분자 결정 소재의 마르텐사이트 상전이에 대한 이해

Understanding Martensitic Transition in Molecular Crystals

박상규 | Sang Kyu Park
Functional Composite Materials Research Center, Korea Institute of Science and Technology,
92, Chudong-ro, Bongdong-eup, Wanju-gun, Jeonbuk 55324, Korea
E-mail: skpark86@kist.re.kr

1. 서론

결정 공학 및 초분자 디자인 기반으로 합성된 분자 소재들은 반데르발스력, 수소 결합력, 정전기력과 같은 인상적인 2차 결합 네트워크 형성을 바탕으로 결정을 형성한다.[1-3] 이들 분자 결정들은 구조-특성 간 상관관계를 바탕으로 소재 본연의 특성을 이해하기 위한 플랫폼으로 활용되어왔다. 뿐만 아니라 구조적 무결점성으로 말미암은 소재 본연의 전하/여기자 수송에 의한 고성능의 유기물 반도체/발광체 개발과, 결정 내 규칙적인 공동(cavity)의 형성에 따른 게스트 분자의 흡착 등 신기능 발현 및 기능 향상을 위한 많은 산업적, 기술적 측면의 관심을 받아왔다.

그렇다면 분자 결정의 기계적 특성은 어떠한가? 이들 소재는 1차 결합 기반 무기물 결정과는 상대적으로 유연한 2차 결합 네트워크로 구성됨으로써, 작은 기계적 에너지에 의한 비평형 구조의 형성이 용이하다. 하지만 이러한 구조적 변형은 약 ± 2% 내외의 변형률(strain, ε)을 가지는 탄성 변형 한계 내에서 진행되며, 그 이상의 기계적 변형에 대해서는 취성 파괴(brittle fracture)가 발생함이 일반적이다. 이러한 분자 결정은 쉽게 부러진다는 통념은, 이들 소재의 기계적 응력에 대한 반응성과 형상 변형/기억 원리, 즉 본 기고에서 다루고자 하는 분자 결정의 마르텐사이트 상전이와 관련된 연구를 크게 지연시켜 왔다고 할 수 있다. 물론, 몇 가지 예외적이며 흥미로운 연구 결과가 소개된 바 있다. Hexachlorobenzene 결정은 라멜라 구조 간 슬립에 따른 소성 변형에 의해,[4] copper(II) acetylacetonate 결정은 탄성 변형에 의해 360°에 달하는 밴딩 변형을 달성 한 바 있다.[5] 하지만 탄성 변형의 경우 여전히 낮은 변형률, 소성 변형의 경우 결정의 모폴로지 및 결정성의 완전한 회복이 불가함으로써 각종 유연 소자 등으로의 응용에 제약이 따른다.

하지만 최근에 들어서 분자 결정 소재의 탄성 변형 한계를 뛰어넘는 새로운 변형 메커니즘이 밝혀지고 있다. 이들 변형 메커니즘은 형상기억합금 및 형상기억세라믹 소재의 전유물로 알려져 왔던 마르텐사이트 상전이와(martensitic transition), 이를 기반으로 한 형상기억 효과(shape memory effect), 초탄성 현상(superelasticity), 강탄성 현상(ferroelasticity) 및 열탄성 현상(thermoelasticity) 등 흥미로운 현상을 보여준다.[6-9] 본 변형 메커니즘들은 분자 결정의 협력적인 열/기계적 상전이 및 분자의 형태 이성질화(conformation change)에 의한 것

Author

박상규

2010 서울대학교 재료공학부 (학사)
2016 서울대학교 재료공학부 (박사)
2017 University of Illinois at Urbana-Champaign (Post-Doc.)
2020-현재 한국과학기술연구원 선임연구원

으로 10-100%에 달하는 괄목할만한 변형률, 가역적 형상 회복, 열/기계적 자극에 대한 구조적 무결점성 유지 등을 그 특징들로 함으로써, 소프트/바이오 로보틱스, 소프트 액츄에이터, 형상 기억 광/전자 소자, 스마트 센서, 초유연성 단결정 광/전자 소자 등으로의 높은 응용성을 보인다고 할 수 있다. 본 기고에서는 분자 결정에서 나타나는 협력적 마르텐사이트 상전이, 이와 관련된 형상기억, 초탄성, 강탄성, 열탄성 현상의 분자 스케일 메커니즘을 그 대표적인 예들을 통해 설명하며 향후의 기술적 전망을 밝히고자 한다.

2. 본론

2.1 분자 결정의 폴리모피즘(Polymorphism)

