

지방산 Langmuir-Bledgett막의 광이성화에 관한 연구

朴根浩

昌原大學校 工業化學科

(1999년 7월 12일 접수 ; 1999년 8월 26일 채택)

A Study on the Photoisomerization of Langmuir-Bledgett Films of Fatty Acid

Park, Keun-Ho

Dept. of Chemical Technology, Chang-Won National University,

#9 Sarim-dong, Changwon, Kyungnam 641-773, Korea

(Received July 12, 1999 ; Accepted August 26, 1999)

Abstract : Maxwell displacement current(MDC) measuring technique has been applied on the study of monolayers of fatty acid. The displacement current was generated from monolayers on the water surface by monolayer compression and expansion. Displacement current was generated when the area per molecule was about 130 \AA^2 . MDCs were investigated in connection with monolayer compression cycles. It was found that the current pulses were generated over the entire range of molecular area, and the maximum of MDC appeared at the molecular area just before the initial rise of surface pressure in compression cycles. We investigated the change in absorption spectra of the fatty acid(8A5H) monolayer LB film due to cis-trans photoisomerization. It was found that the absorption spectrum of the 8A5H LB film was induced to photoisomerization by alternate irradiation with UV and visible light irradiation.

Key Words : Maxwell displacement current ; Langmuir-Bledgett film ; Fatty acid ; Compression ; Photoisomerization ; Light Irradiation

I. 서론

최근 Langmuir-Blodgett(LB)막을 이용한 연구가 냄새 센서 등 여러 가지 센서류와 다분자막을 이용한 바이오 센서의 영역으로 크게 진전되고 있으며, 광자극에 의한 분자 구조의 변화를 이용한 광스위치 및 광메모리 소자 등에 관한 연구도 활발히 진행되고 있다.

고분자의 LB막은 유기초박막 광학소자의 제조와 일반적인 LB 박막¹⁾에 비해 안정하기 때문에 전기 광학 소자 설계에 사용되어지고 있다. 그리고 Azobenzene unit²⁾를 함유하고 있는 물질들 중 일부는 가역적인 광이성화 현상에 기인한 구조 변화가 쉽기 때문에 기능성 소재로서 기대를 가지고 있지만, 실온에서 가역적인 광이성화의 재현성이 좋지 않는 것이 문제로 지적되고 있다. 그러나 LB법으로 제작한 초박막은 그 분자 정렬이 수 nanometer 두께³⁾로 정밀하게 조절할 수 있기 때문에 좋은 방법이다. 또한 azobenzene 작용기를 가진

아조벤젠 유도체의 물성을 보면 Langmuir(L)막 또는 LB막 상에서 cis-trans로의 구조 변화가 발생하여 광이성화가 가능하므로 광기능성 소자로서의 이용 가능성이 제시되고 있다.⁴⁾

본 연구에서는 광학 소자로서 이용 가능성이 기대되고 있는 아조벤젠 작용기를 가지고 있는 지방산 4-octyl-4'-(5-carboxyl-penta-methyleneoxy)-azobenzene(이하 8A5H로 표기한다)을 사용하여 수 면상에 전개시킨 L막의 Maxwell 변위 전류(MDC)를 측정하여 분자거동 등 그 물성을 조사하고자 하였으며, 또한 아조벤젠 작용기를 함유한 지방산을 친수 처리된 석영기판 위에 단분자 막인 LB막을 제조하여 광이성화 현상을 검토하고자 하였다.

II. 실험 방법

2-1 시료

본 연구에 사용한 시료인 8A5H는 Dojin Kagaku

(일본)로부터 구입하여 더 이상 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 8A5H의 분자의 한 쪽은 hydrophilic group으로서 친수성이 강하고, 또 다른 쪽은 hydrophobic group으로 친유성이 강한 특성을 가지고 있다. 또 8A5H는 물에 불용성의 Langmuir막을 수면상에 형성하여 응축막 또는 팽창막을 제작할 수 있으며, 또 다른 한편으로는 광에 아주 민감한 특징을 가지고 있어 광이성화 현상에 의한 광학소자의 개발 소재의 대상으로서 기대되어지고 있다. 전개 용액은 8A5H를 정확하게 칭량하여 chloroform에 녹여 0.2 mmol/L의 농도로 제조하였으며, 여기에 사용된 chloroform은 Junsei Chemical Co. Ltd.에서 제조한 특급 시약을 사용하였다.

