

장쇄지방산 L막의 완화 시간

Dielectric Relaxation Time of Long Chain Fatty Acid Langmuir films

전동규*, 장 헌*, 오재한**, 강용철***, 최영일****, 이경섭*****

(Dong-Kyu Chon*, Hun Chang*, Jae-Han Oh**, Yong-Chul***, Young-Il Choi****, Kyung-Sup Lee*****)

Abstract

The displacement current measurement has been employed to study the dielectric properties of Langmuir films. A method for determining the dielectric relaxation time τ of floating monolayers on water surface is presented.

The displacement current flowing across monolayers is analyzed using a rod-like molecular model. It's revealed that the dielectric relaxation time τ of monolayers in the isotropic polar orientational phase is determined using a liner relationship between the monolayers compression speed α and the molecular maximum area A_m . The compression speed α was about 30, 40, 50mm/min.

Key Words(중요용어) : Dielectric relaxation time(완화시간), Arachidic acid, Langmuir films(L막)

1. 서 론

수면 위의 단분자는 여러 단계의 상전이 현상을 나타내며 물리, 화학, 전기전자분야에 있어서 이차원적인 면이라는 관점에서 관심을 끈다. 단분자의 물리 화학적인 특성의 완전한 이해는 Langmuir에 의해 동적인 단분자가 발견된 이래로 많은 방법론들이 연구되어져 왔고 단분자의 구조와 기능 사이의 관계는 분자영역의 기능에서 검토되어지고 있다. 많은 방법론 가운데서 전위 측정표면과 변위전류측정 방법은 Langmuir막의 비전기적 특성을 연구하는데 많이 이용되고 있다. 예를 들어 이전의 연구에서 우리는 실험을 통하여 변위전류 방법에 의한 액체 결정 단분자의 유전 완화 현상을 연구했다^[1~3]. 그러나 이론적인 면에서는 충분하지 못하였으며 단분자의 유전 완화시간 τ 를 결정하기 위한 방법을 연구하는 것인

데 그 이유는 완화시간이 기본적인 물리화학적 특성 중의 하나를 가지고 있기 때문이다. 유기물질의 유전완화현상은 대부분 Debye이론을 기초로 하여 연구가 이루어지고 있다. 본 연구에서는 변위전류측정법을 이용하여 수면 위의 단분자의 유전완화시간 τ 를 결정하기 위한 이론을 전개하였으며 베리어의 압축속도 α 와 분자당 점유면적 A_m 을 통하여 장쇄지방산 단분자의 유전완화특성을 알아보았다.

2. 이 론

수면 위의 단분자막에 외부자격을 주었을 때, 단분자는 즉시 평행상태에 도달하지 않고 시간의 경과에 의해 평형상태로 되는데 이러한 현상을 완화시간이라 하며 이 때 걸리는 시간을 완화시간이라고 한다. 그림 1은 수면 위의 단분자의 모델을 나타냈다. 이 모델은 이전에 연구했던 것과 같은 것으로 등방향성의 극성을 가지는 위상 안에서 단분자를 논한다. 단분자는 길이 l 을 가진 막대와 같은 양친매성 분자로 형성되며 이러한 구성분자는 구분 거리 a 에서 수면 위에 육각형 모양으로 정렬된다. 각 분자는 분자의 장축을 따르는 방향에서 전기적 쌍극자모멘트 μ 를 가지며 물 표면으로 향하는 정(+)방향으로부터

* 동신대학교 대학원 전기전자공학과
(전남 나주시 대호동 동신대학교,
Fax: 0613-330-2909
E-mail : dk1472@netian.com)

** 성화대학 전기과

*** 광주보건대학 의공학과

**** 조선이공대학 전자정보과

***** 동신대학교 공과대학 전기전자공학부

경사각 θ 에서 정렬된다. 전극 1은 물표면에서의 거리 L 이고 공기가 평형할때에 일시 중지하며 분자 운동은 $0 < \theta < \theta_A$ 범위에서 정렬한다.

여기서, $\theta_A = \sin^{-1} \sqrt{A/A_0}$ ($A_0 = \pi l^2$) 이다.

