

이량체액정의 상전이에 의한 Conformation Entropy 변화

남 수 용 · 광 선 엽*

부경대학교 인쇄공학과, 부산 608-739

* 부산전문대학 인쇄출판학과, 부산 616-737

(1996년 2월 1일 받음, 1996년 5월 18일 최종수정본 받음)

Conformation Entropy Changes of Dimer Liquid Crystals on the Crystal-Nematic and Nematic-Isotropic Transitions

*Su-Yong, Nam · Sun-Yeop Kwak**

Dept. of Graphic Arts Engineering, Pukyong National University,
Pusan 608-739

* Dept. of Printing & Publishing, Pusan Junior College

(Received 1 February 1996, in final form 18 May 1996)

Abstract

Deuterium NMR studies have been carried out for two kinds of main-chain dimer liquid crystals α, ω -bis[(4,4'-cyanobiphenyl)oxy] alkane (CBA-n, n=9,10). The ^2H -NMR spectra were recorded on a JEOL JNM-GSX-500 spectrometer by using deuterium labelled CBA-n at various temperatures. The RIS analysis of the NMR spectra was performed so as to elucidate the conformational characteristics of the spacer in the nematic phase. Following the previous treatment, the single-ordering-matrix model was adopted, in which the molecular axis was defined parallel to the line connecting the centers of the terminal mesogenic cores. Conformer fractions of the spacer were estimated by simulation so as to reproduce the observed NMR profile. The conformational entropy changes at both CN and NI interphases were estimated on the basis of the nematic conformations taken from the conformation map as well as those derived from the simulation. In these calculations the spacer was assumed to be

in the all-trans conformation and in the random coil state in the crystal and isotropic phases respectively. The estimated conformational entropy change values were then compared with the corresponding constant-volume entropies obtained from PVT measurements. The correspondence between both entropy values was found to be quite good in consideration of the uncertainties involved in both experiment and calculations.

1. 서 론

액정의 질서-무질서(order-disorder)전이는 일반적으로 결정상태에서 등방상까지 단계적으로 일어난다. 이량체액정 $\text{NC}\phi\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}\phi\text{CN}$ (略 CBA-n, n=9,10)은 crystal-nematic(CN) 및 nematic-isotropic(NI)상전이를 나타내는 것이 잘 알려져 있다. 이 계(系)에 관해서 PVT 측정 결과로부터 일정체적하에서 있어서 전이 entropy $(\Delta S_{\text{CN}})_V$ 및 $(\Delta S_{\text{NI}})_V$ 을 다음과 같은 식을 이용하여 평가 하였다.

$$(\Delta S_{\text{tr}})_V = (\Delta S_{\text{tr}})_P - (\alpha / \beta) \Delta V_{\text{tr}} \quad (1)$$

여기서 $(\Delta S_{\text{tr}})_P$, α , β , ΔV_{tr} 는 각각 일정압력하에서의 전이entropy, 열팽창계수, 등온압축율, 전이점에 있어서 체적변화를 나타낸다. 이와같은 방법으로 얻은 일정체적하에 있어서 entropy변화는 주로 다음과 같은 2가지 요인에 의한 것이다. 1)이방상(異方相) mesogen의 배향변화에 의한 것과, 2)spacer conformation의 변화에 의한 것이다. 저분자액정(단량체액정)의 NI상전이 entropy ΔS_{NI} 는 spacer가 짧아지면 감소한다는 것이 잘 알려져 있다.^{1,2)} 이것은 대부분의 entropy가 spacer conformation변화에 의한 것이라고 생각할 수 있다. CBA-9,10에 관해서 PVT측정 결과로부터 구한 2개의 전이 entropy의 합 $(\Delta S_{\text{CN}})_V + (\Delta S_{\text{NI}})_V$ 는 CBA-9는 65.7, CBA-10은 77.9 J/mol · K이었다. 이들 entropy를 spacer methylene(CH_2) 기수(基數)로 나누면 CBA-9는 7.3, CBA-10은 7.8 J/mol · K으로 된다. 장쇄(長鎖) polymethylene의 methylene 기수당 얻어진 entropy 값이 7~9 J/mol · K 이었다. 이것이 우연의 일치인가 혹은 이량체액정의 일정체적하에서의 상전이 entropy $(\Delta S_{\text{tr}})_V$ 가 대부분 conformation변화에 의한 것인가를 확실하게 밝히는 것이 본 연구의 목적이다.

본 연구에서는 CBA-9,10에 대해서 ²H-NMR/RIS해석 결과로부터 CN 및 NI 상전이에 의한 conformation entropy 변화를 구하여, PVT측정으로부터 얻은 실험결과와 비교해서 주쇄

형액정(main-chain type liquid crystal)의 상전이에 있어서 spacer의 역할을 밝히겠다.

