

## 액정의 물리화학적 특성 및 합성에 관한 연구

— 네마틱-스메틱 A 상전이 근처의 네마틱상에서 임계현상에 대한 광산란 실험연구\* —

김두철\* · 변영태 · 임동건

고려대학교 이과대학 물리학과

(1989년 2월 16일 받음)

Rayleigh 광산란 실험방법을 이용하여 액정 Octyloxycynobiphenyl(8OCB)의 네마틱-스메틱 A 상전이 근처의 네마틱상에서 산란된 빛의 세기를 온도의 함수로 측정하였다. 실험 데이터 분석으로부터 bend 탄성상수( $K_3$ )에 비례하는 세로 방향 상관거리  $\xi_{||}$ 가 임계지수  $\nu_{||} = 0.64 \pm 0.02$ 를 갖고 발산함을 알 수 있었다. 이 결과는 de Gennes의 모델에서 계산된 값인  $\nu_{||} = 0.67$ 과 유사함을 알 수 있었다.

### I. 서 론

액정은 막대형 분자들이 밀집되어 만드는 상태의 하나로 물리적으로 흥미있는 물질의 응축상태(condensed states)들 중의 하나이다. 1888년 오스트리아의 Reinitzer에 의해 액정이 처음 발견된 이후,<sup>(1)</sup> 물리학 분야에서는 특히 임계온도 근처에서 액정상들 사이의 통계역학적인 상전이 현상이 주요 관심사가 되어왔으며, 액정의 상전이 문제는 초전도 금속과 He<sup>4</sup> 등의 상전이 현상과 관련하여 많은 연구가 진행되고 있다. 액정상들 사이의 상전이 연구는 상전이 및 임계현상에 대한 기초 이론에 중요한 역할을 하고 있다. 특히 네마틱-스메틱 A 상전이 현상은 상전이를 일으키는 다른 계와 유사한 특징을 가지고 있어 연구가 활발하다.

네마틱에서 정량적인 광산란 실험은 1948년 Chate-lain에 의해서 처음 시작되었다.<sup>(2)</sup> de Gennes는 1968년에 현상적인 탄성상수를 사용해서 Goldstone 모드들을 계산했고, 동시에 Orsay group은 네마틱 방향자 모드들의 동역학을 포함하는 이론을 전개하여 광산란 실험으로 하였다.<sup>(3,4)</sup> 네마틱-스메틱 A 상전이에 대한 최초의 이론은 Kobayashi와 McMillan에 의해서 이 상전이가 2차 상전이(Landau 근사에서 나오는  $T^*$ 가 임계온도  $T_c$ 와 같다.)일 수도 있다고 제안되었다.<sup>(5,6)</sup> 상전이

를 이해하려는 노력의 초점은 de Gennes 모델에 의해 주어지고, 그 이후 이 이론은 McMillan과 Janig and Brochard에 의해 발전되었다.<sup>(7,10)</sup> de Gennes는 임계 영역에서 상관거리가 임계지수  $\nu_{||} = \frac{2}{3}$ 를 가지고  $T - T_c - 1.7^2$ 로 변한다고 제안했고, Landau 이론에 대한 McMillan의 설명은 평균장 이론( $\nu_{||} = 0.5$ ) 내에서 이루어 졌다.

지금까지 보고된 실험결과들에 의하면, 네마틱 침(bend) 탄성상수( $K_3$ )에 대한 임계지수들은 일관성이 없 이 0.5~1.0 사이이다.<sup>(11-15)</sup> 따라서 평균장 모델과 de Gennes 모델 중 어떤 모델이 네마틱-스메틱 A 상전이를 잘 설명하는지 선택하기가 어렵다. 그러므로 아직 해결되지 않은 과제로 남아있어 많은 연구가 요구된다.

