

굽은-핵 액정

Bent-Core Liquid Crystals

최이준¹ · 박태준¹ · 김학규¹ · 이지훈² · 이효진²

E-Joon Choi · Tae-Jun Park · Hak-Kyu Kim · Ji-Hoon Lee · Hyojin Lee

¹Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology,
61 Daehak-ro, Gumi, Gyeongbuk 730-701, Korea

²Division of Electronics Engineering, Chonbuk National University, 567 Baekje-doero,
Deokjin-gu, Jeonju, Jeonbuk 561-756, Korea
E-mail : Ejchoi@kumoh.ac.kr

1. 서론

최근 세계적으로 새롭게 관심의 대상이 되어온 액정분야의 연구 주제는 굽은-핵 액정(bent-core liquid crystal, BCLC)이다.¹ 현재 국내에서도 이에 관련한 연구의 수행 빈도가 꾸준히 증가되고 있는 추세이다. 본고에서는 이러한 BCLC 재료에 대하여 기술하고자 한다.² 전통적으로 어떤 분자가 액정상을 발현시키기 위해서는 분자의 길이 대 축비(axial ratio 혹은 aspect ratio)가 어느 이상이고 선형인 막대형 구조를 가져야 한다고 받아 들여져 왔다. 반면 비선형인 굽은(kint 또는 bent) 구조는 액정상을 형성하기에 불리한 구조로 취급되어 졌다.¹ 이러한 측면에서 1929년에 굽은 구조를 갖는 몇가지화합물을 합성하여 그 액정성을 보고한 Vorländer^{3,4}는 가히 선구자^{5,6}라 할 수 있겠다(화합물 1, 그림 1). 그러나 BCLC의 중요성이 알려지게 된 직접적인 동기는 Watanabe 교수 의 연구진이 화합물 2(R = -C₈H₁₇)을 합성하고 Takezoe 교수의 연구진이 그 메소상으로부터

Author



최이준

1982 고려대학교 화학과 (학사)
1984 고려대학교 화학과 (석사)
1988 고려대학교 화학과 (박사)
1988-1989 Case Western Reserve대학교
고분자공학과 (Post-Doc.)
1993-1994 Queensland대학교, Research
Officer
2001 여름 Kent주립대학교, LCI, 방문교수
2003-2004 North Carolina대학교, Visiting
Scholar
1989-현재 금오공과대학교 고분자공학과 교수



박태준

2013 금오공과대학교 고분자공학과
(학사)
2013-현재 금오공과대학교 고분자공학과
(석사)



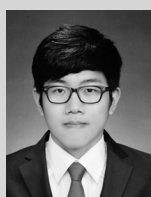
김학규

2013 금오공과대학교 고분자공학과
(학사)
2013-현재 금오공과대학교 고분자공학과
(석사)



이지훈

2003 고려대학교 물리학과 (학사)
2005 고려대학교 물리학과 (석사)
2007 고려대학교 물리학과 (박사)
2007-2008 Case Western Reserve대학교
물리학과 (Post-Doc.)
2009-2010 NDIS Corporation, Director
2011 부산대학교 전자공학부, 연구교수
2012 삼성전자 종합기술원, 전문연구원
2013-현재 전북대학교 전자공학부 조교수



이효진

2014 전북대학교 전자공학부 (학사)
2014-현재 전북대학교 전자공학부 (석사)

polar switching을 발견· 보고한데서 찾을 수 있다(화합물 2, 그림 1).¹ 다시말해 1996년 일본 동경공업대의 연구진⁷은 비 키랄성 BCLC 분자가 C_{2v} 분자대칭성을 가짐에 기인하여 메소상에서 분자배열 구조의 대칭성이 감소하여 키랄 메소상을 발현할 수 있음을 최초로 보고하였다.

그 다음해 미국 콜로라도주립대의 Clark 교수와 Walba 교수의 연구진⁸은 유사 화합물(화합물 2: $R = -OC_9H_{19}$)의 극성 스멕틱 C상(SmCP)의 분자배열구조를 도식적으로 설명· 보고하였다. 즉 굽은-핵 구조를 도입시 단순히 비키랄성 분자가 키랄성 메소상을 형성한다는 점에 그치지 않고 3가지 stereogenic elements-chirality(+/-), clinicity(S/A), polarity

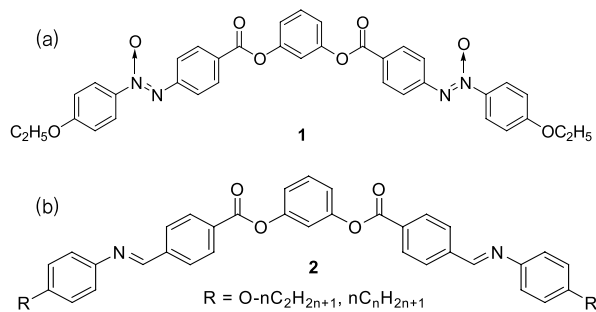


그림 1. 역사적인 BCLC 분자의 구조: (a) Vorländer가 합성한 화합물의 구조식, (b) 최초로 polar switching이 발견된 화합물의 구조식.

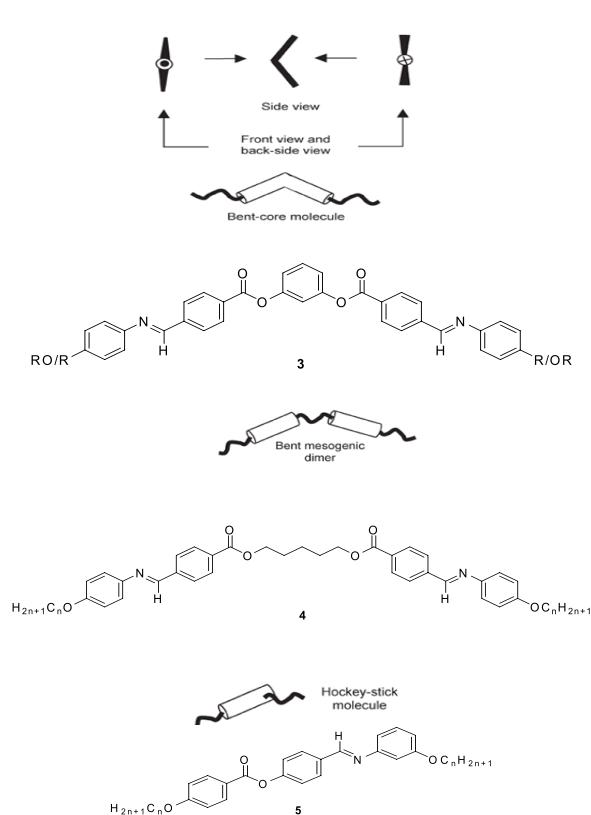


그림 2. 대표적인 3가지 BCLC 분자의 형태.

(F/A)을 고려할 때 4가지 극성 스멕틱 C상-synclinic antiferro (SmC_SPA), antclinic ferro(SmC_{APF}), antclinic antiferro (SmC_{APA}), synclinic ferro(SmC_{SPF})-이 존재하게 됨을 도식적으로 보였다. 본 특집의 2장에서 SmCP에 대해 더 설명토록 하겠다. 한편 Berlin 연구진^{9,47}과 Sekine 등^{10,11}은 BCLC의 nontilted phase에서 자발적인 chiral resolution이 있음을 처음으로 이해· 보고하였다.

그간 BCLC 메소젠은 다음과 같은 면에서 과학자들의 흥미를 더욱 유발시켜 왔다: (1) 극성 질서의 개념이 분명하고, (2) 분자 구조를 비교적 쉽게 변화시킬 수 있으며, (3) 다양한 메소상을 형성하며, (4) 메소상의 극성 뿐아니라 키랄성도 흥미로운 현상을 많이 유발시킨다. BCLC은 그림 2에 나타난 것처럼, (i) resorcinol 유도체와 같은 굽은 형태의 방향족 핵을 도입하거나, (ii) 유연한 구조를 중앙에 갖는 이메소성 구조를 가지거나,¹² (iii) 방향족 핵의 meta-위치에 알킬 구조가 도입된 유사 하키-스틱 형 분자구조를 갖게하여 얻을 수 있다.¹³⁻¹⁶ 그림 3에서처럼 BCLC 분자의 중심 치환 각도는 일반적으로 $\sim 120^\circ$ 이고, 중앙 굽은-핵과 양쪽 막대-형 날개 구조를 연결하는 연결단위(X, X')가 있어 약간의 유연성이 부여된다. 연결기로써 ester가 주로 사용되지만, Schiff 염기, 이중결합, 삼중결합, CH_2O 등도 사용된다. BCLC 분자의 중심 핵의 구조로서 1,3-치환 벤젠 고리, 2,6-치환 pyridine 고리,

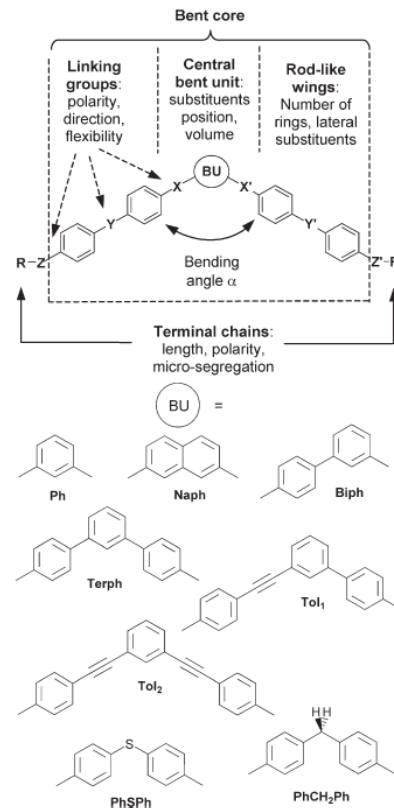


그림 3. BCLC 분자의 구조 변수.

2,7-치환 naphthalene 고리, 1,3-치환 biphenyl 고리구조 등이 있다. 일반적으로 BCLC를 나타내기 위한 최소한의 벤젠 수는 4~5개로 여겨지고 있다.^{12,17,18} 한편, 드물게 3개의 phenyl 고리로 BCLC를 나타낼 수도 있다.¹⁵ 대다수의 경우 중심 핵 구조로서 6탄소 방향족 고리나 heteroaromatic 고리를 기본 구조로 사용한다. 그 중 터페닐 방향족 고리와 2,7-치환 naphthalene 유도체를 갖는 BCLC 분자들이 상대적 안정한 메소상을 형성한다고 알려져 있다. 일반적인 BCLC 분자들의 특성을 나타내기 위해서는 분자의 굽힘 각이 105~140° 정도가 되어야 한다. 굽힘 각을 변화시키기 위해서는 6각 방향족 고리 대신 5각 헤테로 고리로 바꾸어 주거나^{19,20} 핵에 치환기를 주어 입체장애에 기인하여 연결기의 형태에 영향을 주어 각을 변화시키는 방법 등이 있다.^{17,21} BCLC 분자의 막대형 날개(메소젠)내 연결기는 azomethine과 같은 Schiff 염기가 사용되었으나, 최근에는 화학적인 안정성 등을 이유로 ester기가 많이 사용되고 있다. 더욱 최근에는, Schiff 염기 대신 C=C 이중결합이나²² C≡C 삼중결합을 연결시키는 방법도 사용되고 있다(화합물 6, 그림 4).²⁵ Schiff 염기를 사용하더라도 Walba 연구팀²³이나 Yelamaggad 연구팀²⁴에서 발표한 것처럼 salicylideneimine 유도체의 분자간 수소결합으로 인해 수분 안정성을 높이는 방법이나(화합물 7, 그림 4) azobenzene을 도입하여 광반응성 재료를 만드는 방법을 사용하기도 한다(화합물 8, 그림 4).

일반적으로 BCLC 분자는 5- 및 6-ring system의 경우 그 중심각의 크기에 따라 크게 두가지 유형으로 나뉘질 수 있다. 통상적으로 중심각이 ~120°일 경우 바나나-형 분자라 부르며, 중심각이 ~60°일 경우 V-형 분자라 부른다. 예로써 메소젠의 중심에 1,3-치환 벤젠고리를 갖는 경우 바나나-형이 되며, 1,2-치환 벤젠고리를 갖는 경우 V-형이 된다. 앞서 언급

한 바와 같이 바나나형 액정분자의 경우 분자 구조에 따라 그 메소상이 극성스위칭을 보일 수 있음이 받아들여지고 있으나, V-형 액정분자의 경우 이러한 점이 아직까지 명백하게 정립되어 있지 못하다. 1991년 Kuboshita 등²⁶은 1,2-phenylene bis[4-(4-alkoxybenzylideneamino)benzoates]의 동족계열을 합성하여 말단 유연사슬의 길이에 의존하여 nematic, smectic A 및 smectic B 상을 나타낸다고 보고하였다. 1993년 Matsuzaki 등²⁷은 1,2-phenylene bis[4-(4-alkoxyphenyliminomethyl)enzoates]의 동족계열을 합성하여 말단 유연사슬의 길이에 의존하여 nematic, smectic A 및 smectic B 상을 나타낸다고 보고하였다. 2001년 Veena Prasad¹⁹은 1,2-phenylene bis[4-(4-alkoxyphenylazo)benzoates]의 동족계열을 합성하여 smectic A 및 crystal E 상을 나타낸다고 보고하였다. 2004년에 Yelamaggad 등²⁸은 salicylaldimine 잔기를 갖는 V-형 분자를 합성하여 수소결합에 기인하여 nematic 및 smectic A 상을 형성함을 보고하였다. 1998년 Watanabe 연구진은 1,2-, 1,3-, 1,7- 및 2,3-dihydroxynaphthalene 잔기와 Schiff's base 연결기를 갖는 V-형 구조를 포함하는 BCLC 분자를 합성하여 smectic A 및 B4 상을 형성함을 보고하였다.²⁹ 최근 국내의 연구진은 1,7-dihydroxynaphthalene 잔기를 갖는 V-형 분자를 합성하여 비액정임을 보고하였으며,³⁰ 또한 2,3-dihydroxynaphthalene 잔기를 갖는 V-형 분자를 합성하여 네마틱상과 극성 스멕틱 A 상(SmAP)을 형성할 수 있음을 보고하였다.³¹

2.1 굽은-핵 액정상(B_n)

BCLC 분자가 형성하는 메소상의 종류를 전통적인 calamitic (rodlike) mesogen이 형성하는 메소상과 구분짓기위하여 "Bn" 상이라 부르고 있다. 1997년 독일 Berlin 시에서 개최된 Workshop에서는 굽은-형 분자가 나타내는 메소상의 종류를 Bn(예로써, B1-B7 등)으로 code화하기로 의결하였다. 이때 "B"는 bent, banana, bow 및 boomerang 등을 의미한다. 통상적으로, n은 발견된 순서이다.