2. 실험

2.1 시료의 합성

모든 alkyl spacer가 중수소화되어져 있는 α, ω -dibromoalkane, $\text{Br}(\text{CD}_2)_n\text{Br}$ ($n=9,10$)을 출발 원료로하여 문헌 3)과 같은 방법으로 합성하였다. Mesogen의 중수소화(benzene ring 3,5)는 문헌 4)과 같은 방법으로 합성하였다.

2.2 ^2H -NMR측정

^2H -NMR측정은 온도를 변화시킬수 있는 장치가 부착되어 있는 JEOL JNM-GSX-500 spectrometer을 사용하여 proton non-decoupling mode로 액정상의 배향상태를 유지시키기 위해서 non-spinning mode에서 측정하였다. 먼저 sample온도를 상승시켜 spectrum으로 완전한 용해상태로 되어진 것을 확인한 후에 서서히 온도를 내리면서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 측정결과 및 해석방법

모든 alkyl spacer가 중수소화한 CBA-9,10에 대해서 ^2H -NMR측정을하여 얻어진 결과를 각각 Fig. 1과 Fig. 2에 나타냈다.

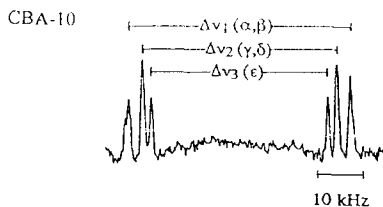
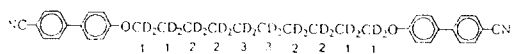


Fig. 1 Examples of ²H-NMR spectra observed in the vicinity of T_{NI} for CBA-9. The assignments of $\Delta \nu_i$ to the individual methylene group are indicated in parentheses.

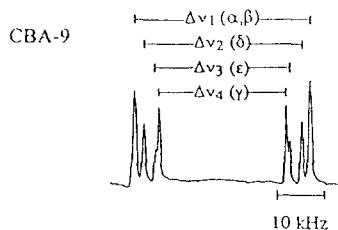
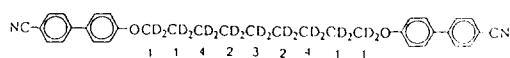


Fig. 2 Examples of ²H-NMR spectra observed in the vicinity of T_{NI} for CBA-9. The assignments of $\Delta \nu_i$ to the individual methylene group are indicated in parentheses.

$\Delta \nu_i$ 의 값은 온도가 저하함에 따라서 증가하고 있다는 것을 알 수 있다. CBA-9는 4종류, CBA-10은 3종류의 사극자 분열폭 $\Delta \nu$ 가 나타났다. Mesogen에 의한 쌍극자 및 spacer에 의한 사극자 분열폭의 온도에 의한 변화를 각각 Table 1과 Table 2에 나타냈다.

Table 1. Values of $\Delta \nu_o$ and D_{HD} observed for the mesogenic core deuterated at the ortho-position

T	$\Delta \nu_o$	D_{HD}	T	$\Delta \nu_o$	D_{HD}
°C	kHz	kHz	°C	kHz	kHz
	CBA-9			CBA-10	
173.4	7.26	0.327	184.0	12.58	0.540
172.8	7.44	0.313	183.5	12.82	0.455
172.4	7.89	0.340	183.0	12.94	0.555
171.8	8.16	0.371	182.0	13.33	0.475
171.0	8.59	0.415	181.0	13.75	0.545
170.1	9.01	0.445	180.0	14.08	0.590
165.1	10.46	0.495	175.0	15.54	0.605
160.0	11.67	0.540	170.0	16.52	0.640
155.0	12.37	0.560	165.0	17.35	0.580
150.1	12.93	0.590	160.0	18.01	0.620
135.0	14.60	0.610	150.1	19.13	0.645
125.0	15.19	0.565	139.9	20.03	0.685

Table 2. Observed values of $\Delta \nu_i$ for the spacer, the assignments of the individual splittings

T	$\Delta \nu_1$	$\Delta \nu_2$	$\Delta \nu_3$	$\Delta \nu_4$
°C	kHz	kHz	kHz	kHz
CBA-9				
172.8	33.60	29.90	25.00	24.30
171.8	33.89	30.25	25.05	24.22
169.8	38.06	34.28	29.13	27.64
165.0	43.58	39.80	33.91	32.08
154.8	50.03	46.53	40.04	37.72
140.0	56.29	54.01	46.87	44.07
130.0	59.89	58.30	51.00	47.81
120.0	63.84	62.35	54.81	51.42
110.0	66.97	65.73	58.47	54.81
CBA-10				
184.8	46.27	40.94	37.23	-
183.5	48.36	42.60	38.94	-
181.5	50.73	44.98	41.26	-
175.8	55.13	49.81	45.71	-
164.9	61.10	56.64	52.07	-
155.0	65.43	61.55	56.81	-
145.0	69.07	65.63	60.92	-
135.0	72.23	69.55	64.60	-

그리고 Fig. 3과 Fig. 4에 CBA-9 및 CBA-10의 $\Delta \nu_i / \Delta \nu_1$ 을 온도에 대해서 plot한 결과를 나타냈다.

