, 박근호**

(Myeong-Han Bae*, Kyong-Ho Song*, Tae-Gone Park*, Keun-Ho Park**)

Abstract

Dynamic behaviors of saturated-fatty acids C₁₆, C₁₈, C₂₀ and 8A5H with azobenzene were measured by displacement current method when the molecules are stimulated by pressure, light, and heat. When a barrier was compressed, I-A, π -A isotherms of C₁₆, C₁₈, and C₂₀ were similar to each other but the displacement current of C₂₀ which has a long alkyl chain was relatively low. 8A5H showed the form of double liquid films and had a reversible reaction when a barrier was compressed and then expanded. When the molecules of 8A5H were stimulated by 365[nm] light, the positive currents which were generated by the structural changes from trans to cis were measured. But the negative currents of the structural changes from cis to trans by 450[nm] light were too weak to detect. When the temperature of the water subphase was increased, the surface pressures of the monolayers were increased early because of the thermal activations of the molecules, and the double liquid films of 8A5H were disappeared above 40[°C].

Key Word(중요용어) : saturated-fatty acids(포화지방산), displacement current method(변위전류법), π -A isotherms(π -A등온선), double liquid films(이중액체막), reversible reaction(가역반응)

1. 서론

유기 분자에 바탕을 둔 분자 단위의 분자 소자 (molecular devices)를 개발하기 위하여 유기 초박막을 제작하는 몇 가지의 방법이 시도되고 있다. 그 중에서도 단분자막의 누적법 Langmuir-Blodgett (LB)법은 수면 상에 형성시킨 단분자막을 한 층씩 고체 표면 위에 누적하여 유기 초박막을 제작하는 방법으로써 분자의 배열, 배향을 제어할 수 있다. 또한 분자 단위에서 막 두께를 결정할 수 있는 특징이 있어 앞으로 신소재, 생물 공학, 전자 공학 등의 분야에서 중요한 역할을 할 것으로 기대된다.^{[1],[2]}

LB막은 수면에 전개된 Langmuir(L)막을 고체 기관 위에 누적시킴으로써 얻어지는데 LB막의 특성을 해명하는데 있어서 L막의 물성 평가는 중요하다. L막의 물성 평가는 수면에 단분자층을 형성하여 분자의 점유면적에 따른 표면압의 상전이 관계를 평가하는 것이다. 때문에 L막의 물성 평가를 통해 유기 단분자의 동적 거동과 그 기능성을 쉽게 확인할 수 있어 LB막 제작에 있어서 중요한 요소가 된다.^{[3],[4]}

본 연구에서는 수면상의 단분자막에 압력 자극을 가할 때 발생하는 분자의 움직임을 표면압과 변위 전류로 측정하고 전하량을 계산하였다. 그리고 광 이성화 현상을 관찰하기 위하여 단분자막에 가시광과 자외광을 조사하여 분자 구조의 가역 변화를 변위 전류로 측정하였으며, 열 자극에 의한 분자의 변위와 배향 상태를 표면압으로 확인하였다.

* : 창원대학교 전기공학과

(창원시 사립동 9, Fax : 0551-263-9956, E-mail: g19850920@cosmos.changwon.ac.kr)

** : 창원대학교 공업화학과

1999년 8월 16일 접수, 2000년 3월 16일 심사완료

2. 실험 방법

2.1 변위 전류 측정법

그림 1은 변위 전류 측정의 개념도이다. 그림 1과 같이 유기 분자막이 수면 상에 일정하게 정렬하여 배향되면 공기를 절연층으로 일정 간격을 둔 상부 전극에는 식 (1)에 표시되어 있는 전하 Q가 유도된다.

$$Q = -\frac{m_z}{d} N - \frac{\epsilon_s \epsilon_0 S}{d} \phi_s \quad (1)$$

여기서 ϵ_0 : 진공의 유전율, ϵ_s : 공기의 비유전율($=1$), d : 상부 전극과 수면과의 거리, S : 상부 전극의 면적, ϕ_s : 수면상의 표면 전위, m_z : 분자의 쌍극자 모멘트의 수직 성분의 평균치, N : 상부 전극의 아래 수면 상의 분자수이다. 유기 분자막에 외부로부터 압력이 가해지면 개개의 유극성 분자의 구조가 변하게 되고 m_z 가 변한다. 그 결과 전극에 유도되는 전하 Q도 변하여 외부에 전류 I(t)가 흐른다. 식 (2)는 변위전류 I(t)를 나타낸다.^{[6],[7]}

$$I = \left(-\frac{dQ}{dt} \right) = \frac{N}{d} \frac{dm_z}{dt} + \frac{m_z}{d} \frac{dN}{dt} + \frac{\epsilon_s \epsilon_0 S}{d} \frac{d\phi_s}{dt} \quad (2)$$