형상기억, 초탄성, 강탄성, 열탄성 현상을 보다 잘 이해하기 위해서는 마르텐사이트 상전이에 대한 이해가 필수적이다. 분자 결정뿐만 아니라 금속, 세라믹 등의 결정 소재들은 온도, 압력 등의 조건에 따라 열역학적으로 안정화된 평형 구조를 가진다. 폴리모피즘(polymorphism)은 열역학적 또는 키네틱 변수의 조절에 따른 안정된 또는 준 안정 결정구조로의 상전이를 의미한다.[10,11] 폴리모피즘은 큰 틀에서 두 가지 서로 다른 메커니즘에 의해 진행 될 수 있으며 일반적으로는 핵 생성 및 성장 전이(nucleation and growth transition)를 따르지만, 인접 분자 간 협력성에 따른 마르텐사이트 상전이 역시 관찰된다. 핵 생성 및 성장 전이는 새로운 구조를 갖는 결정 핵의 형성 과정과 결정 핵 생성에 대한 에너지 장벽의 극복에 따른 핵의 성장 과정으로 구성된다. 표 1에 요약 한 바와 같이 핵 생성 및 성장 전이는 전이 계면에서의 개별 분자들의 확산(molecule-by-molecule fashion)에 의해 지배되기 때문에 상전이 속도가 상대적으로 느리다.[12] 또한 상전이 전후의 구조 간 유사성이 적고, 상전이 전후의 격자 구조 간 대응성이 적다. 따라서 핵 생성 및 성장 전이는 초기 결정 매트릭스 내 서로 다른 방향성을 가지는 폴리모픽 도메인들을 형성함이 일반적이며, 이는 단결정성의 훼손으로 이어진다.

마르텐사이트 상전이 역시 기본적으로 핵 생성 및 성장의 과정을 거쳐 달성되는 한편 해당 과정이 전이 계면에서의 분자 확산으로 묘사되지 않는다.[12] 열역학적 변수 조절은 마찬가지로 초기 결정 매트릭스 내 폴리모픽 결정 핵을 형성시키지만, 이는 곧 특정한 결정면(또는 정벽면, habit plane)을 따라 빠른 속도로 전파되어 협력적 전이 계면(phase front, cooperative plane)을 이룬다. 마르텐사이트 상전이에 따른 폴리모픽 구조체는 이러한 전이 계면의 법선 벡터 방향으로 성장하게 되는데, 이때 상전이는 전이 계면에 마주 닿은 매트릭스 분자들의 개별적인 확산이 아닌 인접한 분자 층의 협력적인 층별 전이(layer-by-layer fashion)로 묘사된다.

표 1. 핵 생성 및 성장 전이와 마르텐사이트 전이의 특성 비교[6]

핵 생성 및 성장 전이	마르텐사이트 전이
개별 분자의 확산	분자 층의 협력적 전위/회전
구조적 무결점성 상실	구조적 무결점성 유지
상이한 분자 쌓임 구조 간 전이	비슷한 분자 쌓임 구조 간 전이
상 간 정렬 관계가 없음	상 간 특정한 정렬 관계 존재
상전이 속도가 상대적으로 느림	상전이 속도가 빠름
비가역적	가역적
기계적 변형성이 전무하거나 없음	높은 기계적 변형성

보다 자세하게는 전이 계면에 인접한 분자 층의 전위, 회전 및 형태 이성질화(conformational change) 과정이 마치 군부대와 같이 동시에 규칙적이고 간섭적으로 발생하며, 해당 과정은 층별로 순차적으로 진행되기 때문에 마치 일자형의 협력적 전이 계면이 스윕하는 것과 같은 모습(phase front sweep)을 나타낸다.

이러한 특징들은 핵 생성 및 성장 전이와는 상이한 마르텐사이트 전이만의 특성들의 근원이 된다.[6] 표 1에 요약한 바와 같이 해당 전이는 비확산성의 협력적 특성을 보인다. 또한 상전이 전후의 구조체 간 분자 쌓임 구조의 높은 유사성을 나타내며 두 상의 격자 간에는 특정한 정렬 관계를 가진다(lattice correspondence 또는 orientation correlation). 이러한 격자 간 정렬 관계는 마르텐사이트 전이의 불변면(invariant plane)에 의한 것으로 이해 할 수 있는데, 이는 면적 및 형태가 거의 일치하는 특정한 결정면을 서로 다른 두 폴리모프 구조에서 공유할 수 있음을 의미하며, 항상 이러한 불변면을 상전이 계면으로 채택함으로써 격자 간 정렬에 대한 상관관계를 가지게 되는 것이다. 더 나아가 마르텐사이트 상전이는 협력적 전이 계면의 스윕에 따라 달성되기 때문에 상전이 전후로 단결정성이 유지되는, 즉 구조적 무결점성을 나타낸다는 중요한 특성을 나타낸다. 또한 비확산성의 협력적 전이 특성으로 말미암아 이론적으로 음속에 달하는 빠르고 가역적인 상전이가 가능하다. 뿐만 아니라, 마르텐사이트 상전이는 불변면을 제외한 격자 구조 및 부피의 커다란 변화를 유발할 수 있으므로 거시적 레벨의 큰 기계적 변형성을 가질 수 있다(핵 생성 및 성장 전이로 발달한 폴리모프 결정은 reconstructive한 특성으로 말미암아 기계적 변형성이 매우 제한된다). 더 나아가 마르텐사이트 상전이는 2.2-2.5절을 통해 기술하게 될, 열탄성 현상, 초탄성 현상, 강탄성 현상 및 형상기억 효과의 기저 원리가 되기 때문에 지금까지의 분자 결정 또는 결정질 필름에서는 구현하기 어려웠던 초유연 결정 전자 소자 구현, 초유연 결정 광자 소자 구현, 생체 적합성의 소프트 로보틱스 구현, 기능 및 형상 기억 결정성 광-전자 소자 구현, 소프트 액츄에이터 구

현 등의 새로운 분야 개척의 장이 될 것으로 기대된다.

