

광 산란 실험방법을 이용하여 액정 네마틱-스멕틱A 상전이 근처의 임계현상 연구

金斗哲*, 高正大*

A Light Scattering Study On the Critical Phenomena near the Nematic to Smectic-A phase transition

Kim Doo-chul*, Ko Jeong-dae*

Summary

A electrical oven that was able to control a millidegree was made and its temperature stability was investigated. The temperature gradient of electrical oven was $\pm 2.5\text{mC}$.

In a light scattering experiment, The temperature dependence of scattering light intensity near nematic to smectic-A phase transition of 8OCB was measured. The intensity of scattered light from 8OCB was continuous at T_{NA} and it proved that nematic to smectic-A phase transition is second order. The longitudinal correlation length $\xi_{||}$ diverges with critical exponent $\nu_{||}=0.66\pm 0.02$. This result is consistent with de Gennes' prediction.

1. 序 論

1880년대 액정이 처음 발견된 이후 액정에 대한 연구는 지난 20여년 동안 활발히 진행되어 왔다. 화학분야에서는 새로운 액정 중합체의 합성 및 구조, 성질 등에 대한 연구가 진행되고 있으며,

* 자연과학대학 전임강사

생물학 분야에서는 단백질, 세포막 등의 생체 액정상 형성과 이와 관련된 연구가 진행되었다. 공학분야에서는 표시기산업의 혁신적 발전으로 이어졌으며, 물리학 분야에서는 액정상들 사이의 상전이 온도 근처에서 상전이와 임계현상이 주요 관심사가 되어왔다. 특히 액정의 네마틱-스멕틱A 상전이 현상은 상전이를 일으키는 다른 계(superconductor, superfluid)와 유사성 문제로 활발한

연구가 진행되고 있다. 그러나 네마틱-스멕틱A 상전이 현상은 McMillan(1971)과 Kobayachi(1970)등은 2차 상전이 현상으로, Halperin등(1974)은 1차 상전이 현상이 일어날 수 있다고 제시하였다. 이에 대한 실험적 결과도 McMillan(1972)과 Cheung등(1973)은 각각 2차 상전이 현상관측 결과를 그리고 Torza(1974)등은 1차 상전이 현상이 관측됨을 발표하였다. 또한 상전이 온도(T_c) 근처에서 상관거리 $\xi(T) = (T/T_c - 1)^{-\nu}$ 발산하는데, de Gennes(1972)에 의하면 $\nu = 0.67$, McMillan(1972)에 의하면 $\nu = 0.5$ 를 가지고 발산한다고 제시하였다. 발표된 실험결과는 0.5-1.0 사이의 값으로 일관성이 없으며 아직까지 규명되지 않은 문제중에 하나로 남아있어 많은 연구가 요구되고 있다(Mahmood, et al., 1985; Gooden, et al., 1985; Davidov, et al., 1979).

따라서 본 연구에서는 이러한 액정 네마틱-스멕틱A 상전이 현상을 연구하기 위하여 미세온도($m^{\circ}C$)를 조절할 수 있는 전기 oven을 제작하였으며, 광 산란 실험방법으로 네마틱-스멕틱A 현상을 연구하였다.

2. 理論的 考察

2-1. 액정의 개요

액정이 일반적인 정의는 이방성 액체(anisotropic liquid) 또는 상변화에 기준을 두면 액체와 고체의 중간상태(mesophase)로 정의한다(Priestley, et al., 1975). 액정을 이루는 분자는 유기물질 분자로서 길이가 수십 Å이고 축비율이 4-15인 막대형 분자이다. 액정은 액정상을 나타내는 물리화학적 조건에 따라서 특정 온도 영역에서 액정상을 나타내는 열방성 액정과(thermotropic liquid crystal)과 적당량의 유기 용매가 첨가되었을 때 액정상을 나타내는 유방성 액체(lyotropic liquid crystal)로 구별 한다. 열방성 액정은 분자 배열 상태에 따라서 smectic, nematic, cholesteric상으로 분류하며(Fig. 1), 네마틱상은 분자들의 장축 방향에 대해 한 방향으로 정돈되어지는 경향이 있으나, 층구조는 이루지 않는다. 여기서 분자의 장축 방향을 방향자 n 으로 표시한다. 스멕틱상은 발견 순서에 따라 스멕틱A에서 I까지 9가지 형태가 있으며, 이들 공통적인 특성은 translational ordering를 나타내며, 따라서 층구조를 이룬다.