위 식에서 첫째 항은 분자의 배향 상태의 변화, 둘째 항은 상부 전극 밑의 분자의 수의 변화, 그리고 셋째 항은 수면의 표면 전위의 변화이다. 여기서 셋째 항은 압축에 의한 수면의 표면 전위의 변화가 거의 없으므로 무시할 수 있다.

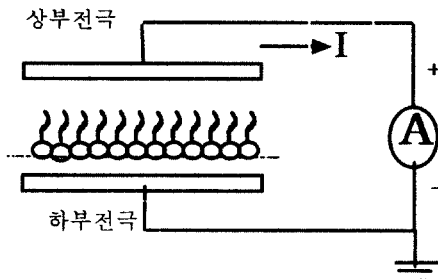
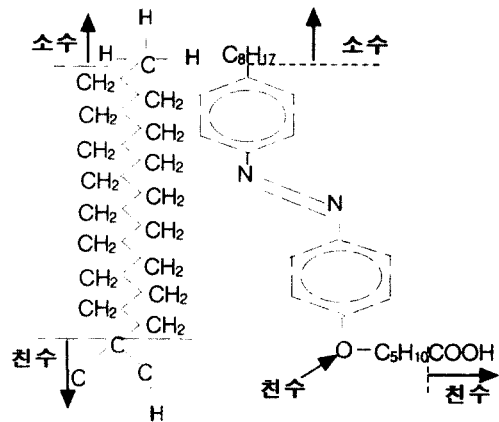


그림 1 변위 전류의 개념.

Fig. 1 Concept of displacement current.

2.2 시료 및 실험조건

실험에 사용한 시료는 아조벤젠기를 갖는 8A5H (4-octyl-4'-(5-carboxyl-pentamethyleneoxy-azobenzene)를 클로로포름 용매에 6×10^{-4} [mol/l]의 농도로 용해하여 사용하였으며, 소수기의 길이가 서로 다른 포화지방산인 팔미틴산(Palmitic acid : $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$: 이하 C_{16} 로 명명), 스테아린산(Stearic acid : $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$: 이하 C_{18} 로 명명), 아라킨산 (Arachidic acid : $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$: 이하 C_{20} 으로 명명)을 클로로포름 용매에 2×10^{-4} [mol/l]의 농도로 용해하여 사용하였다. 그림 2는 실험에 사용한 시료의 분자 구조이다.



(a) 포화 지방산(C_{18}) (a) saturated fatty acid (C_{18})
 (b) 8A5H (b) 8A5H

그림 2 본 실험에 사용한 시료들의 분자구조.
 Fig. 2 Molecular structures used in the experiment.

초순수(저항율 : $18.2\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$)를 subphase로 사용하였으며, 베리어(barrier) 압축에 의한 면적 감소율은 $141.8[\text{cm}^2/\text{min}]$ 이다. 또한, 상부 전극과 수면 상의 거리는 $1.5[\text{mm}]$ 로 하였다. 용매의 증발을 위해서 시료 전개 5분 후에 실온 $22 \pm 2^\circ\text{C}$ 에서 실험을 하였다. 실험 장비는 Nippon Laser사의 Trough와 Electronics LAB사의 Electrometer KEITHLEY 617을 사용하였다. 광 실험을 위한 광원은 Oriol Co.(USA)의 크세논 램프를 이용하였고, 필터를 사용하여 365nm 의 광과 450nm 의 광을 조

사하였다. 수면의 온도 변화를 위해 설비 trough의 외부 아래 면에 배관을 하고 외부의 냉온각기와 실리콘 호스로 연결하였다. 열 교환은 물을 매체로 이용하였다. 그림 3은 본 실험에서 사용한 변위 전류 측정 장치도이다.

