

변위전류법과 BAM(BREWSTER-ANGLE MICROSCOPE)를 이용한 LANGMUIR막의 관찰

Obervation of Langmuir Films Using Displacement Current Method and BAM(Brewster-Angle Microscope)

송경호, 박태곤, 박근호

(Kyung-Ho Song*, Tae-Gone Park*, Keun-Ho Park**)

Abstract

To observe the Langmuir films, displacement current measuring system(Nippon Laser & Electronics), π -A isotherms measuring device, and Brewster Angle Microscope(BAM) were used.

As results, for 8A5H, big tilt angle changes of many molecules were detected before liquid expanded phase when the monolayer was compressed and expanded by barrier. Also many small and bright points were detected by BAM when the displacement current radically changed.

In π -A isotherms, surface pressure of 8A5H was radically decreased between 35 and 40[mN/m] and monolayer was assumed to be collapsed in solid condensed phase, since large bright domain was observed without change of displacement current and this bright boundary was not classified part of domain in BAM image.

If we observe behaviors of molecules on the water surface in these three measurement at the same time, we can get more precise informations on L films and it could be good data for fabricating LB films.

Key Wards(중요용어) : Langmuir films, displacement current method, Brewster-Angle Microscope

1. 서 론

본 연구에서는 단분자막의 상 다양성, 생체 막과의 유사성, 그리고 분자 막의 물리화학적 구조조사를

통한 이용 가능성을 찾기 위한 사전 단계로써 공기-물 계면에서 다양한 단분자막들의 현상을 제시하여 분자전자소자, 바이오센서 개발을 목표로 한 단분자막의 특성을 변위전류법, 표면압-분자점유면적등온선(π -A isotherm), BAM(Brewster Angle Microscope)을 이용하여 관찰, 분석했다.

본 연구에서는 아조 벤젠기를 가지고 있어 변위전류특성과 광이성화 특성이양호한 8A5H(4-octyl-4'-(5-carboxyl-pentametylleneoxy)-azobenzene)을 수면상에 전개하여 표면압을 가하여 일어나는 분자점유면적에 따른 변위전류를 측정하였고 적외선

창원대학교 전기공학과*

창원대학교 화공시스템공학과**

(경남 창원시 사림동 9번지 창원대학교)

Fax: 0551-263-9956

E-mail: tgpark@sarim.changwon.ac.kr

(450[nm]), 자외선(365[nm])의 교번 조사에 따른 광이성화 현상인 *cis-trans*의 분자구조변화로 인한 변위전류를 측정하였다.

공기-물 계면에서 단분자막은 일반적으로 표면압의 변화에 따라 상전이가 일어나고(gas, liquid expanded, liquid condensed, solid phases) 2차원 도메인의 성장과 단층막의 붕괴과정 그리고 상전이는 BAM에 의해서 가시적인 image로 관찰할 수 있다. 이 image의 변화는 수면위 단분자막에 조사된 빛의 굴절률이 Brewster angle에서 달라지기 때문이며 이것은 단분자막의 두께와 단분자막을 구성하는 분자들의 배향 및 배열의 변화이다. 그리고 단분자막에서 배향 및 배열의 변화와 분자 쌍극자들의 거동을 나타내는 이론의 정립을 위해 많은 학자들이 지속적인 연구를 하고 있으며 앞으로도 계속될 것이다. 본 논문에서는 액체-기체 계면상에 존재한 단분자막의 양측성 배열, 배향에 관한 이론과 실험을 통해서 나타난 결과가 일치됨을 제시한다.