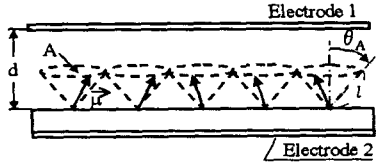


그림 1. 수면 위의 분자모델

Fig. 1. Molecular model on water surface

분자의 방향성운동이 Debye-Brownian운동방정식을 만족한다고 가정하면 다음과 같은 방정식을 얻을 수 있다.

$$\frac{d}{dt}(S(t) - S_{eq}) = -\frac{S(t) - S_{eq}}{\tau} + \frac{1 - \langle \cos^2 \theta \rangle}{\xi} RU(t) \quad (1)$$

여기서, $S(t)$ 는 시간 $t=t$ 일 때, 경사각 θ 에서 수면 위에 존재하는 분자들의 열역학의 평균을 나타내며 $\cos \langle \theta \rangle$ 에 의하여 주어진 방향성 순서파라메타이다. $\langle \rangle$ 은 열역학의 평균을 나타낸다.

평형상태에서 방향성의 분포는 Boltzmann통계에 따르며 S_{eq} 는 $t=0$ 일 때, 평형상태에서 방향성 순서파라메타이다. ξ 는 단분자의 마찰상수이고, R 은 $t=0$ 일 때 단분자에 작용하는 상호작용이다.

$U(t)$ 는 계단함수이고 τ 는 단분자막에 유전완화시간이다.

$$\tau = \frac{\xi}{kT} \frac{\langle (\cos \theta - \langle \cos \theta \rangle)^2 \rangle}{1 - \langle \cos^2 \theta \rangle} \quad (2)$$

$t \rightarrow \infty$ 에서, S 는 S_f 로 접근하고 다음과 같은 관계가 만족된다.

$$S_f - S_{eq} = \frac{R}{kT} \langle (\cos \theta - \langle \cos \theta \rangle)^2 \rangle \quad (3)$$

변위전류측정에서 단분자는 분자면적이 $A = A_i$ 일 때 압축속도 α 로 압축된다. 식(2)와 식(3)을 식(1)에 대입하면 다음과 같다.

$$\frac{d}{dA}(S - S_{eq}) = +\frac{S - S_{eq}}{\tau \alpha} - \frac{S_f - S_{eq}}{\tau \alpha} U(A_i - A) \quad (4)$$

또, 식(4)에 의해 다음과 같은 식(5)를 얻는다.

$$S - S_{eq} = \exp\left\{+\int_{A_i}^A \frac{dA}{\tau \alpha}\right\} \times \left\{\int_{A_i}^A \frac{S_f - S_{eq}}{\tau \alpha} U(A_i - A) \exp\left\{-\int_{A_i}^A \frac{dA}{\tau \alpha}\right\} dA\right\} \quad (5)$$

변위전류는 수면 위의 단분자의 동적거동으로 인해 전극 1에 유기되며 전하는 단분자 압축에 의해 변화

하며 흐른다. 그러므로 변위전류는 다음과 같다.

$$I_{DC} = -K \frac{d}{dA} \left(\frac{S}{A} - \frac{S_{eq}}{A_i} \right) \quad (6)$$

여기서, $K = \frac{q\mu}{d} B$ 이다.

식 (7)은 분자면적에 대하여 변위전류를 적분함으로써 얻을 수 있다.

$$\frac{S}{A} - \frac{S_{eq}}{A_i} = -\frac{1}{K} \int_{A_i}^A IdA \quad (7)$$

식 (4)와 식 (7)을 식 (6)에 대입하면 다음과 같다.

$$I = \frac{1}{\tau \alpha} \int_{A_i}^A IdA + K \frac{S_f}{\tau \alpha} - \frac{1}{A} \int_{A_i}^A IdA \quad (8)$$

여기서, $S_{eq}(A_i) = 0$ 으로 가정한다.

극분자와 수면사이에 coulomb의 힘이 작용하기 때문에 극분자는 분자 면적 $A > A_0$ 일 때 수면 위에 존재한다. 즉, $A > A_0$ 에 대하여 $S_{eq}(A) = 0$ 이다.

일반적으로 변위전류측정은 단분자 압축을 압축할 때의 면적 $A = A_i > A_0$ 에 의존한다. 식 (8)을 A 에 대해서 미분하면 다음과 같다.

$$\frac{dI}{dA} = (I + \bar{I}) \left(-\frac{1}{\tau} \frac{d\tau}{dA} + \frac{1}{\tau \alpha} - \frac{2}{A} \frac{I}{I + \bar{I}} \right) + K \frac{1}{\tau \alpha A} \frac{dS_f}{dA} \quad (9)$$

여기서, $\bar{I} = \frac{1}{A} \int_{A_i}^A IdA$ 이다.