네마틱상의 분자들은 평형상태에서는 방향자 방향으로 일정하게 배열되나, 시료제작 과정이나 열적요동에 의해서 변형(distortion)이 일어난다.

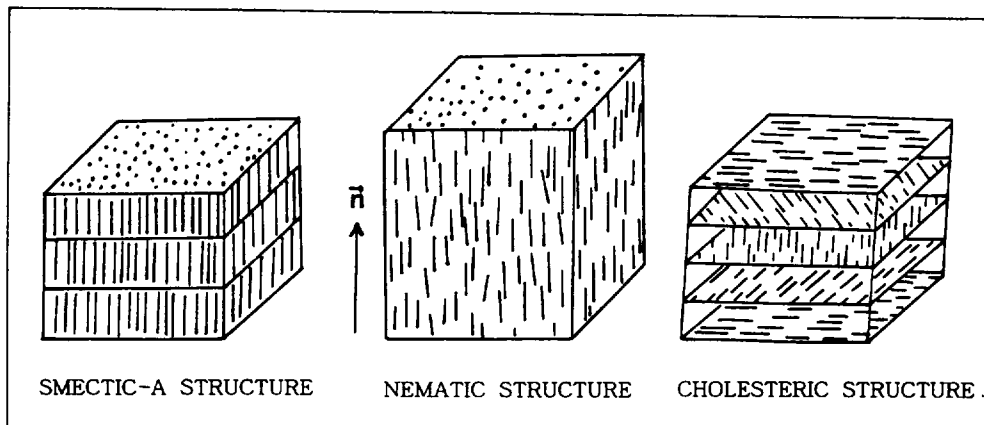


Fig. 1. Structural types of liquid crystal

이 변형에는 splay, twist와 bend 변형이 있으며, 각각 K_1, K_2, K_3 인 Frank 탄성 상수로 표현한다 (Fig. 2). 따라서 변형상태에서의 자유에너지밀도 f_D 는

$$f_D(\text{distorted}) = f_0(\text{equilibrium}) + f_e \dots \dots \dots (1)$$

로 표현할 수 있다. 여기서 f_e 가 변형에 의한 에너지항이며 이를 탄성상수로 표현하면

$$f_e = 1/2(K_1(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + K_2 \cdot \text{curl } \mathbf{n})^2 + K_3(\mathbf{n} \times \text{curl } \mathbf{n})^2) \dots \dots \dots (2)$$

이다.

네마틱-스멕틱A 상전이를 나타내는 상전이 온도 (T_{NA}) 근처에서 네마틱 상에서는 스멕틱상의 층구조를 갖는 작은 덩어리를 형성한다. 이를 cybotatic cluster라 하며, 이 길이를 상관거리 (correlation length)로 수평방향 상관거리 $\xi_{||}$ 와 수직방향 상관거리 ξ_{\perp} 로 표시한다. 스멕틱상에서는 단지 splay 변형만 수용할 수 있으므로 스멕틱 덩어리 근처의 네마틱상에서는 상대적으로 twist (K_2)와 bend (K_3) 변형이 증가하여 발산하게 된다 (Stephen and Straley, 1974). 따라서 twist 탄성 상수 K_2 와 bend 탄성 상수 K_3 는

$$K_2 = K_2^0 + \tilde{K}_2 = K_2^0 + (k_B T / 24\pi) q_0^2 (\xi_{\perp}^2 / \xi_{||}) \dots \dots \dots (3)-a$$

$$K_3 = K_3^0 + \tilde{K}_3 = K_3^0 + (k_B T / 24\pi) q_0^2 \xi_{||} \dots \dots \dots (3)-b$$

으로 표현된다. 여기서 K^0 는 평형상태의 탄성 상수이고 \tilde{K} 는 발산항이다. 그리고 상관거리 ξ 의 온도 의존성은

$$\xi_{||}(T) \sim (T/T_{NA} - 1)^{\nu_{||}} \dots \dots \dots (4)-a$$

$$\xi_{\perp}(T) \sim (T/T_{NA} - 1)^{\nu_{\perp}} \dots \dots \dots (4)-b$$

으로 표현된다.

