

녹색형광단백질로 구성된 분자광다이오드의 전자전달 특성

남윤석, 최정우, 이원홍

서강대학교 화학공학과

전화 (02)714-3560

Abstract

In recent years, various artificial molecular photodiode have been fabricated by mimicking the electron transport function of biological photosynthesis . And now, we have been investigated the protein-organic hetero thin film photodiode using GFP as an sensitizer based on the redox potential difference of functional molecules. In this paper, shows molecular photodiode consisting of green fluorescence protein(GFP), viologen and TCNQ. The TCNQ and viologen were deposited onto ITO coated glass by LB technique. And GFP molecule was adsorption onto the viologen LB film surface by self-assembly method. Finally, The Al deposition onto GFP/viologen/TCNQ film surface was performed to make a top electrode. As a result, The MIM(metal/Insulator/Metal) structured device was constructed. The input light of 460nm wavelength was generated by the xenon lamp system, and then the photocurrent produced from the molecular device was detected through a current-voltage(I-V) measuring unit (SMU Model 236, Keithley, USA). An artificial molecular photodiode using protein(GFP)-adsorbed hetero-LB film is presented as a model system for the bioelectronic device based on the biomimesis.

서론

생체의 광합성시스템에서 이루어지는 전자전달 메카니즘을 응용하여 인공시스템에서 구현시킨 생물전자소자의 개발은 새로운 개념 및 기술을 제시하고 있다[1,2]. 이러한 생물전자소자는 전자의 전달속도와 에너지효율면에서 유리한 생물분자들을 이용하여 분자단위에서 인공생체막을 구성함으로써 이루어진다. 생물전자소자의 개발에 있어서 분자들을 일정한 배향을 가지도록 배열하는 것과 일정방향으로 전자를 전달하는 고효율의 전자전달물질을 적절히 구성하는 것은 생물전자소자의 성능을 좌우하는 가장 중요한 요소로 인식되고 있다.

녹색형광단백질(Green Fluorescent Protein;GFP)은 높은 형광수율을 나타내는 단백질로서 분자량은 27kDa이며 239개의 아미노산으로 이루어져 있다. GFP는 수용액상 상태에서 488nm파장의 빛에 의해 최대의 여기상태를 가지며 510nm에서 최대의 녹색

형광을 방출한다. GFP는 pH5.5-12사이에서 형광을 방출하며 pH7.0에서 가장 안정적인 최대의 형광을 방출한다. GFP는 형광발색단에 Ser-Tyr-Gly의 아미노산 배열이 있으며, 이 아미노산배열의 산화-환원 과정에서 형광을 방출한다. GFP는 11개의 anti parallel β -sheet가 1개의 central α -helix를 감싸고 있는 독특한 β -can 구조로 이루어져있으며 매우 안정적인 산화-환원전위를 지니고 있다.

본 연구에서는 유기분자인 viologen(제1전자수용체;A1)과 TCNQ(제2전자수용체;A2)를 ITO가 코팅된 유리기판위에 Langmuir Blodgett(LB)기법으로 다층 누적시킨 후, 높은 형광수율을 나타내는 녹색형광단백질(GFP;전자여기체;S)을 자기조립기법(Self-Assembly)으로 복합박막을 형성시켜 전자여기체/제1전자수용체/제2전자수용체로 이루어진 생물전자소자를 제작하였다. 복합박막으로 구성된 생물전자소자의 전자전달현상을 순간 광전류 및 시간분해형광을 측정하여 검증하였고, 소자의 정류 특성을 측정하여 광다이오드로서의 응용 가능성을 확인하였다..

재료 및 방법

제1전자수용체로 쓰이는 Viologen은 본 연구실에서 합성한 물질을 사용하였고, TCNQ는 홍익대학교에서 합성한 것을 사용하였다. 녹색형광단백질(rEGFP)은 Clontech(USA)사에서 구입하여 사용하였다. GFP는 수용액상태로 5mM Tris-HCl buffer solution(Sigma chemical co, St. Louis, USA)에서 pH8.0으로 사용하였다.

TCNQ(A2)와 Viologen LB film(A1)은 circular-type LB trough(Model 2022, Nima Tech, UK)을 이용하여 실온에서 dipping pressure를 각각 45, 38mN/m로 10Layer로 ITO가 코팅된 유리 기판위에 적층시켜 제작하였다. 제작된 viologen homo LB film과 viologen/TCNQ hetero LB film은 박막의 표면에 viologen의 head group이 존재하고 있다. 형성된 viologen 단일박막과 TCNQ- viologen 복합박막위에 GFP를 pH8.0에서 자기조립기법으로 흡착하여 GFP/viologen 복합박막, GFP/viologen/TCNQ 복합박막을 제작하였다. 제작된 복합박막의 상부에 알루미늄을 400Å 두께로 진공증착 (VPC-260F, Sinku Kiko Co., Japan)하여, Metal/Insulator/Metal (MIM)구조로 이루어진 생물전자소자를 제작하였다.

제작된 전자소자에 pulse laser를 이용하여 순간광전류를 측정하여 전자전달 속도를 측정하였다. 사용된 광원으로는 펄스폭 6ns, 355nm파장, 반복률 20Hz인 Q-switched ND:YAG-dye laser가 사용되었다. 측정장치로는 300MHz frequency의 V/V amplifier (Model SR445, Standard research)를 이용하여 신호가 증폭되었고, 500ps resolution (2Gs/s, Model 54616B, Hewlett-Packard) storage oscilloscope가 data저장에 사용되었다. 전자여기체인 GFP만이 증착된 homo junction MIM소자와 전자여기체/제1전자수용체로 이루어진 hetero junction MIM 소자, 그리고 전자여기체/제1전자수용체/제2전자수용체로 이루어진 hetero junction MIM 소자의 순간 광

전류 특성이 측정되었다. 또한 소자의 전류-전압특성을 측정하여 광다이오드 특성을 검증하였다.