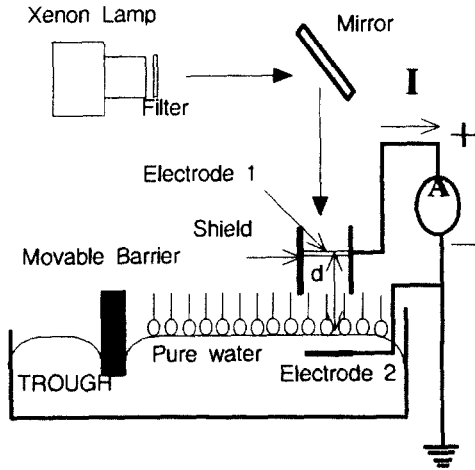


그림 3 변위 전류 측정 장치.
Fig. 3 Apparatus for displacement current measurement.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 베리어 압축에 의한 변위 전류

8A5H와 포화 지방산 C₁₆, C₁₈, C₂₀을 수면에 전개하여 베리어(칸막이)로 압축을 하면, 그림 4와 같이 포화 지방산은 소수기와 친수기가 각각 1개 뿐이어서 수면에 고정된 친수기를 기점으로 분자가 일시에 일어서게 된다. 그러나 8A5H는 아래 부분의 친수기(COOH)외에 중간 부분의 산소(O)가 친수성의 성질이어서 2개의 친수기를 갖고 있다. 때문에 베리어가 8A5H에 압축을 시작하면 먼저 분자 위쪽의 소수기(C₈H₁₇)와 2개의 벤젠만이 일어서게 된다. 그리고 더욱 더 압축을 하면 친수성인 산소 분자(O)가 수면과 떨어지면서 나머지 부분과 함께 수면에서 일어서게 된다. 이때, 수면에 고정되어 기점이 되는 것은 친수기인 COOH가 된다.^[8] 그 결과 π -A (표면압-분자 점유 면적) 등온선이

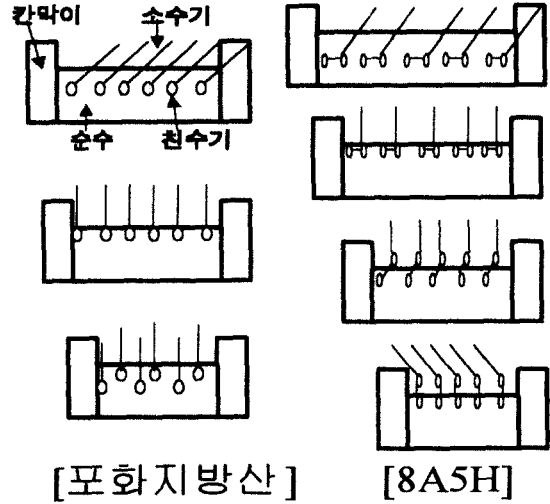


그림 4 압력에 의한 분자의 배향 상태.
Fig. 4 Orientation of monolayers by pressure.

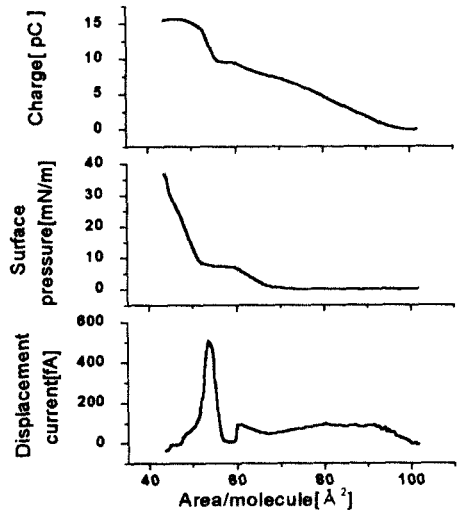


그림 5 수면상에서 8A5H의 분자 점유 면적에 따른 전하량, 표면압 및 변위 전류.
Fig. 5 Charge, surface pressure, displacement current of area/molecule of 8A5H on the water surface.