2-2. 광 산란 이론

액정의 상전이 현상에 대한 이론적 전개는

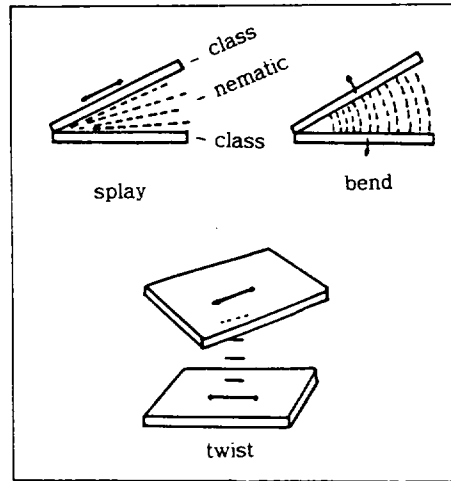


Fig. 2. Three types of distortion in director field.

McMillan, Kobayachi, de Gennes 등에 의해 발전되었다. 액정의 방향자 \mathbf{n} 을 z 축, 산란파 벡터 \mathbf{q} 를 $x-z$ 면에 두었을 때 산란된 빛의 세기 I 는

$$I \propto \langle \delta \epsilon_{if}^2(\mathbf{q}) \rangle = \{ (i_z f_x + i_x f_z)^2 \langle n_x^2(\mathbf{q}) \rangle + (i_z f_y + i_y f_z)^2 \langle n_y^2(\mathbf{q}) \rangle \} \epsilon_a^2 \dots \dots \dots (5)$$

으로 표현된다. (Schaetzling, and Lister, 1979) 여기서 i, f 는 입사빛과 산란된 빛의 편광상태를 나타내며, 그리고 $\epsilon_a = n_{||}^2 - n_{\perp}^2$ 이다. $\langle n_x \rangle, \langle n_y \rangle$ mode는 (1)식을 Fourier 변환하고 등분배 정리를 적용하면 얻어진다. 그 결과

$$\langle n_x^2(\mathbf{q}) \rangle = k_B T (K_1 q_x^2 + K_3 q_z^2)^{-1} \dots \dots \dots (6)-a$$

$$\langle n_y^2(\mathbf{q}) \rangle = k_B T (K_2 q_x^2 + K_3 q_z^2)^{-1} \dots \dots \dots (6)-b$$

으로 네마틱상의 탄성 상수의 함수로 주어진다. 여기서 K_1, K_2, K_3 는 각각 네마틱 상의 탄성 상수이고, k_B 는 Boltzmann 상수이다. 따라서 i, f, \mathbf{q} 의 방향을 잘 선택하여 산란된 빛의 세기를 측정하면, 네마틱상의 탄성상수에 대한 정보를 얻을 수 있다. 본 연구에서는 K_3 에 관심이 있으므로 $\mathbf{q} = q_z \mathbf{z}$ 로 선택하면

하면 $\langle n_x \rangle, \langle n_y \rangle_{\text{mode}}$ 는 측정되어 산란 빛의 세기는

$$I = k_B T (K_3 Q_2^2)^{-1} \epsilon_a^2 \dots \dots \dots (7)$$

이 된다.

3. 實 驗

3-1. 실험장치

광산란 실험 장치는 Fig.3과 같다. He-Ne 레이저($\lambda = 6328 \text{ \AA}$, Melles Griot사)를 광원으로 사용하였으며, 입사광의 세기는 시료의 국소적인 가열을 피하기 위하여 감쇄필터를 사용하여 1mW이하로 감소시켰다. 검출기는 광 전자 증배관

R955(S-9 cathod, Hamamatz사)을 사용하였다. 여기서 나온 펄스는 증폭기에서 0.2V 이상 증폭시킨 다음 펄스계측기(Canbera Model 2071A)을 사용하여 단위 시간당 펄스 수를 세었다.