2-2 실험장치

Fig.1(a)는 MDC 측정 장치를 나타낸 것이다 (Nippon Laser NL-LB1000, 일본). MDC측정에서 electrode 1(상부 전극)은 면적이 46.5cm^2 인 원형 ITO 유리로서 트러프(trough)에 탈착이 용이하도록 하였으며, noise를 제거하기 위하여 전극으로부터 전기적으로 분리된 스테인레스 강으로 쉴드(shield)한 내부에 부착하였다. 전극 2(하부 전극)는 금선으로 수중에 설치하였다. 수면 상에 8A5H용액을 전개하기 전에 Langmuir trough를 청소하고 탈이온수로 채웠다. Water subphase의 온도는 $22\pm 0.5^\circ\text{C}$ 로 조절하였다. 전극 1과 수면의 거리는 1mm로 하였고, spreading solvent는 chloroform solution으로 0.2mmol/L의 농도로 하였으며, 그것을 실온에서 microsyringe를 사용하여 rectangular Langmuir trough(150 x 730 mm)에 탈이온수(pH 6.0)의 표면상에 전개하였다. 그리고 Langmuir trough의 water subphase에 dipping시켰다. Electrode 1과 water subphase간의 capacitance는 LC-meter를 사용하여 측정하였으며, 그들 간의 거리는 정확히 1mm로 조정하였다. 두개의 moving barrier는 수면 상의 8A5H의 단분자 층을 압축하고 확장시키는데 사용하였으며, 이는 40mm/min의 일정 압축 속도에서 반대 방향에서 동시에 움직이도록 조정하였다. 수면 상에 8A5H용액을 전개한 후 수면에서 chloroform의 증발과 안정한 단분자 층을 형성시키기 위하여 10분간 방치하였다. 그 후, 단분자층 압축 동안 surface pressure-area(π -A), MDC-area (I-A) isotherms를 측정하였다. MDCs는 type 617 Keithley electrometer로 monitor하였으며, 표면압은 Wilhelmy-type surface balance로 monitor하였다.⁴⁾ MDCs의 측정 system에서 수면과 electrode 1간의 air gap은 좋은 insulator이고 leakage current가 제거

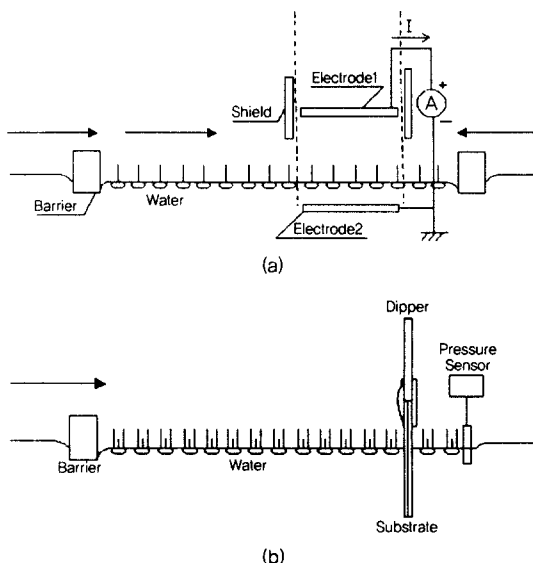


Fig.1. Schematic diagram of the experimental setup used for the present study.

(a)MDC measuring apparatus, (b)Langmuir-Blodgett trough.

되었기 때문에 정확히 1fA로 MDCs detect가 가능하였으며, 표면압의 resolution은 약 0.08mN/m 이었다.