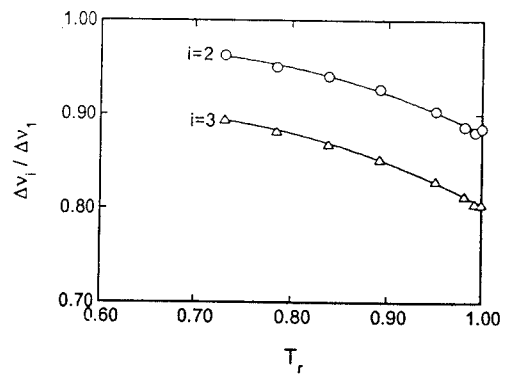
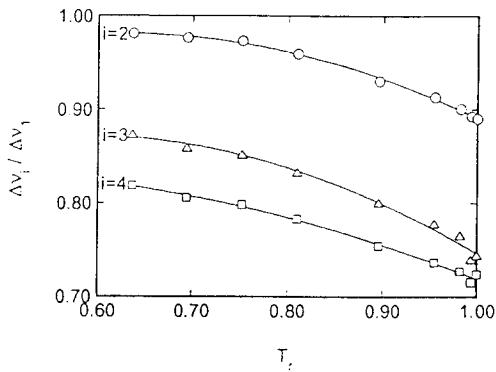


Fig. 3 The quadrupolar splitting ratios $\Delta \nu_i / \Delta \nu_1$ observed for the spacer plotted against temperature for CBA-9

Fig. 3 The quadrupolar splitting ratios $\Delta \nu_i / \Delta \nu_1$ observed for the spacer plotted against temperature for CBA-10

Spacer conformation 해석은 Abe들의 model⁵⁾을 이용하여 행하였다.

먼저 Fig. 5에 나타낸것과 같이 분자축을 양단 mesogen중심끼리 연결하는 방향에 있다고 가정했다.

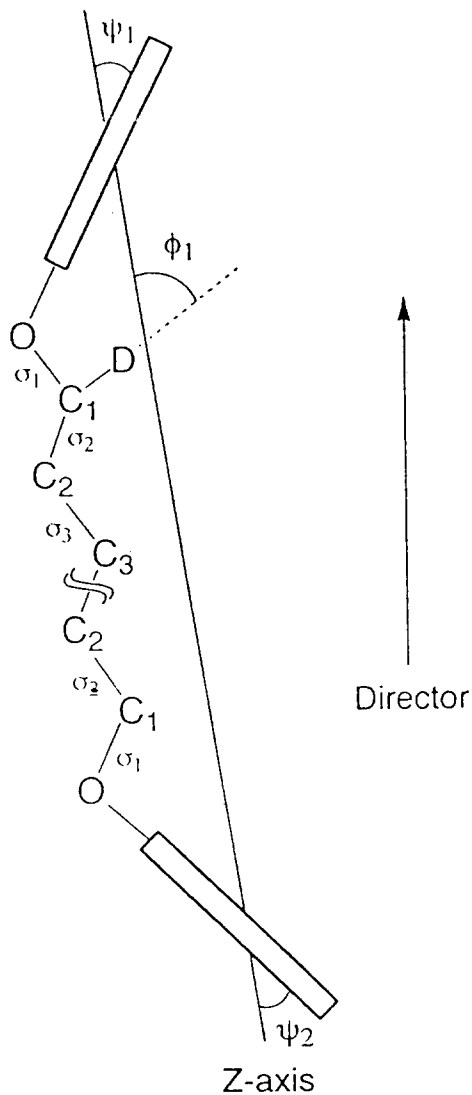


Fig. 5 Definition of the molecular axis and the statistical weight σ_i assigned to the gauche state of the i -th bond. ψ_1 and ψ_2 are the inclinations of the mesogenic cores and ϕ_i represents the angle between the i -th C-D bond and the molecular axis.

따라서 mesogen기(基)에 의한 D_{HD} 및 spacer부(部)에 의한 Δv_i 의 order parameter는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.⁶⁾

$$D_{HD} = -(\gamma_H \gamma_{Dh} / 4\pi^2 r_{HD}^3) S_{zz} (3\langle \cos^2 \psi \rangle - 1) / 2 \quad (2)$$

$$\Delta v_i = 3/2 (e^2 q Q / h) S_{zz} (3\langle \cos^2 \phi_i \rangle - 1) \quad (3)$$

여기서 $\gamma_H \gamma_{Dh} / (4\pi^2 r_{HD}^3) = 1.209 \text{ kHz}$, 사극자결합정수(quadrupola coupling constant) $e^2 q Q / h = 174 \text{ kHz}$ 을 사용하였다. 그리고 ϕ_i 는 i 번째의 C-D결합과 분자축의 각도이며, ψ 는 mesogen과 분자축이 이루는 각도(Fig. 5 참조)이다. 분자축은 conformer마다 다르게 정의되므로 식 (3)에서 ϕ_i 와 ψ 는 conformation에 관한 통계역학적 평균이다. 식 2)와 3)를 보면 알 수 있듯이 D_{HD} 와 Δv_i 의 비(比) 혹은 C-D결합이 다른 $\Delta v_i / \Delta v_j (i \neq j)$ 의 비는 분자축의 order parameter에 관계없이 spacer conformation만에 의존한다는 것을 알 수 있다.