본 연구에서는 네마틱-스메틱 A 상전이 근처의 네마틱상에서 열적으로 여기된 방향자 요동들의 침 모드(bend mode)들에 의해 산란된 빛의 세기를 온도의 함수로 측정하여 네마틱 침 탄성상수( $K_3$ )의 온도의존성을 연역하여 계산하고 그 결과로부터 방향자 방향의 상관거리의 임계지수( $\nu_{||}$ )를 결정하였다. 이 결과로부터 네마틱-스메틱 A 상전이의 임계행동에 대한 두 모델과 값을 비교하여 어떤 모델이 네마틱-스메틱 A 상전이를 잘 설명하는지 알아 보았다.

### II. 이론적 고찰

액정의 상전이 현상에 대한 이론적 전개는 de Gennes

\* 본 연구는 1986년 학술진흥재단 첨단과학연구지원(과제번호 3-1-14)에 의해서 수행된 것임

\*현주소: 제주대학교 자연과학대 물리학과

가 처음 제안한 후, McMillan과 Kobayashi 등에 의해 발전되었다.<sup>(5-7)</sup> 액정의 평균방향자  $\bar{n}$ 의 방향을 Z축으로 잡을 때, 산란된 빛의 세기  $I$ 는<sup>(11)</sup>

$$I \propto \delta \epsilon_{i,j}^2(q) = [(i_z f_x + i_x f_z)^2 (n_x^2(q)) + (i_z f_y + i_y f_z)^2 (n_y^2(q))] \epsilon_0^2 \quad (1)$$

으로 표현된다. 여기서는  $\epsilon$ 는 유전상수이고  $i$ 와  $f$ 는 입사광과 산란광의 편광상태를 나타내며  $\epsilon_a = \epsilon_x - \epsilon_z$ 이다. 산란 파수벡터  $q$ 가  $x$ - $z$  평면에 있다면 방향자 정상 모드들의 자체 상관함수는 각각 아래 식처럼 네마틱상의 탄성 상수들의 함수로 주어진다.

$$n_x^2(q) = k_B T (K_1 q_x^2 + K_3 q_z^2)^{-1} \quad (2a)$$

$$n_y^2(q) = k_B T (K_2 q_x^2 + K_3 q_z^2)^{-1} \quad (2b)$$

여기서  $K_1, K_2, K_3$ 는 각각 네마틱상의 퍼짐(splay), 비틀림(twist), 휨(bend) 탄성상수이고,  $k_B$ 는 Boltzman 상수이다. 실제 실험에서 이 표현식들은  $q_x$ 나  $q_z$ 가 0이 되게 선택하면 간단해진다. 본 연구에서는  $K_3$ 에 관심이 있으므로  $q_x=0$ 이 되게 실험장치를 선택하였고 따라서 산란된 빛의 세기는

$$I \propto k_B T (K_3 q_z^2)^{-1} \epsilon_0^2 \quad (3)$$

이 된다. de Gennes에 의하면  $K_3$ 와 상관거리  $\xi_3$ 의 관계는

$$K_3 = K_3^0 - \frac{k_B T}{24\pi} q_0 \xi_3 = K_3^0 - \delta K_3 \quad (4)$$

로 주어진다. 여기서  $K_3^0$ 와  $\delta K_3$ 는 각각 휨 탄성상수의 배경값과 요동부분이고  $q_0$ 는 파수벡터의 절대값이다. 그리고 상관거리의 온도의존성은

$$\xi_3 \sim T^{-1} (T_c - T)^{-\nu} \quad (5)$$

로 표현된다. 여기서 임계지수  $\nu$ 값은 McMillan에 의하면 0.5이고 de Gennes에 의하면 0.67로 제안되고 있다.

### III. 실험장치 및 시료

#### 1. 실험장치

실험은 편광기와 검광기가 있는 전통적인 self-beating Rayleigh scattering 실험장치를 가지고, 그림 1처럼 수행하였다. MELLES GRIOT 사의 헬륨-네온 레이저( $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ )를 광원으로 사용했으며, 입사광의 세기는 시료의 국소적인 가열을 피하기 위해 감쇠필터를

사용하여 약 1mw 이하로 감소시켰다. 산란광은 S-9 캐소드의 R955 광전자 증배관에서 검출된다. 고압전원 공급기에 의해서 광전자 증배관은  $-700 \text{ V}$ 의 고전압으로 유지하였다. 광전자 증배관에서 나온 신호가 100배 증폭되어 discriminator에 입력되면 discriminator는 220 mV 이하의 펄스를 제거한 후 광전자펄스를 표준펄스로 바꾼 다음 펄스계측기(Canberra model 2071A)에 입력시켰다.