작정한 BAM장치를 이용하여 관찰된 image의 변화는 액체-기체 계면상 분자들의 tilt angle, tilt-azimuth angle direction의 변화와 연관됨을 실험의 결과로써 알 수 있었다. 특히 BAM image는 수면 및 수증 상태와 표면압 측정법에서 구분할 수 없는 단분자막의 두께나 형태를 직접 시각적으로 분별할 수 있기 때문에 보다 정확한 단분자막의 물성을 평가할 수 있는 자료로서 유용함을 확인할 수 있었다. 실험의 결과로써 포화지방산은 전하량, 쌍극자 모멘트가 분자길이에 비례하며, 네마틱 액정물질은 압축후 팽창시 결정형상을 갖춘 도메인을 유지한 상태로 확장이 되나 8A5H와 다르게 압력의 변화에 따른 표면압, 변위전류, BAM image의 재연성이 나타나지 않는다는 사실을 확인할 수 있었다. 특히 표면압-분자점유면적 등온선, 변위전류법, BAM image를 동시에 측정하여 관찰함으로써 얻은 8A5H의 분자특성은 고체응축막인 표면압 40[mN/m]부근에서 단분자막이 파괴되고 액체 팽창막에서 틸트각의 변화가 최대가 된다는 실험의 결과는 보다 양호한 LB막을 제작할 수 있는 의미있는 정보로써 사용될 수 있을 것이며 세가지 방법(표면압-분자점유면적 등온선, 변위전류법, BAM)을 동시에 측정하여 수면상 단분자막의 상전이 변화 및 분자거동을 관찰함으로써 보다 정확한 단분자막의 물성을 이해할 수 있을 것으로 사료된다.

그리고 온도변화와 관련된 단분자막의 특성을 파악할 때 변위전류법은 상부 극판에 붙은 수증기 때문에 단분자막의 분자들의 모멘트 변화를 측정하는데 어려움이 따르나 표면압-분자점유면적 등온선측정과 BAM image를 동시에 측정하는 방법을 사용함으로써 액체-기체 계면에서 단분자막의 보다 정확한 거동을 관찰할 수 있을 것으로 판단된다.

향후 수면상의 단분자막의 물성을 파악하는데 변위전류법, 표면압 측정법, BAM image를 동시에 측정할 수 있고 미세 조정이 용이한 장비 구축과 세가지 방법에 의해 얻어진 자료를 관련지어 분석할 수 있는 프로그램의 개발노력이 뒤따른다면 보다 정확한 단분자막의 물성평가가 자료가 얻어질 것으로 사료된다.

2. 실험원리 및 방법

2.1 변위전류법의 원리

그림 1에 표시되어 있는 것과 같이 유기분자막을 수면 상에 놓고 공기를 절연층으로 하여 일정한간격을 두면, 상부전극에는 식 (1)과 같은 전하 Q가 유기된다.

$$Q = -\frac{m_z}{d} N - \frac{\epsilon \epsilon_0 S}{d} \phi, \quad (1)$$

여기서 ϵ_0 : 진공유전율, ϵ : 공기의 비유전율(= 1), d: 상부전극과 수면과의 거리, S: 상부전극의 면적, ϕ : 수면상의 표면전위, m_z : 분자의 쌍극자 모멘트의 수직성분의 평균치, N: 전극 1의 아래 수면상의 분자 수이다.

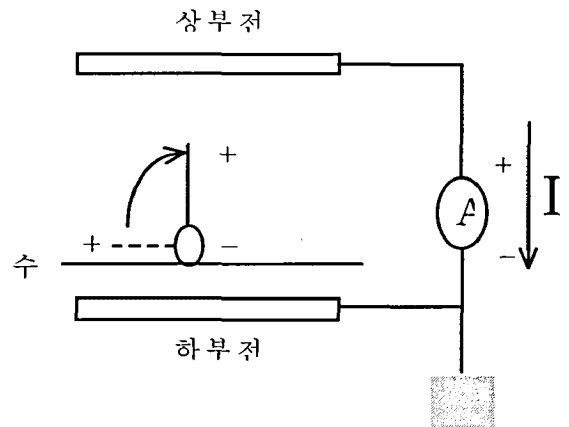


그림 1 수면상의 변위전류 측정 개요.

유기분자막에 외부로부터 자극(광, 압력, 전계, 열 등)을 가하게 되면 각각의 유극성 분자의 구조가 변화하게 되고 m_z 가 변화한다. 그 결과 수면과 상부전극 사이에 전속도도가 변화하여 양 전극간에 변위전류가 흐르게 된다.

변위전류 I 는 윗 식을 시간 t 에 대해 미분하게 되면

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

와 같이 된다. 식 (2)에서 알 수 있는 바와 같이 변위전류 I 는 각각의 세항에 의해 기인된다. 첫째항은 분자의 배향상태의 변화, 두 번째 항은 상부전극 밑의 분자의 수의 변화, 그리고 세 번째항은 수면의 표면전위의 변화이다. 압력에 따른 변위전류는 주로 분자가 압력을 받아 전극 밑에 모여 그 수가 증가하는 성분과 수면 상에 누워있던 소수기 부분이 수면에서 바로 서면서 수직성분의 쌍극자 모멘트가 증가하는 것에 기인한다.