상전이를 관측하기 위해 제작한 오븐의 재료는 구리를 사용했다. 오븐은 3중으로 stage를 만들고 사이 사이에 단열재를 넣어서 단열시켰으며, 외부 원통과 내부원통은 개별적으로 온도 조절기로 조절할 수 있게 제작했다(Fig. 4). 외부 stage는 온도 조절기(HY-AT96, 한영전자)를 사용하여 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 까지 조절되며, 내부 stage는 온도 조절기(PTC-41, Tranac사)에 의해 $\pm 0.1\text{m}^\circ\text{C}$ 로 온도가 조절된다. 시료 holder는 구리로 만들었으며, 내부 stage안에서 측상에 놓여진다.

시료의 온도는 써미스터(omega, part. NO.44 007)를 센서로 사용하여 써미스터의 저항을 측정 한 후 저항을 온도로 환산함으로써 알 수 있다. 이 써미스터의 온도에 다른 저항값은 한국 표준

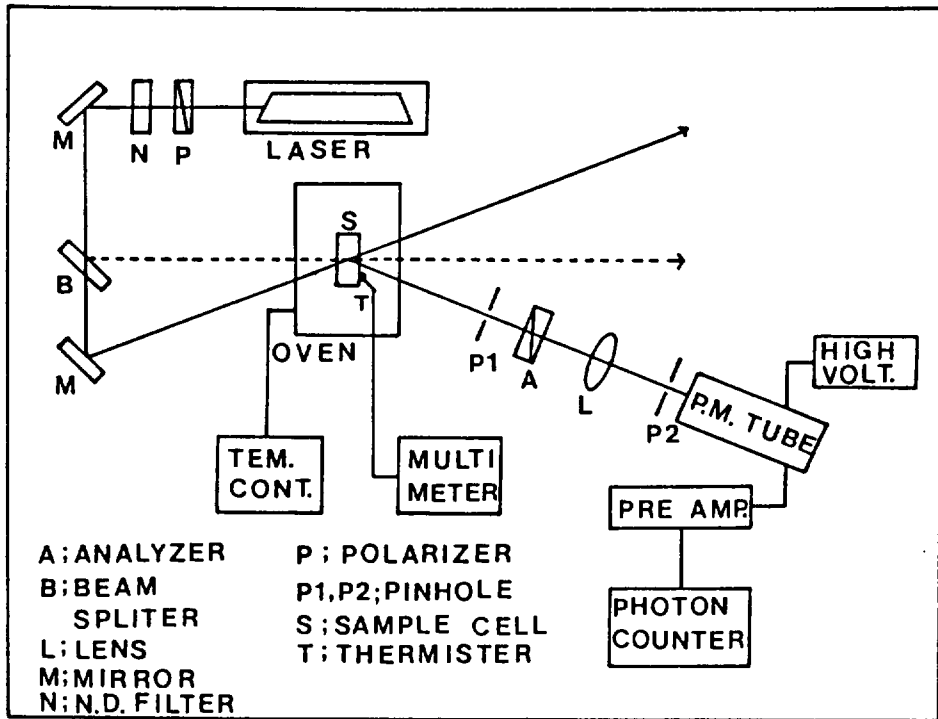


Fig. 3. Schematic diagram of light scattering experiment equipment.

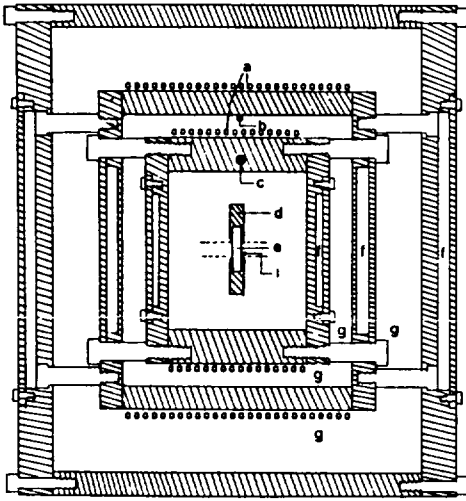


Fig. 4. Diagram of electrical oven.