먼저 Fig. 5와 같이 분자축을 정의 한 다음, 자유로운 상태에 있어서 spacer가 취할 수 있는 모든 conformation을 구하였다. 이것을 양단 mesogen과 분자축이 이루는 각도 ψ_1 , ψ_2 에 대해서 plot한 결과를 Fig. 6(CBA-9)과 Fig. 7(CBA-10)에 나타냈다.

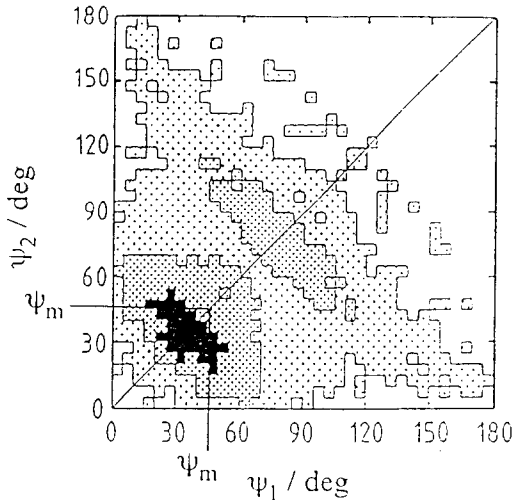


Fig. 6 Conformational distribution map (ψ_1 , ψ_2) calculated for the temperature of 500K for CBA-9. The population densities of the conformation(per $5^\circ \times 5^\circ$ square) are distinguished into three ranks : heavily dotted (> 1.0%), moderately dotted(0.1-1.0%) and lightly dotted(<0.1%)

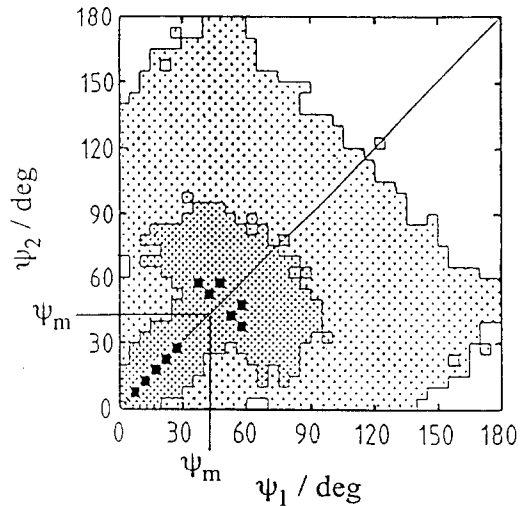


Fig. 6 Conformational distribution map (ψ_1 , ψ_2) calculated for the temperature of 500K for CBA-10. The population densities of the conformation(per $5^\circ \times 5^\circ$ square) are distinguished into three ranks : heavily dotted (> 1.0%), moderately dotted(0.1-1.0%) and lightly dotted(<0.1%)

계산을 간단하게 하기 위해서 rigid mesogen은 C^{ph}-O결합방향으로 늘어져 있는 상태라고 가정하였으며, 그 중심부터 산소원자까지의 거리를 5Å으로 하였다. 계산에 사용한 conformation energy는 다음과 같다.

$E\sigma_1=5.9$, $E\sigma_2=0$, $E\sigma_i=2.1\text{kJ/mol}$ (여기서 i 는 CBA-9의 경우는 3~5이며 CBA-10은 3~6을 나타낸다). 2차상호작용 energy CC-C-CC는 $E\omega=8.4$, OC-C-CC는 $E\omega'=2.1\text{kJ/mol}$ 을 사용하였다. 이때 온도는 CBA-9,10의 NI전이온도 보다 높은 500K로 하였다.

Conformation map는 분자구조로부터 알수 있듯이 $\psi_1=\psi_2$ 가 대각선에 대해서 대칭이다. Conformer 분포가 집중되어 있는 곳(■)은 carbonate type 이량체액정⁷⁾과는 다르게 기수와 우수에 큰차이가 있다는 것을 알 수 있다. 즉 우기성(odd-even effect)이 존재한다. 분자는 nematic 액정상에서 그 장(場)의 영향을 받아서 일축배향(一軸配向)을 취하려고 하기때문에 conformation map에서 어떤 ψ_m 보다 작은 영역($\psi_1, \psi_2 < \psi_m$)의 conformer 만이 허용된다고 가정하였다. 이와같은 조건에서는 g^+ , g^- (t , g' , g^- 을 고려할때 이면체각을 $\phi=0^\circ$ (t), $\phi=120^\circ$ (g^+), $\phi=-120^\circ$ (g^-)로 정의한다)와 같은 conformation은 취하지 않을 것이라고 생각할 수 있으므로 이차상호작용은 zero로 하였다. 이와같이 하여 얻어진 conformer에 대해서 $\cos^2\psi$ 와 $\cos^2\phi_i$ 을 계산했다. 분자내에서 회전이 가능한 O-C 및 C-C결합에 RIS 해석에 따라서 통계중률 parameter을 부여한다. 즉 trans을 1로하고 gauche을 σ_i 라고 했다. 따라서 식1과 2에 필요한 평균은 다음과 같은 식으로 정의 되어진다⁸⁾.