2.1.1 B1 phase

B1 상은 원주형 구조를 가지므로 원주형(columnar, Col) 상으로 분류되어 진다.²⁹⁻³⁴ 그림 5a에서 처럼 편광현미경상에서 모자이크(mosaic) 광학 조직이 관찰되어 진다. 이 액정상은 디스크형(discotic) 액정의 Col상과 유사한 구조를 갖는다. 그림 5b에 B1 상을 형성하는 몇가지 화합물을 보여주었다. B1상에 대하여 X-선 회절 측정을 행하면 광각영역에서는 펼쳐진 무딘 피크가 관찰된다. 이것은 이상이 층간에서는 액체와 유사한 질서를 갖고 있음을 의미한다(그림 6). 그러나, 소각 영역에서는 두개의 예리한 피크가 나타나는데³⁵ 이는 스멕틱층에 해당하는 1차 및 2차 회절 피크가 아니라

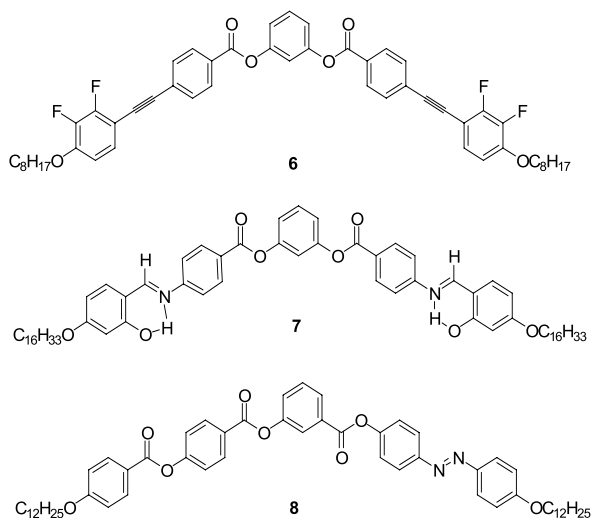


그림 4. 몇가지 다른 연결기를 갖는 BCLC 분자의 예.

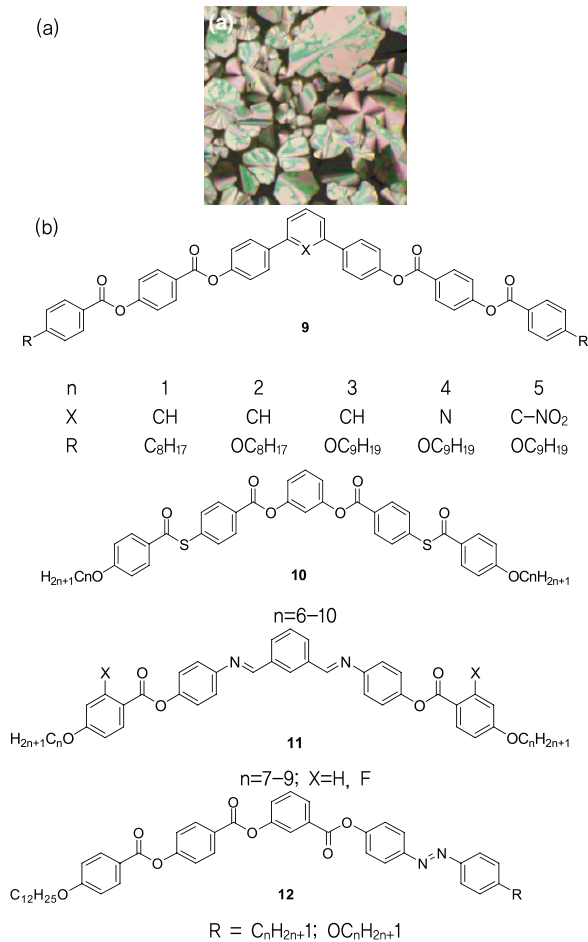


그림 5. (a) B1 상에서 관찰된 모자이크 광학조직, (b) B1 상을 형성하는 몇가지 화합물들.



그림 6. (a) 배향시킨 B1 상의 2D X-선 패턴, (b) B1 상에서 제안된 분자 배열 구조: columnar phase의 2D rectangular cell 모형.

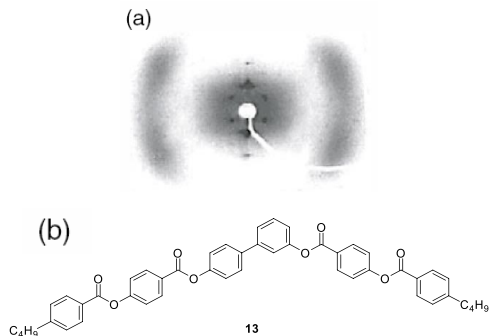


그림 7. (a) 화합물 13의 배향된 B1 상에서 얻어진 2D X-선 패턴, (b) 화합물 13의 분자식.

이차원적 위축된 층 구조(2D frustrated layer structure)에 기인한다고 밝혀졌다. 후에 Halle 연구진은 화합물 13의 B1 상으로부터 그림 7a와 같이 선명한 X-ray 배향 패턴이 얻어짐을 보고하였으며,³² 몇몇 연구진도 유사한 결과를 보고한 바 있었다.^{5,29-34}

2.1.2 B2 Phase

B2 상은 Bn 상 가운데 가장 많이 연구되어졌다. 1996년 동경공대 연구진은 B2 상에서 처음으로 자발 분극에 기인한 역전류(reverse current)를 관찰하였다.⁷ 연구 초기에 Sekine 등^{10,15}은 막대형 분자의 키랄스멕틱C(SmC*) 상에서 관찰되는 것과 같은 줄무늬 광학 조직 (striped texture)에 근거하여 외부장 부재 하에 해리칼 (herical) 구조의 존재를 제안하였으나, 후에 Weissflog 등³⁶ 및 Heppke 등¹⁶은 B2 상이 반강 유전성 (antiferroelectric) 스위칭을 보임을 보고하였다.

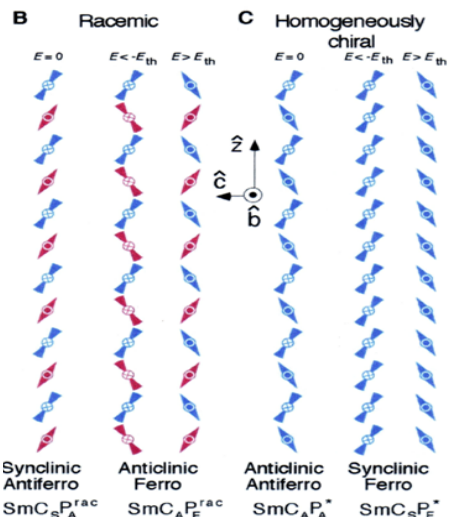
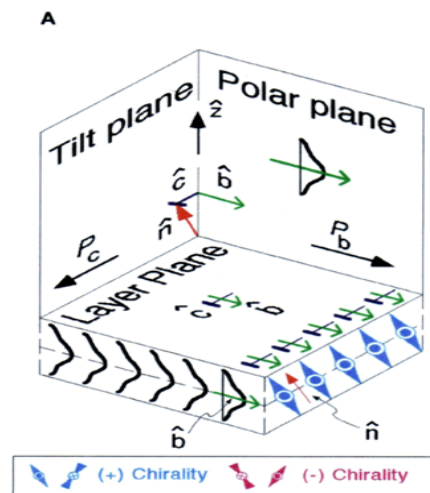


그림 8. BCLC 분자가 형성하는 극성 스멕틱 C 상(SmCP)의 6가지 초분자 구조: S = synclinc tilt; A = anticlinic tilt; P = polar; A = AFE; F = FE.

1997년 콜로라도주립대 연구진⁸은 B2상에 대하여 더 세밀한 전기광학적 실험을 행하여 정상 층을 기준으로 하여 분자가 기울어져 있음을 확인하여 더 명확하게 분자배열 모형을 제안하게 되었다. 두 개의 분자형태(conformation)가 세 개의 입체적 요소(chirality; polarity; clinicity)를 갖고 있을 때 최대 가능한 입체이성질체의 수는 $2^3 = 8$ 이 된다(물론 실제로는 분자 대칭 중심이 존재할 수 있어 이보다 작아진다). 즉 그림 8에서 처럼 라세믹상으로 하나의 $\text{SmC}_5\text{P}_\text{A}$ 및 두 개의 $\text{SmC}_5\text{P}_\text{A}$, 그리고 호모 키랄상으로 하나의 $\text{SmC}_5\text{P}_\text{A}$ 및 두 개의 $\text{SmC}_5\text{P}_\text{A}$ 의 여섯가지로 분자 배열 구조를 구분하여 도식적으로 보여주었다. $\text{SmC}_{5,\text{A}}\text{P}_{\text{F},\text{A}}$ ²³ 이 명명법에서 C의 하첨자 S 및 A는 인접한 층사이에 synclinic 및 anticlinic을 뜻하며, P의 하첨자 F 및 A는 ferroelectric 및 antiferroelectric을 의미한다.

이후 국내의 연구진은 분말상 시료를 가열하여 얻은 B2상을 고분해능 입자광속기기를 사용하여 조사하여¹¹ 그림 9b에서 처럼 소각 영역에서 층에 대한 회절이 예리하게 나타나며

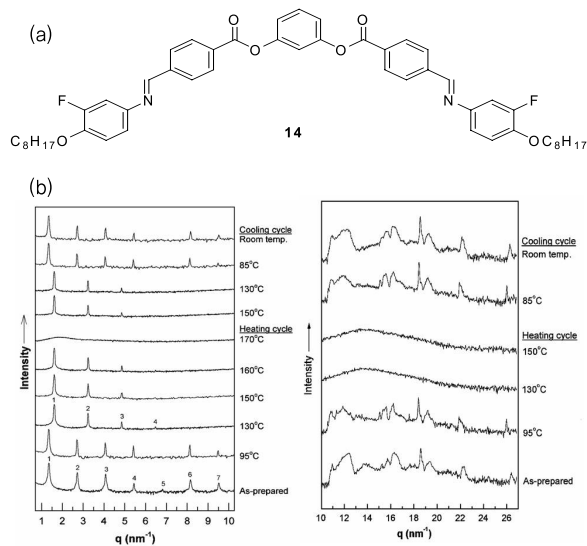


그림 9. (a) 화합물 14의 구조식, (b) 화합물 14의 B2 상으로 부터 주어진 조건에서 얻은 소각(왼편) 및 광각(오른편) x-선 회절곡선: 포항 광속기기를 사용함으로써 훌륭한 결과가 얻어졌다.³⁷

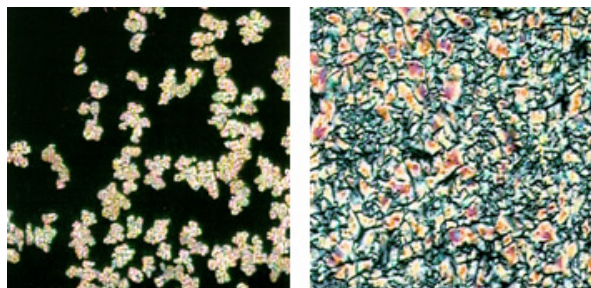


그림 10. 화합물 14가 형성하는 B2 상의 광학 조직의 편광현미경 사진: 등방성 액체상을 냉각시 복굴절 영역이 자라난다.³⁷

광각 영역에서는 펼쳐진 무딘 피이크가 관찰된다고 보고하였다.³⁷ 그림 10에 B2 상의 광학 조직 사진의 한 예를 보여주었다.³⁷ 한편, B2-형 상은 그림 11에 나타난 바와 같이 spiral 광학 조직과,³⁶⁻⁴⁰ 다른 키랄성 영역이 현미경적으로 분리된 광학 조직을 보인다고 보고되었다.³⁹⁻⁴¹ 이때 이 상은 $\text{SmC}_\text{A}\text{P}_\text{A}$ 및 $\text{SmC}_\text{S}\text{P}_\text{F}$ 의 homochiral 구조를 형성한다. 흥미로운 사실은 B2 상은 B4 상에 비하여 훨씬 더 유동적임에도 불구하고 적절히 조건을 조절하면 두개의 순수키랄 영역을 형성한다는 점이다.

앞서 그림 8에 보여준 바와 같이 $\text{SmC}_\text{S}\text{P}_\text{A}$ 상태에서 분자의 말단 사슬들이 서로 평행하게 배치할 수 있어 안정하므로, 지금까지 보고된 대부분의 B2상은 $\text{SmC}_\text{S}\text{P}_\text{A}$ 상태를 가진다. 그런데 $\text{SmC}_\text{S}\text{P}_\text{A}$ 상태는 라세믹이다. 즉, 층의 키랄성은 한 층에서 다른 층으로 갈때 달라진다. 경사도(clinicity) 역시 거

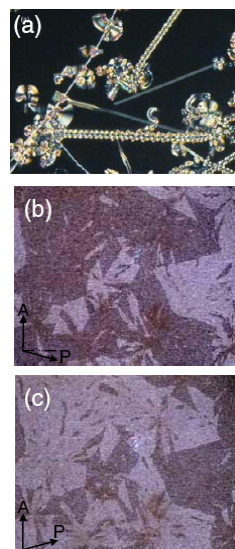


그림 11. B2-형 광학 조직의 현미경 사진: (a) spiral texture,³⁸ (b) 키랄 분리 영역(chiral separated domain): 두 가지 상은 직교 편광자를 약간 돌려줌으로써 구분할 수 있다.

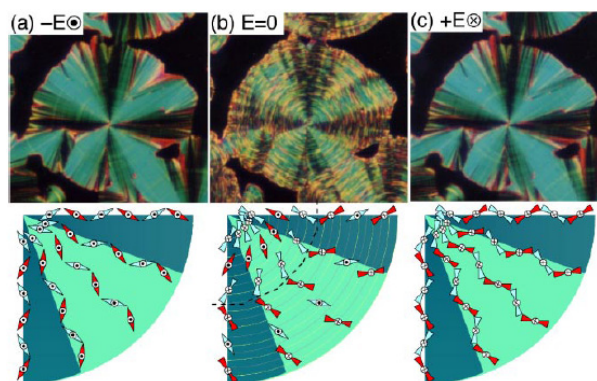


그림 12. 전기장의 인가 유무에 따른 라세믹 B2 상의 편광현미경 사진²⁰: (a) 및 (c) 전기장하에 형성된 SmCAPF 구조, (b) 전기장 부재시 형성된 SmCSPA 구조. 사진 아래는 분자 배열 방식을 보여주고 있다.