Fig.1(b)는 LB제막 장치를 나타낸 것으로 NIMA Technology, Langmuir-Blodgett trough 611(영국)를 사용하였다. 단일 베리어(single barrier)를 갖춘 장치로 제막이 용이하며 표면압 센서가 부착된 트러프에 초순수를 채운 후 기수 계면에 8A5H를 전개시켰다. 10분간 방치하여 용매를 휘발시킨 후 베리어를 40mm/min의 속도로 2회 이상의 압축과 확장을 통하여 제막압력을 결정한다. 본 제막 실험에서는 표면 압력을 20mN/m 로 일정하게 고정시키고, 디퍼의 속도를 8mm/min로 고정하였다.⁵⁾ 단분자 LB막을 제막하기 위하여 친수 처리된 유리 기판을 시료를 전개하기 전에 수면 속으로 침적시켜둔다. 시료의 전개 후 용매가 모두 휘발되었으면 적정 표면 압력하에서 디퍼를 상승시켜 단층 막을 제막한다. 이후 막의 건조를 위하여 공기 중에서 30분간 건조시킨다. 또한 다층 막의 제막은 건조가 완료된 후 디퍼의 하강과 상승을 반복하여 제막한다. 이 LB막의 광이성화 현상에 대한 물성을 측정하였다. 본 연구에 사용된 물질의 반응 측정 및 분석에는 Shimadzu사(일본)의 UV-2100을 사용하였으며, 광조사에는 ORIEL Corporation(미국)에서 제작한 Xe/Hg 500W 램프와 360nm 및 450nm 필터를 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

3.1 분자 점유 면적 변화에 따른 변위 전류

8A5H를 사용하여 수면에 L막을 형성한 후 베리어를 압축, 팽창하면 다음 식 (1)로 표시되는 전하량 Q 가 상부 전극 1에 유기되고, 이 유기 전하량이 전류계를 통하여 검출된다.⁶⁾

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

여기서

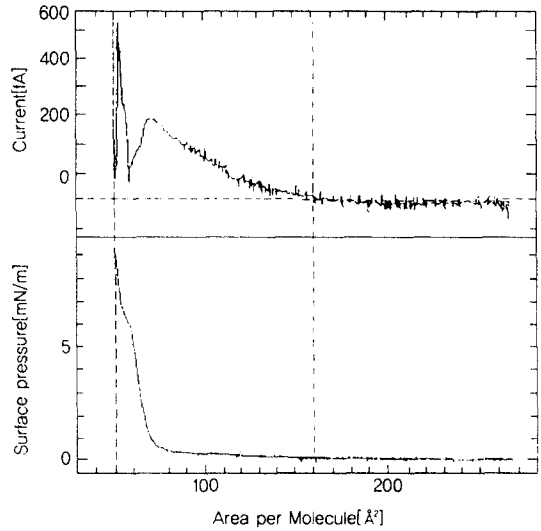
- ϵ_0 : 진공의 유전율
- ϵ : 공기의 비유전율
- d : 상부 전극과 수면과의 거리
- S : 상부 전극 면적
- ϕ_s : 수면의 전위
- N : 8A5H 단분자막의 분자 밀도
- m_e : 분자의 쌍극자 모멘트 수직 성분이다.

또한 8A5H 단분자막의 외부에서 압력을 가하면 막의 상태와 구조가 변하게 되므로 이 때, 상부 전극과 하부전극 간의 분자간 전속 밀도가 변화할 때 변위 전류는 흐르게 되며, 외부 회로를 통하여 흐르는 변위 전류 I 는 식 (2)와 같다.⁷⁾

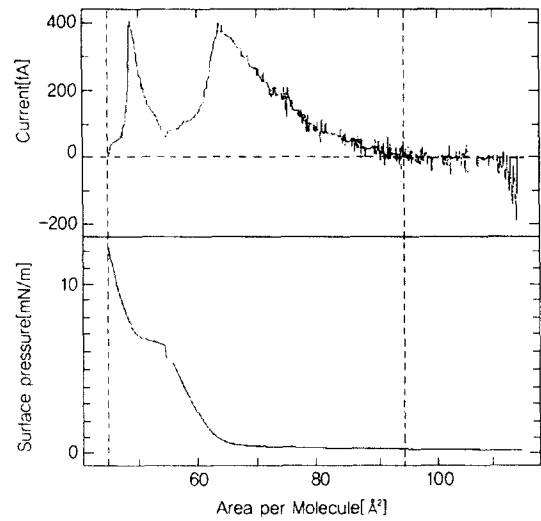
$$I = -\frac{dQ}{dt} = \frac{m_e}{d} \frac{dN}{dt} + \frac{N}{d} \frac{dm_e}{dt} + \frac{\epsilon \epsilon_0 S}{d} \frac{d\phi_s}{dt} \quad (2)$$