8A5H는 그림 5와 같이 이중 액체막을 형성하였고, 친수기가 하나 뿐인 포화지방산(C₁₆, C₁₈, C₂₀)은 그림 6, 7, 8과 같이 단일 액체막을 형성함을 알았다. 그리고 분자들이 집중적으로 일어설 때 발생하

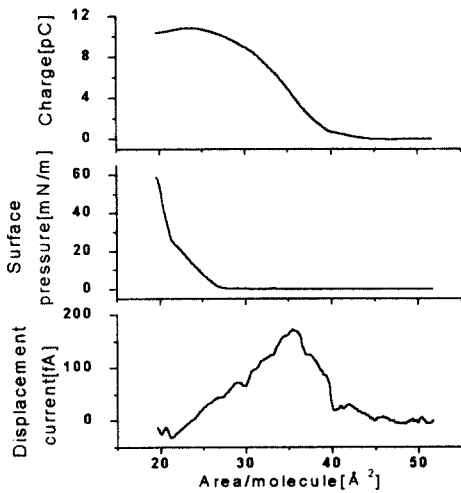


그림 6 수면상에서 C₁₆의 분자 점유 면적에 따른 전하량, 표면압 및 변위 전류.
 Fig. 6 Charge, surface pressure, displacement current of area/molecule of C₁₆ on the water surface.

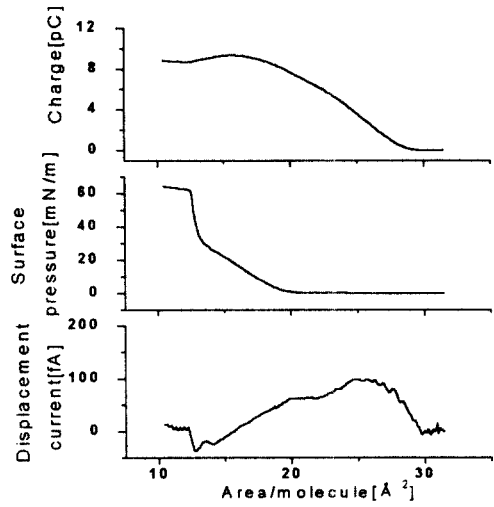


그림 8 수면상에서 C₂₀의 분자 점유 면적에 따른 전하량, 표면압 및 변위 전류.
 Fig. 8 Charge, surface pressure, displacement current of area/molecule of C₂₀ on the water surface.

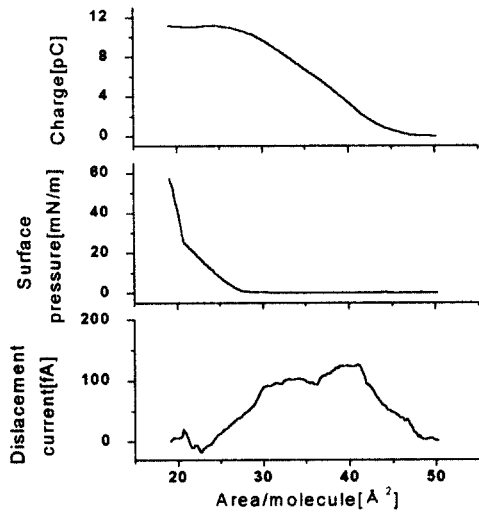


그림 7 수면상에서 C₁₈의 분자 점유 면적에 따른 전하량, 표면압 및 변위 전류.
 Fig. 7 Charge, surface pressure, displacement current of area/molecule of C₁₈ on the water surface.

는 최대 변위 전류는 8A5H는 액체막이 끝나는 액체 용축막 영역에서 나타났으나 포화지방산은 액체막이 시작되는 영역에서 나타났다.

분자의 길이에 따른 포화 지방산 C₁₆, C₁₈, C₂₀은 서로 유사한 특성을 나타냈으며, 변위 전류와 전하량(ΔQ)에서 C₁₆ 과 C₁₈은 비슷한 수준이나 C₂₀은 상대적으로 분자의 길이가 너무 길어 분자 거동의 제약으로 오히려 적은 값을 나타냈다.