2.2 BAM의 측정원리

빛이 굴절률이 다른 두 매질의 경계에 입사되면, 입사각이나 편광상태에 따라 반사율과 투과율이 달라진다. 이 과정을 일반화시킨 공식이 Fresnel 공식이며, 모든 반사, 굴절의 현상을 해석하는데 있어 기본이 되고 있다. 이 식에 따르면, 입사조건 중 특이하게 빛을 전혀 반사하지 않는 조건이 존재한다. 그것이 바로 입사면에 대해서 전기장 벡터가 평행하게 편광된(p 편광이라 정의됨) 빛이 Brewster 각으로 입사되는 조건이다.

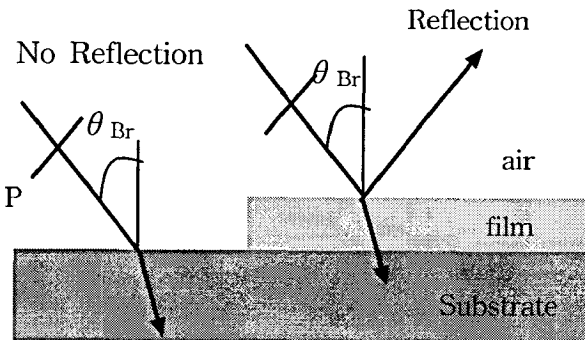


그림 2 Brewster angle의 정의.

스넬의 법칙 $n_i \sin \theta_i = n_t \sin \theta_t$ 에서 p-편광된 빛의 반사가 “영”인 각을 θ_{Br} 이라하면

$$n_1 \sin \theta_{Br} = n_2 \sin \left(\frac{\pi}{2} - \theta_{Br} \right) = n_2 \cos \theta_{Br}$$

이 되므로 $\tan \theta_{Br} = n_2 / n_1$ 이 되어, Brewster 각은 두 매질의 굴절률이 결정되면 쉽게 구할 수 있다. 예로 두 매질을 각각 공기($n=1$)와 물($n=1.33$)이라 할 때 Brewster 각은 경계면에 대해서 약 53° 가 된다.

이제 이러한 조건하에서 경계면에 막이 형성된다고 가정하자. 이러한 경우는 자연상태에서, 또는 인공적 경우에서도 흔히 볼 수 있는 일로, 반도체 표면 위에 입히는 박막, 물위에 뜬 기름막, 또는 고분자 표면위의 러빙막 등을 예로 들 수 있다. 이 모든 경우에 대해서도 막 때문에 Brewster 조건은 깨지게 되어, 비록 막의 두께가 충분히 얇다 하더라도 반사가 생기게 된다. 막이 광학적으로 충분히 얇은 경우에 대한 반사율은 이미 계산이 된 바 있어, 두께에 따라 반사율이 어떻게 변하게 되는지를 예상할 수 있다. 이는 BAM 영상밝기로 막의 두께를 측정할 수 있음을 보여 주는 근거이다. 그러나 이 밝기는 지극히 약하고, 이 영역에서 광측정의 선형성 때문에 막 두께 측정의 정량적 해석에는 아직 더 많은 연구가 필요하다.

BAM영상은 그 밝기로서 막의 두께에 대한 정보를 줄뿐만 아니라, 상의 모양으로 막의 형상을 보여 줄 수 있다. 물론 일반 현미경도 표면의 형상을 보여 줄 수 있다. 그러나 BAM영상은 일반현미경에서의 영상과는 달리, 표면의 기하학적 구조 뿐 아니라 굴절률의 비등방성으로 인한 효과까지도 영상으로 표현한다. 편광된 레이저의 각 광자들은 이상적으로 모두 동일한 입사각을 가지고 표면에 입사한다. 만약 표면이 기하학적인 굴곡이 있다면, 굴곡의 각 부분에 입사하는 빛의 입사각은 국지적 경사에 따라서 다르게 분포하므로, 고정된 수광부에서 측정된 영상은 국지적인 반사율의 대조로 나타나게 된다. 또한 반사율은 굴절률의 함수이다. 따라서 국부적으

로 형성되는 굴절률의 비등방성이 있다면, 이 역시 반사율의 대조나 영상화가 가능하게 된다.