2.2 분자 결정의 열탄성 전이(Thermoelasticity)

열탄성 전이는 온도 조절에 의해 가역적인 마르텐사이트 상전이로 이해할 수 있다.[13,14] 열탄성 전이를 이해하기 위해서는 그림 1의 T *vs.* V_{LT}/V 곡선의 설명이 필요하다. 최초의 실험 조건인 *a* 지점에서는 고온 상(high-temperature(HT) phase)을 열역학적으로 안정화 시킨다고 가정하자($G_{HT} < G_{LT}$). 해당 결정은 초기의 온도에서($T > T_{HT,F}$) 오로지 고온 상으로만 존재하며 따라서 결정 내 저온 상(low-temperature(LT) phase)의 부피(V_{LT})는 전무하다. 한편 온도를 낮춰주게 되고 *b* 지점을 지나게 되는 순간($T < T_{LT,S}$) 고온 상 내 저온 상의 형성이 시작된다($V_{LT} > 0$). 이때 $T_{LT,S}$는 감온에 따른 저온 상 형성 시작 온도를 의미하며, 반대로 $T_{HT,S}$는 저온 상에서 시작하여 승온에 따른 고온 상 형성 시작 온도를 의미한다. 한편, $T_{LT,S}$ 및 $T_{HT,S}$는 두 상의 깁스 자유 에너지가 일치하는 지점인 평형 온도인 T_0와 다르며, 각각 과냉(undercooling)과 과열(superheating)을 요하는데, 이는 1. 감온 및 승온 과정에서 각 상의 핵 생성에 대한 활성화 에너지 장벽의 극복과 2. 협력적 층별 전이에 따른 전이 계면의 스윕이 진행할 시 해당 계면에서 존재하는 분자 레벨의 마찰력 극복에 따른 것으로 이해된다.[14] 한편 *b* 지점의 결정을 계속해서 감온하면 고온 상 내 저온 상의 비율이 증가하고, 결국 고온 상에서 저온 상으로의 상전이 완료 온도인 $T_{LT,F}$에 도달할 시 $V_{LT}/V = 1$을 달성한다. 마찬가지로 저온 상을 안정화시키는 온도 조건인 *c* 지점에서부터 승온을 하면, 온도가 $T_{HT,S}$를 지나는 *d* 지점에서부터 고온 상 형성이 시작되고, 온도가 $T_{HT,F}$에 도달하는 *a* 지점에서 상전이가 완료되어 $V_{LT}/V = 0$을 달성하게 된다.

이러한 일련의 과정은 핵 생성 및 성장 전이와는 다르게 구조적 무결점성을 나타낸다. 특히 마르텐사이트 전이를 상전이 메커니즘으로 하기 때문에 격자 간 정렬에 대한 상관관계를 가지며, 불변면을 전이 계면으로 하여 온도 조건에 따라 해당 면이 이동하는 형태로 상전이가 진행된다. 더욱 흥미로운 점은 상전이에 따른 격자 상수 변화와 이에 따른 괄목할만한 기계적 변형을 가역적으로 마치 탄성적으로 나타낸다는 점이다. 본 특성은 이러한 결정성 소재가 열에너지에 의해 기계적 거동을 보일 수 있음을 의미할 뿐 아니라, 형상 변환 또는 기능 전환 효과가 나타날 수 있음을 의미하며 그 자체로 스마트 광-전자 소자 또는 스마트 센서 및 액츄에이터로의 높은 응용성을 보임을 의미한다. 더 나아가 열탄성 전이는 후술하게 될 전통적인 초탄성 전이와 형상기억 효과의 전제 조건으로써, 해당 현상에 대한 정확한 이해는 기계적 응력에 따른 높은 가역적 변형성을 가지는 기능성 결정질 소재 개발을 위해서 매우 중요하다.

Newyork University Abu Dhabi의 Naumov 그룹에서 발표한 terephthalic acid 결정은 대표적인 열탄성 전이 물질 중 하나로 열에너지에 의해(thermosalient) 또는 기계적 자극에 의해(mechanosalient) 도약 모션을 보이는 결정으로 잘 알려져 있다.[15] 해당 결정은 348 K 미만의 온도에서는 저온 상인 Form II로 존재하고 승온에 따라 348-358 K에서 고온 상인 Form I로 전이된다(감온에 따라서 역 전이 역시 가능하며, 해당 전이는 열 이력에 의해 305-315 K에서 관찰된다). 저온 상인 Form II와 고온 상인 Form I 구조는 모두 삼사정계 구조(triclinic structure)를 채택한다. 두 구조는 (001)면을 따라 π-면을 형성하며, 분자의 장축 방향으로는 인접한 카복실산 기능기 간 2중의 -O···HO- 수소결합을 형성한다. 한편, (001)면을 기준으로 π-π 상호작용을 하는 분자 사이의 거리는 Form II의 5.04 Å에서 Form I의 3.78 Å로 큰 수축을 나타낸다. 이러한 마르텐사이트 상전이는 그림 2에 도식한 바와 같이 협력적인 분자 변위뿐만 아