시적으로 보아 바뀐다. 즉, 오른쪽으로 경사진 영역은 왼쪽으로 바뀐 후 다시 오른쪽으로 바뀐다.

결과적으로 그림 12b에 보여준 특성적 fringe 조직을 보이게 된다. 외부 전기장을 인가하면 라세믹 상 구조를 유지한 채로 SmCAp_F 상태가 유도된다. 반대의 극성을 가진 두개의 SmCAp_F 상태는 anticlinic 구조를 갖고있으므로 해서 그림 12a 및 12c에서처럼 광학적으로 구별이 불가능하다. 이러한 층간 배열 형태(configuration) 상태는 선호되지 않는다. 따라서 그림 13에서처럼 SmCAp_F 상태(라세믹 층)는 사각파를 인가시 SmCsP_F 상태(순수키랄 층)로 변환한다. 반면, 삼각파는 라세믹 구조를 안정화시켜, 순수키랄 층을 다시 라세믹 층으로 변환시킨다.^{20,42}

2.1.3 B3 Phase

B3 상은 B2 및 B4 상 사이에 자주 나타나며 다른 B_n 상들에 비해서 그 구조와 성질이 덜 알려져 있다. 그림 14에 나타난 바와같이 B3 상을 급냉시켜 얻은 광학조직은 B2 상과 유사한 조직을 보이며, 천천히 냉각시키면 그 영역들이 무너진다. 전기광학적 응답 특성이 없다고 보고되어 왔으나, 150 nC/cm^2 이상에서 큰 자발 분극을 나타내는 강유전성 스위칭 전류가 관찰되기도 하여 분명치 못하다. X-선 회절 측정에서, 그림 15에 나타내었듯이 소각 영역에서 여러 개의 예리한 피크에 더하여 광각 영역에서 수많은 예리한 피크가 관찰된다.^{9,11,47}

이러한 사실로부터, B3 상은 평면내 고차원 스펙트럼상이라기 보다는 결정상으로 간주되기도 하였다.⁴⁸ 한편 분자 동력학적으로 B3 상이 결정상 보다는 B2 상과 유사하다는 보고

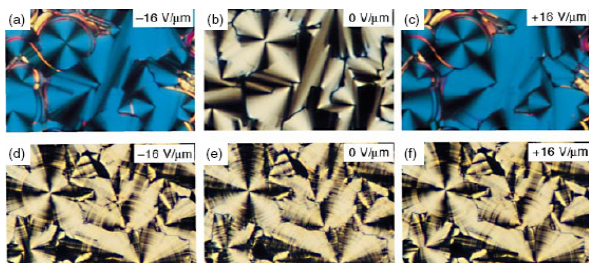


그림 13. (a)–(c) 직각파 및 (d)–(f) 삼각파 인가시 관찰된 B2 상의 현미경 사진.²⁰

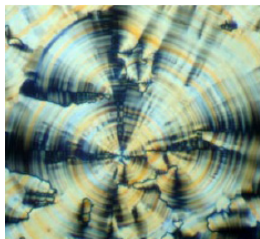


그림 14. B3 상의 전형적인 편광현미경 사진.

^{49,50}는, B3 상이 고차원의 스펙트럼 상일수 있음을 강하게 시사한다.

2.1.4 B4 Phase

B4 상은 BCLC 계에서 가장 낮은 온도 영역에서 나타나고, 특히 키랄성의 관점에서 많이 연구되어졌다. 그림 16에 서처럼 편광현미경으로 관찰시 B4 상의 광학 조직은 투명한 진한 청색 영역으로 나타난다. 이때 가장 인상적인 점은 B4 상에서 자발적인 키랄 분리(resolution)가 관찰된다는 것이다.^{9,47} B4 상의 현미경 사진을 살펴보면, 그림 16b에서처럼 직교된 편광자 사이에서 균일한 광학 조직을 보이고, 그림 16a에서처럼 편광자를 직교 상태에서 5° 벗어나게 할 때 뚜렷하게 명암 영역이 구분되며, 그림 16c에서처럼 검광자를 역으로 돌려주면 광학 조직상의 명암 영역이 반대로 교체된

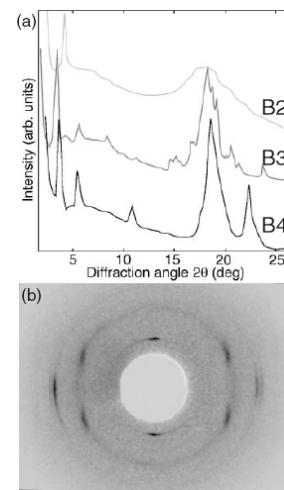


그림 15. (a) 화합물 2($R = \text{OC}_8\text{H}_{17}$)의 B2, B3 및 B4 상의 X-선 회절곡선, (b) 화합물 2($R = \text{C}_8\text{H}_{17}$)의 평면 배향시킨 B3 상에서 얻어진 2D X-선 패턴.

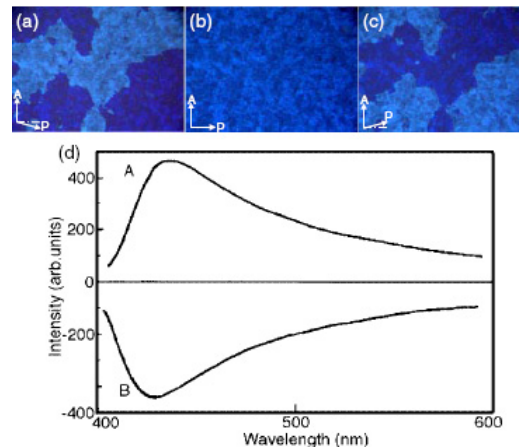


그림 16. 화합물 2($R = \text{OC}_8\text{H}_{17}$)의 B4상의 편광현미경 사진: (b) 직교 편광 상태; (a) 한 편광자를 시계방향으로 조금 돌린 상태, (c) 반시계방향으로 조금 돌린 상태, (d) 화합물 27 ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}$)의 각 키랄 영역으로부터 얻은 CD 분광분석도.⁴⁸

다. 이러한 결과는 이 두 상이 키랄 영역이라는 것을 의미한다. 그림 16⁴⁸에서처럼 각 영역으로부터 상반된 CD 분광분 석도가 얻어지므로, B4 상의 현미경 사진에서 보여주는 밝기 변화는 좌/우선성에 기인한다 하겠다. 그림 17에서처럼 B4 상의 X-선 회절 실험으로부터 소각영역에서 스펙트럼 층 간격에 해당하는 3차원 이상의 고차 회절이 관찰되었다. B4 상의 층 간격은 Bn 상들 가운데서 가장 커서 경사지지 않은 상으로 제시되었다.¹¹ 한편, 광각 영역에서 B3 상과 비교하여 회절 피크의 수는 감소하고 너비는 증가하였다.^{49,50} B4 상은 유전 상수가 낮고 전기장에서 스위칭 특성이 없지만, 외부 전기장의 부재시에도 SHG가 관찰된다.^{47,48,51} 결론적으로, 키랄성의 근원으로써 B2상의 경우는 분자의 경사짐에 의한 층 키랄성이며, B4상의 경우는 형태 키랄성이라 할 수 있다.

2.1.5 B5 phase

1988년에 처음으로 관찰된 이래 지금까지 극히 적은 수만 보고되어 있다.^{39,52-55} 그림 18에 B5상을 형성한다고 보고된 분자들의 예를 나타내었다.^{54,55} 화합물 16 및 17의 B5 상에서는 높은 전도성 때문에 대응하는 스위칭 전류 피크를 얻지 못했지만 삼안성(tristable) 광학적 응답특성이 관찰되었다. 한편, 화합물 18의 B5 상에서는 강유전성 쌍안성(bistable) 스위칭과 반강유전성 삼안성 스위칭이 관찰된 바 있었다. B5 상에 해당하는 광학 조직 및 전기광학적 응답성은 B2 상과 유사하지만, 광각 영역의 X-선 양상은 크게 다르다. 그림 19^{54,55}에 나타난 바와 같이 표면 배향시켜 얻은 2D X-선 양상에서, 광각 영역의 회절은 소각 영역에 대해 수직하게 나타난다. 그림 19c에서처럼 B5 상의 평면내 분자 쌓임이 제한되었다.^{52,53} B2 상에 비하여 좁은 너비의 세 개의 회절 양상으로부터 층내에 2D rectangular cell이 존재한다고 제시되었다: 이

때 밀러 지수는 (110), (220), (210)이며, 화합물 13 및 15($n = 12$)에서 측정되는 각각 $a = 0.90 \text{ nm}$, $b = 0.64 \text{ nm}$ ⁵⁶ 및 $a = 0.65 \text{ nm}$, $b = 0.35 \text{ nm}$ ⁵⁷이었다.

2.1.6 B6 phase

B6 상은 그림 20a에 나타난 화합물 18에서 처음으로 보고되었으며,^{52,53} 지금까지 비교적 적은 수의 화합물에서 이 상이 확인되어 졌다. 그림 20b에 나타낸바와 같이 B6상에서는 막대형 분자의 SmA 상에서 관찰되는 긴 팬형(long fan-shaped) 광학 조직이 자주 관찰되며,³² 드물게 호미오토로픽 광학조직이 관찰된다.³³ 그림 21a에 자기장에 의하여 배향된 B6 상으로부터 얻어진 2D X-선 패턴을 나타내었다.^{52,53,56}

소각 영역에서는 분자 길이의 반보다 작은 주기에 해당하는 단지 하나의 회절만이 보인다. 이러한 주기성은 B6 상이 그림 21b에서처럼 층간삽입(intercalated) 구조를 가짐을 의

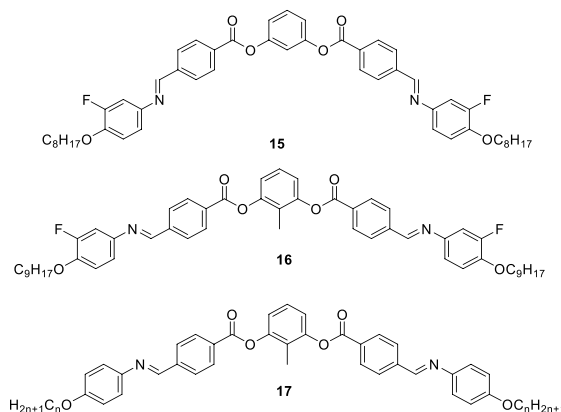


그림 18. B5 상을 나타내는 분자의 구조식.

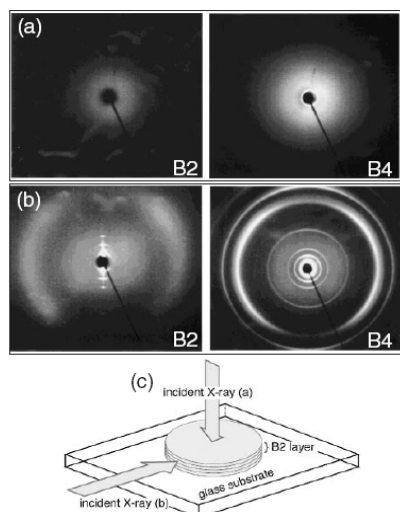


그림 17. (a) 기질에 입사광을 수직으로 쏘일 때, 또는 (b) 수평으로 쏘일 때 얻어진 B2 및 B4 상의 2D X-선 패턴.⁴⁴ (c) X-선 조사 방향.

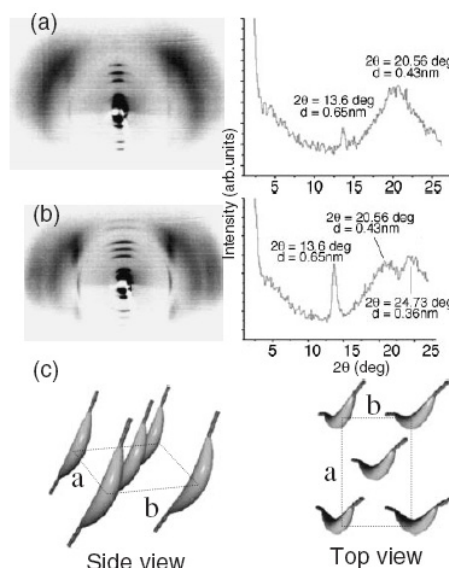


그림 19. (a) 및 (b) 표면 배향시킨 두개의 B5 상이 보여주는 2D X-선 회절양상.⁵⁶ (c) B5 상에 대해 제안된 분자 배열 구조.

미한다. 또한, 분자는 층 내에서 기울어져 있으며, 화합물 17 및 18의 경우 경사각도가 약 25° 및 10° 로 각각 구해졌다.^{52,53} 한편, 광각 영역에서 네 개의 무디고 펼쳐진 회절 피크가 관찰되었으며 이로부터 평면 내 액상 질서가 제안되었다.

2.1.7 B7 phase

그림 22에 B7 상을 나타내는 몇가지 화합물의 구조식의 예를 나타내었다.⁵⁹ B7 상은 중앙의 페닐 고리에 니트로기가 치환된 BCLC 분자(화합물 23)에서 그림 23^{59,66}에 나타난 바와 같은 특징적인 광학조직이 관찰된 이래 매우 관심을 끌게 되었다. B7 상에서 관찰되는 가장 전형적인 광학 조직은 그림 23a에 나타난 나선형 필라멘트(spiral filament)이다. Kent 주립대의 Jákli 등은 좌선성(left-handed)과 우선성(right-handed) spiral이 동일하게 존재하며, 나선형 조직이 단일, 이중 또는 삼중 코일로 형성된 스멕틱 필라멘트로 구성되어 있음을 보여주었다.⁵⁹ 또한 그림 23b에 나타난 바와 같이 B4 상과 유사한 킬랄성 micromosaic domain도 관찰되었으며, 그림 23c-g에 나타난 바와 같이 myelinic-형, accordion형, checker-board-형, banana-leaf-형 및 circular domain 광학 조직도 관찰되었다. 전기장 인가시 iso-B7 상전이온도보다 조금 낮은 온도에서 ferroelectric-형 전기광학 스위칭이 관찰되었다.⁵⁹ 한편, 국내의 연구진은 화합물 24를 합성하여 고분해능 입자광속속기를 사용하여 그 B7상을 조사하여 그림 24f에서처럼 광각영역에서 액체형의 넓게 펼쳐진 scattering이 관찰되고, 소각영역에서는 경사진 스멕틱 층의 층간격에

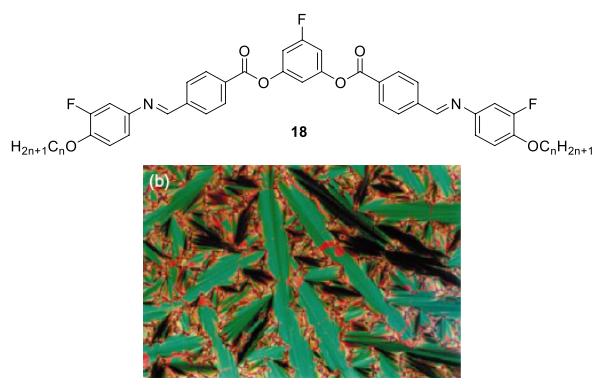


그림 20. (a) B6 상이 처음 관찰된 화합물의 구조식. (b) B6 상에서 관찰되는 전형적인 광학조직.