분자점유면적이 $A = A_m$ 일 때, 변위전류는 최대값에 도달하므로 $A = A_m$ 에서 $dI/dA = 0$ 이다. 이 때, 순서 파라메타 S_f 는 급격하게 증가하고, 분자면적이 $A = A_0$ 에서 포화되는데 이는 초기위상으로부터 극방향성위상까지의 변화에 기인한다고 볼 수 있다. 그러므로, 분자의 점유면적과 압축속도의 관계는 $A = A_m$ 를 만족할 때 식 (10)과 같다.

$$\alpha \frac{d\tau}{dA} - 1 + \frac{2\alpha\tau}{A} \approx 0$$

$$\frac{I}{I + \bar{I}} \approx 1 \quad (10)$$

식(2)에서 정의 한 바와 같이 완화시간 τ 는 다음과 같다.

$$\tau = \frac{\xi}{4kT} \frac{1 - \cos \theta_A}{2 + \cos \theta_A} = \frac{\xi}{4kT} \frac{1 - \sqrt{1 - A/A_c}}{2 + \sqrt{1 - A/A_c}} \quad (11)$$

또, 식 (10)과 식 (11)을 이용하여 $A_m/A_c < 1$ 라면 다음과 같다.

$$\frac{\alpha\xi}{4kT} \approx \frac{2A_c}{3} \left(3 - \frac{5A_m}{2A_c} \right) \quad (12)$$

단분자의 마찰상수 ξ 는 식 (12)로 부터 결정되며 식 (11)에 상수 ξ 를 대입하면 단분자의 유전완화시간 $\tau(A)$ 는 분자 면적과 관계되는 함수로서 결정된다.

3. 실험

본 연구에 사용된 시료는 유기절연성물질로 알려진 장쇄지방산계인 아라킨산으로서 클로로포름을 용매로 하여 0.5[mmol/l]의 농도로 조성하였으며 시료의 단분자 구조는 그림 2와 같다.

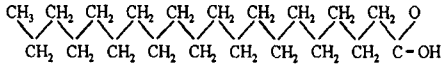


그림 2. 아라킨산의 구조
Fig. 2. Structure of arachidic acid

그림 3은 실험에 사용된 LB trough로 전극 1과 수면사이의 거리는 LCZ meter를 1.0mm로 조절하였으며 전극 1의 면적은 45.6cm²이다. 또한 베리어의 속도는 각각 30, 40, 50mm/min의 속도로 조절하였다.

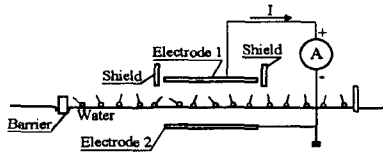
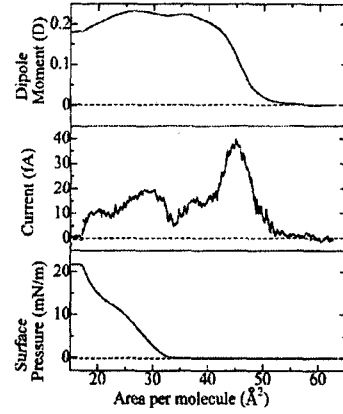


그림 3. 변위전류 측정장치
Fig. 3. Apparatus of displacement current measurement

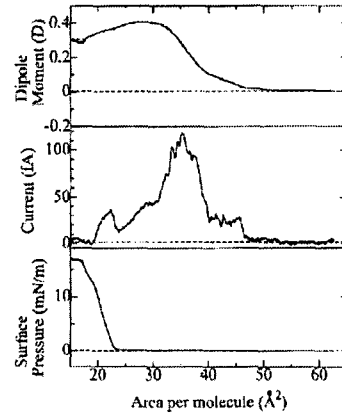
4. 결과 및 고찰

그림 4는 수면 위의 단분자막에 외부자적으로 압력을 가할 때 유전완화현상이 압축속도에 의존하여 변화하는 현상으로 생각할 수 있어 실험조건으로 압축속도를 각각 30, 40, 50[mm/min]로 하여 변위전류를 측정하여 유전완화현상을 관찰한 결과이다. 곡선에서 표면압의 변화가 일어나지 않는 기상상태로부터 쌍극자모멘트의 변이가 일어난 기/액상태에서는 변위전류의 흐름이 급격히 증가함을 볼 수 있다. 그 후 분자막의 붕괴가 일어나면서 변위전류는 차차 0이 되었는데 여기에서 평형상태에 도달했다고 생각할 수 있다. 또한 속도의 변화에 따라 평형상태의 점유면적과 압축속도가 늦어짐에 따라 작게 나타났는데 이는 속도가 늦어짐에 따라 완화시간이 길다는 것을 알 수 있었다.