$$\langle \cos^2\eta \rangle = Z^{-1} \sum [(\cos^2\eta)(\Pi S_i)_k] \quad (4)$$

여기서 η 는 ψ 혹은 ϕ_i 이다. Z 는 분자 conformation의 분배관수($\sum(\Pi S_i)_k$)이며 S_i 는 conformation k 에 있어서 결합 i 의 통계중률로서 1혹은 σ_i 을 나타낸다. 분자대칭성에 따라서 계산은 spacer의 중심까지 고려하면 되므로 CBA-9에서는 $i=1\sim 5$ 까지, CBA-10은 $i=1\sim 6$ 까지 고려하면 된다. 먼저 식2와 3으로 부터 $\Delta v_i/\Delta v_1$ 및 $D_{HD}/\Delta v_1$ 의 비를 구해서 simulation 방식으로 계산치가 실험치를 재현할때 까지 반복하여 계산하였다. 최적화에는 simplex법을 사용하였다. 초기치는 0~1까지 여러가지 set를 사용하여 최적화한 σ_i 값으로부터 spacer conformation이 얻어진다. 또 한가지 방법으로는 ψ_m 으로 정의한 모든 conformer에 대해서 등방성상의 conformation energy을 사용하여 simulation을 하지않고 계산을 하였다. 수속판정은 다음과 같은 식으로 정의 되어지는 R인자를 사용하였다¹²⁾.

$$R(\%) = (\sum(Acal'd - Aobs'd)^2 / \sum Aobs'd^2)^{1/2} \times 100 \quad (5)$$

여기서 A 는 Δv_i 을 나타낸다.

3.2 해석결과

CBA-9 및 CBA-10 모두다 $\psi_m=45^\circ$ 에서 실험치를 가장 잘 재현했다.

그 결과를 Fig. 8과 Fig. 9에 나타냈으며, 여기서 실선으로 나타낸 것은 RIS simulation 을 이용한 계산결과로서 실측치 $\Delta\nu_i$ 을 완전히 재현할 수가 있지만 $\psi_m=45^\circ$ 로 부터 직접 계산 한 점선의 경우는 근사적으로 일치하고 있다.

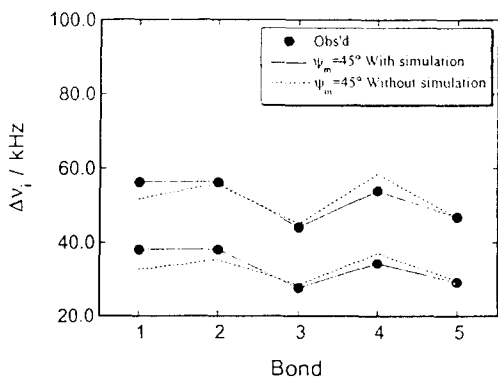


Fig. 8 Quadrupolar splittings $\Delta\nu_i$ plotted against carbon number i for CBA-9.

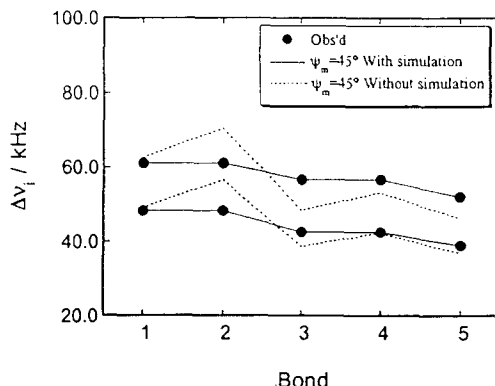


Fig. 8 Quadrupolar splittings $\Delta\nu_i$ plotted against carbon number i for CBA-10.

Fig. 8과 Fig. 9에는 2개의 다른 온도에 있어서 측정결과를 백원(○)과 흑원(●)으로 표시하고 있다. CBA-9는 carbonate type 이량체 액정과 마찬가지로 RIS simulation을 적용한 경우와 적용하지 않은 경우의 conformer을 나타내는 분배관수(分配關數)에는 큰 차이가 없어지만 CBA-10는 현저한 차이가 나타났다. 일반적으로 n 가 짝수계의 경우에는 spacer에 따라서 결합 conformation 특유의 장거리상관(長距離相關)이 존재하지만 식 4는 이와같은 것이 고려되어 있지 않다.