여기에서 제1항은 분자의 배향 상태가 변화하여, 쌍극자의 수직 방향 성분 m_e 가 변화할 때 흐르는 전류이고, 제2항은 전극 밑에 존재하는 분자수가 변화할 때 흐르는 전류이며, 제3항은 수면의 계면 전위가 변화할 때 흐르는 전류로서 변위 전류를 구분할 수 있다. 식(2)에서 보면, 베리어 압력에 의한 계면 전위의 변화는 무시할 수 있는 양이므로 결국 변위 전류의 크기는 N 와 m_e 의 시간에 따른 변화에 좌우됨을 알 수 있다.

8A5H를 수면에 전개시켜 베리어를 압축시켰을 때 분자의 점유 면적에 대한 표면압과 변위 전류의 변화 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)와 (b)는 8A5H 일정량을 트러프 상에 전개했을 때 분자 점유 면적이 클 경우와 적을 경우를 나타낸 것이다. 8A5H의 전개시 전개량 700 μ L 보다 분자 점유 면적이 상대적으로 큰 300 μ L를 전개했을 경우인 Fig. 2(a)를 보면, 분자의 점유 면적을 267 \AA^2 부터 50 \AA^2 부근까지 압축시켰다. 압축이 처음 시작되었을 때 변위 전류는 발생하지 않았으며, 약 160 \AA^2 부근에



(a)



(b)

Fig. 2 A typical example of the displacement current measurement for 8A5H monolayers on the water surface. (a) 300 μ L deposition, (b) 700 μ L deposition.

서 변위 전류가 발생하기 시작하여 80 \AA^2 에서 1차로 큰 피크가 발생하고, 55 \AA^2 에서 아주 큰 피크가 발생하였다. 그림에서 보는 바와 같이 두 개의 큰 피크가 발생하는 것은 8A5H 단분자 L막 압축에 있어서 분자 구조상 물리적으로 수면 상에서 1차로 소수기 부분만 먼저 돌출될 때 하나의 큰 피크가 발생하고, L막을 더 압축할 경우 분자 전체가 수면 상에서 일정한 각도로 완전히 일어서는 것으로 생

각되어진다. 또한 표면압의 변화는 70 \AA^2 부근에서 변위 전류의 변화와 마찬가지로 1차 변화가 발생하고, 분자가 완전히 일어서는 시점에서 2차 표면압 변화가 발생됨을 볼 수 있었다. Fig. 2(b)의 경우는 분자당 점유 면적이 적어지므로 변위 전류는 약 95 \AA^2 부근에 변화를 볼 수 있고, 약 65 \AA^2 부근에서 1차 큰 피크가 나타났으며, 2차의 큰 피크는 50 \AA^2 부근에서 아주 큰 피크가 나타남을 볼 수 있다. 이후 변위 전류의 피크가 사라지는 지점인 45 \AA^2 부근에서 표면압의 변화가 나타난다. Fig. 2(a)와 Fig. 2(b)를 비교하면 압축시 변위 전류 및 표면압의 경우를 비교해 보면 분자당 점유 면적이 넓은 경우 변위 전류의 최대 피크는 55 \AA^2 부근에서 나타나고, 표면압의 발생은 비슷한 분자당 점유면적에서 발생한다. 이에 비해 분자당 점유 면적이 좁은 경우 변위 전류의 최대 피크는 45 \AA^2 부근에서 나타나고, 표면압의 발생은 70 \AA^2 부근의 분자당 점유면적에서 발생한다. 따라서 변위전류 및 표면압의 변화의 차가 분자당 점유 면적이 넓은 경우에 비해 좁을 경우에는 상당한 차가 발생함을 볼 수 있으며, 이것은 압축시 분자간의 H-aggregation에 의한 것으로 생각되어진다.⁷