3.2 베리어 압축 후 확장에 의한 변위 전류의 가역특성

그림 9와 그림 10은 8A5H와 포화 지방산인 C₁₆의 압축 후 확장 시의 변위 전류를 나타낸 것이다. 그림 9에서와 같이 8A5H는 액체 용축막 지점인 압축 시의 54Å²과 확장 시의 52Å²지점에서 최대 변위 전류가 거의 대칭적인 값으로 나타났다. 대칭의 약간의 오차(2Å²)는 압축이 끝난 후 수면의 파동에 의한 시스템 안정을 위하여 수초의 시간 경과로 인한 표면압의 변형에 의한 것임을 감안하면 압축과 팽창 시에 동일한 지점인 액체 용축막 지점(54Å²)에서 최대 변위 전류가 발생하는 것으로

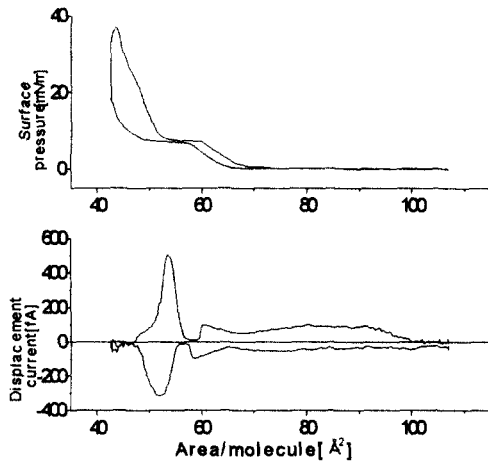


그림 9 수면 상에서 베리어로 8A5H의 단분자층을 압축 후 확장 시의 π -A와 I-A 특성.
 Fig. 9 π -A, I-A isotherms of 8A5H when the monolayers were expanded after the compression.

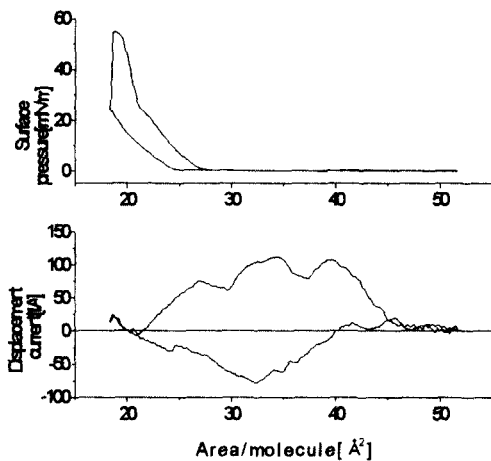


그림 10 수면 상에서 베리어로 C₁₆의 단분자층을 압축 후 확장 시의 π -A와 I-A 특성.
 Fig. 10 π -A, I-A isotherms of C₁₆ when the monolayers were expanded after the compression.

추정된다. 따라서 8A5H는 가역 반응이 매우 우수한 것으로 판단된다. 그러나 그림 10에서와 같이 포화지방산인 C₁₆은 매우 상이한 특성을 나타냈다. 이것은 포화 지방산이 8A5H에 비해 분자의 체인 길이가 길어 압축 시에 서로 엉키거나 뭉쳐져 확장을 해도 충분히 질서 있게 확산되지 못함을 의미한다.

3.3 광 자력에 의한 광 이성화

광 조사에 의해 색이 가역적으로 변하는 현상을 광 변색 효과 또는 광 이성화라 한다. 아조벤젠기를 갖고 있는 분자는 트랜스-시스의 광 이성화 물질로 알려져 있다. 변위 전류의 발생은 분자가 동적인 거동을 하는 과정에서 발생하므로 트랜스-시스의 과정에서도 변위 전류가 흐른다. 아조 벤젠계의 분자막에서는 자외광 조사에 의한 트랜스에서 시스로의 변화와 가시광 조사에 의한 시스에서 트랜스로 변화하는 광 이성화를 볼 수 있다. 그림 11은 아조벤젠 분자의 광 이성화를 나타내고 있다.^[9]

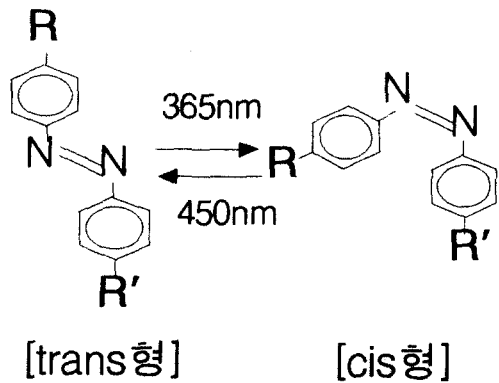


그림 11 시스-트랜스의 광이성화.
 Fig. 11 Cis-Trans photoisomerization.