시료의 온도는 써미스터(Omega, part.No.44007)를 센서로 사용하여 써미스터의 저항을 측정하여 온도 환산함으로써 알 수 있었다. 이 써미스터의 온도에 따른 저항값은 한국표준연구소의 온도 표준실에서 백금측온 저항온도계(Heraeus PT-10, model series 491806, 정확도  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ )를 사용하여 보정했다. 써미스터의 저항-온도특성식은

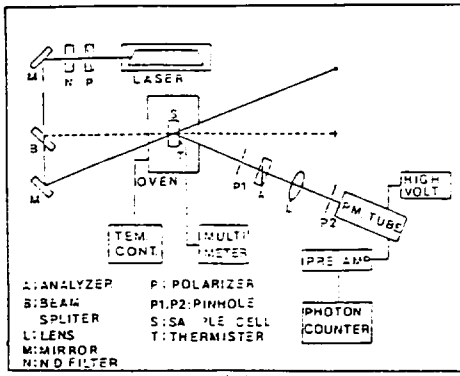
$$R_T/R_0 = \exp B \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (6)$$

로 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 상수로서 제작방법에 따라 정해지며, 보통 상수에 명시된다.

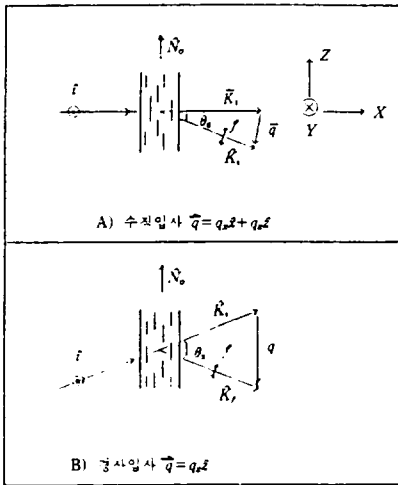
상전이를 관측하기 위해 제작한 오븐의 재료는 구리를 사용했다.<sup>(12)</sup> 오븐은 3중으로 벽을 만들고 각 벽 사이에 단열재를 넣어서 단열시켰으며 내벽과 외벽은 각각 온도 조절기를 사용하여 조절할 수 있게 제작했다. 외벽은 온도조절기(HY-AT96)를 사용하여  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 까지 조절되며, 내벽은 온도조절기(PTC-41)에 의해  $\pm 2.5 \text{ m}^\circ\text{C}$ 내로 온도가 조절되었다. 시료를 넣는 장치는 구리로 만들었으며 내부벽 안에서 축상에 놓여진다. 오븐의 온도 안정도를 측정한 결과가 그림 2이다. 그림 2는 TRONAC사의 PTC-41 온도조절기의 온도를  $66.213^\circ\text{C}$ 에 고정시켰을 때, 시료의 온도는 써미스터로 실내온도는  $0.1^\circ\text{C}$  눈금의 수온온도계를 사용하여 시간에 따른 온도변화를 측정한 결과이다. PTC-41은 온도조절을 시작한 후 50분이 경과하면서부터 고정온도를 편차없이 일정하게 유지한다. 한편 시료의 온도는 70분이 경과하면서부터  $66.213^\circ\text{C}$ 로 140분 동안 온도편차가 없다. 그러므로 오븐의 온도 안정도는  $\pm 1 \text{ m}^\circ\text{C}$ 보다 더 좋음을 알 수 있었다. 그 결과 본 실험에서 액정의 상전이를  $2.5 \text{ m}^\circ\text{C}$ 까지 연구할 수 있었다.