그림 21. (a) 배향시킨 B6 상의 2D X-선 패턴. (b) B6 상에서 제안된 분자 배열 구조: 층 간격이 BCLC 분자의 길이의 1/2보다 작다.

해당하는 회절과 더불어 helical 구조에 의한 회절도 관찰되어짐을 보고하였다.⁶⁶

또한 일련의 과학자군은 Science지에 B7 상은 그림 25에 나타난 바와 같이 편극변조구조(polarization modulated structure)를 갖는다고 제안하였다.⁶⁷ 결과적으로, 앞서 살펴본 특징적인 광학조직에 근거하여 B7 상을 확인할 수 있겠으나, 때때로 조심해야 할 필요가 있다. 즉, 어느 액정상이 spiral 및 ribbon domain 광학조직을 보인다고 해서 반드시 B7 상이라 단정 지을 수 없다.^{36-39,51,58,68}

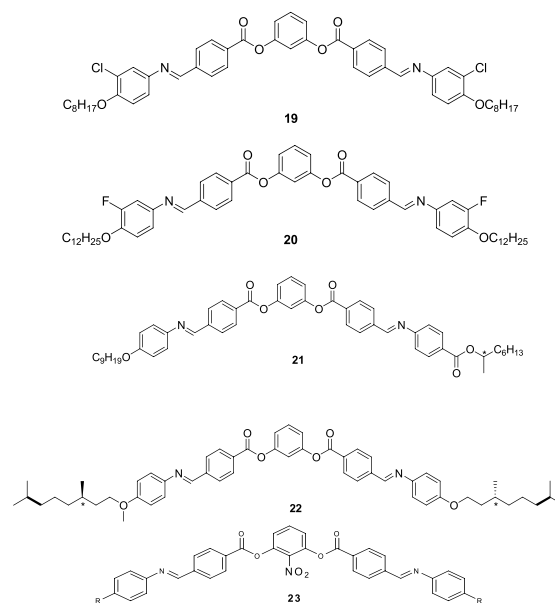


그림 22. B7 상을 나타내는 몇가지 화합물의 구조식.

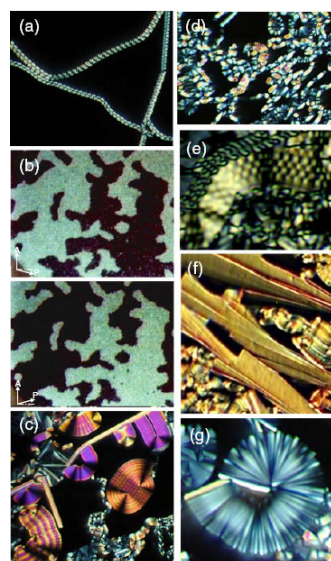


그림 23. B7 상에서 관찰된 전형적인 광학 조직: (a) 나선형, (b) chiral separated microdomain,⁶⁴ (c) circular, (d) myelinic-형, (e) checker-board-형, (f) 바나나잎-형 및 (g) accordion-형 영역.

2.3 극성(Polarity)

메소상이 극성이라는 것은 액정 분자가 영구 전기 쌍극자 모멘트(electric dipole moment)를 가지고 있으며, 쌍극자들이 일정한 방향으로 정렬해 있는 특성을 의미한다. 이러한 극성 특성은 쌍극자들이 모든 액정 층에서 한 방향으로 정렬해 있는 강유전성(ferroelectric)과 한 층 내에서는 한 방향으

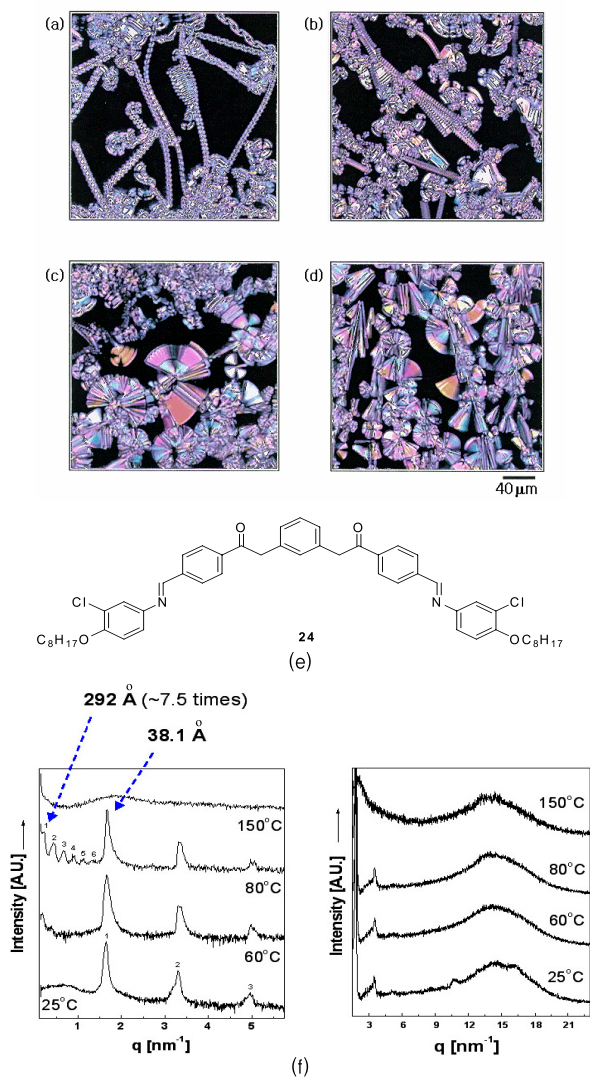


그림 24. (a)–(d) 화합물 24의 등방성 액체상을 냉각시 얻어진 B7 상의 편광 현미경 사진, (e) 화합물 24의 구조식, (f) 화합물 24의 B7상으로부터 주어진 온도에서 얻은 소각(왼편) 및 광각(오른편) x-선 회절곡선: 포항 광가속기를 사용함으로써 훌륭한 결과가 얻어졌다.⁶⁰

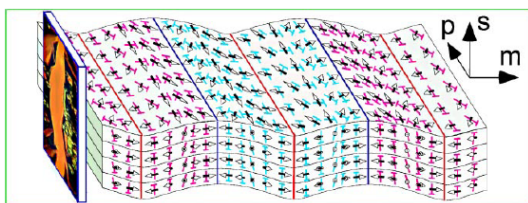


그림 25. B7 상에서 제안된 편극 변조 구조.⁶⁹

로 정렬해 있으나 이웃한 층 간에는 서로 반대 방향으로 정렬해 있는 반강유전성(anti-ferroelectric) 상태로 나누어진 다. 강유전성 특성은 전기장이 인가되지 않은 상태에서도 자발분극(spontaneous polarization)을 갖고 있기 때문에 전 기장과 선형적으로 상호작용하게 되어 기존 상용화된 액정 재료에 비하여 빠른 응답속도 특성을 나타낼 수 있다. 그런데 액정 재료와 같은 유연 물질(soft matter)의 유동상이 강유전 성을 가질 수 있음은 최근에 와서야 발견되었다. 강유전성 액 정은 1975년 Meyer 등⁷⁰에 의하여 막대형 키랄성 분자(화합 물 25)가 형성하는 경사진 스멕틱상(SmC*)에서 처음으로 발 견되었다. 이러한 화합물이 극성(polar) 스멕틱상을 형성하 는 이유로서 키랄성 분자가 경사진 스멕틱상을 형성할 때 분 자배열 상태의 대칭성이 감소하여, 즉 layer plane, tilt plane 에 더하여 polar plane이 발생되어 자발분극이 유도되기 때 문으로 설명하였다(그림 27: 콜로라도 주립대 Walba 교수 작성).

이러한 발견이후 오랫동안 막대형 키랄성 분자만이 강유 전성 메소상을 발현할 수 있다고 알려져 왔다. 이를 부연하여 설명하자면 그림 28에서처럼 일반적으로 영구 쌍극자 모멘 트를 가진 막대형 액정분자는 $D_{\infty h}$ 의 대칭성을 가지므로 그 액정상의 대칭성이 충분히 커서 자발분극을 나타내지 못한 다. 따라서 자발적 전기분극이 가능한 극성 대칭성(polar symmetry)을 나타내기 위해서는 또 다른 구조적 요소를 도 입시켜야만 한다. 예로써, SmC*의 경우 거시적 대칭성이 C_{2h} 에서 C_2 로 감소하여 자발분극이 가능해져 강유전성을 나 타낼 수 있다.

이러한 맥락에서 메소상에서 분자배열구조에서 대칭성을 감소시킬 수 있다면 비키랄성 분자라도 극성 스멕틱상을 형

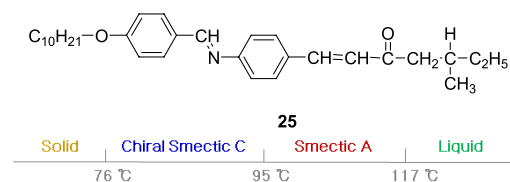


그림 26. 최초의 강유전성 액정분자의 구조 및 전이온도.

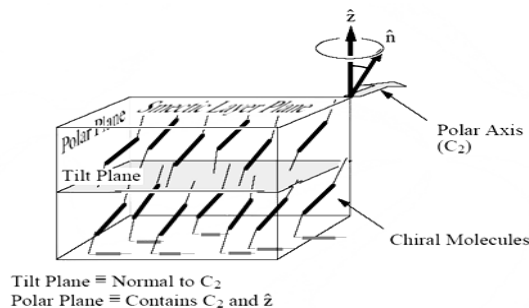


그림 27. 막대형 키랄성 액정분자의 강유전성 액정상의 입체적 요소.

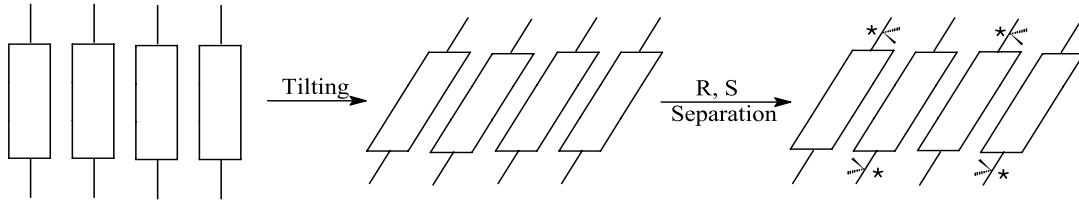
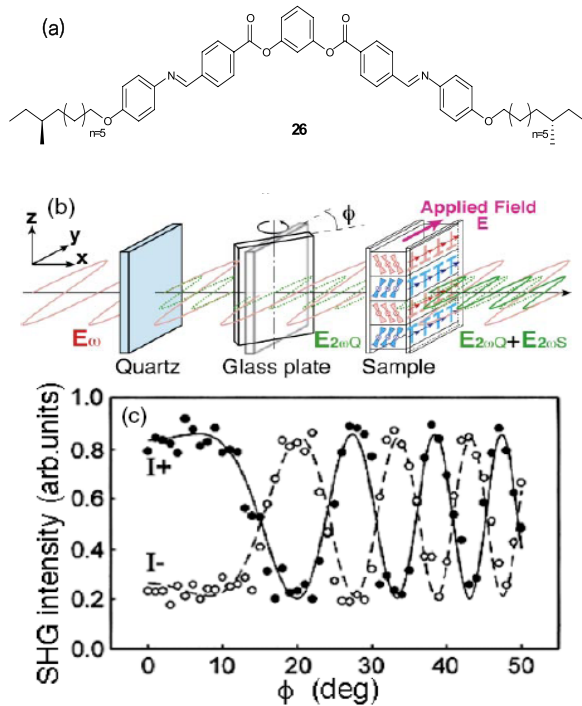
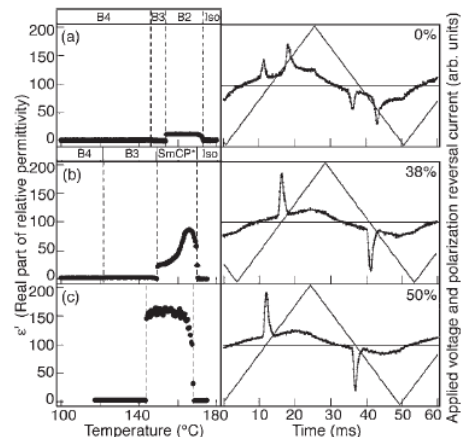


그림 28. 막대형 액정분자의 대칭성 변화 과정에 대한 개념도.

