

생체 박막의 유전완화특성

송진원*, 조수영*, 이경섭**, 신훈규***

동신대학교 대학원 전기전자공학과*, 동신대학교 전기광전자공학부**, 동아대학교 전기공학과***

Dielectric Relaxation Characteristics of Biology Thin Film

Jin-Won Song*, Su-Young Cho*, Kyung-Sup Lee**

Electrical & Electronic Eng. Dept., Dongshin Univ. grad.*, Electrical Eng. Dept., Dongshin Univ.**

Department of Electrical Engineering, Dong-A Univ.***

Abstract

In this paper, We introduced that the method for determining the dielectric relaxation time τ of floating monolayers on water interface. Displacement current flowing across monolayers is analyzed using a rod-like molecular model. It is revealed that the dielectric relaxation time τ of monolayers in the isotropic polar orientational phase is determined using a linear relationship between the monolayer compression speed u and the molecular area A_m . here Displacement current gives a peak at $A = A_m$. The dielectric relaxation time τ of organic monolayers was examined on the basis of the analysis developed here.

KeyWords : bio thin film, dielectric relaxation time, displacement current

1. 서론

수면 위에 용해되지 않는 유기단분자막은 여러 단계의 현상을 보이고 특히 물리, 화학 및 전기전자분야에서의 응용에 공통적인 관심을 끌고 있다. 단분자의 물리화학적 특성의 이해는 Langmuir에 의해 유동적인 단분자가 발견된 이래로 많은 방법들이 연구되어져 왔으며 단분자의 구조와 기능 사이의 관계는 분자영역의 기능에서 검토되어지고 있다.⁽¹⁾ 그들 사이에서 전기적으로 전위의 측정과 변위전류 측정 방법은 Langmuir막의 비전기적 특성, 특히 물성을 평가하는데 많은 연구가 진행되고 있으며, 이 방법들은 Langmuir단분자의 상전이 단계 외에도 기타 여러 압전 특성 등을 연구하고 있다.⁽²⁻⁵⁾

단분자의 유전 완화시간 τ 를 결정하기 위한 방법은 대부분 Debye 철학에 기초로 연구가 이루어지고 있다. TSC측정에서 폐회로 전류는 유기막이 천천히 가열되는 동안에 관찰된다. 비슷하게 유기단분자의 Maxwell displacement current(MDC)측

정에서 폐회로 전류는 단분자를 압축하는 동안에 관찰되어진다. 이것은 유기막의 유전 특성이 TSC 이론을 약간 수정후에 유기단분자의 유전 특성에 대한 연구를 적용시킬 수 있다는 것을 분석하기 위해 TSC 이론에 대한 이론적인 방법이 개발됐다는 것을 나타낸다.

본 논문에서는 변위전류법에 의한 수면 위에 단분자막의 유전완화시간을 결정하기 위한 방법을 이론적으로 고찰하였으며 실험에 의한 유전완화시간을 평가하였다.

2. 실험

2.1 이론

그림 1은 기수계면에서 유동성을 갖는 단분자막의 모델을 나타냈다.⁽⁶⁾ 이 모델은 등방성을 갖는 극성 범위의 위상 안에서 단분자막을 논하는 것으로 가정하였다. 이 단분자층은 소수성과 친수성을 갖는 길이 l 의 양친매성분자로 구성된다. 이러한 구성분자는 물 표면 위에 분자 사이의 거리 a 로 정렬

되며 각 분자는 분자의 장축을 따르는 방향으로 전기쌍극자모멘트 μ 를 가지며 물 표면으로부터 정 방향으로 경사 각 θ 에서 멈춘다고 가정한다. 전극 1은 물 표면으로부터 평행하게 거리 L 만큼 떨어져 있도록 설치하였다. 막대 같은 극분자 운동은 $0 < \theta < \theta_A$ 범위 내에서 운동을 하게 되며 식 (1)과 같다.

$$\theta_A = \sin^{-1} \sqrt{A/A_0} \quad (A_0 = \pi l^2) \quad (1)$$

여기서 A 는 분자의 면적이다.

식 (1)의 θ_A 는 단분자의 친수기와 물과 친화력에 의한 영향으로 해석할 수 있다.