#### 2. 시료

실험에서 사용한 액정은 8OCB(Octyloxycyanobi-



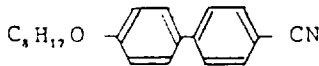
(a)



(b)

Fig. 1. Schematic diagram of light scattering experiment equipment.

phenyl)이며 Roche 사의 모델 RO-CM-5324이다. 구조식은 다음과 같다.



시료 cell은 원형의 현미경용 슬라이드(직경 2cm)를 기관으로 사용했으며 액정분자의 장축방향이 기관표면에 평행한 배열(homogeneous alignment)을 얻기 위해서 기관표면을 문지르는 방법(rubbing method)으로 표면 처리했다. 기관을 깨끗이 세척을 한 다음에 50 $\mu$ m 두께의 시료 cell을 만들기 위해서 2개의 기관 사이에 테프론을 끼우고 테프론 중심에 있는 홈(직경 1cm) 안에 액정을 넣어서 시료 cell을 만들었다. 그리고 기관의 가장 자리는 광경화성 접착제(Three Bond 3021)로 봉합하였다.

시료의 분자 배열을 조사하기 위해 교차된 편광기들

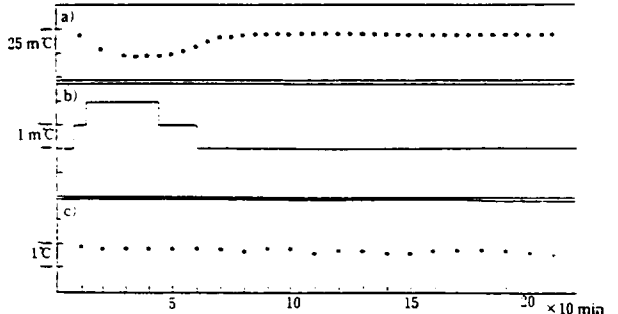


Fig. 2. Temperature stability of light scattering oven.

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

사이에 시료를 놓고 한 편광기를 회전시키는 방법을 이용했다. 편광기가 0°일 때 검광기를 0~180°까지 회전시키며, 투과광의 세기를 측정했다. 검광기가 0°일 때 투과광의 세기는 최대( $I=290.8$  mV)이고, 90°일 때 최소( $I=6.46$  mV)이다. 그러므로 0°방향이 분자들의 장축 방향과 일치함을 알 수 있었으며, 부분편광도는 95.7%이었다. 따라서 문지르는 방법에 의해 시료를 만드는 경우 항상 똑같은 분자배열을 얻을 수 없다는 단점은 있으나 문지르는 재료를 잘 선택함으로써 부분편광도가 95% 이상인 아주 좋은 분자배열을 갖는 시료를 만들 수 있었다.

#### IV. 실험결과 및 논의

실험은 네마틱상에서 온도를 3.3mC/min의 속도로 천천히 내리면서 산란된 빛의 세기를 온도의 함수로 측정하였다. 그림 3은 산란각 20°에서 측정된 산란광의 세기를 온도의 함수로 그린 것이다. 네마틱상에서는 산란광의 세기가 비교적 크지만 온도가 내려가면서 상전이점에 도달하면 급격하게 감소함을 볼 수 있다. 그 이유는 산란광의 세기가 휨 탄성상수( $K_3$ )에 역비례하고,  $K_3$ 는 온도가 상전이 온도와 같아지면 발산하기 때문에 상전이점에서 산란광의 세기가 급격하게 감소한다. 상전이온도( $T_c$ )는 데이터를 분석하는데 중요한 역할을 하므로 신중하게 결정해야 한다. 본 실험에서는  $\frac{dI_{sc}}{dT}$ 의 값이 불연속이 되는 점을  $T_c$ 로 정하였다. 여기서  $T$ 는 온도,  $I_{sc}$ 는 산란광의 세기이다. 불연속성은  $K_3$ 가  $T_c$ 에서 발산하기 때문에 생기는 결과이며 본 실험에서 결정된  $T_c$ 는 67.104°C $\pm$ 0.003인데 오차는 주로 데이터의 오차에서 기인한다.