- a: BAND HEATER
- b: PROBE(AT96)
- c: PROBE(PTC 41)
- d: SAMPLE HOLDER
- e: SAMPLE CELL
- f: GLASS WINDOW
- g: GLASS WOOL & ISOPINK
- i: THERMISTER

연구소의 온도 표준실에서 백금 축은 저항 온도계를 사용하여 보정했다. 써미스터의 저항-온도 특성식은

$$R_T/R_0 = \exp B(1/T - 1/T_0) \dots \dots \dots (8)$$

으로 주어지며 여기서, R_0 는 기준온도 T_0 (K)일 때 저항값, R_T 는 온도 T (K)일 때 저항값을 나타낸다. B 는 써미스터의 상수로써 제작 방법에 따라 정해지며, 보통 상표에 명시된다.

3-2. 시료

실험에 사용한 시료는 Octyloxycyobipheyl(8C CB)이고 Roche사로부터 구입하였으며, 구조식은 Fig. 5와 같다.

시료 cell은 기판을 원형 현미경용 슬라이드(직경 2cm)를 사용하여 액정 분자의 homogeneous 배열을 얻기 위해서 rubbing 방법으로 표면처리

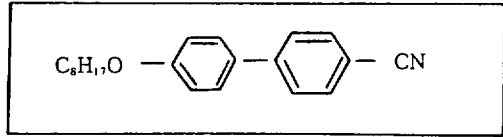


Fig. 5. Structural unit of 80CB.

하였다. 이를 깨끗이 세척한 후 2개의 기판 사이에 teflon spacer를 사용하여 50 μ m로 유지하면서 액정을 넣어 시료를 만들었다. 그리고 기판의 가장자리는 광경화성 접착제(Three Bond 3021)로 봉합하였다.

4. 實驗結果 및 考察

광 산란 실험용으로 제작한 오븐의 온도 안정도의 결과가 Fig. 6이다. Fig. 6은 TRONAC사의 PTC-41 온도 조절기를 66.213 $^{\circ}$ C에 고정시켰을 때, 시료의 온도는 써미스터로, 실내온도는 0.1 $^{\circ}$ C 눈금의 수은 온도계를 사용하여 시간에 따른 온도변화를 측정된 결과이다. PTC-41은 조절을 시작한 후 50분이 경과하면 고정온도를 편차없이 일정하게 유지한다. 따라서 160분 동안 0.1m $^{\circ}$ C로 경과하면, 66.213 $^{\circ}$ C로 140분 동안 온도 편차가 없다. 따라서 오븐의 온도 안정도는 1m $^{\circ}$ C보다 더 좋을 수 있다. 왜냐하면 우리가 측정할 수 있는 온도의 분해 한계는 2.5m $^{\circ}$ C이기 때문이다. 써미스터의 저항을 더 정밀하게 측정할 수 있다면, 1m $^{\circ}$ C 이상의 온도 안정도를 얻을 것으로 기대된다.

시료의 분자배열을 조사하기 위해 교차된 편광기를 사이에 시료를 넣고, 편광기를 회전시키는 방법을 이용했다. 편광기가 0 $^{\circ}$ 일 때 검광기를 0 $^{\circ}$ -180 $^{\circ}$ 까지 회전시키며, 투과광의 세기를 photodiode로 측정했다. 검광기가 0 $^{\circ}$ 일 때 투과광의 세기는 최대($I=290.8mV$)이고, 90 $^{\circ}$ 일 때 최소($I=6.46mV$)이다. 그러므로 0 $^{\circ}$ 방향이 분자들의 장축 방향과 일치함을 알 수 있었으며, 부분 편광도는 95.7%이었다.