Nematic상에서 spacer는 양단(兩端)mesogen의 배향에 따라서 분자내 회전을 조정할 필요가 있으므로 결합 conformation에 상관(相)이 생기게 된다. 각 결합의 trans분율(f_t)의 plot결과를 Fig. 10과 Fig. 11에 나타냈다.

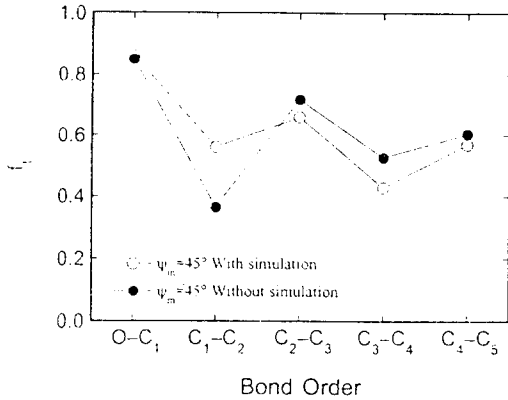


Fig. 10 Bond conformation of the internal O-C and C-C bonds in the nematic phase. The fraction of the trans conformer(f_t) are shown in the order from the terminal to the tcentral bond for CBA-9.

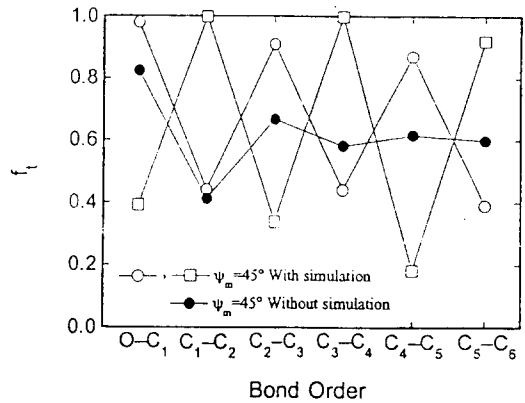


Fig. 11 Bond conformation of the internal O-C and C-C bonds in the nematic phase. The fraction of the trans conformer(f_t) are shown in the order from the terminal to the tcentral bond for CBA-10.

2개의 온도에서 얻어진 결과가 거의 같기 때문에 고온측의 경우만 나타냈다. 이러한 결과로 Δn_i 및 D_{HD} 가 온도의 저하에 따라서 증가하는 것은 주로 분자축 배향질서도의 변화에 의한 것이며, nematic상에서 spacer는 거의 일정한 conformation을 취하고 있다고 생각할 수 있다. CBA-9는 RIS simulation을 적용했을 경우나 하지 않았을 경우에 C_1-C_2 에서 조금 차이가 있지만 전체적으로는 동일한 경향을 나타내고 있다. 한편 CBA-10에서는 RIS simulation에 따라서 $\psi_m=45^\circ$ 에서 2가지 conformer group이 나타났다. 백원(\circ)과 백사각(\square)에 나타낸것과 같이 전혀 반대의 우기성(偶奇性)을 나타내고 있다. 단순하게 표현하면 3개의 결합연쇄(結合連鎖)가 t g t 배열을 취할 것인가 g t g를 취할 것인가가 문제이다. RIS simulation에서는 어느 한쪽이 해(解)로 되지만 실제의 계(系)에서는 양자의 계열(系列)이 호환성(互換性)을 가지고 공존하고 있을 것이다. Fig. 11에는 RIS simulation을 적용하지 않고 계산한 결과를 흑원(\bullet)으로 plot했다. 이것은 상기 2계열의 중간정도의 우기진동을 나타내고 있다. 이러한 결과로 부터 이후의 CBA-9 및 CBA-10의 conformation 의존성에 관한 계산은 RIS simulation을 적용시키지 않은 상태의 $\psi_m=45^\circ$ 에서 직접 계산한 결과를 사용하기로 했다.

3.3 Conformation entropy의 평가

Malpezzi들⁹⁾은 CBA-7($-O(CH_2)_7O-$)에 대해서 X-Ray 회절결과로 부터 결정상태에서

spacer는 all-trance conformation를 취하고 있다는 것이 보고 되어 졌다. 그러므로 CBA-9 및 CBA-10도 결정상태에서는 CBA-7과 비슷한 conformation를 취하고 있다고 가정할 수 있을 것이다. 등방상에서 spacer는 random coil에 가까운 상태를 취하고 있을 것이다. 상전이에 의한 conformation entropy 변화는 각각의 상태에 있어서 conformation 분배관수로 부터 계산할 수가 있다. 즉 NI에서는 다음과 같은 식으로 계산할 수 있다.

$$\Delta S_{NI \cdot conf} = -R \ln(Z_N/Z_I) + (\langle E \rangle_I - \langle E \rangle_N) / T_{NI} \quad (5)$$