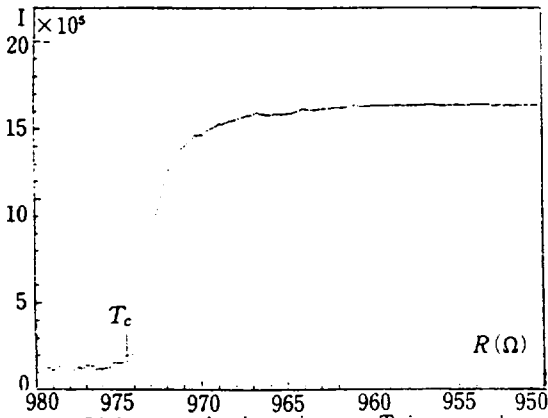


Fig. 3. Light-scattering intensity near  $T_c$  in a sample.

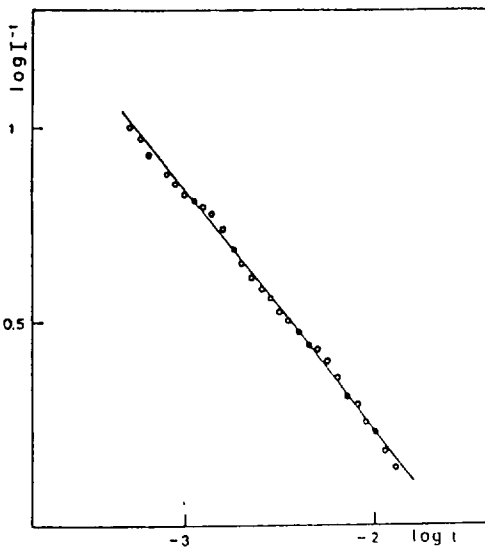


Fig. 4. Log-log plot of light scattering data at scattering angle 20. Slope ( $\nu_1$ ) is  $0.66 \pm 0.02$ .

산란된 빛의 세기를 분석하기 위해서 산란광의 파수벡터가  $q_x=0$ 인 점을 이용하면 산란광의 세기는 식 (3)이 된다. 식 (3), (4), (5)를 정리한 후 양변에 로그를 취하면

$$\log \left( \frac{1}{I} \right) = \log A - \log t \quad (7)$$

와 같이 되어  $\log \frac{1}{I}$  과  $\log t$  는 선형관계가 된다. 여기서  $A$  는 상수이고  $t = (T - T_c) / T_c$  는 환산온도이다. 본 실험에서는 세 개의 산란각 20°, 30°, 40°에서 각각 산란광의 세기를 온도의 함수로 측정하였으며, 환산온도가  $5 \times 10^{-4} < t < 2 \times 10^{-2}$  인 영역에서 이 데이터들에 역수를 취한 후 log-log 로 그린 것(점으로 표시)과 선형 최소자승방법을 이용하여 이들 데이터에 맞춘 것이 실선으로

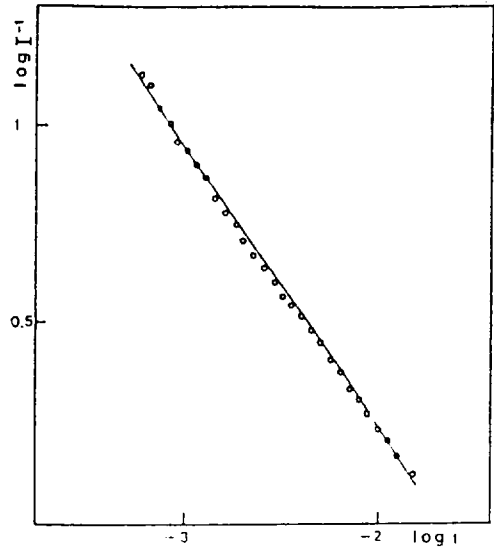


Fig. 5. Log-log plot light scattering data at scattering angle 30. Slope ( $\nu_1$ ) is  $0.63 \pm 0.02$ .