그림 12는 8A5H를 수면 상에 전개한 후, 베리어로 압축하여 기체막(68Å²)에서 멈추고 365nm의 자외광과 450nm의 가시광을 1분간씩 교대로 조사하였을 때의 변위 전류이다. 그림 13은 액체막(62Å²), 그림14는 고체막(45Å²)에서의 변위 전류이다.

그림에서와 같이 365nm의 자외광 조사에서 “+”의 변위 전류가 발생하였으나 450nm의 가시광 조사에서는 광원의 광도 부족으로 “-”의 변위 전류

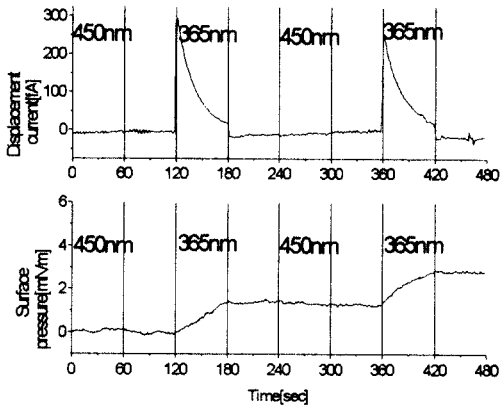


그림 12 8A5H 기체막(68\AA^2)에서 450nm (가시광)와 365nm (자외광)를 각각 1분간 교번조사.

Fig. 12 450nm 1min. 365nm 1min. switching light on the gas state(68\AA^2) of 8A5H.

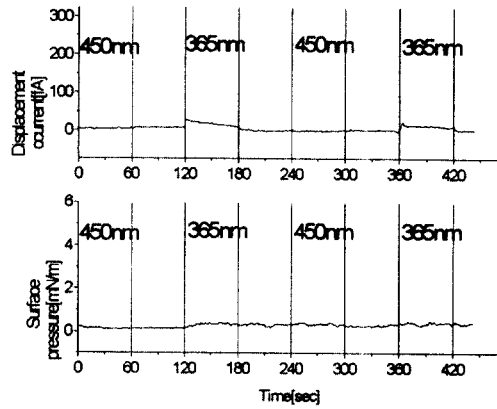


그림 14 8A5H 고체막(45\AA^2)에서 450nm (가시광)와 365nm(자외광)를 각각 1분간 교번 조사.

Fig. 14 450nm 1 min. 365nm 1min. switching light on the solid state(45\AA^2) of 8A5H.

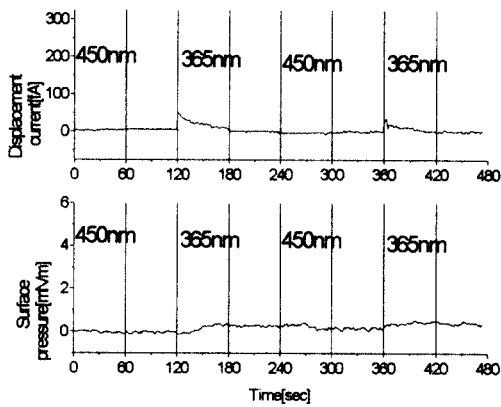


그림 13 8A5H 액체막(62\AA^2)에서 450nm (가시광)와 365nm (자외광)를 각각 1분간 교번 조사.

Fig. 13 450nm 1 min., 365nm 1min. switching light on the liquid state(62\AA^2) of 8A5H .

가 거의 발생하지 않았다. 이것은 그림 15, 그림 16의 광 조사량 변화 실험에서 입증한다. 변위 전류의 크기는 분자 사이의 공간이 넓은 기체막, 액체막, 고체막의 순서로 나타났다. 그리고 자외광

조사에서는 표면압도 같이 증가했는데 이것은 분자 구조가 시스 구조로 되면서 분자의 면적이 늘어났기 때문이다.