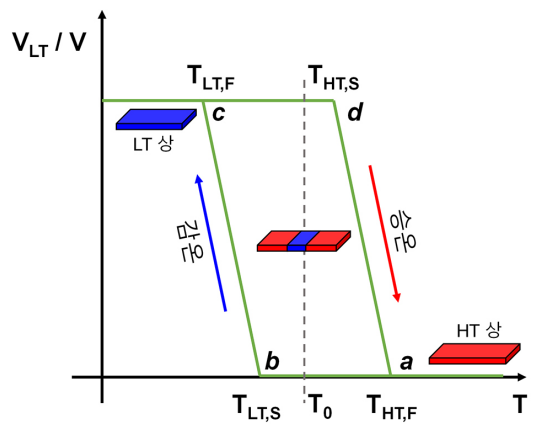
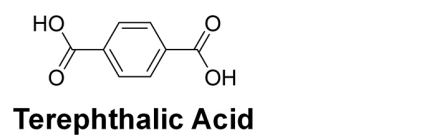


그림 1. 열탄성 전이의 T *vs.* V_{LT}/V 곡선.[6]



Terephthalic Acid

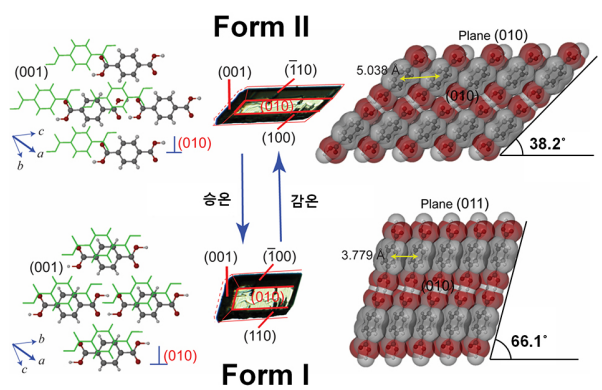


그림 2. Terephthalic acid의 열탄성 전이와 이에 따른 분자 모션.[15]

니라 분자의 협력적 회전 운동에 의거한다. 이는 그림 2에 나타낸 바와 같이 π-면인 (001)면과 (010)면 간 각도로 쉽게 표현된다(Form II: 38.2°, Form I: 66.1°). 이러한 분자의 협력적 변위/회전운동에 의해 해당 결정은 가역적으로 26%가량 연신/수축 운동을 달성할 수 있다.

한편, 분자 결정의 열탄성 효과는 분자 내 특정 기능기의 협력적인 회전 운동에 의해서도 촉발될 수 있다. ditBu-BTBT라고 명명된 반도체성 분자는 헤링본(herringbone) 분자 쌓임 구조에 따른 2차원의 전자적 상호작용에 따라 7.1 $cm^2V^{-1}s^{-1}$의 높은 정공 이동도를 보였을 뿐만 아니라,[17] 최근 University of Illinois의 Diao 교수 연구팀에 의해서 열탄성 전이에 따른 형상/기능 기억 효과가 밝혀진 바 있다(그림 3).[16] ditBu-BTBT 결정은 약 347 K에서 저온 상에서 고온 상으로의 전이를, 346 K에서 고온 상에서 저온 상으로의 전이를 가역적으로 나타낸다. 구조적으로는 저온 상과 고온 상에서 모두 헤링본 모티프를 보이며 약 2°의 헤링본 각도의 변화를 보일 뿐, terephthalic acid와는 다르게 큰 틀에서는 격자 파라미터 및 부피가 유지되는 모습을 보인다. 그림 3에 도식한 바와 같이 고온 상의 단결정 구조 분석 결과에서는 저온 상에서 나타나지 않았던 큰 부피의 곁사슬 회전 운동을 보여주었으며, 분자 동역학(molecular dynamics) 시뮬레이션을 통해 해당 기능기의 회전 운동이 서로 협력적으로 나타남으로써 상전이를 유발함을 밝혔다. 더 나아가 해당 연구에서는 ditBu-BTBT 결정의 상전이에 따라 전자적 상호작용의 세기, 즉 전하 이동 적분(charge transfer integral)이 가역적으로 변환될 수 있음에 주목하였다. 2차원 전자적 상호작용을 하는 해당 반도체 소재는 고온 상 구조에서 헤링본 쌓임 방향과 π-π 상호작용 방향으로 모두 전하 이동 적분 값이 감소함을 확인하였으며 이는 저온 상에 비해 더 낮은 정공 이동도의 근원이 된다(그림 3). 한편 해당 상전이는 가역적이고 비파괴적이기 때문에 온도 조절에 따라 형상과 구조뿐만 아닌 전기적 특성을 기억 할 수 있는 트랜지스터 소자라고 할 수 있다.