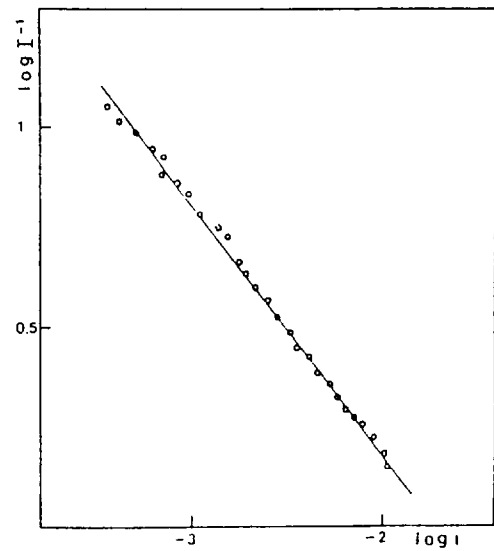


Fig. 6. Log-log plot of light scattering data at scattering angle 40. Slope ( $\nu_1$ ) is  $0.64 \pm 0.03$ .

그림 4, 5, 6에 그려져 있다. 예상했던 대로 데이터들이 임직선상에 있음을 볼 수 있는데 이는 실험결과가 식 (7)과 잘 맞는다는 것을 의미한다. 따라서 식 (3), (4), (5)의 이론이 실험결과와 잘 맞음을 알 수 있다. 최소자승법으로 얻어진 직선의 기울기에서 상관거리의 임계지수( $\nu_1$ )를 결정했다. 임계지수  $\nu_1$ 는 산란각이 20°인 경우(그림 4)  $0.66 \pm 0.01$ 이고 30°인 경우(그림 5)  $0.63 \pm 0.02$ 이며 40°인 경우(그림 6)  $0.64 \pm 0.03$ 이다. 여기서 얻

은 결론은 산란각의 세기가 산란각에 관계없이 모두 식 (7)에 잘 맞으며, 이들이 주는 임계지수도 실험오차 범위 내에서 산란각에 관계없이 같음을 알 수 있다.

V. 토의 및 결론

본 실험 이전에 발표된 임계지수 ( $\nu_{||}$ )의 실험결과들을 보면, 광산란 실험결과 Hang 등은 액정 8OCB에서  $0.68 \pm 0.01$ ,<sup>(15)</sup> Davidov 등이 액정 8CB에서  $0.62 \pm 0.03$  이라고 발표하였고,<sup>(16)</sup> X-선 산란 실험결과 Gooden 등은 액정 1OS5에서  $0.61 \pm 0.03$ , 액정 9CB에서  $0.57 \pm 0.03$ 을 얻었다.<sup>(14)</sup> 본 실험결과와 실험오차 범위 내에서 Hang 등과 Davidov 등의 실험과는 잘 일치하지만 Gooden 등의 실험과는 실험오차 내에서 잘 일치하지 않음을 알 수 있다. 또 이론적 결과와 비교해 보면 평균장 모델 ( $\nu_{||} = \nu_{\perp} = 0.5$ )과는 일치하지 않고, de-Gennes의 He<sup>4</sup> 유사모델 ( $\nu_{||} = 0.67$ )이나 Inverted XY 모델 ( $\nu_{||} = \nu_{\perp} = 0.67$ )과는 거의 일치함을 볼 수 있다. 한편 Inverted XY 모델에서는 X-선 실험에서 측정되는  $\nu_{||}$ 와  $\nu_{\perp}$ 가  $K_2$ 와  $K_3$ 에서 정의되는  $\nu_{||}$ 와  $\nu_{\perp}$ 과 다르고, 온도  $T$ 가  $T_c$ 에 접근함에 따라  $\nu_{||}$ 와  $\nu_{\perp}$ 가 변하는

Table 1. Longitudinal critical exponents obtained from light scattering and X-ray scattering experiments near the N-S<sub>A</sub> phase transition point in several liquid crystals.