그림 15와 그림 16은 먼저 450nm의 가시광, 365nm의 자외광을 시간별로 각각의 시료에 조사한 후 수면에 전개하여 변위 전류를 측정하는 것이다. 그림 15는 450nm 가시광을 각각의 시료에 1분, 3분, 5분씩 조사한 후 시료를 전개하여 변위 전류를 측정하는 것이다. 실험 결과 각각의 그래프 형태는 큰 차이가 없었고, 광 조사량(시간)이 증가할수록 최대 변위 전류의 발생 지점이 분자 점유 면적이 넓은 쪽으로 이동하고 있다. 이것은 분자의 구조 변화(트랜스화)가 진행 중에 있음을 의미한다. 따라서 본 실험 설비의 광원으로 완전한 트랜스화를 이루기 위해서는 5분 이상의 광 조사량이 필요함을 알 수 있다. 그러나 그림 16의 365nm의 자외광 조사에서는 30초간의 조사에서 트랜스 구조와 같은 형태의 특성이 나타났으나, 1분간의 조사에서는 그래프의 형태가 완전히 변하였고, 그 이상의 조사에서도 변한 형태를 그대로 유지하였다. 이것은 1분간의 조사만으로도 완전한 시스화가 이루어졌음을 의미한다. 따라서 본 실험 장비의 가시광의 광도는 자외광에 비해 최대 1/5 밖에 되지 않음을 알 수 있다. 또한, 3.3절의 그림 12, 13, 14에서 450nm의 가시광 조사에서 “-”의 변위 전류가

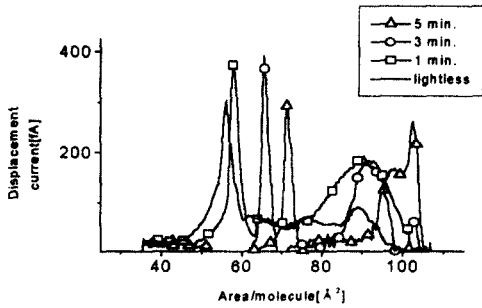


그림 15 450nm의 광을 1분, 3분, 5분간 조사한 후의 I-A 특성.
Fig. 15 I-A isotherms after 1min., 3min., 5min light illumination of 450nm.

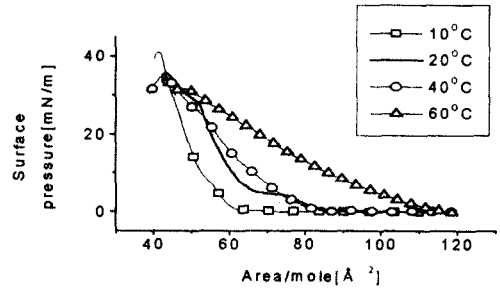


그림 17 10°C, 20°C, 40°C, 60°C에서 8A5H의 π-A 등온선.
Fig. 17 π-A isotherm of 8A5H at 10°C, 20°C, 40°C, 60°C.

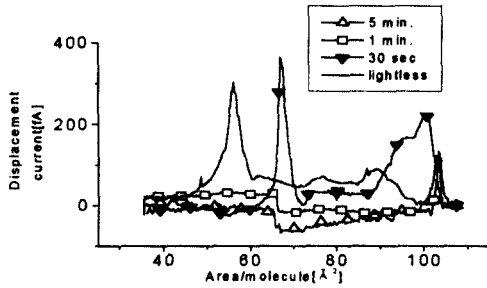


그림 16 365nm의 광을 30초, 1분, 5분간 조사한 후의 I-A 특성.
Fig. 16 I-A isotherms after 30sec, 1min., 5min light illumination of 365nm.

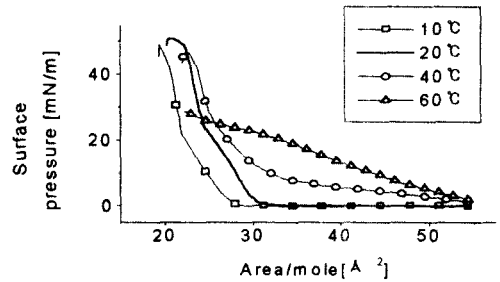


그림 18 10°C, 20°C, 40°C, 60°C에서 C₁₈의 π-A 등온선.
Fig. 18 π-A isotherm of C₁₈ at 10°C, 20°C, 40°C, 60°C.