University of Texas의 Gassensmith 교수 연구 그룹에서 최근 발표된 그림 4의 alkoxybenzyl기가 치환된 naphthalene diimide(NDI) 분자 결정은 상온에서 근접한 온도 영역인 308-318 K에서 높은 가역성(cyclability > 200)의 열탄성 전이를 나타낸 바 있다.[18,19] 해당 분자 결정은 저온 상과 고온 상에서 모두 삼사정계 시스템(triclinic system)을 나타내며 많은 NDI 기반 n-형 반도체 결정에서 보이는 바와 같이 단위 격자의 a-축 방향으로 미끄러진 π-쌓임 구조(slipped π-stacking)를 형성한다. 본 결정은 저온 상에서 고온 상으로 전이됨에 따라 분자의 π-면을 따라 협력적인 전위를 달성하며 더 큰 π-π 겹침 구조를 이루는데, 이때 결정은 약 10%의 괄목할만한 수축률을 나타낸다. 해당 연구에서는 주기적 결정 구조 기반의 상태 밀도 함수(density functional theory,

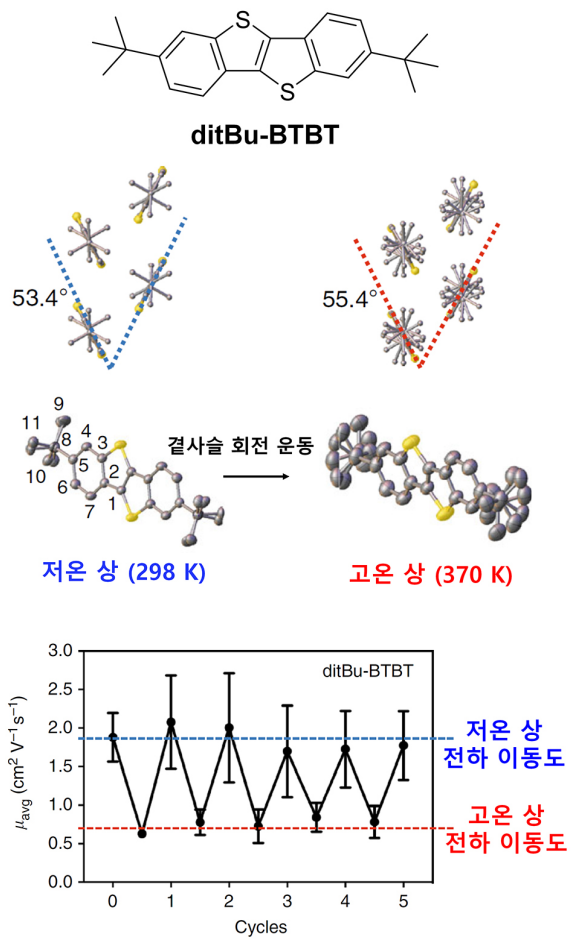


그림 3. ditBu-BTBT의 열탄성 전이에 따른 구조 변화 및 곁사슬 모션과 형상/기능 기억 트랜지스터 소자 거동.[16]

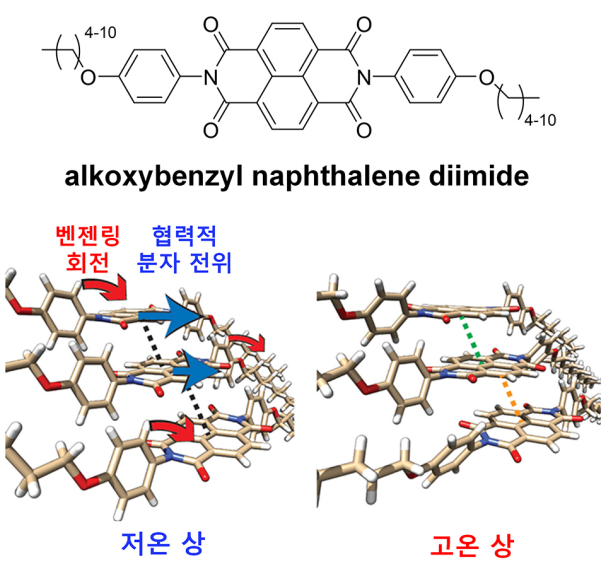


그림 4. Alkoxybenzyl naphthalene diimide의 열탄성 전이에 따른 분자 모션.[18]

DFT) 계산을 통해 분자 레벨의 전이 메커니즘을 밝혔는데, 이는 열에너지에 따라 곁사슬 내 벤질기의 배좌 유연성(conformational flexibility)이 증진되면서, 계의 자유 에너지를 안정화 시킬 수 있는 더 큰 π-π 겹침의 분자 쌓임 구조로 전이될 수 있음을 밝힐 수 있었다(그림 4). 또한 본 연구에서는 이들 결정에 은 입자를 코팅할 시에도 가역적인 열탄성 효과를 나타낼 수 있을 뿐만 아니라, 전기장을 인가하여 줄 열을 발생시킴에 따라 똑같은 열탄성 수축 운동이 나타남을 보여주었는데, 이를 가역적으로 회로의 전류를 차단하고 다시 연결시킬 수 있는 퓨즈로 활용될 수 있음을 보였다.

본 2.2절에서는 열탄성 전이에 대한 설명과 분자 결정에서 나타나는 열탄성 전이의 대표적인 예와 이들의 분자 메커니즘에 대한 설명을 진행하였다. 해당 물질들은 폴리모피즘 기반의 마르텐사이트 상전이를 보임에 따라 각 상에서 나타내는 광, 전기적 특성 등의 변환이 가능한 기능 메모리 특성을 보인다. 뿐만 아니라 terephthalic acid 외에도 다양한 열탄성 전이형 분자 결정에서 보여준 바와 같이,[20,21] 상전이에 따른 기계적 에너지의 폭발적 발산에 따른 소프트 액츄에이터로의 높은 활용성을 보인다. 이러한 높은 응용성에 더하여 이들 결정의 흥미로운 상전이 능력으로 말미암아, 현재까지 이들 결정을 활용한 구조-특성 상관관계에 대한 분석 연구 및 분자 레벨 메커니즘의 분석 연구가 활발하게 진행되고 있지만, 여전히 이들 열탄성 소재 개발을 위한 화학적/결정학적 가이드라인은 마련되지 못하였다. 따라서 본 소재 분야의 부흥과 진보를 위해서는 소재 개발 가이드라인의 마련이 시급하다고 할 수 있다.