또한, 분자의 방위성 운동이 Debye-Brownian 운동 방정식을 만족한다고 가정하면 식 (2)를 얻을 수 있다.⁽⁹⁻¹¹⁾

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

여기서, $S(t)$ 는 시간 $t=t$ 일 때 경사각 θ 에서 물의 표면 위에 존재하는 분자들의 열역학적인 평균을 나타내며, $\cos(\theta)$ 에 의하여 주어진 방위성 순서파라메타이다. 또한, $\langle \rangle$ 은 열역학적인 평균을 나타낸다. 평형상태에서 방위성의 분포는 Boltzmann 통계에 의해 규정되며, S_{eq} 는 $t = 0$ 일 때 평형상태에서 방위성 순서파라메타이다. 그리고, ξ 는 단분자의 마찰상수이고, R 은 $t = 0$ 일 때 단분자에 적용되는 상호작용이며 $U(t)$ 는 $t \geq 0$ 에서 $U(t) = 1$, $t < 0$ 에서 $U(t) = 0$ 인 계단함수이고 τ 는 단분자막의 유전완화시간이다.

그리고, 유전완화시간 τ 는 식(3)과 같다⁽¹¹⁾

$$\tau = \frac{\xi}{kT} \frac{\langle (\cos \theta - \langle \cos \theta \rangle)^2 \rangle}{1 - \langle \cos^2 \theta \rangle} \quad (3)$$

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

$$S_f - S_{eq} = \frac{R}{kT} \langle (\cos \theta - \langle \cos \theta \rangle)^2 \rangle \quad (4)$$

변위전류 측정에서 단분자는 분자 면적 $A = A_i$ 로부터 α 의 단분자 압축속도에 의해서 압축된다. 식 (3)과 식 (4)를 식 (2)에 대입하면 식 (5)를 얻는다.

$$\frac{d}{dA}(S - S_{eq}) = + \frac{S - S_{eq}}{\tau \alpha} - \frac{S_f - S_{eq}}{\tau \alpha} U(A_i - A) \quad (5)$$

식 (5)를 전개하면 식 (6)을 얻는다.

$$S - S_{eq} = \exp \left\{ + \int_{A_i}^A \frac{dA}{\tau \alpha} \right\} \times \left\{ \int_{A_i}^A \frac{S_f - S_{eq}}{\tau \alpha} U(A_i - A) \right. \\ \left. - \int_{A_i}^A \frac{dA}{\tau \alpha} \right\} dA \quad (6)$$

전하는 물 표면위의 극 분자의 존재로 인해 전극 1에 유기되며 이러한 전하의 크기는 단분자막 압축에 의해 변화하고 결과적으로 변위전류는 전류계를 통해 흐른다.⁽⁵⁻⁹⁾

그러므로 변위전류 I_D 는 다음과 같다.

$$\text{변위전류} = I = -K \frac{d}{dA} \left(\frac{S}{A} - \frac{S_{eq}}{A_i} \right) \quad (7)$$

여기서, $K = \frac{\alpha \mu}{d} B$

그러므로, 다음과 같은 관계는 분자 면적에 관하여 변위전류 I_D 를 적분함으로서 얻을 수 있다.

$$\frac{S}{A} - \frac{S_{eq}}{A_i} = -\frac{1}{K} \int_{A_i}^A IdA \quad (8)$$

식 (5)와 식 (8)을 식(7)에 대입하면, 다음과 같은 식 (9)를 얻을 수 있다.

$$I = \frac{1}{\tau \alpha} \int_{A_i}^A IdA + K \frac{S_f}{\tau \alpha} - \frac{1}{A} \int_{A_i}^A IdA \quad (9)$$

여기서, $S_{eq}(A_i) = 0$ 으로 가정한다.

극 분자와 물 표면 사이에 coulomb의 인력이 작용하기 때문에 양친매성 극분자는 분자 면적 $A > A_0$ 일 때 물 표면위에 존재한다는 것에 주의하여야 한다. 즉 $A > A_0$ 에 대해 $S_{eq}(A) = 0$ 이다. 일반적으로 변위전류 측정에서 단분자막의 압축은 $A = A_i > A_0$ 지점에서 시작하며 식 (9)를 A 에 대해서 미분하면 식 (10)을 얻는다.^(5,6)

$$\frac{dI}{dA} = (I + \bar{I}) \left(-\frac{1}{\tau} \frac{d\tau}{dA} + \frac{1}{\tau \alpha} - \frac{2}{A} \frac{I}{I + \bar{I}} \right) \\ + K \frac{1}{\tau \alpha A} \frac{dS_f}{dA} \quad (10)$$