발생하지 않은 것도 가시광의 광도 부족으로 인하여 트랜스화가 매우 느리게 진행되었기 때문임을 알 수 있다.

3.4 수면 온도에 따른 π-A 등온선의 변화

그림 17과 그림 18은 8A5H와 C₁₈의 수면의 온도 변화에 의한 표면압 특성(π-A 등온선)이다. 그림에서 온도가 높아질수록 동일한 표면압에 대한 분자의 점유 면적은 넓은 쪽으로 이동하고있어 온도가 높을수록 분자의 움직임이 활발함을 알 수 있다. 8A5H는 상온보다 낮은 10°C에서는 액체

단층막의 형성이 적고, 40°C, 60°C에서는 액체 단층막이 형성되지 않았다. 이것은 온도가 낮은 10°C에서는 분자의 활동이 적고 구조가 견고하여 베리어가 압축을 하여도 분자의 배향이 자유롭게 일어나지 못하기 때문이며, 40, 60°C에서는 열에너지를 받은 분자의 운동 에너지가 증가하여 이중 액체막 역할을 하는 친수성의 O(산소) 분자가 그 기능을 하지 못하기 때문이다.

4. 결 론

수면상의 단분자막에 외부의 압력, 빛, 열 자극을 가하여 분자의 거동을 변위 전류법으로 확인한

결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 베리어로 압축한 결과 8A5H는 이중 액체막을 형성하여 최대 변위 전류가 액체막이 끝나는 액체 응축막 영역에서 발생하였으며, 포화지방산 C₁₆, C₁₈, C₂₀은 단일 액체막으로 액체막의 시작 영역에서 최대 변위 전류를 나타내었다. 베리어로 압축한 후에 확장을 한 가역 반응에서 8A5H는 우수한 가역 특성을 나타내었다.
- (2) 광 이성화를 위해 수면상의 8A5H에 365nm의 자외광을 조사한 결과 시스 변화는 명확히 나타났으나 450nm의 가시광 조사에서는 광도 부족으로 트랜스 변화는 거의 나타나지 않았다. 변위 전류는 분자 거동이 쉬운 기체막, 액체막, 고체막 순으로 크게 나타났다. 8A5H에 먼저 광을 조사한 후 수면에 전개하여 변위 전류를 측정된 결과 365nm의 시스의 변화는 1분, 450nm의 트랜스의 변화에는 최소 5분 이상이 필요하였다.
- (3) 수면의 온도를 가변하면서 베리어로 압축한 π -A 동온선에서 온도가 높을수록 표면압이 빨리 상승하여 분자의 거동이 활발해지고, 8A5H의 이중 액체막도 40℃ 이상에서는 형성되지 않음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 한국학술진흥재단의 대학교수 해외 파견 연구지원에 의하여 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] 박태곤, 박근호, 권영수, 강도열, "수면상 단분막의 거동에 의한 변위전류 측정", 전기학회, vol. 6, p. 674, 1993.
- [2] R. M. Swart, In G. G. Roberts, "Langmuir-Blodgett Films", pp. 9-12, Plenum Press, NewYork, 1990.
- [3] T. Morizumi, Thin Solid Films, 160, 413, 1988.
- [4] M. Arizawa, K. Owaku, M. Matsuzawa, H. Shinohara and Y. Ikariyama, Thin Solid Films, 180, 227, 1989.
- [5] Mitsumasa Iwamoto, Yutaka Majima, "Determination of the dipole moment of a

monolayer at the air/water interface a current measuring technique", Japanese Journal of Applied Physics, 27, 5, pp. 721-725, 1988.

- [6] 眞島 豊, "變位電流 計測 システム의 開發 及び 有機單分子膜의 動的 舉動에 關する 研究", 博士學位 論文, 1991.
- [7] T. Kubota and M. Iwamoto, "Measurement of Displacement Current Across Single Monolayers with Thermal Stimulation", Rev. Sci. Instrum., vol. 64, 2627, 1993.
- [8] R. C. Givler, M. J. Crochet, R. B. Pipes, "Composite Material", 17, p. 330, 1983.
- [9] 岩本 光正, 久保田 徹, 眞島 豊, "有機超薄膜의 變位電流と トンネル 電流", 表面科學, 第12卷 第3号, 164, 1991.