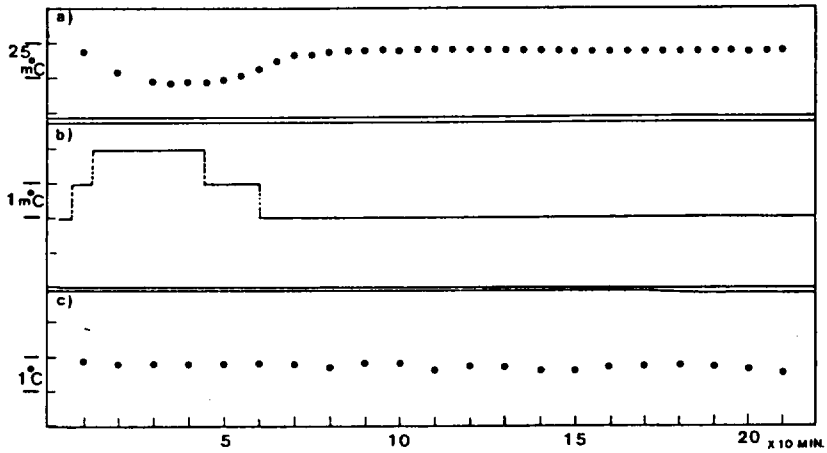


Fig. 6. Temperature stability of electrical oven.

- a) Temperature gradient of sample cell.
- b) Temperature gradient of temperature controller (PTC-41).
- c) Temperature gradient of laboratory.

시료의 네마틱-스멕틱A 상전이 온도(T_{NA})를 찾기 위해서, 20° 의 각에서 산란된 빛의 세기 이용되었다. 산란된 빛의 역(I^{-1})을 온도의 함수로 나타낸 것이 Fig. 7이며, 여기서 최대 기울기에서 T_{NA} 를 결정하였으며, 그 값은 $T_{NA}=67.06^\circ\text{C}$ 이다. 또한 T_{NA} 를 결정하기 위해 DSC 실험

(Fig. 8)을 행하였으며, 그 결과 T_{NA} 가 광산란 실험결과와 오차범위내에서 일치함을 보였다.

네마틱-스멕틱A 상전이 현상이 1차는 2차 상

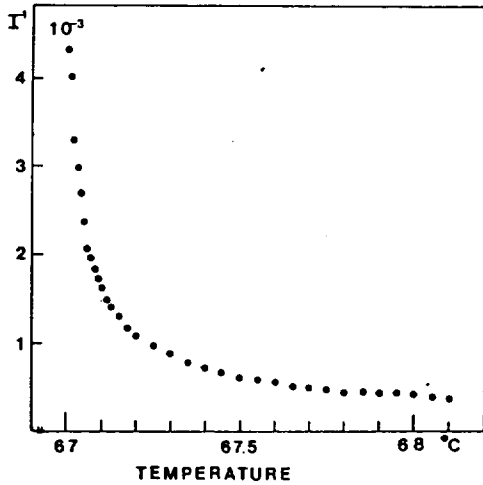


Fig. 7. Inverse of scattering intensity (I^{-1}) vs. temperature (T).

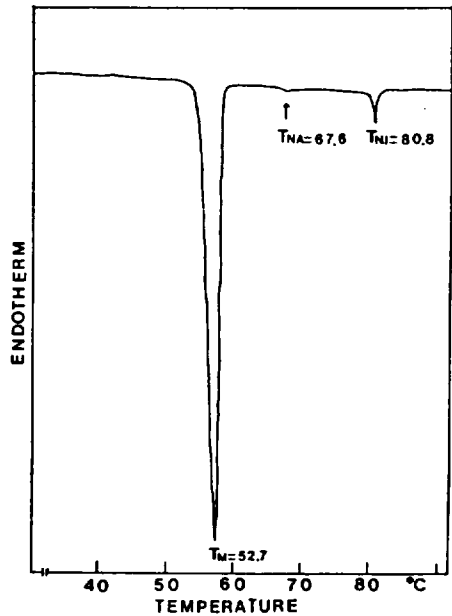


Fig. 8. DSC thermodiagram of 80CB.