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

분자 면적이 $A = A_m$ 일 때, 변위전류는 최대값을 가지므로 $A = A_m$ 에서 $dI/dA = 0$ 이다. 또한,

순서 파라메타 S_f 는 급격하게 증가하고, 분자면적이 $A = A_0$ 에서 분자의 제거 후에 포화된다

다음 관계식 (11)은 $A = A_m$ 에서 만족한 근사값으로 함축할 수 있다.

$$\alpha \frac{d\tau}{dA} - 1 + \frac{2a\tau}{A} \approx 0 \quad (11)$$

양친매성 분자모델에서 식(3)에서 정의 한 것처럼 유전완화시간은 1차 근사값에서 다음과 같은 식 (12)로 나타낼 수 있다.

$$\tau = \frac{\xi}{4kT} \frac{1 - \cos \theta_A}{2 + \cos \theta_A} = \frac{\xi}{4kT} \frac{1 - \sqrt{1 - A/A_c}}{2 + \sqrt{1 - A/A_c}} \quad (12)$$

그러므로, 식(11)을 식(12)로 대입하고, $A_m/A_c < 1$ 로 가정하면 다음과 같은 관계식 (13)을 얻는다.

$$\frac{\alpha\xi}{4kT} \approx \frac{2A_c}{3} \left(3 - \frac{5A_m}{2A_c} \right) \quad (13)$$

단분자의 마찰상수 ξ 는 식(13)으로부터 결정되며 식(12)에 상수 ξ 를 대입하면 단분자의 유기완화 시간 $\tau(A)$ 는 분자 면적의 함수로서 결정되어질 수 있다.⁽⁴⁻¹⁰⁾

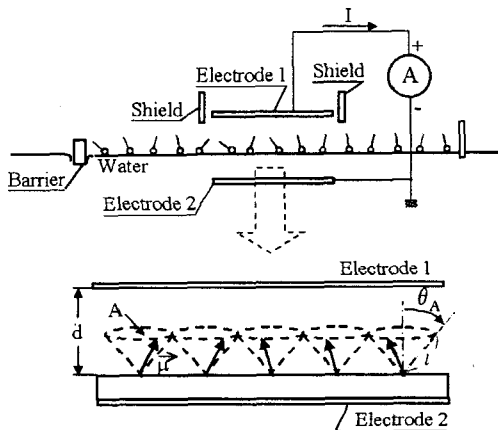


그림 1. 수면위 분자모델

Fig. 1. molecular model on water surface

2.2 실험방법

변위전류측정에 사용된 LB trough는 그림 1에서 보인 것과 같고, 전극 1과 물 표면사이의 거리는 LCZ meter를 사용하여 1.0mm로 조절하였다.

전극 1의 면적은 45.6cm²이며 표면압 등은선은 변위전류를 측정하는 동안 Willhelmy 시스템을 사용하여 측정하였다.

LB trough의 물 표면에서의 단분자는 트립에 부착된 barrier를 사용하여 각각 30, 40, 50 mm/min의 속도로 압축하였다.

이러한 압축속도는 0.032, 0.042, 0.052A²/s와 대응하고, 실험에 사용된 시료는 Poly-γ-Benzyl L-Glutamate(PBLG)를 사용하였으며 chloroform을 용매로 하여 1×10⁻³mol/l의 농도로 조성하였으며, 변위전류는 단분자를 압축하는 동안 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

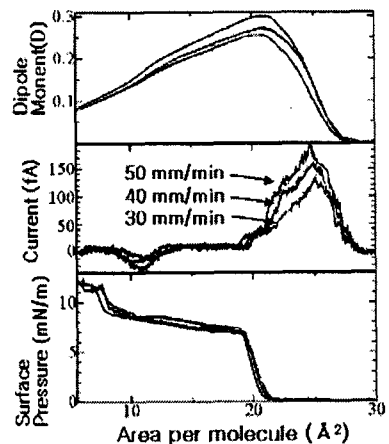


그림 2. PBLG의 베리어 속도변화에 따른 표면압, 변위전류, 쌍극자모멘트의 변화

Fig. 2. Surface Pressure, displacement current, dipole moment according to barrier speed change of PBLG

그림 2는 PBLG 단분자를 수면에 전개시킨 후 Barrier의 속도를 변화시켰을 때의 변위전류이다. 분자의 점유면적은 30Å²~10Å²부근까지 압축하였으며 베리어 속도변화에 따라 변위전류의 최대값이 압축속도 30[mm/min]일 때 135[fA], 40[mm/min]일 때 155[fA], 50[mm/min]일 때 190[fA]로 검출되었다. 최대값의 위치는 식(13)으로부터 압축 속도 α 의 증가에서 더 작은 분자 면적으로 이동할 것으로 예측할 수 있으며, 22Å²부근부터 절연 완화가 끝났기 때문에 압

축 속도 α 에 의존하지 않음을 알 수 있다.