3.2 L막의 압축 및 확장에 따른 변위 전류

Fig. 3은 8A5H를 수면상에 $600 \mu\text{L}$ 전개시켜 베리어를 1차 및 2차 압축시켰을 때 분자의 점유면적에 대한 표면압, 변위 전류 및 전하량의 변화 결과를 나타낸 것이다. Fig. 3(a)의 1차 압축의 경우를 보면, 분자의 점유 면적을 134 \AA^2 부터 25 \AA^2 부근까지 압축하였다. 압축이 시작되었을 때 변위 전류는 발생하지 않았으며, 약 103 \AA^2 부근에서 변위 전류가 발생하기 시작하여 1차로 90 \AA^2 에서 하나의 큰 피크가 발생하였으나, 이것은 π -A 곡선에서 보는 바와 같이 표면압의 변화가 전혀 나타나지 않으므로 L막 상에서 압축에 의한 규칙적인 분자 움직임이라기 보다 순간적인 분자의 분산나 외부의 영향에 의한 움직임이며, 그 다음 68 \AA^2 와 55 \AA^2 에서 나타나는 큰 피크는 정상적인 분자 움직임에 의한 발생이라고 생각되어진다. 또한 표면압의 변화는 65 \AA^2 와 55 \AA^2 부근에서 변화가 나타났다. Fig. 3(b)의 경우는 제2차 압축시 측정된 결과로서 변위 전류는 역시 약 130 \AA^2 부근에 나타나기 시작하여 63 \AA^2 와 50 \AA^2 부근에서 큰 피크가 나타남을 볼 수 있다. 이후 8A5H 단분자막이 파괴되는 지점, 다시 말하자면 변위 전류의 피크가 사라지는 분자 점유면적 40 \AA^2 부근에서 표면압의 변화가 나타났으며, 표면압의 변화는 65 \AA^2 와 50 \AA^2 부근에서 변화가 나타났다.

Fig. 3(a)와 (b)를 비교하면 1차 및 2차 압축시 표면압의 변화는 차가 거의 없음을 알 수 있으나, 변위 전류의 경우는 분자 점유면적이 약 5 \AA^2 정도의 차가 발생하였다. 이것은 역시 처음 압축시 분자간의 H-aggregation에 의한 것으로 생각된다.⁷ 이러한 현상은 8A5H 유도체의 분자가 인지질과 같은 유연성이 풍부한 물질이 아니고, 일반적으로 유연성이 결여된 물질의 경향을 나타내고 있어 압

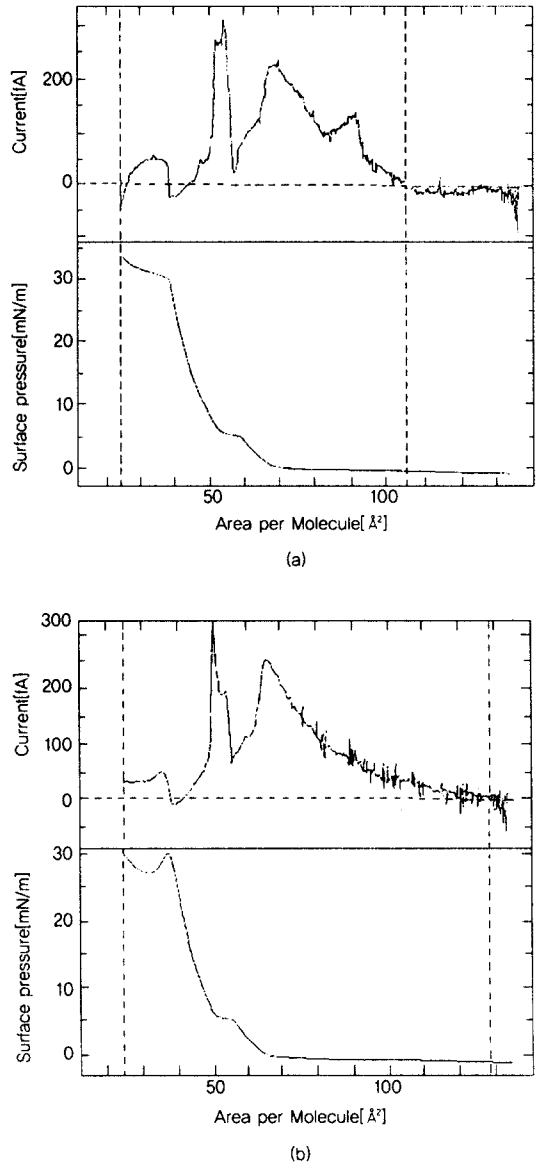


Fig. 3 A typical example of the displacement current measurement for 8A5H monolayers on the water surface with (a) first and (b) second compression ($600 \mu\text{L}$ deposition).