2.3 측정시료 및 조건

실험에 사용한 시료는 8A5H(4-octyl-4'-(5-carboxyl-pentamethyleneoxy)-azobenzene)를 클로로포름 용매에 1×10^{-3} [mol/L]의 농도로 용해하였다. Subphase는 초순수 증류수 (저항율 : 18.2[MΩ·cm])를 사용하였다. 수온은 상온 20 ± 2 [°C]로 했고, 베리어 속도는 40[mm/min.], 상부전극과 수면상의 거리는 1.5[mm]로 하여 기수계면상의 단분자막의 구조변화를 측정하였다. 그리고, 용매를 휘발시키기 위해서 시료 전개 후 5분 이상 경과한 후에 변위전류 I와 표면압을 측정했고 BAM이미지를 관찰했다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 변위전류의 측정결과

그림 3은 8A5H의 압축확장시의 변위전류와 π -A isotherm을 측정한 것이다. 변위전류가 전류-면적 등온선의 I=0인 축에 대해서 대칭성이 양호하다. 또한 8A5H단분자막은 2회, 3회 압축, 확장을 하여도 대칭성이 양호한 변위전류가 관찰되는데 이것은 8A5H분자가 압력변화에 대해서 틸트각의 변화 배열 변화, 응집상태가 압축, 확장시 규칙적인 가역적 특성을 갖고 있음을 나타낸다. 그리고 8A5H 단분자막은 압축하다가 압축을 멈추면 표면압이 작아지는 현상은 분자들의 결합력이 약하기 때문인 것으로 사료된다.

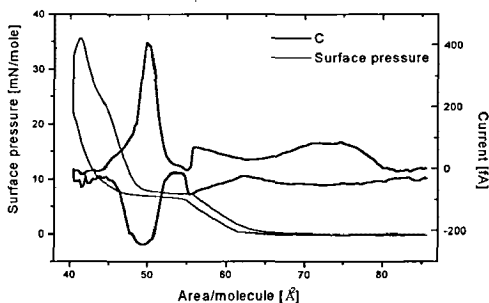


그림 3 8A5H의 압축 및 확장 시 π -A, I-A 등온선.

3.2 BAM의 측정결과

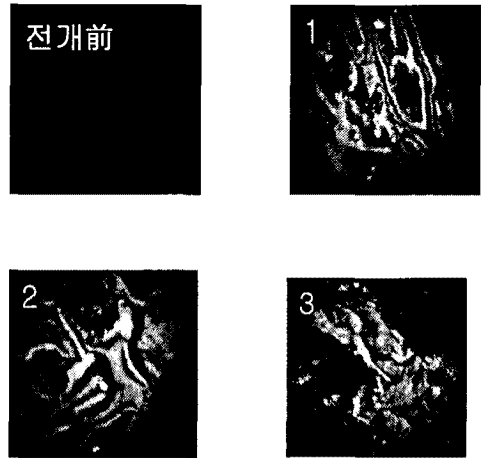


그림 4 8A5H BAM 이미지.

8A5H시료를 전개하면 수면상에 전개된 분자는 그림 4와 같이 밝은색의 도메인으로 분포된다. 베리어를 이동하여 압축하면 표면압 분자점유면적 등온선처럼 표면압이 상승하기 시작하며 변위전류가 상승하고 이때의 BAM이미지는 밝은 부분의 도메인 면적이 작아진다. 계속 압축, 즉 분자간 점유면적이 작아지면, 무수히 많은 밝은 점모양의 도메인이 나타난다. 이때의 BAM이미지는 물과 분자의 상호작용에너지 (coulomb's force)에 의해서 수면 위에 누워있던 분자가 베리어의 이동에 의한 압력이 가해져서 일어선 현상 즉, 틸트각이 작아진 것으로 되며, 8A5H분자는 액체팽창막에서 틸트각의 변화가 가장 큼을 의미한다.