그림 3은 압축속도 α 와 A_m 사이의 관계를 나타내었으며 나타난 결과로 보아 α 와 A_m 사이에는 선형적인 관계를 얻을 수 있다.

그림 3에서 α 와 A_m 사이의 선형 관계로부터 마찰 상수 ξ 는 $3.16 \times 10^{-20} (\text{J} \cdot \text{s})$ 으로 계산되었으며 식 (13)으로부터 단분자의 유전완화시간을 계산하였다. 그 결과를 그림 4에 나타냈다. 그림 4에서 유전완화시간은 점유면적이 좁아짐에 따라 짧아지는 것을 알 수 있었다. 유전완화시간은 약간의 시간이 지연됨을 보이고 있으며 이는 분자영역에 의존하고 있음을 알 수 있었다.

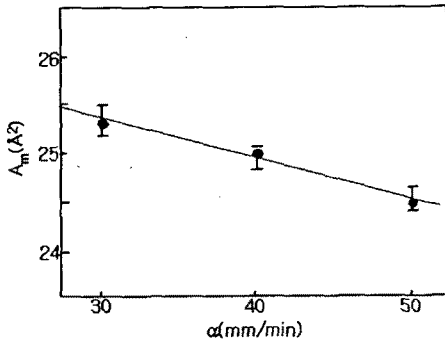


그림 3. α 와 A_m 의 관계

Fig. 3. Relationship between α and A_m

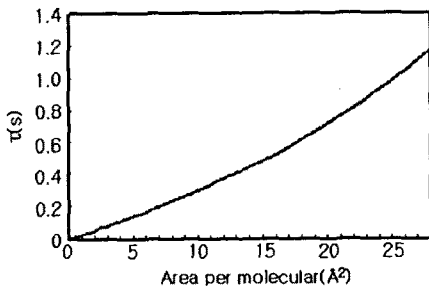


그림 4. 유전완화시간

Fig. 4. Dielectric relaxation time

4. 결론

수면 위 PBLG 단분자막의 압력자극에 의한 변위 전류와 표면압등을 측정하였는데 압축속도가 빠를수록 변위전류의 최대값은 크게 나타났으며, 단분

자의 유전완화 시간을 결정하기 위해 압축 속도와 분자 면적 A_m 사이에서 선형관계가 주어지는 것을 알 수 있었다. 이러한 선형관계로부터 마찰상수 $\xi = 3.16 \times 10^{-20} (\text{J} \cdot \text{s})$ 를 구할 수 있었다. 구해진 마찰 상수에 의해 유기 단분자의 유전완화시간을 결정할 수 있었으며 유기 단분자의 유전완화 시간은 약간의 시간이 소요되었고, 분자 영역에 의존함을 알 수 있었다.

참고 문헌

- [1] G.L. Gaines, Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces (Interscience, New York, 1965).
- [2] W.D.Harkins, The Physical Chemistry of Surface Films (Reinhold Publishing Corporation, New York, 1952).
- [3] M. Iwamoto, Y.Majima, H.Naruse, T.Noguchi and H.Fuwa, Nature 353,645 (1991).
- [4] Y.Sato, C. X. Wu, Y.Majima and M.Iwamoto, Jpn.J.Appl.Phys. 37,245 (1998).
- [5] M.Iwamoto, T.Kubota, and Ou-Yang Zhong-can, J.Chem.Phys. 104,736 (1996).
- [6] M.Iwamoto and C. X. Wu, Phys. Rev. E 56,6603 (1996).
- [7] J. Macconnell, Rotational Brownian Motion and Dielectric Theory (Academic, New York, 1980).
- [8] M.Iwamoto and C. X. Wu, Phys. Rec. E 56,3721 (1997).
- [9] A.Sugimura, M.Iwamoto and Z. C. Ou-Yang, Phys. Rev. E 50,614 (1994).
- [10] K.S.Lee and M.Iwamoto, J.Coll.and Interface.Sci.177,414 (1996).