그림 29. (a) 강유전성 B2 상을 나타내는 화합물의 구조식, (b) SHG 간섭측정법(interferometry)의 광학 장치 정렬, (c) 양성 및 음성 전기장 인가후 화합물 26의 면-배향 B2 상으로부터 얻어진 SHG 간섭 그림(interferogram).⁷³

성할 수 있다. 결론적으로, 강유전성 상을 발현시키기 위해서는 C_n ($n = 1, 2, 3, 4, 6$), C_s 및 C_{nv} ($n = 2, 3, 4, 6$) 중 하나의 point symmetry를 가지면 된다. 즉, SmC^* 를 나타내는 C_2 대칭성은 단지 이러한 예 중 하나에 해당된다 하겠다. 만약 분자가 막대-형이 아니고 디스크-형도 아니며 비대칭적이라면, 예로써 굽은-형 및 원추-형의 경우, 조밀 쌓임 유형에서 스펙트릭 층구조나 원주형 간상체를 형성한다. 이때 분자들이 C_{2v} 및 $C_{\infty v}$ 대칭으로부터 스펙트릭 층 상에서 분자들이 보다 효율적으로 쌓일 수 있어 굽은 방향이나 꼭지점 방향을 따라 거시적 쌍극자 모멘트를 가져 polar order가 발생할 수 있다. 즉 비키랄성 액정분자라도 강유전성을 나타낼 수 있게 된다. 한편, 극성 스위칭을 위한 필요 요건은 쌓임이 비교적 강하되 너무 강해지면 안된다는 측면에서 BCLC 분자야 말로 극성 질서를 발현하는 좋은 예라 하겠다. 또한 쌍극자-쌍극자간 인력이 적절한 강유전성 상을 발현시키는데 유효하게 작용된다고 본다.⁷¹ 실제로, 폴리펩티드^{8,72,73} 및 방향족 폴리에스터⁷⁴

그림 30. 화합물 26($n = 8$)와 화합물 2($R = OC_8H_{17}$)의 세가지 혼합비의 혼합물에서 5 kHz 삼각파 인가시 얻어진 dielectric constant 및 switching current 양상.⁸⁰

에서 자발적으로 극성 질서도를 가지리라 제안되기도 하였다.

액정의 강유전성 상태를 확인하는 방법으로는 분자의 스위칭 시 자발분극의 역전에 의한 polarization reversal current를 측정하는 방법⁷⁶, 비선형 광학 활성(Second harmonic generation, SHG)를 측정하는 방법이 알려져 있다.⁷⁷⁻¹⁵⁰ SHG 측정 방법은 그림 29b에서 처럼 SHG 활성 매체인 석영결정과 시료사이에 삽입된 유리 기판을 회전시킬때 유리 기판의 회전각도(ϕ)의 함수로써 SHG interferogram이 얻어진다.⁷⁹ 그림 29c에서처럼 화합물 25의 cell 표면에 평행한 양성 전기장(닫힌 원) 및 음성 전기장(열린 원)을 인가후 외부장 부재 하에서 각각 얻어지는 I^+ 및 I^- SHG 양상으로 부터 평면 배향된 B2상이 강유전성 상태임을 알 수 있다.

강유전성과 반강유전성을 측정하는 또다른 방법은 스위칭 전류 및 유전상수의 측정이다. 그림 30에 B2상이 각각 반강유전성 SmC_sP_F 및 강유전성 $SmC_A P_F$ 인 화합물 2($R = OC_8H_{17}$) 및 화합물 26($n = 8$)의 혼합물에서 측정된 결과를 나타내었다.⁷² 스위칭 전류의 측정은 iso-B2 상전이 약 3°C 아래에서 행하여졌으며, 유전 상수의 측정은 5 kHz에서 온도의 함수로써 얻어졌다. 화합물 26($n = 8$)가 0 wt% 및 50 wt%인 시료에서 각각 전형적인 반강유전성(두개의 스위칭 전류 피크 및 낮은 유전 상수) 및 강유전성 거동(한개의 스위칭 전류 피크 및 높은 유전 상수)이 관찰되었다. 한편, 화합물 26($n = 8$)가 38 wt%인 시료에서 유전 상수는 온도에 따라

100에서 20으로 변화되었다. 이것은 온도를 낮출 때 강유전성 상에서 반강유전성 상으로 상변화가 일어남을 의미한다.

지금으로부터 30여 년전 de Gennes⁷²은 이론적으로 이축성 스멕틱 A상이 존재할 수 있음을 예측하였다. 과학자들은 이를 C_M 상이라 불렀다. 여기서 하첨자 M은 McMillan⁷³을 의미한다. 이후, Brand 등⁷⁴은 분자 대칭성에 따른 메소상의 polar direction의 변화를 설명하였다(그림 31). 이러한 이론적 근거를 토대로 최근, 몇몇 연구진⁷⁵은 비대칭성 BCLC 분자 위주로 이축성 및 극성 스멕틱 A상(SmAP)이 형성될 수 있음을 보고하였다.

2.4 키랄성(Chirality)

액정 재료의 키랄성은 분자의 구조가 거울 대칭상을 갖지 않는 키랄 구조를 갖는 경우 나타난다. 액정 네마틱 상에서는 분자들이 나선형을 정렬하는 구조를 나타내며, 이를 특히 콜레스테릭(cholesteric) 상으로 부른다.

스멕틱 상에서는 분자의 쌍극자 방향이 액정 층 내에서 한 방향으로 정렬해 있고 동시에 층 내에서 액정 분자의 주축이 일정 방향으로 tilt 되면서 거시적으로 분자들의 정렬 상태의 거울 대칭성이 깨어진 키랄 구조를 갖게 된다. 흥미로운 사실은 BCLC의 경우 분자가 키랄 구조를 갖지 않는 경우에도 거시적인 키랄 구조를 가질 수 있다는 점이다. 그림 8에서 제시된 것처럼 BCLC의 쌍극자들이 한 방향으로 정렬하면서 동시에 일정 방향으로 tilt 되면서 거시적인 키랄 특성이 획득되는 경우가 보고 되었으며, 비슷한 시기에 BCLC가 twist된 구조 이성질체를 형성함으로써 키랄 특성이 나타나는 현상이 보고 되었다(그림 32).²³

또 한 가지 BCLC의 키랄성과 관련한 매우 흥미로운 현상

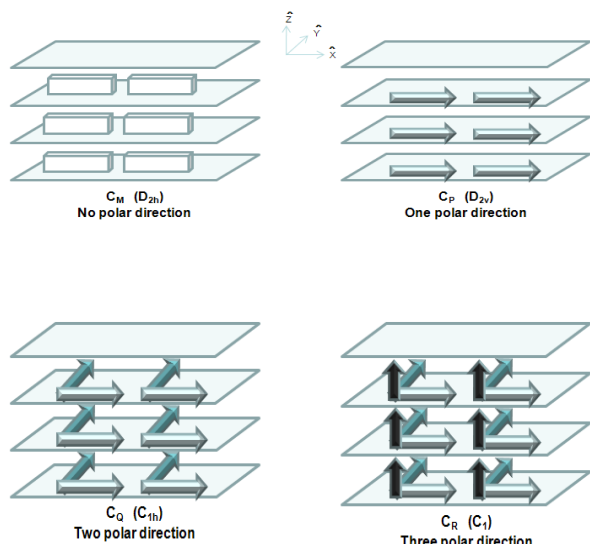


그림 31. Brand 등이 예측한 분자 대칭성의 변화에 따른 메소상의 polar direction.

은 외부 전기장에 의한 키랄성의 반전 현상(chirality inversion)이다. 일반적으로 키랄성은 변화되지 않는 물질의 고유한 성질이다. 액정 재료의 강유전성 SmC^* 및 반강유전성 SmC_A^* 에서 역시 많은 경우 키랄성의 변화 없이 분자들의 스위칭이 발생한다. 그러나 2000년대 중반 층 구조에 의한 키랄성(layer chirality)이 외부 전기장 인가시 라세믹에서 순수키랄로 변환되는, 즉 키랄성의 반전이 일어남이 실험적으로 확인되었다. 이 경우 분자는 분자의 장축이 고정된 채로 쌍극자의 방향이 회전함으로써 키랄성이 반전된다. 이러한 현상은 BCLC가 아닌 전통적인 키랄성 강유전성 및 반강유전성 상을 갖는 액정 재료에서는 전혀 발생된 바 없었다. 그림 33a 및 33b에 분자 장축 방향으로 스위칭하는 경우와 경사진 원

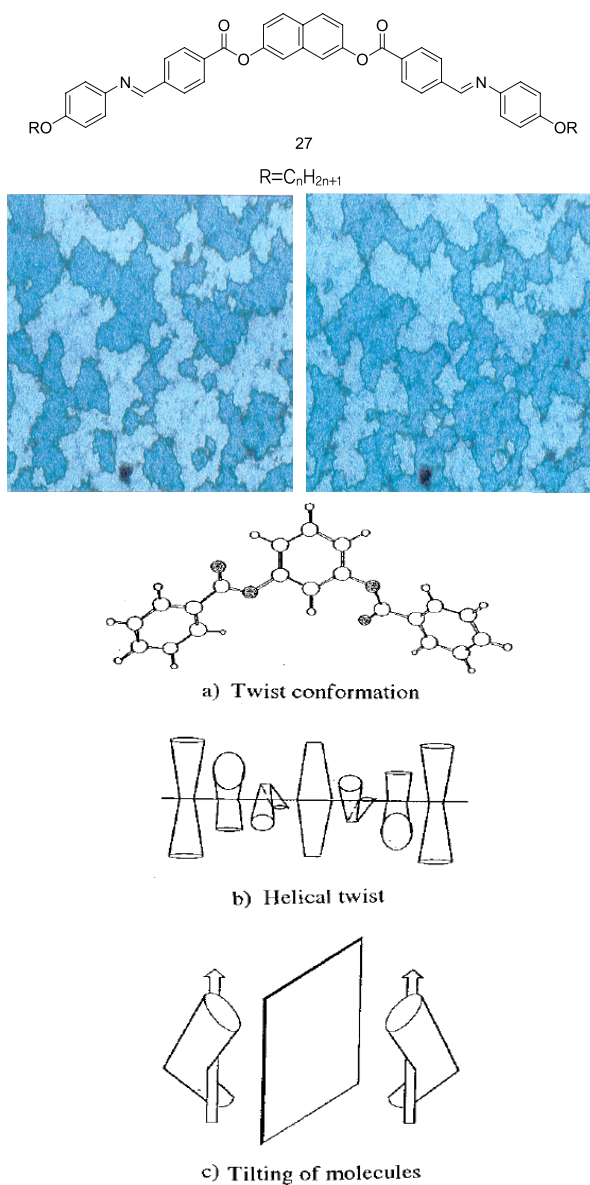


그림 32. BCLC의 구조 이성질체 형성에 의한 우선성 및 좌선성 키랄성 영역의 분리.

추체(cone) 주위로 일어나는 스위칭을 도식적으로 보여 주었다.

그림 34에 보여준 몇가지 화합물에서 분자 장축 방향으로의 스위칭이 관찰되었다.⁸¹⁻⁸⁵ 대부분의 경우에 이러한 스위칭은 높은 전기장, 낮은 주파수 및 높은 온도의 특별한 조건 하에 발생하게 된다.

비키랄성 BCLC 분자와 두개의 키랄성 거울상체의 고전적인 라세믹 혼합물간에 중요한 차이점은 두개의 거울상이성질체간의 균형에 있다. 후자의 경우 두 이성질체간의 비율이 항상 50:50이겠으나 전자의 경우 두 이성질체간의 균형이 깨질 수 있다. 어쨌든 BCLC의 경우 외부에서 키랄성 도입이 없다면 격리된 키랄성 영역의 면적비는 50:50이다. 계의 키

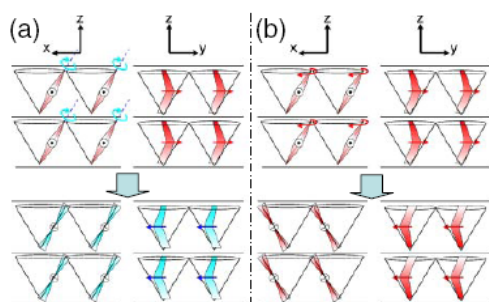


그림 33. (a) 분자 장축 및 (b) tilt cone 주위로 분자가 스위칭하는 것에 대한 개념도.¹

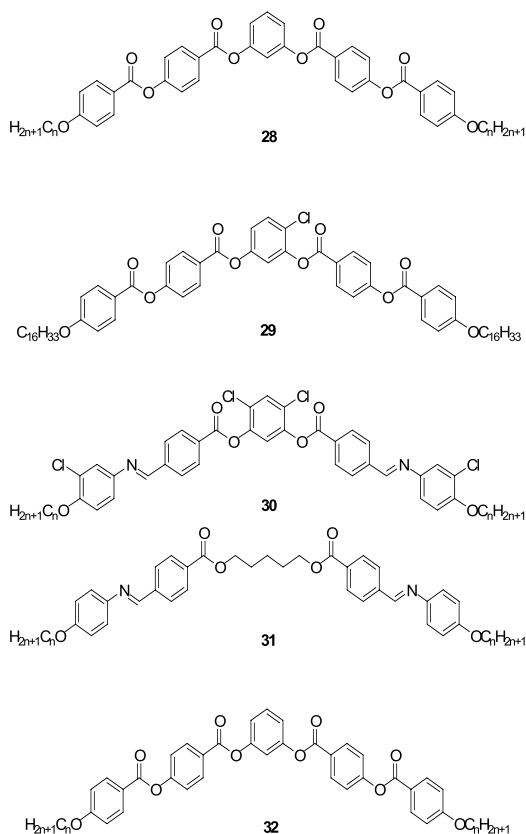


그림 34. 분자의 장축을 따라 스위칭(chirality switching)을 한다고 보고된 화합물의 구조식.

랄성을 조정하는 가장 간편한 방법 가운데 하나는 키랄성 분자를 소량 첨가하는 것(doping)이다. 보통의 거울상체 혼합물에서 거울상 초과량(ee)은 $(N_R - N_S)/(N_R + N_S)$ 로 정의된다. 여기서 $N_{R(S)}$ 는 R(S) 이성질체의 수이다. 라세믹 혼합물에서 ee는 0이며 광학 활성 이성질체에서 ee는 1이다. 만약 20%의 R 이성질체를 dope시키면, ee는 2/12가 된다. 그러나 BCLC 메소젠에서는 상황이 달라진다. 키랄성 분자를 20%만 dope하여 줌으로써 ee = 1가 되게 할 수 있다. 그림 35a에서 처럼, 표준화 원편광 이색성(CD) 신호는 키랄 함량의 증가에 따라 증가하다가 포화되어진다.⁸⁶ 그림 35b에는 host와 dopant가 말단 사슬을 제외하고는 동일한 구조를 갖는 경우를 나타내었다. 도핑 효과는 말단 사슬이 더 짧을 때, 즉 키랄 위치가 핵에 더 가까울 때, 더 확실하게 나타났다. 반면, 더 긴 말단 사슬을 갖는 dopant를 첨가시에는 키랄 함량의 증가에 따라 거의 선형적으로 CD 신호의 세기가 변화되었다. 이로부터, BCLC 분자는 두개의 키랄 유형을 가지며, 비섭동상태에서 계는 라세믹이지만, 두 키랄 유형의 비율은 고정되어 있지않고, 키랄성 dopant에 의하여 매우 심하게 영향을 받는다는 사실을 알 수 있다.