여기서 Z 및 $\langle E \rangle$ 는 각각 아래첨자에 표시되어 있는 상태의 conformation 분배관수 및 평균 energy이다. Z_N 및 $\langle E \rangle_N$ 는 T_{NI} 부근의 $\psi_m=45^\circ$ 에서 얻어진 nematic분포로 부터 구할 수 있다. 그리고 Z_I 및 $\langle E \rangle_I$ 는 등방상에서 RIS해석으로 부터 구할 수 있다. 잠열 $\Delta E_{NI} = \langle E \rangle_I - \langle E \rangle_N$ 는 NI전이에 있어서 양상(兩相)의 평균 energy차이며, R 은 기체상수이다. 또한 결정상태에서 유일한 conformation밖에 허용되지 않는다면 $Z_C=1$, $E_C=0$ 이다. 따라서 CN전이에 있어서 conformation entropy는 다음과 같은 식으로 정의 된다.

$$\Delta S_{CN \cdot conf} = R \ln Z_N + \langle E \rangle_N / T_{CN} \quad (6)$$

여기서 Z_N 및 $\langle E \rangle_N$ 는 T_{CN} 부근의 해석에서 얻어진 $\psi_m=45^\circ$ 의 nematic분포로부터 구할 수 있다.

이러한 방법으로 얻어진 NI 및 CN전이에 있어서 conformation entropy 변화를 Table 5에 나타냈다.

Table 3. The estimated conformational entropy change and the corresponding constant-volume transition entropy derived from the PVT measurements

T	ΔS_{CN}^{conf}	$(\Delta S_{CN})V^{a)}$	T	ΔS_{CN}^{conf}	$(\Delta S_{CN})V^{a)}$
℃	Jmol ⁻¹ K ⁻¹	Jmol ⁻¹ K ⁻¹	℃	Jmol ⁻¹ K ⁻¹	Jmol ⁻¹ K ⁻¹
CN transition			NI transition		
CBA-9					
140.0	59.6	73.0	169.8	13.3	6.9
CBA-10					
164.9	64.2	65.3	183.5	15.6	12.6

^{a)} Taken form of PVT.

비교하기 위하여 PVT측정 결과로부터 실험적으로 얻어진 일정체적하에서의 entropy도 같이 나타냈다. 실험결과에서 포함되어진 오차를 고려하면 계산치와 실험치는 거의 대응(對應)하고 있다는 것을 알 수 있다.

3.4 고찰

각도 ψ_m 을 변수로서 실측치의 $^2\text{H-NMR}$ data를 재현하는 conformer집단을 conformation map(ψ_1, ψ_2)에서 계산하였다. 반복적인 계산으로 식(4)의 R인자가 최소로되는 conformer집단은 때때로 $\psi_m=45^\circ$ 외(外)에서도 발견되는 경우도 있었지만, 이들은 등방상보다도 낮은 f_l 를 나타냈기 때문에 채용하지 않았다. $\psi_1, \psi_2 < \psi_m$ 이외에도 여러가지 조건, 예를들면 $\psi_1 + \psi_2 < 90^\circ$ 등과 같은 계산을 했지만 simulation결과와 큰 차이는 없었다.

Conformer마다 정의되어지는 mesogen의 중심간 거리 분포를 Fig. 12(CBA-9)와 Fig.13(CBA-10)에 나타냈다.

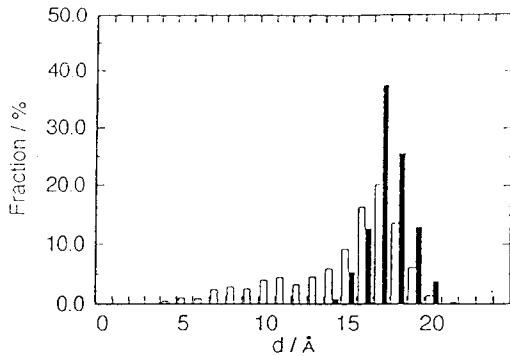


Fig. 12 Comparison of the distribution of chain extensiond for the isotropic (open) and anisotropic state (filled) for CBA-9

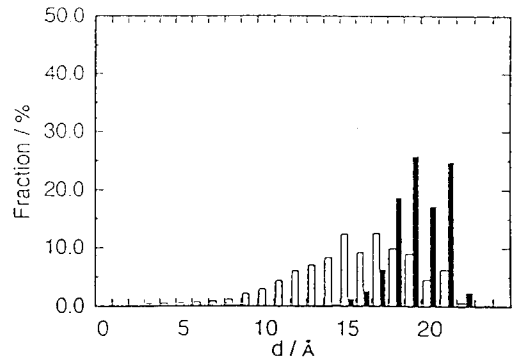


Fig. 13 Comparison of the distribution of chain extensiond for the isotropic (open) and anisotropic state (filled) for CBA-10

Nematic상(■)과 등방상(□)사이에는 불연속성이 나타나 있다. 즉 등방상에서 이방상으로 전이함으로써 분자가 비교적 늘어난 것이 많아지게된다.^{11 12)} 더욱 결정상태에 들어오면 완전히 trance상태의 conformer가 안정하게 된다. Fig. 12에 나타낸 plot는 직감적으로 nematic상태의 성질을 이해하는데 유용하다.

