

FT-IR 분광학을 이용한 액정상에서의 분자 정렬 구조 연구

Studies of Molecular Orientation in Liquid Crystal Phases using FT-IR Spectroscopy

장원근

한국광기술원

wgjang@kopti.re.kr

푸리에 변환 편광 적외선 분광학 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)을 적용하여 액정상에서 분자구조 조성과 정렬 등을 연구한다. 적외선 분광은 분자들의 적외선 영역 흡수의 고유 진동 모멘트가 외부입사 적외선과 결합하여 적외선 흡수 스펙트럼상에 스펙트럼의 분포로 나타난다. 분자상에 존재하는 흡수 진동 모멘트 (\mathbf{p})는 방향성과 크기를 가지는 벡터량으로서 편광 적외선 분광(polarized IR spectroscopy)은 편광된, 즉 방향성과 크기를 가지는 광파 (\mathbf{E}) 와 결합하여 흡수도 A 는 진동 모멘트와 외부장과의 결합, 즉 $A \sim \langle (\mathbf{p} \cdot \mathbf{E})^2 \rangle$ 로 표현된다. 이러한 적외선 흡수 분광학을 통하여 액정상내의 중요한 분자 정렬 분포를 얻을 수 있다. 특히 Sm-C 액정상에서와 같이 낮은 분자 대칭성 상에 이 FT-IR 분광기술을 적용하면 FLC (Ferroelectric liquid crystal) 나 AFLC (Anti-ferroelectric liquid crystal) 상과 같이 거시적으로 극성인 액정상 분자의 정렬분포를 알 수 있으며 이들 액정의 기본적인 현상을 이해하는데 매우 유익하다.

기본적인 실험 셋업은 아래의 그림1과 같다. 액정셀은 적외선이 투과하는 ($1500\sim 3000\text{cm}^{-1}$) 2장의 CaF₂ 기판에 주입된 케패시터이다. 또한 네마틱 액정의 경우 평행(homogeneous)구조, 강유전성 액정의 경우는 bookshelf 구조로 정렬이 된다. 편광된 적외선이 x-방향으로부터 수직 입사되며 분자 정렬에 대

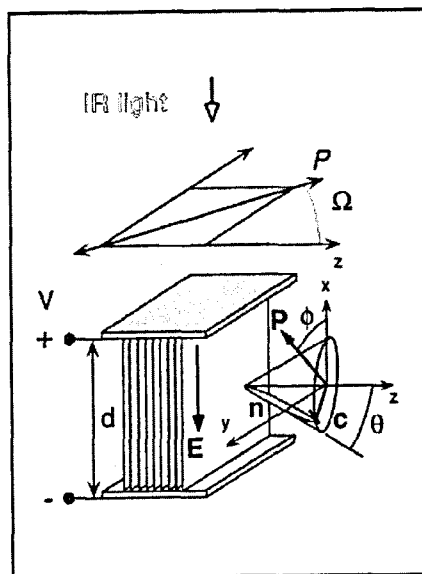


그림1.

한 정보는 특정 진동 모드의 polar 적외선 흡수 분포도를 통하여 IR dichroism으로부터 얻을 수 있다. 편광된 적외선의 편광면은 그림 1. 에서처럼 360도 회전이 가능하다. 그림 2. 는 IR dichroism을 보여주고 있는데 여기서는 분자내의 phenyl core기와 hydro-carbon 꼬리 부분의 편광 흡수도를 polar plot 한 것이다. 적외선 편광의 회전각을 Ω 라고 할때, CH_2 (antisymmetric stretching) 모드인 2927 cm^{-1} 와 C-C core stretching 모드인 1606 cm^{-1} 의 polar plot이다. 또한 분자계 모델링을 통하여 아래식 (1)을 도출하였으며 데이터 fitting에 사용하였다 ⁽¹⁾.

$$A(\Omega) = -\log\{(10^{-A_{\text{para}}})\cos^2(\Omega-\Omega_0) + (10^{-A_{\text{perp}}})\sin^2(\Omega-\Omega_0)\} \quad (1)$$