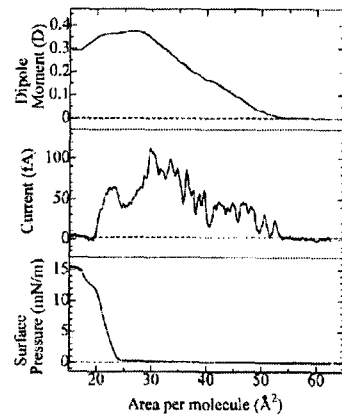
그림 5는 α 와 A_m 사이의 관계를 나타내는 결과이다. 그림에서 변위전류가 최대값을 보이는 분자당 점유면적을 베리어 속도에 의해 나타내면 α 와 A_m 사이에는 선형적인 관계를 나타내며 여기에서 마찰상수 ξ 를 구하면 1.043×10^{-19} [Js]이다. 그림 5에 의해 구한 마찰상수 ξ 로부터 단분자의 유전완화시간을 계산한 결과를 그림 6에 나타내었으며 유전완화시간은 약간의 시간이 소요되었으며 분자영역에 의존하는 것을 알 수 있었다.



(a) 30[mm/min]



(b) 40[mm/min]



(c) 50[mm/min]

그림 4. 베리어 압축시 π -A, I-A, D-A
Fig. 4. π -A, I-A, D-A of barrier copress

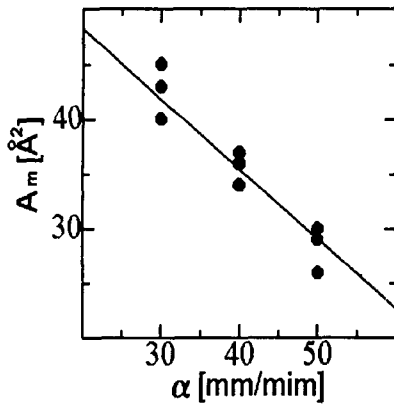


그림 5. α 와 A_m 사이의 관계

Fig. 5. Relationship between α and A_m

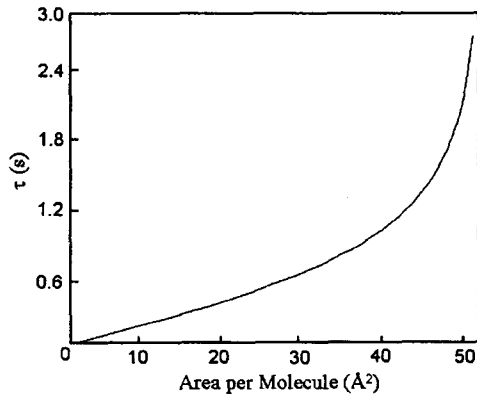


그림 6. 유전완화시간 τ

Fig. 6. Dielectric relaxation time τ

5. 결 론

본 연구에서는 장쇄지방산인 Arachidic acid 단분자에 압력자격을 각각 30, 40, 50[mm/min]로 인가시켜 속도에 의한 유전완화특성을 관찰한 결과 다음과 같다.

(1) 수면 위의 단분자막에 압력자격을 가하였을 때 발생하는 변위전류의 최대값은 속도에 비례하여 나타났다.

(2) 변위전류측정법을 이용하여 수면 위에 전개된 단분자의 유전완화시간 τ 를 결정하는 이론을 도출하였다.

(3) 유전완화시간 τ 는 분자의 압축속도 α 와 분자 점유면적 A_m 사이에 선형적인 관계가 있음을 알 수 있었다.

참고문헌

- [1] G. M. Sessler, Electrets (Springer Verlag, New York, 1987)
- [2] J. Tanguy and p. Hesto, Thin solid films 21, 1974
- [3] T. W. Kim, D. Y. Kang, E. S. Hong, Y. S. Kwon, Thin Solid Films, vol. 243, 1994
- [4] M. Iwamoto and T. Kubota, J. Chem. Phys. 104 (2), 1996
- [5] C. Wu, S. Kuragasaki and M. Iwamoto, Jpn. J. Appl. Phys. 36, 1997
- [6] C. Hsieh and W. Wu, Biophys. J. 69, 1995
- [7] K. S. Lee and M. Iwamoto, J. coll. And Interface. Sci. 177, 1996
- [8] M. Iwamoto and C. Wu, Phys. Rev.. E 56, 1997