2.3 분자 결정의 초탄성 전이(Superelasticity)

초탄성 현상은 기계적 전단 응력에 의한 마르텐사이트 상전이와 이에 따른 높은 변형성을 보이는 한편, 응력 제거에 따른 가역적인 마르텐사이트 역전이 및 형상 회복 능력으로 이해할 수 있다.[13] 초탄성 전이를 이해하기 위해서는 그림 5의 응력-변형 곡선의 설명이 필수적이다. 최초의 실험 조건인 a 지점에서는($T > T_{HT,F}$, $\sigma = 0$) 고온 상을 안정화 시킨다. 해당 소재에 응력을 가하게 되면 a-b 구간을 따라 선형적 탄성 변형이 달성된다. 한편 선형 탄성 한계 응력(σ^{HT-LT}) 이상의 응력을 인가하게 되면 b-c 구간을 따라 탄성 변형 한계를 뛰어넘는 변형이 가능하며, 이는 협력적 층별 전이를 의미하는 전이 계면의 스웜을 통해 달성된다(이때 전단 응력은 상전이를 유발하는 특정 방향으로 인가하여야 하며 이외의 방향에 대해서는 소성 변형 또는 취성 파괴가 발생할 수 있다). 일반적으로 기계적 응력에 의한 상전이는 고온 상에서 저온 상으로의 구조변화에서 기인하며 이를 통해 응력을 방출하기 때문에, 해당 b-c 구간은 응력-변형 곡선에서 편평한 형태(plateau)로 나타난다. 한편, 가해주는

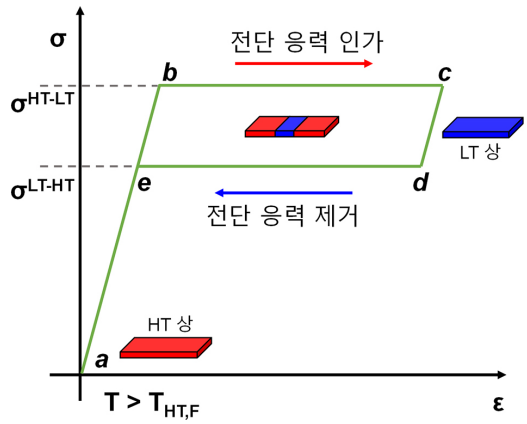


그림 5. 초탄성 전이의 응력-변형 곡선.[6]

전단 응력을 제거하게 될 시 c-d-e 구간을 거쳐 본래의 고온 상으로 가역적인 상전이를 발생시키고 최종적으로 고온 상의 선형 탄성 영역을 따라(e-a 구간) 본래의 형상으로 되돌아오게 된다. 그림 5와 같이 초탄성 전이는 일반적으로 응력에 대한 이력 현상을 나타내는데($\sigma^{HT-LT} > \sigma^{LT-HT}$), 이는 열탄성 전이와 마찬가지로 상전이 시 나타나는 폴리모프 핵생성에 대한 활성화 에너지 장벽과 전이 계면 스웜에 따른 분자 레벨의 마찰 에너지에 기인한다.

한편, 열탄성 전이가 온도 조절에 따른 고온 상-저온 상 간 폴리모피즘이라면 초탄성 전이는 이러한 폴리모피즘의 기계적 버전으로 해석된다. 이는 온도와 응력의 효과가 상호 대체 가능함을 의미하며, 형상 기억 합금의 오랜 연구를 바탕으로 밝혀진 바와 같이 하기의 Clausius-Claypeyron 형 수식으로 잘 표현된다.

$$\frac{d\sigma}{dT} = -\rho\frac{\Delta H}{\varepsilon T_0}$$

이때, σ는 응력, T는 온도, ρ는 밀도, ΔH는 엔탈피 변화, ε는 변형률, T_0는 열역학적 평형 온도를 의미한다. 해당 방정식은 응력의 증가가 곧 온도의 감소를 의미하기 때문에 결정의 고온 상이 기계적 응력에 의해 저온 상으로 전이되며 기계적 변형을 달성하는 초탄성 효과를 잘 묘사한다.