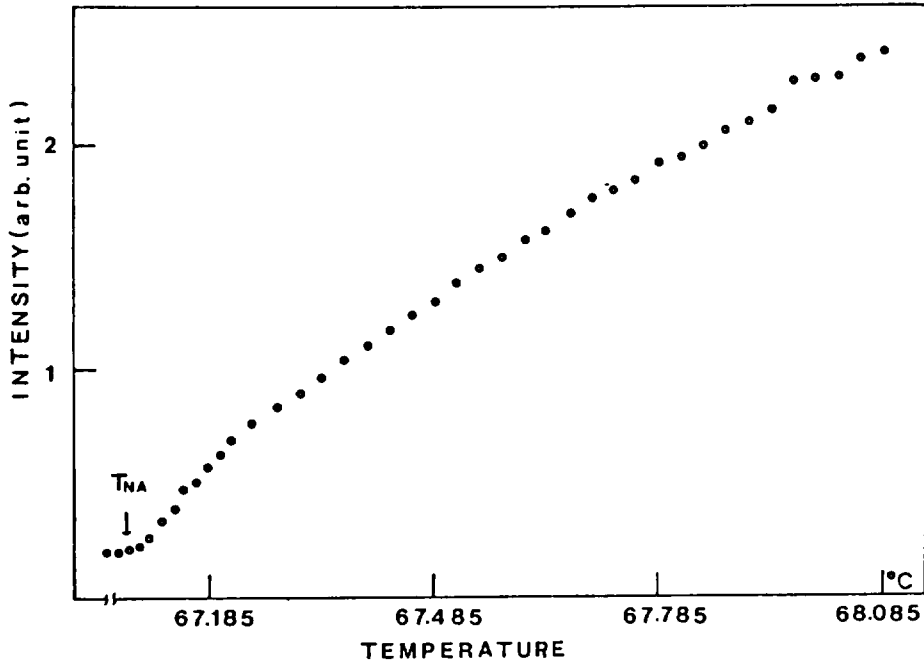


Fig. 9. Intensity of scattered light(I) vs. temperature(T).

전이 현상을 보이는지를 보기 위하여 산란된 빛이 세기를 온도의 함수로 나타낸 것이 Fig. 9이며, 산란된 빛이 세기가 연속적이며, 급격한 변화를

보이지 않았다. 이로서 네마틱-스멕틱A 상전이는 2차 상전이 현상을 보이고 있음을 알 수 있다.

수평방향 상관거리 $\xi_{||}$ 의 임계지수 $\nu_{||}$ 를 산출하기 위하여 (3)-a, (4)-a, (7)식을 사용하여 정리한후 \log 를 취하면,

$$\log(I^{-1}) = \log(A) - \nu_{||} \log(t) \dots \dots \dots (9)$$

이 된다. 여기서 $t = (T - T_{NA}) / T_{NA}$ 인 환산 온도이고 A는 상수이다. 산란각 2θ 에서 산란된 빛의 세기를 환산온도 $5 \times 10^{-4} < t < 2 \times 10^{-2}$ 인 영역에서 (9)식을 이용하여 나타낸 것이 Fig. 10이다. 최소자승법에 의해 직선의 기울기에서 산출된 임계지수 $\nu_{||}$ 는 0.66 ± 0.02 로 de Geness 모델에 접근함을 보였다.

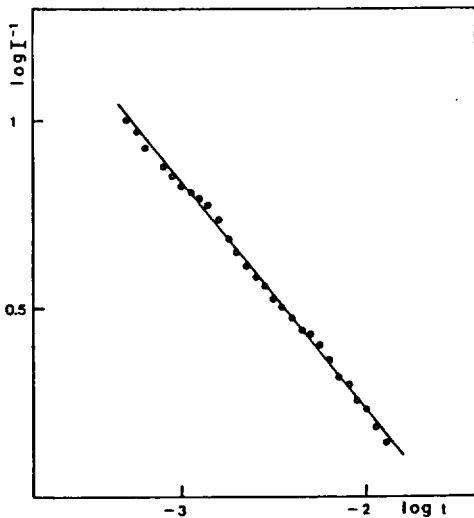


Fig. 10. Log-log plot of light scattering data.
Slop is 0.66 ± 0.02 .