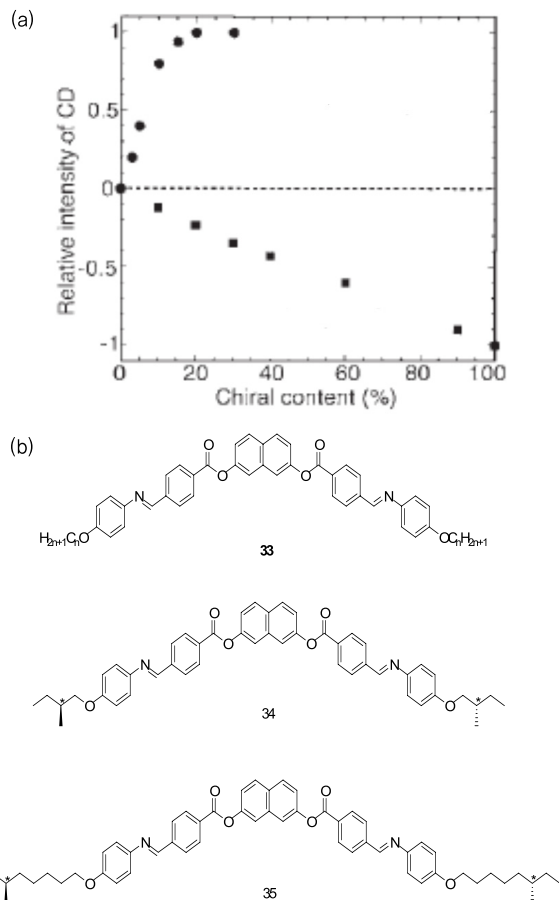


그림 35. (a) 키랄성 함량과 CD 신호세기의 함수관계: 화합물 33/화합물 34(단한 원); 화합물 33/화합물 35(단한 네모).⁸⁶ (b) 화합물 33-35의 구조식.

2.5 이축성(Biaxiality)

현재 기업에서 양산 중인 LCD는 대부분 분자 장축의 주 방향자(n)를 따라 배향하는 일축성 네마틱 액정(uniaxial nematic liquid crystal, N_u)을 이용하고 있다. 이와 달리 이축성 네마틱 액정(biaxial nematic liquid crystal, N_b)에서는 제 2의 부방향자(m)를 따라서 부가적으로 배향 질서가 존재하게 된다. 따라서 이러한 이축성 네마틱 액정을 사용하면 훨씬 빠른 응답 속도를 나타내는 것이 가능할 수 있으며, 또한 제 2, 제 3축에 의한 굴절률 보상으로 보다 우수한 시야각 특성을 갖는 디스플레이 소자가 될 수 있다. 이축성 네마틱 상은 1970년 미국의 Marvin Freiser⁸⁷가 길고 납작한 모양의 분자들이 이축성 네마틱 액정상을 형성할 수 있을 것이라고 처음 이론적으로 예측하였으며, 농도전이형 액정(lyotropic liquid crystal)에서 실험적으로 최초로 발견되었다.⁸⁸ 반면, 온도전이형 액정(thermotropic liquid crystal)에서는 실험적으로 그 존재가 확인되지 않아 액정 재료의 잃어버린 성배로 불려왔다. 이축성 액정 상을 찾기 위한 연구는 다양한 방법으로 진행되어 왔는데, 최초에는 그림 36에 제시된 것과 같이 막대형 분자 그림 36a를 디스크형 분자 그림 36b와 혼합하여 이축성을 획득하는 접근이 주를 이루었다(그림 36c). 막대형이나 디스크형 분자들은 유전을 이방성으로 인해 전기장에서 각각 방향자(n)에 따라 배열한다. 즉 그 네마틱상은 일축성이다. 그러나 만일 그림 36c와 같이 막대형과 디스크형의 혼합하여 주면 두 가지 다른 모양의 배제부피로 인해 막대와 디스크가 서로 수직인 주방향자(n)와 부방향자(m)를 갖게 되므로 그 네마틱상은 이축성을 보일 수 있다. 하지만 막대형 분자와 디스크형 분자는 혼합성이 좋지 않아 거시적

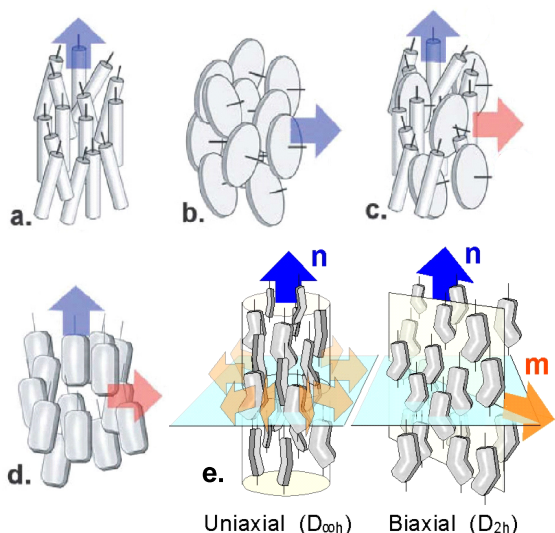


그림 36. 네마틱 상의 도식적인 묘사: 주방향자(n) 및 부방향자(m): (a) 막대형 메소젠의 일축성 네마틱, (b) 디스크형 메소젠의 일축성 네마틱, (c) 막대형-디스크형 혼합물의 이축성 네마틱, (d) 판자형태의 메소젠의 이축성 네마틱, (e) BCLC 메소젠의 일축성 및 이축성 네마틱.

으로 상 분리되는 경우가 많아 효과적이지 못하였다. 이후 그림 36d에서처럼 널판형 분자들을 개발하는 연구가 제안되었으며, 그 길이에 대한 방향자(n)와 폭에 대한 방향자(m)가 존재하므로 이축성 네마틱 액정상 (N_b)을 형성하리라 예측되었다.⁸⁹ 하지만, 이 경우 역시 분명한 이축성 정렬 상태를 보이는 경우를 실험적으로 확인하기 어려웠다. 한편, 그림 36e에서처럼 BCLC 분자는 그 굽은 구조로 인해 그 네마틱상이 이축성을 보일 수 있는 가능성을 가지고 있으며, 2000년대에 들어 실험적으로 분자 대칭성에 따라 이축성을 갖는 경우가 다양하게 보고 되었다.⁹⁰⁻¹⁰¹

이론에 따르면 BCLC 분자의 이축성은 BCLC 메소젠의 상거동에서 강직한 분자 구조의 굽힘성에 의하여, 즉 분자의 굽은 각도에 기초되어진다. 그림 37a에 나타난 것처럼 이축성 네마틱 상은 굽은 각이 109° 인 부근에서 굽힘 각도의 작은 변화($1-2^\circ$) 범위 내에서 직접적인 $N_b - I_{so}$ 상전이가 이루어진다고 예측되어 졌다.¹⁰² 그러나 대부분 합성에서 사용되어지는 1,3-치환 방향족 고리의 굽은 각도는 요구되는 각도 109° 에 비해 너무 큰 각도로 대략 120° 를 보이기 때문에 이러한 상전이를 보이는 BCLC 분자는 흔치 않다.

V-형 메소젠의 경우 fluorenone 코어와 강직한 side group을 사용한 구조가 기대되었다(화합물 36). 그러나 core의 굽은 각도가 90° 에 가까운데 이 값은 이축성 네마틱을 형성하기 위한 이론적인 값보다 매우 작은 값이다. 결과적으로, 이 물질의 네마틱상은 monotropic하고 상온으로 냉각 시 glassy 네마틱상을 보였다.¹⁰³ 최근에 굽은 각도를 증가시키기 위하여 코어의 범위가 oxadiazole로 확장되었다(화합물 37).¹⁰⁴ 즉, thiazole과 thiadiazole을 기반으로 한 메소젠은 좀 더 넓은 굽힘 각도를 제공한다. 이 굽힘 각도는 130° 로 이론값인 109° 보다 값이 크다. 그런데 이러한 분자의 경우 시뮬레이션 실험에 의하여 비선형 헤테로사이클릭의 극성이 이축성을 나타내는데 유리하다고 보고되어졌다.¹⁰⁵ 따라서 BCLC 메소젠의 굽힘방향으로 평행한 횡축의 쌍극자는 이축성 네마틱상을 가지는 영역의 안정성을 올려주게 될 것이라고 기대되어 졌다. 흥미롭게도 이럴 경우 이축성 네마틱인 경

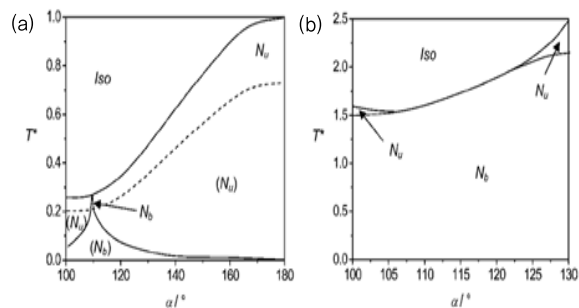


그림 37. BCLC 메소젠의 굽힘 각도에 따른 이축성 네마틱상의 안정성: (a) 횡 방향 쌍극자가 없을 때, (b) 큰 횡 방향 쌍극자가 있을 때.

우에 $N_b - I_{so}$ 상전이에 대한 각도 제한이 없다고 보고되어 졌다(그림 37b 참조).

네마틱 상의 이축성을 조사 방법으로는 Polarized optical microscopy (POM), Conoscopy, X-ray diffraction (XRD), 2D -NMR 측정법 등이 있다.¹⁰⁶⁻¹⁰⁹ (1) Polarized optical microscopy: schlieren texture에서 일축성 네마틱 상은 4-brush와 2-brush의 disclination line이 모두 관찰되며, 이축성 네마틱 상에서는 주로 2-brush의 disclination line이 관찰된다. (2) Conoscopy: 일축성 네마틱을 homeotropic 상태에서 cross polarizer로 관찰하면 cross된 isogyres가 관찰되며, 이축성 네마틱 상에서는 cross된 isogyres가 갈라진 두 개의 isogyres로 관찰된다. (3) X-ray diffraction: 일축성 네마틱 상의 경우 소각영역과 광각영역에서 모두 각각 한 쌍의 흐릿한 회절 양상을 나타내는 반면, 이축성 네마틱 상의 경우에는 광각영역에서 보다 뚜렷한 펼쳐진 회절 양상이 나타나면 특히 소각영역에서 두 쌍의 회절 spot을 나타낸다. (4) 2D NMR: Quadruple tensor 성분 크기와 관련하여 biaxiality parameter는 $\eta = (q_{xx}=q_{yy})/q_{zz}$ 의 관계식으로 표현되어진다. 또한 이축성 네마틱 상의 magnetic susceptibility tensor는 $|c_{zz}| < |c_{yy}| < |c_{xx}|$ 로 표현되며, 일축성 네마틱 상과 이축성 네마틱 상의 NMR spectra 차이를 시뮬레이션할 수 있다. 일축성 네마틱 상은 $\Delta q_1/\Delta q_2 = 2$ 이고, 이축성 네마틱 상은 $\Delta q_1/\Delta q_2 \neq 2$ 이다.

2.6 FE효과(Flexoelectricity)

1969년 Robert B. Meyer⁷⁰가 액정상의 flexoelectric(FE) 효과를 이론적으로 예측하였다. 액정의 FE 효과는 물리적으로 액정 재료의 탄성 변형이 표면의 곡률과 coupling하여 분극을 발생시키는 현상으로서, 분극의 크기가 표면 곡률의 미분 성분에 비례한다는 점에서 고체 물질의 piezoelectric 현상과는 차이점이 있다. 액정 상의 탄성 변형에는 splay, twist

및 bend 변형이 있는데(그림 39), 액정의 FE 효과는 splay 또는 bend 탄성 변형 시에만 나타나며, twist 변형 시에는 거시적인 대칭성으로 인해 나타나지 않는다. 이러한 액정의 FE 효과를 이용하면 기관의 누름이나 구부림과 같은 변형을 전기적으로 인식할 수 있는 센서로 활용할 수 있으며, FE 상수가 큰 재료라면 기계적인 에너지를 전기에너지로 변환시키는 나노전력소자로서 활용할 수 있다.

네마틱상의 탄성 변형시, FE 분극(polarization)은 다음과 같이 표현할 수 있다.⁷⁰ $P_f = e_1 n(\nabla n) + e_3 (\nabla \times n) \times n$ 이 때 P_f 는 FE 분극이고, n 은 네마틱 방향자 벡터이고, (∇n) 와 $(\nabla \times n) \times n$ 은 splay와 bend 변형을 나타내며, e_1 과 e_3 은 각각 splay 및 bend 변형에 해당하는 FE 계수이다. 이러한 FE 계수는 메소상 안에 분자의 배열구조와 메소젠의 분자구조에 의존한다. 큰 FE 효과를 얻기 위해서는 우선 두 가지 FE 계수 e_1 과 e_3 의 값이 커야 한다. 한편 액정 재료는 연속체 (continuum)이기 때문에 재료의 내부에 splay 탄성 변형이 존재하면 다른 어딘가에는 bend 변형이 존재한다. 따라서 큰 FE 효과를 위해서는 FE 계수 e_1 과 e_3 의 차이가 커야 한다. FE 계수는 다시 분자의 쌍극자 모멘트, 굽은 각도에 비례하는 값으로, V-형 화합물의 큰 구부러진 각은 e_3 에 대한 큰 쌍극자 기여로 FE 효과를 증대시킬 유력한 분자구조의 후보로 거론되고 있다. 흥미로운 사실은 FE 효과가 쌍극자 모멘트를 갖지 않는 재료에서도 유도될 수 있다는 점이다. 이는 4중극자(quadrupole)에 의한 효과 때문인데, 액정 분자의 splay 또는 탄성 변형 시, 단위 부피 당 전하의 양의 위치별 변화가 유도되는 효과이다. 분자의 FE 계수의 예측은 통계학적으로 접근하면 BCLC 분자의 bend FE 계수(e_3)의 측정은 분자 코어의 굽인 각도 θ 와 관련되어있다.¹¹⁰⁻¹¹²

$$e_3 = \frac{\mu_{\perp} K_{33}}{2k_B T} \theta_0 \left(\frac{b}{a}\right)^{2/3} N^{1/3}$$

이 표현식에서 $\mu_{\perp}$ 은 분자 장축에 수직인 분자 쌍극자이며 a 와 b 는 분자의 길이 및 폭이다. T 는 절대온도이며 N 은 분자의 수이며 K_{33} 은 bend탄성 상수이다. 이 방법은 분자가 독립적으로 변동하는 것으로 가정한다. 막대형 분자는 $\theta_0 < 1^\circ$ 이며 이러한 네마틱 액정들의 FE 계수들은 1-10 pC/m으로 예측되어지고 측정 값과 잘 일치 한다.¹¹³⁻¹¹⁴ 일반

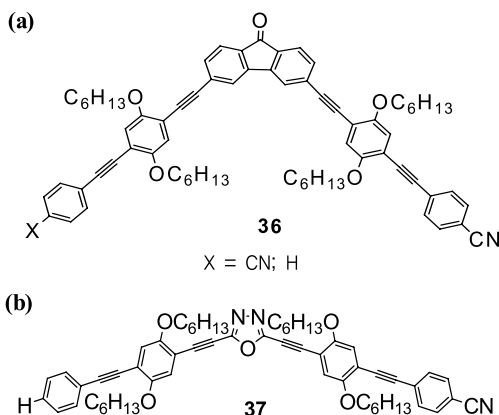


그림 38. (a) 90도 정도의 굽힘 각도를 가지는 V-형 BCLC 화합물, (b) 130-140도 정도의 굽힘각도를 가지는 헤테로사이클릭계 BCLC 화합물.