본 연구와 같은 entropy평가법에서는 일반적으로 액정전이의 원동력이라고 할 수 있는 이방성분자의 질서-무질서에 기인하는 것은 포함되어 있지않다. 배향 entropy가 저분자액정의 등방상에서 액정상으로 전이함에 있어서 상당히 중요한 기여(寄與)중에 하나라는 것

이 잘 알려져 있다. 일반적인 단량체액정의 경우 mesogen의 배향질서도가 0.3~0.4정도로 되면 NI전이가 일어나게 된다. 그것에 해당되는 전이 entropy는 1.0 J/mol·K 혹은 이것보다 작다. 여기에는 spacer conformation변화에 의한 기여도 포함되어 있다. CBA-n의 전이점에 있어서 배향질서도는 0.4~0.6정도이다. 배향 entropy를 구별하여 평가하는 것은 어려운 것이며, 이방성분자간 상호작용으로부터 생기는 기여는 Table 5에 나타낸 $\Delta S_{NI\cdot conf}$ 와는 부호가 반대로 된다.

계산 $\Delta S_{NI\cdot conf}$ 와 실험결과 $(\Delta S_{NI})_V$ 의 차는 이러한 것을 고려하면 어느정도 작아질 가능성도 있다. 그리고 PVT연구와 관련해서 $\gamma = (\partial S / \partial T)_V$ 의 체적의존성에 대해서 아직까지 잘 알려져 있지 않다. 이점에서 I→N 및 N→C전이에 있어서 계(系)를 일정체적에 달할때까지 압축하는 사이에 entropy의 손실이 일어날 가능성에 대해서 조금 의문이 제기된다. 높은 이방성상태에서는 압력증가에 따라 결합 trans분율이 변화되어 $\Delta S_{NI\cdot conf}$ 나 $\Delta S_{CN\cdot conf}$ 가 감소할지 모른다. 이와같도 계산과 실험의 차를 생기게 하는 원인의 하나가 될 가능성이 있다.

4. 결 론

1) 이량체액정 CBA-n(n=9,10)에 대해서 $^2\text{H-NMR/RIS}$ 해석에 의해 nematic conformation $0^\circ \leq \psi_1, \psi_2 \leq 45^\circ$ 를 결정했다.

2) $^2\text{H-NMR}$ 측정에서 나타난 쌍극자 및 사극자 분열폭의 온도변화는 주로 분자축 배향 질서의 변화에 의한 것이며, spacer conformation은 nematic영역에서는 일정하다는 것을 확인했다.

상기와 같은 결과를 토대로 하여 crystal-nematic 및 nematic-isotropic상전이에 의한 conformation entropy를 계산하였다.

3) 이 계산결과와 PVT실험에서 구한 일정체적하에서 entropy과 비교한결과 거의 대응하다는 것을 확인했다. 이러한 결과로 부터 주쇄형액정의 상전이에 있어서 spacer conformation 변화가 상당히 중요한 역할을 하고 있다는 것을 밝혔다.

계산과 실험과의 차이에 대해서는, 1)액정상태에 있어서 이방성분자의 배향 entropy으로부터의 기여, 2)정용(定容)전이 조건을 만족하기 위해서 요구되어진 가압(加壓)과정에서 생기는 entropy손실에 의한 것도 고려해야할 이유라고 지적하였다.

Reference

1. A. Turturro and U. J. Bianchi, *Chem. Phy.*, **62**, 1668(1975).
2. U. Bianchi and A. Turturro, *J. Chem. Phys.*, **65**, 697(1976).
3. J. W. Emsley, G. C. Luckhurst, G. N. Shilstone, and I. Sage *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Letters*, **102**, 223(1984).
4. J. W. Emsley, G. C. Luckhurst, and G. N. Shilstone *Mol. Phys.*, **53**, 1023(1984).
5. A. Abe and H. Furuya, *Macromolecules*, **22**, 2982(1989).
6. A. Abe, H. Furuya, R. N. Shimizu and S. Y. Nam, *Macromolecules*, **28**, 96(1995).
7. S. Y. Nam and A. Abe, *J. Kor. Print. Soc.*, **13**, 25(1995).
8. A. Abe, *Koubunshi Ronbunsh*, **51**, 213(1994).
9. L. Malpezzi, S. Bruckner, E. Galbiati, and G. R. Luckhurst, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **195**, 179(1991).
10. D. Y. Yoon and S. Bruckner, *Macromolecules*, **18**, 651(1985).
11. D. Y. Yoon, S. Bruckner, W. Volksen, J. C. Scott, and A. C. Griffin, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **79**, 41(1985).
12. S. Bruckner, J. C. Scott, D. Y. Yoon, and A. C. Griffin, *Macromolecules*, **18**, 2709(1985).