여기서 A_{para} , A_{perp} 은 각각 입사 적외선의 편광방향과 평행 또는 수직인 성분이며 흡수 모멘트 \mathbf{p} 의 세 모멘트 성분 $\langle p_y^2 \rangle$, $\langle p_z^2 \rangle$, $\langle p_y p_z \rangle$ 와 분자구조와 연계되어 있다. 편광 적외선 분광 실험데이터를 통하여 dichroism과 polar 패턴의 회전각 Ω 를 fitting으로 알 수 있으며 이를 통하여 액정 W314의 분자 구조를 알 수 있었다. 즉, 분자구조는 biphenyl ring으로 구성된 mesogen 부분과 hydro-carbon 사슬로 구성된 꼬리부분이 일직선상에 있지 않고 하키스틱과 같이 'zig-zag' 구조를 갖으며 이들이 이루는 각은 대략 5° 임을 밝혀내었다.

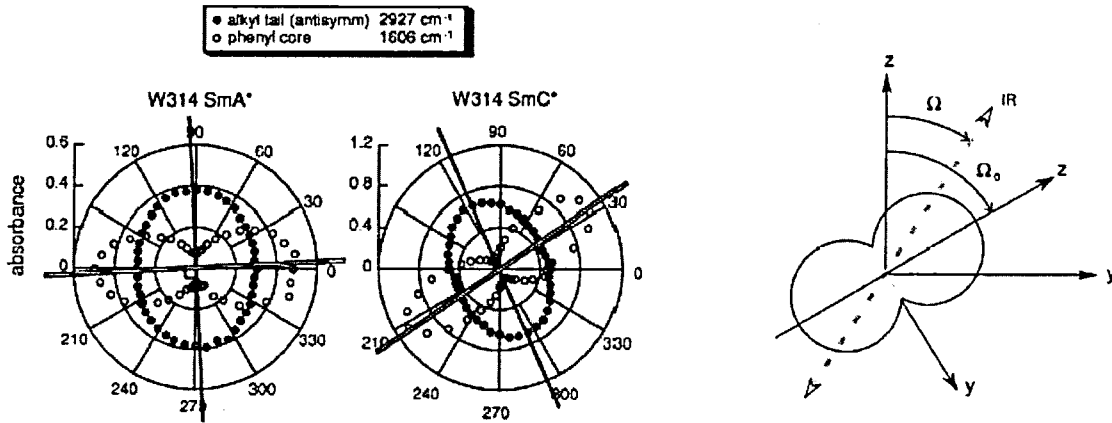


그림 2.

이 각도는 Sm-C상에서 온도가 내려갈수록 커짐을 알 수 있었으며 이는 곧 Sm-C상이 진행될수록 틸트 각이 커짐을 최초로 적외선 분광실험을 통하여 규명하였다. 또한 이 물질에 대한 시간분해 푸리에 변환 분광실험을 수행하여 액정분자가 스위칭하고 있는 동안에 액정분자의 mesogen core와 꼬리부가 일정 각 ($\sim 5^\circ$)을 유지함을 밝혀냈다. 즉 'zig-zag' 분자구조가 분자 스위칭시에 그대로 보존이 됨을 알 수 있었다. Sm-C상의 기본 'zig-zag'구조를 규명하는 것이다.

또한 적외선 흡수 스펙트럼상에 나타나는 변화 - 피크 파장의 천이, 선폭의 변화 -와 dichroism 및 회전각 Ω 의 변화량을 측정하여 액정분자 내에서 일어나는 수소결합의 기작을 규명하였다. 즉 수소결합의 유무, 강약, 이에 따른 강유전성 액정상의 자발분극의 방향변화 등이다. 주로 -OH, -NH기가 붙어있는 액정의 경우 수소결합 범위 ($< 4 \text{ \AA}$)내에서 실제로 결합이 이루어지는데 이때 -OH 피크 ($\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$) 등이 변하며 C=O 피크도 이 영향에 의하여 피크값이 $\sim 30 \text{ cm}^{-1}$ 이상 천이하였다. 이 결과는 분자 computational 계산, 즉 B3-LYP (6-31G*) 밀도함수이론 ab-initio 계산을 통하여 실제로 이들 수소결합에 의한 피크값의 천이가 실험치와 오차범위 내에서 일치함을 보였다.

참고문헌

[1] W. G. Jang, C. S. Park, J. E. Maclennan, K. H. Kim, and N. A. Clark, "Biased rotation of carbonyl group in chiral smectic C phases", *Ferroelectrics* 180, 213 (1996).

T
D