측과 확장이 원만하지 않는 것으로 사료되어진다.^{8,9)} 한편 여기서는 나타나지 않았지만 제 3 차의 압축 및 확장시 표면압 및 변위 전류의 변화는 제 2 차 압축 및 확장시와 거의 변화가 없었다.

3.3. 8A5H의 단분자 Langmuir-Blodgett 막의 광이성화 특성

8A5H를 ethanol에 용해하고(6.0×10^{-6} mol), 그 용액을 20°C로 유지시키면서 광조사를 하였으며, Fig. 4에 그 결과인 흡광도 변화를 나타내었다. 광을 조사하기 이전의 곡선 A는 350nm 부근에서 0.1464, 450nm 부근에서는 0.0152의 흡광도를 나타내고 있다. 여기에 360nm 필터를 사용하여 광을 3분간 조사하였으며, 그 결과인 곡선 B는 320nm 부근에서 0.0571과 450nm 부근에서 0.0223의 흡광도를 얻었으며, 이것은 처음보다 450nm 부근에서 흡광도가 0.0071 만큼 증가함을 볼 수 있다. 이것을 다시 450nm의 광을 조사한 결과를 곡선 C에 나타내었다. 곡선 C를 보면, 350nm 부근에서는 흡광도 0.1593을 얻었으며, 이는 처음보다 흡광도가 0.0129가 증가하였다. 또 450nm 부근에서는 0.0152의 흡광도를 나타내고 있고 이것은 다시 흡광도가 0.0071 만큼 감소하였다. 여기에 360nm 필터를 사용하여 광을 3분간 조사하였으며, 그 결과인 곡선 B는 320nm과 450nm 부근에서 흡광도가 각각 0.0571과 0.0223을 얻어 곡선 B와 같은 흡광도를 얻었다. 따라서 용액에서의 광조사에 따른 광이성화 현상은 높은 흡광도의 재현성으로 *cis-trans* 광이성화 현상을 확인할 수 있었다.

또한, 용액상에서 뛰어난 광 재현성이 관찰 됨에 따라서 막에서의 광이성화 현상을 조사하기 위하여 360nm와 450nm의 필터를 사용하여 광조사를 행하

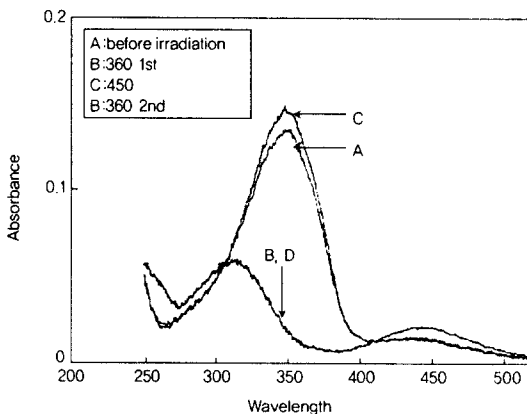


Fig. 4 UV/Vis spectra change of the 8A5H ethanol solution by light irradiation for 3 minutes.

여 흡광도를 측정하였다. Fig. 5는 8A5H의 monolayer LB막을 120°C 진공상태에서 30분간 열처리한 후에 광조사를 통한 흡광도 변화를 관찰한 것을 나타내었다. 광을 조사하기 이전의 곡선 A는 0.0068의 흡광도를 나타내고 있으며, 여기에 360nm 광을 3분간 조사하여 곡선 B인 0.0055의 흡광도를 얻었다. 이를 다시 450nm의 광을 조사하여 0.0068의 흡광도를 가지는 곡선 C를 얻었다. 광조사에 따른 광이성화 현상을 확인하기 위하여 360nm 광을 재 조사 한 후의 흡광도 확인 결과 곡선 B와 유사한 값을 가지는 곡선 D(흡광도 0.0053)로부터 높은 흡광도의 재현성을 관찰할 수 있었으며, *cis-trans* 광이성화 현상이 잘 나타남을 볼 수 있다.