Yokohama City University의 Takamizawa 교수 연구팀은 2014년 최초로 terephthalamide 분자 결정의 초탄성 전이를 발견함으로써, 분자 결정은 기계적 응력에 대해 쉽게 부숴진다는 통념을 뒤흔드는 연구 결과를 발표하였다(그림 6).[22] Terephthalamide는 벤젠 고리의 파라 위치에 아마이드 기능기가 위치함으로써 분자의 장축과 단축 방향으로 인접한 분자의 아마이드 기능기와 다중의 -O···HN- 수소결합을 형성한다. 상온에서 열역학적으로 안정한 상인 α-상의 경우 이러한 다중 수소결합 외에도 벤젠 고리 기반의 π-

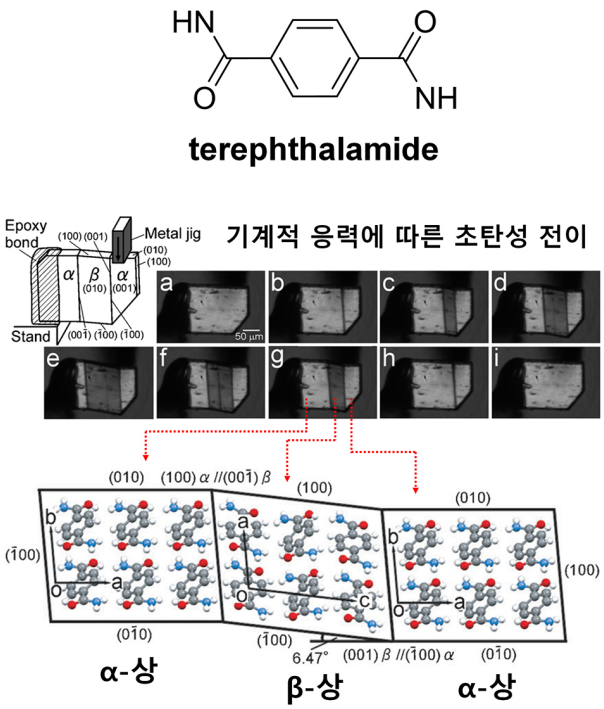


그림 6. Terephthalamide의 α-β 상전이 기반 초탄성 현상과 이에 따른 구조 변화.[22]

쌓임 구조를 발달시킨다. 흥미롭게도 α-상 terephthalamide 분자 결정은 [010] 방향으로 기계적 전단 응력이 인가될 시, 열적으로 도달하지 못하는 새로운 β-상 구조의 폴리모프가 층별 전이에 의해 형성되며 이에 따른 괄목할만한 기계적 변형이 가능함이 확인되었다($\varepsilon \sim 11.3\%$). β-상 구조에 대한 단결정 구조 분석은 해당 상전이가 다중 -O···HN- 수소결합의 거리를 유발하지만 네트워크 자체는 그대로 유지함을 밝힌 반면, 벤젠 고리에 의한 π-쌓임 모티프가 아닌 헤링본 모티프로 구조가 변화함이 확인되었다. 또한 단결정 해석은 α-상의 (100)면과 β-상의 $(00\bar{1})$면의 넓이 차이가 1.1%로 매우 작으므로 해당 결정면이 협력적 전이 계면으로 발달할 수 있음을 밝혔다. 그림 6은 이러한 전이 계면을 기준으로 α-상과 β-상의 격자 구조 간 상관관계를 보여주는데 이를 토대로 해당 초탄성 전이는 분자의 협력적 전위/회전 운동뿐만 아니라 벤젠 고리와 아마이드 기능기 간 비틀어짐 이성질화에 의거함을 잘 드러낸다. 한편 β-상의 경우 열역학적으로 불안정한 기계적으로 유도된 구조이기 때문에 기계적 응력의 제거 시 가역적인 층별 전이에 따른 α-상 형성 및 형상 회복이 가능하다는 것이 확인되었다. Terephthalamide 분자 결정의 초탄성 전이는 기계적 응력에 따른 고온 상에서 저온 상으로의 전이라는 일반적인 예와는 큰 차별성을 보이는 예로, 전통적인 형상 기억 합금의 초탄성 현상과 대비되는 형상 기억 분자 결정이 가지는 예외성을 보여주는 대표적인 예라 할 수 있다.

Takamizawa 교수 연구팀은 이밖에도 다양한 분자 결정에서의 초탄성 전이를 발표한 바 있으며, 단순히 쌓정 형성에 의해서도 초탄성 전이가 발현될 수 있음을 밝힌 바 있다.[23] 3,5-Difluorobenzoic acid 분자 결정은 이러한 소재의 대표적인 예 중 하나로써 52.7%에 달하는 회복 가능한 변형 능력을 보인다(그림 7). 3,5-Difluorobenzoic acid는 벤젠 고리의 1번 탄소 위치에 카복실산 기능기를 가지며 이는 인접한 분자의 카복실산 기능기 간 2중 -O···HO- 수소결합 및 -O···HC- 수소결합 기반의 네트워크를 형성시킬 뿐 아니라, 인접한 네트워크 간 π-π 상호작용을 바탕으로 결정이 구성된다. 해당 구조 내에는 서로 다른 대칭성을 가지는 네 가지 분자가 존재하며 $[\bar{1}11]$ 벡터에 평행한 이합체(dimer) 쌍과 $[11\bar{1}]$ 벡터에 평행한 이합체 쌍이 이에 해당된다. 한편, 앞서 언급한 바와 같이 본 결정의 최외곽면 중 하나인 $(0\bar{1}\bar{1})$면에 외부 응력을 가하게 될 시 층별 전이를 통한 변형 쌍정 도메인을 형성하는데, 이때 전이 계면은 (110)면이며 쌍정과 초기 격자의 관계는 $[\bar{1}11]$ 벡터에 대한 180° 회전으로 설명된다. 흥미로운 점은 그림 7에 도식한 바와 같이 이러한 회전에 의한 쌍정 전이는 $[\bar{1}11]$ 벡터와 평행한 이합체 쌍의 수소결합은 전이 전후로 유지될 수 있지만, $[11\bar{1}]$ 벡터에 평행한 이합체 쌍의 수소결합은 유지될 수 없다는 점이다. 따라서 후자의 이합체 쌍의 경우 쌍정 전이 계면에서 수소결합을 유지하기 위해 그림 7과 같이 벤젠 고리 면