5. 結 論

본 연구에서 오본의 제작과, rubbing 방법에 의한 시료 준비, 그리고 온도에 따른 광산란 세기 측정 및 그 data 분석에 대한 결과는 다음과 같이 요약된다.

첫째, 오본의 온도 안정도는 $1m^{\circ}C$ 보다 더 좋을 수 있었고, 그 결과 광산란 실험에서 액정의 상전이를 $2.5m^{\circ}C$ 까지 연구할 수 있었다.

둘째, rubbing 방법에 의해 시료를 준비하는 경우, 재생하지 못한다는 단점은 있으나 rubbing 하는 재료를 잘 선택함으로써 95%이상의 아주

좋은 분자배열을 얻을 수 있었다.

셋째, 광산란 실험으로 측정된 상전이 온도 (T_{NA})는 $67.067^{\circ}C$ 이었으며, DSC 실험과 오차 범위내에서 일치하였다.

넷째, 광산란 실험에서 네마틱-스멕틱A 상전이 현상은 2차 상전이 현상을 보였다. 그리고 수평방향 상관거리(ξ_{11})의 임계지수 ν_{11} 는 0.66 ± 0.02 로 산출되었으며, 이 값은 de Geness 모델에 접근하였다.

參 考 文 獻

- Cheung, L., Meyer, R.B., and Gruler, H. 1973. Measurements of nematic Elastic Constant near a Second order Nematic-Smectic Phase change, *Phy. Rev. Lett.*, 31, 349-351.
- Davidov, D., Safinya, C.R., and Kaplan, M. 1979. High-resolution x-ray and light scattering study of critical behavior associated with the nematic-smectic-A transition in 4-cyano-4'-octylbiphenyl, *Phy. Rev. B*19, 1657-1663
- deGennes, P.G. 1972. An analogy between Superconductors and Smectic-A. *Solid State Commun.*, 10, 753-756.
- Gooden, C., Mahmood, R., and Brisbin, D. 1985. Simultaneous Magnetic-Deformation and Light scattering Study of Bend and Twist Elastic-Constant Divergence at the Nematic-Smectic-A Phase transition. *Phy. Rev. Lett.*, 54, 1035-1038.
- Halperin, B. I., and Lubensky, T.C. 1974. On the analogy between smectic-A Liquid Crystals and superconductors. *Solid State Commun.*, 14, 997-1001
- Kobayashi, K.K., 1970. Theory of Translational and orientational Melting with Application to Liquid crystals, *J. Phys. Soc. (Japan)*, 29, 101-105.
- Mahmood, R., Brisbin, D., and Khan, I., 1985. Light-Scattering Study of the Nematic Twist Constant near the Smectic-A Transition, *Phy. Rev. Lett.*, 54, 1031-1034.
- McMillan, W.L. 1971. Simple Molecular Model for the Smectic-A Phase of Liquid crystals, *Phy. Rev.*, A4, 1238-1241.
- McMillan, W.L. 1972. x-ray scattering from Liquid crystals, I. Cholesteryl Nonanoate and Myristate. *Phy. Rev.*, A6, 936-944.
- Schaetzing, R. and Lister, J.D. 1979. *Advance in Liquid crystals*, vol 4, 147-205, Academic Press, Inc.
- Stephen, M.J. and Straiey, J.P. 1974. *Physics of liquid crystals. Rev. Mod. Phys.* 46. 617-704.

Priestley, E.B., Wojtowicz, P.J., and Sheng, P. 1975. Introduction to Liquid crystals, p.3 and p.103. *Plenum Press*, New York & London.

Torza, S., and Cladis, P.E. 1974. Volumetric study of the Nematic-Smectic-A Transition of N-P-cyanobenzylidene-P-Octyloxyaniline. *Phy. Rev. Lett.*, 32, 1406-1410.