모 델	이론값 $\nu_{  }$	제 안 자	참고문헌
평균장	0.5	McMillan, Kobayachi	{5} {6}
He <sup>4</sup> analogy (XY 모델)	0.67	de Gennes	{7}
물 질	실험결과 $\nu_{  }$	실험방법	
8OCB	$0.64 \pm 0.02$	광산란 실험	본 연구 결과
8OCB	$0.68 \pm 0.01$	"	{15}
8OCB	$0.67 \pm 0.05$	"	{14}
8OCB	$0.75 \pm 0.04$	"	{19}
8OCB	$0.71 \pm 0.04$	X선 실험	{19}
8CB	$0.62 \pm 0.03$	광산란 실험	{16}
1OS5	$0.61 \pm 0.03$	X선 실험	{13}
9CB	$0.57 \pm 0.03$	"	{13}

crossover 현상이 예견된다고 하였으나,<sup>(17,18)</sup> Sprunt et al.<sup>(19)</sup>의 실험에 의하면 X-선 실험결과와 값이 광산란 실험결과와 값과 일치하며 crossover 현상이 보이지 않고 있다.  $\nu_{||}$ 값의 측정결과를 이론적 모델과 비교하는 것은 다음에 발표할 예정이다.

참 고 문 헌

- [1] F. Reinitzer, *Monatsch. Chem.*, **8**, 421 (1888).
- [2] P. Chatelain, *Actacrystalloyr.*, **1**, 315 (1948).
- [3] P. G. de Gennes, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser.*, **B266**, 15 (1968).
- [4] Orsay Liquid Crystal Group, *Phys. Rev. Lett.*, **22**, 1361 (1969).
- [5] K. K. Kobayashi, *Phys. Lett.*, **A31**, 125 (1970); *J. Phys. Soc. Jpn.*, **29**, 101 (1970); *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **13**, 137 (1971).
- [6] W. L. McMillan, *Phys. Rev.*, **A4**, 1238 (1971).
- [7] P. G. de Gennes, *Solid State Commun.*, **10**, 753 (1972).
- [8] W. L. McMillan, *Phys. Rev.* **A6**, 936 (1972); *Phys. Rev.* **A9**, 1720 (1974).
- [9] F. Brochard, *J. de Physique*, **34**, 411 (1973).
- [10] F. Jahng and F. Brochard, *J. de Physique*, **35**, 301 (1974).
- [11] R. Schaetzing, J. D. Lister, *Advance in Liquid Crystals*. (Academic Press, INC, 1979) vol. 4.
- [12] Y. T. Byun, Thesis for degree of Master, Korea Uni. (1988).
- [13] R. Mahmood, D. Brisbin, A. Baldwin, and D. L. Johnson, *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 1035 (1985).
- [14] C. Gooden, R. Mahmood, D. Brisbin, A. Baldwin, and D. L. Johnson, *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 1035 (1985).
- [15] C. C. Hang, J. T. Ho, *Solid State Commun.*, **25**, 1015 (1975).
- [16] D. Davidov, J. D. Lister, *Phys. Rev.* **B19**, 1657 (1979).
- [17] J. Toner, *Phys. Rev.* **B 26**, 402 (1982).
- [18] C. W. Garland, M. Meiche, B. M. Ocko, A. R. Kortan, C. R. Safina, L. J. Yu, J. D. Listster and R. J. Birgeneau *Phys. Rev.* **A27**, 3234 (1983).
- [19] S. Sprunt, L. Solomon and J. D. Litster, *Phys. Rev. Letts.* **53**, 1923 (1984).

## A Light Scattering Study on the Critical behavior near the Nematic to Smectic-A Phase Transition

Doo-Chul Kim, Yeong-Tae Byun and Tong-Kun Lim  
*Department of Physics, Korea University, Seoul 136-701*

(Received: February 16, 1989)

By utilizing the Rayleigh light scattering technique, we have measured the temperature dependence of scattered light intensity in the nematic phase near the nematic-smectic-A phase transition point of Octyloxy-cynobiphenyl (8OCB). The temperature dependence of bend elastic constant  $K_3$  is deduced from analysis of this data, and it is found that the longitudinal correlation length  $\xi_{\parallel}$  diverges with critical exponent  $\nu_{\parallel} = 0.64 \pm 0.02$ . This result is similar to de Gennes's prediction  $\nu_{\parallel} = 0.67$ .