결과 및 고찰

GFP homo junction과 hetero junction 각각의 순간 광전류 스펙트럼을 분석하였다. 전자여기체인 GFP만 있는 경우 순간 광전류의 감소시간은 약 $8\mu\text{s}$ 로 매우 길게 나타났다. 제1전자수용체만 있는 경우 광전류의 감소시간은 약 $2\mu\text{s}$ 로 굉장히 짧아졌으며(Fig.1), 전자의 방향성 없는 흔들림이 관측되었다.

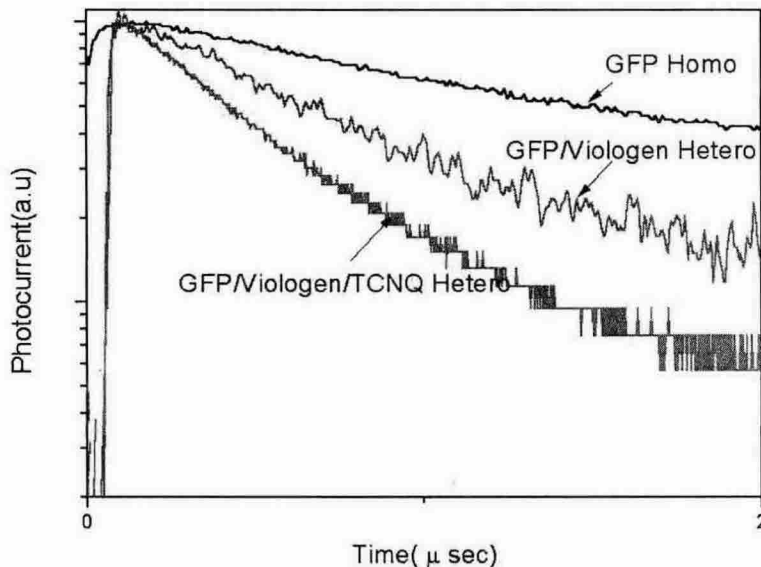


Fig.1 Transient Photocurrent Spectrum of GFP homo, GFP/viologen hetero and GFP/viologen/TCNQ hetero junction.

이는 전하재조합에 의한 현상으로 제1전자수용체에 도달한 전자들이 낮은 에너지 상태인 전자여기체의 바닥상태로 되돌아가는 현상이다. 제2전자수용체를 도입함으로써 전하 재조합을 최소화 시킬 수 있다. 제2전자수용체가 있는 경우 광전류의 감소시간은 약 800ns 로 굉장히 짧아졌으며, 전자가 효율적으로 일방향으로 이동함을 알수있었고 전하재조합을 상당부분 최소화 할 수 있었다. 결과적으로 제안된 생물 전자소자의 일방향 전자전달 현상이 검증되었다.

제작된 소자의 광다이오드특성을 검증하기위해 전류-전압특성을 측정하였다(Fig.2). 측정결과 제작된 소자는 매우 안정된 정상상태의 전류-전압곡선을 나타냈으며, 이로써 광다이오드의 특성인 정류작용을 확인할 수 있었다.

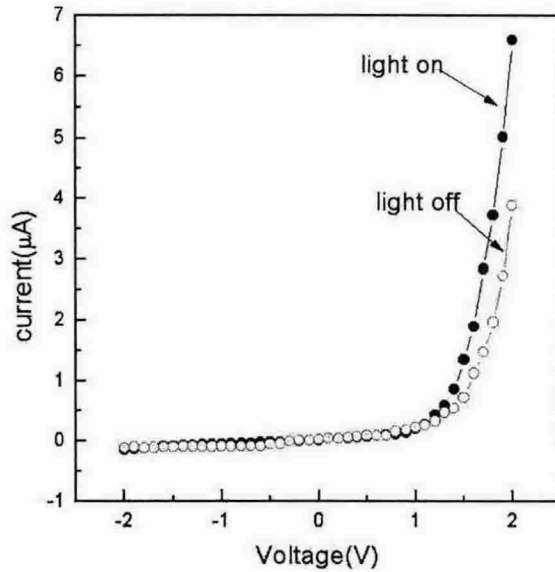


Fig.2 Current-Voltage characteristics of GFP/Viologen/TCNQ molecular photodiode

요약

GFP는 박막상태에서 쉽게 전자소자로 제작할 수 있으며, 제작된 전자소자는 빛의 여부에 따라 흐르는 전류의 조절이 가능한 광다이오드 특성을 나타내는 것으로 확인되었다. 또한 박막상태에서의 일방향 전자전달 속도와 전자전달 메커니즘이 확인되어, 향후 분자전자소자의 제작시 기반기술로 제공될 수 있을 것으로 사료된다.

감사

본 연구는 한국과학재단의 특정기초연구(98-0502-08-01-3)의 지원에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

1. K.S. Cho, J.W. Choi, W.H. Lee, N.W. Song and D. Kim, "Photocurrent Characteristics of Ferrocene/ Flavin/ Viologen/ TCNQ Molecular Heterojunction"(1999), *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 327, 275-278
2. K.S. Cho, J.W. Choi, W.H. Lee, N.W. Song and D. Kim, "Time Resolved Fluorescence of Ferrocene/Flavin/Viologen/TCNQ Hetero LB Film"(1999), *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 327, 245-248