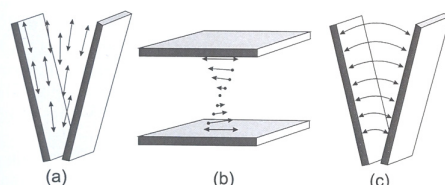


그림 39. 네마틱상의 탄성 변형 모드: (a) splay, (b) twist, (c) bend.

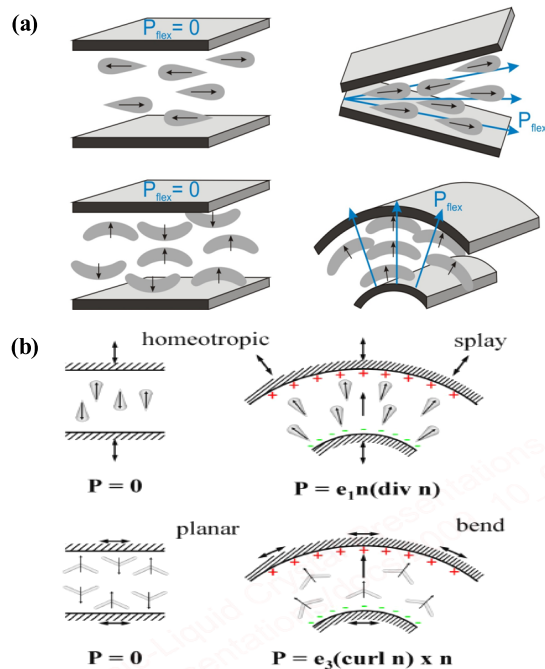


그림 40. Splay 및 bent 변형에 의하여 유도된 polarization: (a) 입체도; (b) 평면도.

적인 바나나-형 분자들은 $\theta_0 \sim 60^\circ$ 이고 나머지 요소들은 대략 같다. BCLC 네마틱중에는 V-형 분자는 특징적인 굽은 모양 때문에 100배 정도 큰 e_3 가질것으로 예상된다. FE 효과는 30년 전에 예측되었고 응용을 위한 매우 잠재적인 매력이있지만 기존의 막대형 액정분자는 1-10 pC/m의 범위에 작은 FE 계수를 가지고 있어 액정의 FE 효과의 실용적인 응용에 제한이 되고 있다.¹¹³⁻¹¹⁶ 그런데 앞서 말한대로 물방울(tapered)-형¹¹⁷ 및 굽은-형 분자¹¹⁸는 보다 큰 FE 계수를 가질 수 있다고 예견되었다(그림 40). 최근 Harden 등¹¹⁹은 비대칭성 염소-치환기를 갖는 BCLC가 매우 큰 $e_3(35 \text{ nC m}^{-1})$ 을 보인다고 보고하였다(그림 41a). 그런데 BCLC는 회전 점도가 높고 네마틱 형성온도가 보통 100°C 보다도 높다는 약점이 있다. 이러한 이유로 저분자량의 막대형 액정안에 첨가하는 BCLC는 적은양의 도판트로서의 사용이 연구되어지고 있다.¹²⁰⁻¹²³ 몇몇의 BCLC 도판트는 e 를 3-4배 증가시켰다고 보고되어졌다.¹²⁰⁻¹²³ 최근 FE 계수 값이 10.3 pC/m값을 보이는 5CB 막대-형 네마틱 액정에 $\theta_0 = 130^\circ$ 을 가지는 BCLC를 첨가하였을 때 5CB 액정의 FE 계수값이 37.2 pC/m값으로 크게 증가하는 것을 보고하였다(그림 41b).¹²⁰ 유사하게 몇몇의 cis 형의 이메소젠성 액정 또한 FE 효과를 증가시킨다고 보고되었다.^{77,121-129}

3. 맺음말

현재 세계적으로 액정재료의 연구분야에 대하여 몇가지

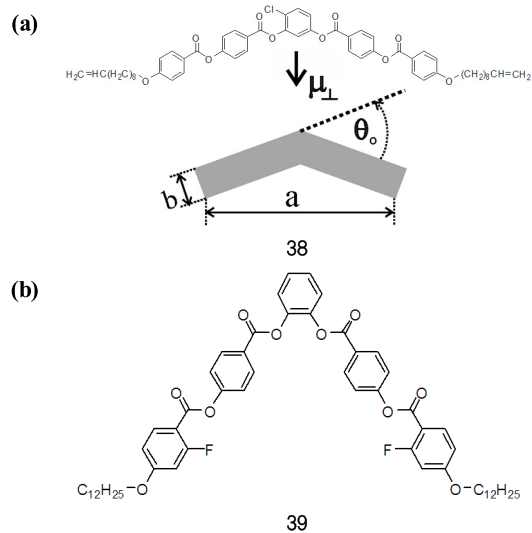


그림 41. (a) 비대칭성 염소 치환 BCLC 분자의 구조와 간단한 기하학적 모델, (b) 막대형 액정에 첨가된 V-형 BCLC 분자의 구조.

주제가 새롭게 핫-이슈로 떠오르고 있다. 예로써, ① 비키랄성 굽은-핵(bent-core) 분자의 극성 스위칭(polar switching), ② 열방성 이축성(biaxial) 네마틱 및 맥밀란(McMillan) 상의 규명, ③ 유방성 크로모닉(chromonic) 액정상(LCLC)을 활용한 편광자, ④ 보상필름용 반응성 액정모노머(reactive mesogen: RM), ⑤ 광이성체를 활용한 액정 탄성 구동체(actuator), ⑥ blue phase의 굴절률 변화에 의한 고속 상전이 특성, ⑦ 네마틱상의 flexoelectric 및 ferroelectric 특성 등이다. 현재 국내에서도 이러한 주제에 관련한 연구의 수행 빈도가 전반적으로 증가되고 있는 추세이다. 본고에서는 이 주제 중에서 가장 널리 연구되고 있는 굽은-핵 액정(bent-core liquid crystal, BCLC) 재료에 대하여 기술하였다. BCLC는 분자 구조를 비교적 쉽게 변화시키면서 다양한 구조의 메소상을 형성시킬 수 있으며, 특히 비키랄성 분자 구조로부터 키랄성 및 극성 메소상을 발현시킬 수 있어 학술적 뿐만 아니라 산업적 응용 측면에서도 매우 흥미로운 연구 주제이다. 그러나 국내에서 이해대한 소개가 충분치 못해왔다. 따라서 본 고에서는 이에 대한 개론적 내용을 기술하였다. 다양한 BCLC의 B_n 상을 소개하였으며, 또한 BCLC의 극성, 키랄성 및 이축성에 대한 기본 개념을 기술하였다. 본 고에서는 지면에 한계가 있어 RM을 포함한 고분자 BCLC 등 일부 주제에 관하여는 다루지 못하였다. 이번에 누락된 주제에 대해서는 다음에 기회가 주어진다면 다루어질 수 있기를 희망해 본다.

참고문헌

1. H. Takezoe and Y. Takanishi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 597 (2006).
2. E-J. Choi, *Information Display*, **8**, 24 (2007).

3. D. Vorländer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges*, **62**, 2831 (1929).
4. D. Vorländer and A. Apel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges*, **65**, 1101 (1932).
5. G. Pelzl, I. Wirth, and W. Weissflog, *Liq. Cryst.*, **28**, 969 (2001).
6. D. W. Bruce, K. Heyns, and V. Vill, *Liq. Cryst.*, **23**, 813 (1997).
7. T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa, and H. Takezoe, *J. Mater. Chem.*, **6**, 1231 (1996).
8. D. R. Link, G. Natale, R. Shao, J. E. MacLennan, N. A. Clark, E. Körblova, and D. M. Walba, *Science*, **278**, 1924 (1997).
9. D. Krüerke and G. Heppke, presented at *Gordon Conf. Liquid Crystals*, Tilton (1997)
10. T. Sekine, T. Niori, J. Watanabe, T. Furukawa, S. W. Choi, and H. Takezoe, *J. Mater. Chem.*, **7**, 1307 (1997).
11. T. Sekine, T. Niori, M. Sone, J. Watanabe, S. W. Choi, Y. Takanishi, and H. Takezoe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 6455 (1997).
12. J. Ortega, M. R. de la Fuente, J. Etxebarria, C. L. Folcia, S. Diez, J. A. Gallastegui, N. Gimeno, M. B. Ros, and M. A. Perez-Jubindo, *Phys. Rev. E*, **69**, 011703 (2004).
13. H. N. S. Nurthy and B. K. Sadashiva, *J. Mater. Chem.*, **14**, 2813 (2004).
14. G. Dantlgraber, D. Shen, S. Diele, and C. Tschierske, *Chem. Mater.*, **14**, 1149 (2002).
15. T. Sekine, Y. Takanishi, T. Niori, J. Watanabe and H. Takezoe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, L1201 (1997).
16. G. Heppke, D. Krüerke, C. Löhning, D. Löttsch, S. Rauch and N. K. Sharma, presented at *Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle*, Freiburg, 1997.
17. D. M. Walba, E. Körblova, R. Shao, J. E. MacLennan, D. R. Link, M. A. Glaser, and N. A. Clark, *Science*, **288**, 2181 (2000).
18. E. Gorecka, D. Pociecha, F. Araoka, D. R. Link, M. Nakata, J. Thisayukta, Y. Takanishi, K. Ishikawa, J. Watanabe, and H. Takezoe, *Phys. Rev. E* **62**, R4524 (2000).
19. H. Takezoe and J. Watanabe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **328**, 325 (1999).
20. M. Zennoji, Y. Takanishi, K. Ishikawa, J. Thisayukta, J. Watanabe, and H. Takezoe, *J. Mater. Chem.*, **9**, 2775 (1999).
21. A. Jakli, S. Rauch, D. Lotzsch, and G. Heppke, *Phys. Rev. E*, **57**, 6737 (1998).
22. S. W. Choi, J. Watanabe, and H. Takezoe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 3408 (1998).
23. D. M. Walba, E. Korblova, R. Shao, and N. A. Clark, *J. Mater. Chem.*, **11**, 2743 (2001).
24. (a) C. V. Yelamaggad, U. S. Hiremath, S. A. Nagamani, D. S. Rao, and S.K. Prasad, *J. Mater. Chem.*, **11** (2001) 1818; (b) D. S. ShankarRao, G. G. Nair, S. Krishna Prasad, S. Anita Nagamani and C. V. Yelamaggad, *Liq. Cryst.*, **28**, 1041 (2001).
25. F. Kentischer, R. Macdonald, P. Wörnack, and G. Heppke, *Liq. Cryst.*, **25**, 341 (1998).
26. M. Kuboshita, Y. Matsunaga, and H. Matsuzaki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **199**, 319 (1991).
27. H. Matsuzaki and Y. Matsunaga, *Liq. Cryst.*, **14**, 105 (1993).
28. C. V. Yelamaggad, I. Shashikala, D. S. Rao, and S. K. Prasad, *Liq. Crst.*, **31**, 1027 (2004).
29. J. Watanabe, T. Niori, T. Sekine, T. Furukawa, and H. Takezoe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, L139 (1998)
30. E.-J. Choi, X. Cui, W.-C. Zin, C.-W. Ohk, T.-K. Lim, and J.-H. Lee, *ChemPhysChem*, **8**, 1919. (2007).
31. (a) E.-J. Choi, X. Cui, C.-W. Ohk, W.-C. Zin, J.-H. Lee, T.-K. Lim, and W.-G. Jang, *J. Mater. Chem.*, **20**, 3743 (2010); (b) E.-J. Choi, E.-C. Kim, S.-B. Park, W.-C. Zin, Y.-J. Lee, and J.-H. Kim, *J. Mater. Chem.*, **22**, 24930 (2012); (c) E.-J. Choi, Y.-H. Seo, S.-B. Park, W.-C. Zin, D. H. Song, G. S. Lee, T.-H. Yoon, and J.-H. Lee, *J. Mater. Chem. C*, **1**, 451 (2013).
32. D. Shen, A. Pegenau, S. Diele, I. Wirth, and C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 1593 (2000).
33. R. A. Reddy, V. A. Raghunathan, and B. K. Sadashiva, *Chem. Mater.*, **17**, 274 (2005).
34. D. Shen, S. Diele, G. Pelzl, I. Wirth, and C. Tschierske, *J. Mater. Chem.*, **9**, 661 (1999).
35. J. Szydłowska, J. Mieczkowski, J. Matraszek, D. W. Bruce, E. Gorecka, D. Pociecha, and D. Guillon, *Phys. Rev. E*, **67**, 031702 (2003).
36. W. Weissflog, H. Nadasi, U. Duneman, G. Pelzl, S. Diele, A. Eremin and H. Kresse, *J. Mater. Chem.*, **11**, 2748 (2001).
37. C.-K. Lee, J.-H. Kim, E.-J. Choi, W.-C. Zin, and L.-C. Chien, *Liq. Cryst.*, **28**, 1749 (2001).
38. J. Mieczkowski, J. Szydłowska, J. Matraszek, D. Pociecha, E. Gorecka, B. Donnio, and D. Guillon, *J. Mater. Chem.*, **12**, 3392 (2002).
39. J. Svoboda, V. Novotna, V. Kozmik, M. Glogarova, W. Weissflog, S. Diele, and G. Pelzl, *J. Mater. Chem.*, **13**, 2104 (2003).
40. A. Eremin, I. Wirth, S. Diele, G. Pelzl, H. Schmalfuss, H. Kresse, H. Nadasi, K. Fodor-Csorba, E. Gacs-Baitz, and W. Weissflog, *Liq. Cryst.*, **29**, 775 (2002).
41. Y. Takanishi, T. Ogasawara, K. Ishikawa, H. Takezoe, J. Watanabe, Y. Takahashi and A. Iida, *Phys. Rev. E*, **68**, 011706 (2003).
42. A. Jakli, D. Krüerke, H. Sawade, and G. Heppke, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 5715 (2001).
43. Y. Takanishi, T. Ogasawara, K. Ishikawa, H. Takezoe, J. Watanabe, Y. Takahashi, and A. Iida, *Phys. Rev. E*, **68**, 011706 (2003).
44. J. Thisayukta, H. Takezoe, and J. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, 3277 (2001).
45. J. Saletnikova, H. Schalfuss, H. Nadasi, W. Weissflog, and H. Kresse, *Liq. Cryst.*, **27**, 1663 (2000).
46. Y. Takanishi, K. Ishikawa, J. Watanabe, H. Takezoe, M. Yamashita, and K. Kawase, *Phys. Rev. E*, **71**, 061701 (2005).
47. P. Collings *et al.*, *Banana-shaped Liquid Crystal Workshop*, Berlin (1997).
48. J. Thisayukta, Y. Nakayama, S. Kawauchi, H. Takezoe, and J. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7441 (2000).
49. H. Chan and I. Dierking, *Phys. Rev. E*, **70**, 021703 (2004).
50. N. Nadasi, Ch. Lischka, W. Weissflog, I. Wirth, S. Diele, G. Pelzl, and H. Kresse, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **399**, 69 (2003).
51. J. Ortega, C. L. Folcia, J. Etxebarria, N. Gimeno, and M. B. Ros, *Phys. Rev. E*, **68**, 011707 (2003).