3.3 변위전류, π -A isotherm, BAM 동시측정결과

수면상 단분자막에 압축을 계속 가하여 무수히 많은 밝은 점의 도메인 면적이 넓어지기 시작하며 때 형상을 이루는 부분이 나타날 때 변위전류의 변화가 가장 크다. 이것은 변위전류를 표시하는 식에서 변위전류크기를 결정하는 가장 큰 요소가 상부극판 아래 모인 분자들의 쌍극자 모멘트의 변화가 가장 큰 경우임을 나타내고 BAM이미지 또한 밝은 부분의 도메인 주위에 약간 밝기가 약한 sub domain 이 보이는데 이것은 π -A isotherm에서 표면압이

크게 증가하는 부분에서 많은 분자들이 틸트각의 변화(틸트각이 작아짐)를 일으켰음을 알 수 있다. 위의 결과는 π -A isotherm과 변위전류곡선에서 분자들의 쌍극자 모멘트의 변화가 어느 순간에 가장 큰을 이해할 수 있는 결과이며, BAM이미지를 통하여 시각적으로 확인할 수 있는 의미 있는 결과로써 분자의 틸트와 관련한 분자배향의 양측성질서이론에서 A/A_0 의 값이 큰 부분(표면압이 작은 상태)에서 A/A_0 와 S_{zz} 의 관계곡선의 기울기가 크다는 사실이 실험적으로 증명된 결과로 보여진다.

압축이 계속되어 많은 분자들의 틸트각이 작아진 경우(많은 분자들의 소수기 부분이 위로 향해 일어난 경우)는 표면압의 변화가 작고 또한 변위전류의 변화도 작다. 이때의 BAM이미지는 ⊙과 같은 모양이 형성이 되는데 이것은 분자들이 aggregation이 생겨서 덩어리를 이룬 분자덩어리의 높이가 다른으로 인해서 보여지는 형상(agggregating pattern) 또는 좁은 면적에 밀집된 분자들의 높이의 차이에 의한 이미지로 사료된다. 또한 이때는 밝은 부분의 영상이 서로 가깝게 접근하여 하나가 되는 현상을 BAM 이미지를 통해서 볼 수가 있는데 이것이 aggregation의 작용으로 사료된다.

표면압이 계속 증가하면 밝은 부분의 영역이 넓어지고 도메인 가운데 어두운 부분이 나타남으로써 아직 분자들로 채워지지 않은 영역이 있음을 보여주지만 표면압 40mN/m부분에서는 전체가 밝은색으로 나타난 도메인이 나타나며 이때 π -A isotherm의 곡선은 급감한다. 이 부분이 바로 단분자막이 파괴된 부분으로 판단된다.

4. 결 론

이상과 같은 실험의 결과는 π -A isotherm, 변위전류, BAM이미지의 3가지 방법을 동시에 측정, 고찰함으로써 (단분자막의 분자들의 거동을 역학적, 전자공학적, 광학적 방법에 의해서 관찰) 수면상 단분자막에서 분자들의 거동을 보다 정확하게 이해할 수 있는 자료가 될 수 있음을 뜻하며 특히 BAM이미지 관측시 aggregation현상을 관찰할 수 있는 것은 수면상 단분자막의 특성을 연구할 때 BAM의 유용성을 높게 평가받을 수 있다.

Acknowledgement

본 연구는 창원대학교 BK21 연구지원에 의한 것입니다.

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", J. Appl. phys, **76(12)**, 8121 (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. **34(1, 7B)**, 3814, (1995).
- [3] Simon Berneche, Mafalda Nina, and Benoit Roux, "Molecular Dynamic Simulation of Melittin in a Dimyristoylphosphatidylcholine Bilayer Membrane", Biophysical Journal, **75**, 1603, (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", Biophysica journal, **72**, 1404, (1997).
- [5] 박태곤, 박근호, 권영수, 강도열, "수면상 단분자막의 거동에 의한 변위전류 측정", 전기학회, (1993).
- [6] 배명한, "변위 전류법을 이용한 수면상 단분자막의 외부 자력에 의한 물리적 특성 연구", 창원대학교 석사학위논문, pp.45, (1996).
- [7] 구창권 "변위전류법을 이용한 Langmuir 막의 물리적 특성에 관한 연구", 석사학위논문, p33, (1998).
- [8] 김우현, "단분자막의 광변위 전류 측정과 액정 배향 제어에 관한 연구", 동경공업대학 박사학위논문, pp. 34~78, pp.12~25, p. 126, (1997).
- [9] 서대식, 박두석, "폴리이미드 표면에 편광된 UV 광을 경조사시의 프리틸트각의 발생과 편광 성분의 상호 관계", 전기전자재료학회논문지, Vol.12, NO.1, pp.75~80, (1999).