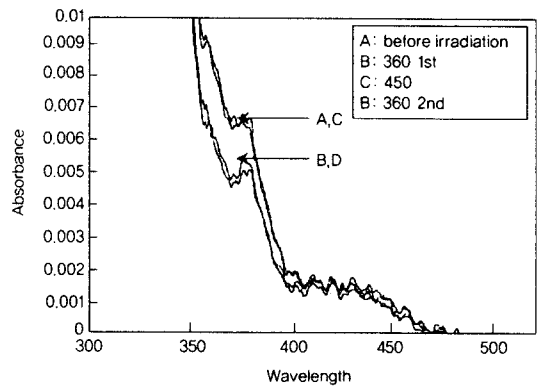


Fig. 5 UV/Vis spectra change of the 8A5H LB monolayer by light irradiation for 3 minutes on a glass plate.

한편, 광이성화에 대한 재현성을 관찰하면 흡광도가 약간 감소하는 경향을 볼 수 있으며, 이는 구조변환에 필요한 공간이 줄어들어 azobenzene 유도체들의 *cis-trans* 구조변화가 어렵게 되거나 또는 alkyl chain이 회합체를 형성하여 광이성화 현상을 저해하는 것으로 생각되어진다.⁷⁾ 실제 응용에 있어서는 이러한 문제점과 그 밖의 여러 가지 문제들을 극복해야 할 것으로 생각되며, 광조사에 의한 가역적인 *cis-trans* 광이성화 현상을 이용하여 광메모리 소자 또는 광스위치소자 등으로 응용 가능할 것으로 사료된다.

IV. 결론

아조벤젠 작용기를 가진 지방산 8A5H 단분자막을 수면상에 전개시킨 Langmuir막의 Maxwell 변위 전류 및 표면압을 측정하고, Langmuir-Blodgett

단분자막을 제작하여 광조사하고 그 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 분자 점유 면적당 변화되는 표면압 및 변위 전류의 변이 형태가 잘 일치함을 알 수 있다.

2. 변위 전류의 최대치는 1차 압축과 2차 압축시 모두 표면압이 상승되기 직전에 분자 점유면적에서 나타남을 알 수 있다.

3. 1차 및 2차 압축, 확장시 1차에 비해 2차의 경우 변위 전류의 분자당 점유 면적이 감소하는 것은 H-aggregation에 의한 것으로 생각된다.

4. 아조벤젠 작용기를 함유한 8A5H의 LB막에 대한 광조사한 결과 *cis-trans*로 가역적인 변화가 나타났다.

감사

본 연구는 1998년도 창원대학교 학술진흥재단의 연구지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1) Ulmann, A., "An Introduction to Ultrathin Organic Films From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly", Academic press: San Diego, CA, 1991.

2) Rau, H., "Photochromism", *Molecules and Systems*; Durr, H., Bouas Laurent, H., Eds.; Elsevier: New York, 1990; p165.

3) Palto, S. P., Shtykov, N. M., Khavrichev, V. A. and Yudin, S. G., *Mol. Mater.* **1**, 3 (1992).

4) Park, K. H. and Park, T. G., *Transactions of the Institute of Industry and Technology*, Changwon National University, **11**, 305 (1997).

5) Yamada, T., Yokoyama, S., Kajikawa, K., Ishikawa, K., Takezoe, K., Fukuda, A., Kakimoto, M. and Imai, Y., *Langmuir*, **10**, 1160(1994).

6) Kato, S., Akiyama, M., Amemiya, Y. and Hatta, I., *Biochimica et Biophysica Acta.*, **1028**, 103 (1990).

7) Iwamoto, M., Majima, Y. and Naruse, H., *J. App. Physics*, **72**(4), 1631 (1992).

8) Lee, K. S. and Iwamoto, M., *J. Coll. Inter.*, **177**, 414 (1996).

9) Park, K. H. and Iwamoto, M., *J. Coll. Inter.*, **193**, 71 (1997).