52. G. Pelzl, S. Diele, and W. Weissflog, *Adv. Mater.*, **11**, 707 (1999).
53. W. Weissflog, H. N. Shreenivasa Murthy, S. Diele, and G. Pelzl, *Phil. Trans. R. Soc. A*, **364**, 2657 (2006).
54. S. Diele, H. Grande, H. Kruth, Ch. Lischka, G. Pelzl, W. Weissflog, and I. Wirth, *Ferroelectrics*, **212**, 169 (1998).
55. A. Eremin, S. Diele, G. Pelzl, H. Nadasi, and W. Weissflog, *Phys. Rev. E*, **67**, 021702 (2003).
56. W. Weissflog, I. Wirth, S. Diele, G. Pelzl, H. Schmalfuss, T. Schoss, and A. Wurflinger, *Liq. Cryst.*, **28**, 1603 (2001).
57. H. Nadasi, W. Weissflog, A. Eremin, G. Pelzl, S. Diele, B. Das, and S. Grande, *J. Mater. Chem.*, **12**, 1316 (2002).
58. J. C. Rouillon, J. P. Marcerou, M. Laguerre, H. T. Nguyen, and M. F. Achard, *J. Mater. Chem.*, **11**, 2946 (2001).
59. G. Pelzl, S. Diele, A. Jakli, Ch. Lischka, I. Wirth, and W. Weissflog, *Liq. Cryst.*, **26**, 135 (1999).
60. J. P. Bedel, J. C. Rouillon, J. P. Marcerou, M. Laguerre, H. T. Nguyen, and M. F. Achard, *J. Mater. Chem.*, **12**, 2214 (2002).
61. C.-K. Lee and L.-C. Chien, *Liq. Cryst.*, **26**, 609 (1999).
62. R. A. Reddy and B. K. Sadashiva, *Liq. Cryst.*, **30**, 273 (2003).
63. H. N. S. Murthy and B. K. Sadashiva, *Liq. Cryst.*, **30**, 1051 (2003).
64. G. Heppke, D. D. Parghi, and H. Sawade, *Liq. Cryst.*, **27**, 313 (2000).
65. A. Jakli, Ch. Lischka, W. Weissflog, G. Pelzl, and A. Saupe, *Liq. Cryst.*, **27**, 1405 (2000).
66. C.-K. Lee, A. Primak, A. Jakli, E.-J. Choi, W.-C. Zin, and L.-C. Chien, *Liq. Cryst.*, **28**, 1293 (2001).
67. D. A. Coleman, J. Fernsler, N. Chattham, M. Nakata, Y. Takanishi, E. Körblová, D. R. Link, R.-F. Shao, W. G. Jang, J. E. MacLennan, O. Mondainn-Monval, C. Boyer, W. Weissflog, G. Pelzl, L.-C. Chien, J. Zasadzinski, J. Watanabe, D. M. Walba, H. Takezoe, and N. A. Clark, *Science*, **301**, 1204 (2003).
68. R. A. Reddy and B. K. Sadashiva, *Liq. Cryst.*, **31**, 1069 (2004).
69. D. Walba, E. Körblová, R. Shao, and N. A. Clark, *J. Mater. Chem.*, **11**, 2743 (2001).
70. R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki, and P. Keller, *J. Phys. Lett.*, **36**, L-69, (1975).
71. (a) T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa, and H. Takezoe, *J. Mater. Chem.*, **6**, 1231 (1996). (b) H. Takezoe and Y. Takanishi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 597 (2006).
72. P. G. de Gennes, "The Physics of Liquid Crystals", Clarendon press, Oxford, 279 (1974).
73. W. L. McMillan, *Phys. Rev. A*, **4**, 1238 (1971).
74. H. R. Brand, P. E. Cladis, and H. Pleiner, *Macromolecules*, **25**, 7223 (1992).
75. H. N. Shreenivasa Murthy and B. K. Sadashiva, *Liq. Cryst.*, **29**, 1223 (2002).
76. K. Miyasato, S. Abe, H. Takezoe, A. Fukuda, and E. Kuze, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22**, L661 (1983).
77. D. S. Hermann, P. Rudquist, K. Ichimura, K. Kudo, L. Komitov, and S. T. Lagerwall, *Phys. Rev. E*, **55**, 2857 (1997).
78. K. Wang, A. Jakli, H. Li, Y. Yang, and J. Wen, *Liq. Cryst.*, **28**, 1705 (2001).
79. M. Nakata, D. R. Link, F. Araoka, J. Thisayukta, Y. Takanishi, K. Ishikawa, J. Watanabe, and H. Takezoe, *Liq. Cryst.*, **28**, 1301 (2001).
80. M. Nakata, D. R. Link, J. Thisayukta, Y. Takanishi, K. Ishikawa, J. Watanabe, and H. Takezoe, *J. Mater. Chem.*, **11**, 2694 (2001).
81. R. A. Reddy and B. K. Sadashiva, *J. Mater. Chem.*, **12**, 2627 (2002).
82. A. Eremin, S. Diele, G. Pelzl, and W. Weissflog, *Phys. Rev. E*, **67**, 020702 (2003).
83. M. W. Schröder, S. Diele, G. Pelzl, and W. Weissflog, *Chem Phys Chem*, **5**, 99 (2004).
84. W. Weissflog, U. Dumemann, M. W. Schröder, S. Diele, G. Pelzl, H. Kresse, and S. Grande, *J. Mater. Chem.*, **15**, 939 (2005).
85. J. P. Bedel, J. C. Rouillon, J. P. Marcerou, H. T. Nguyen, and M. F. Achard, *Phys. Rev. E*, **69**, 061702 (2004).
86. J. Thisayukta, H. Niwano, H. Takezoe, and J. Watanabe, *J. Mater. Chem.*, **11**, 2717 (2001).
87. M. J. Freiser, *Phys. Rev. Lett.*, **24**, 1041 (1970).
88. L. J. Yu and A. Saupe, *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 1000 (1980).
89. L. A. Madsen, T. J. Dingemans, M. Nakata, and E. T. Samulski, *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 145505 (2004).
90. S. Chandrasekhar, G. G. Nair, D. S. S. Rao, S. K. Prasad, K. Praefcke, and D. Blunk, *Liq. Cryst.*, **24**, 67 (1998).
91. S. Chandrasekhar, G. G. Nair, D. S. S. Rao, S. K. Prasad, K. Praefcke, and D. Blunk, *Curr. Sci.*, **75**, 1042 (1998).
92. V. Y. Channabasaveshwar, S. K. Prasad, G. G. Nair, I. S. Shashikala, D. S. S. Rao, C. V. Lobo, and S. Chandrasekhar, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 3429 (2004).
93. S. K. Prasad, G. G. Nair, D. S. S. Rao, C. V. Lobo, I. Shashikala, and C. V. Yelamaggad, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **437**, 211 (2005).
94. V. Prasad, S. W. Kang, K. A. Suresh, L. Joshi, Q. Wang, and S. Kumar, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 17224 (2005).
95. L. A. Madsen, T. J. Dingemans, M. Nakata, and E. T. Samulski, *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 145505 (2004).
96. T. J. Dingemans and E. T. Samulski, *Liq. Cryst.*, **27**, 131 (2000).
97. B. R. Acharya, A. Primak, and S. Kumar, *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 145506 (2004).
98. B. R. Acharya, A. Primak, T. J. Dingemans, E. T. Samulski, and S. Kumar, *Pramana*, **61**, 231 (2003).
99. M. Lehmann, R. I. Gearba, D. A. Ivanov, and M. H. J. Koch, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **411**, 397 (2004).
100. M. Lehmann, C. Köhn, S. Kumar, S. W. Kang, U. Kolb, T. Gorelik, and D. Schollmeyer, *21th International Liquid Crystal Conference, Keystone*, Oral Biax-05 (2006).
101. K. Merkel, A. Kocot, J. K. Vij, R. Korlacki, G. M. Mehl, and T. Meyer, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 237801 (2004).
102. G. R. Luckhurst: Thin Solid Films. **393**, 40 (2001).
103. M. Lehmann, S.-W. Kang, C. Köhn, S. Haseloh, U. Kolb, D. Schöllmeyer, Q. Wang, and S. Kumar, *J. Mater. Chem.*, **16**, 4326 (2006).
104. M. Lehmann, C. Köhn, H. Kresse, and Z. Vakhovskaya, *Chem. Commun.*, 1768 (2008).

105. M. A. Bates, *Chem. Phys. Lett.*, **437**, 189 (2007).
106. H. Takezoe and Y. Takanishi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45(2A)**, 618 (2006).
107. J. You, J. Y. Jung, and K. Rhie, *Korean Physical Society*, **52(12)**, 345 (2008).
108. K. Merkel, A. Kocot, J. K. Vij, R. Korlacki, G. H. Mehl, and T. Meyer, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 237801 (2004).
109. V. Prasad, S. -W. Kang, K. A. Suresh, L. Joshi, Q. Wang, and S. Kumar, *J. Am. Chem. Soc.*, **127(49)**, 17225 (2005).
110. W. Helfrich, *Phys. Lett.*, **35A**, 393 (1971).
111. W. Helfrich, *Z. Naturforsch.*, **26a**, 833 (1971).
112. A. Derzhanski and A. G. Petrov, *Phys. Lett.*, **36A**, 483 (1971).
113. D. Schmidt, M. Schadt, and W. Helfrich, *Z. Naturforsch.*, **27a**, 277(1972).
114. (a) G. Barbero, P. T. Valabrega, R. Bartolino, and B. Valenti, *Liq. Cryst.*, **1**, 483 (1986); (b) B. Valenti *et al.*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **146**, 307 (1987); (c) I. Dozov, Ph. Martinot-Lagarde, and G. Durand, *J. Phys. (Paris) Lett.*, **43**, L-365 (1982); (d) S. Warrier and N. V. Madhusudana, *J. Phys. II (France)*, **7**, 1789 (1997); (e) L. M. Blinov *et al.*, *Phys. Rev. E*, **64**, 031707 (2001); (f) N. T. Kirkman, T. Stirner, and W. E. Hagston, *Liq. Cryst.*, **30**, 1115 (2003); (g) S. Ponti, P. Zihler, C. Ferrero, and S. Zumer, *Liq. Cryst.*, **26**, 1171 (1999); (h) T. Takahashi *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 1865 (1998).
115. O. D. Lavrentovich, V. G. Nazarenko, V. V. Sergan, and G. Durand, *Phys. Rev. E*, **45**, R6969 (1992).
116. D. R. Link, M. Nakata, Y. Takanishi, K. Ishikawa, and H. Takezoe, *Phys. Rev. E*, **65**, 010701 (2001).
117. K. Van Le, F. Araoka, K. Fodor-Csorba, K. Ishikawa, and H. Takezoe, *Liq. Cryst.*, **36**, 1119 (2009).
118. R. Berardi, M. Ricci, and C. Zannoni, *ChemPhysChem*, **2**, 7 (2001).
119. P. S. Salter, C. Tschierske, S. J. Elston, and E. P. Raynes, *Phys. Rev. E*, **84**, 031708 (2011).
120. J. Harden, B. Mbanga. N. Eber *et al.*, *Physical Review Letters*, **97**, 157802 (2006).
121. J. H. Wild, K. Bartle, N. T. Kirkman, S. M. Kelly, M. O'Neill, T. Stirner, and R. P. Tuffin, *Chem. Mater.*, **17**, 6354 (2005).
122. N. Aziz, S. M. Kelly, W. Duffy, and M. Goulding, *Liq. Cryst.*, **35**, 1279 (2008).
123. P. Kumar, Y. G. Marinov, H. P. Hinov, U. S. Hiremath, C. V. Yelamaggad, K. S. Krishnamurthy, and A. G. Petrov, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 9168 (2009).
124. B. Kundu, A. Roy, R. Pratibha, and N. V. Madhusudana, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 081902 (2009).
125. B. Kundu, R. Pratibha, and N. V. Madhusudana, *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 247802 (2007).
126. J.-H. Lee, T.-H. Yoon, and E.-J. Choi, *Soft Matter*, **8**, 2370 (2012).
127. H. J. Coles, M. J. Clarke, S. M. Morris, B. J. Broughton, and A. E. Blatch, *J. Appl. Phys.*, **99**, 034104 (2006).
128. C. Noot, M. J. Coles, B. Musgrave, S. P. Perkins, and H. J. Coles, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A*, **366**, 725 (2001).
129. C. Schott, S. P. Perkins, and H. J. Coles, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **366**, 715 (2001).