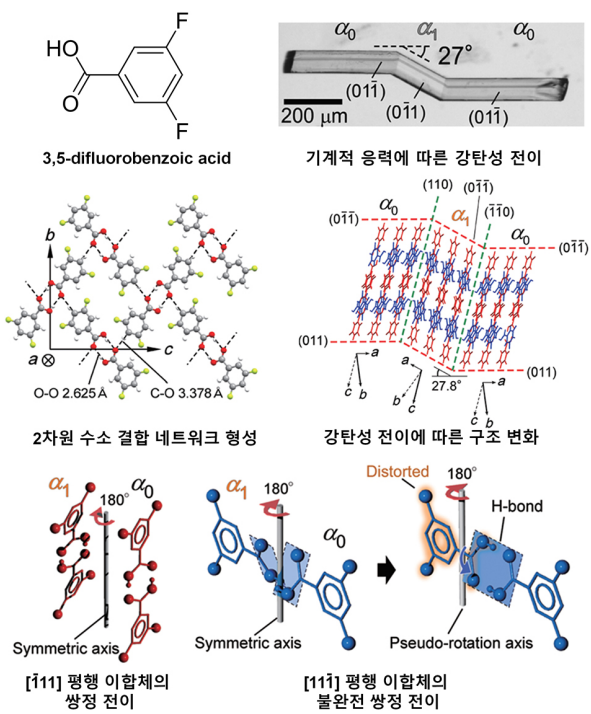


그림 7. 3,5-Difluorobenzoic acid의 불완전 쌍정 전이 기반 초탄성 현상과 이에 따른 구조 변화.[23]

과 카복실산기 사이 각의 비틀어짐이 예상되며, 이는 계면에서의 불완전한 쌍정 형성을 의미하게 된다. 이러한 수소결합 유지를 위한 계면 내 분자 뒤틀림은 한편 동등한 열역학적 에너지를 갖는 쌍정/초기 격자 구조에 대한 충분한 복원력을 제공함으로써 후술하게 될 쌍정 형성에 의한 강탄성 전이가 아닌 초탄성 현상을 야기하게 된다(쌍정 전이에 의한 초탄성 현상은 분자 결정에서 흔하게 발견될 수 있음에 주의할 필요가 있다).[24,25] 따라서 해당 결정은 기계적 응력에 의한 쌍정 전이 능력으로 변형되지만, 기계적 응력을 제거하게 될 시 곧 바로 쌍정 제거에 의한 형상 회복이 가능하다.

앞선 Takamizawa 교수 연구팀에서 발표한 예들은 전단 응력 유도형 폴리모프 형성 및 쌍정 형성 기반의 초탄성 현상을 나타내는 소재에 대한 것들로써 형상 기억 합금에서 나타나는 초탄성 현상과 비교하여 새로운 분자적 메커니즘에 의거한다. 한편, 6,13-bis(triisopropylsilylethynyl) pentacene (TIPS-P)의 예는 분자 결정에서 역시 형상 기억 합금에서 잘 알려진 것처럼 고온 상과 저온 상 간 기계적 상전이에 따라 초탄성 현상이 발현될 수 있음을 밝혀주는 중요한 예이다(그림 8). University of Illinois의 Diao 교수 연구팀은 최근 TIPS-P 분자 결정의 두 가지 열탄성 전이에 대한 보고를 하였을 뿐만 아니라 해당 전이가 기계적으로도 유도될 수 있음을 보고하였다.[26,27] TIPS-P 분자 결정은 그림 8에 도식한 바와 같이 온도에 따라 최소 세 가지 이상의 폴리모프 구조체를 가진다(저온 상: Ib, 1차 고온 상: II, 2차 고온 상: III). 해당 폴리모프들의 분자 쌓임 구조는 모두 2차원 π-쌓임(2D π-stacking 또는 2D brickwork 구조) 모티프로 매우 유사하지만, 단위 격자 간 상당한 부피 차이를 보인다(Ib: 986.7 Å^3, II: 1046.5 Å^3, III: 1058.2 Å^3).[28] 하지만 흥미롭게도 이러한 단위 격자 부피의 차이는 주로 단위 격자의 b-축의 인장에 의한 것으로써, 결정의 (010)면의 넓이는 유사하게 유지되며 이는 곧 해당 면이 협력적 전이 계면으로 작용함을 암시한다. 실제로 TIPS-P 결정의 1차 고온 상(II)에 [$\bar{1}$00]방향으로의 전단 응력을 가하게 될 시 (010) 전이 계면을 따라 저온 상(I)으로 전이되며, 2차 고온 상(III)은 역시 (010) 전이 계면을 따라 1차 고온 상(II)으로 전이됨을 확인 하였다. 그림 8은 (010) 계면에 대한 1차 고온 상(II)과 저온 상(I)의 구조적 정렬 관계를 나타내며, 이를 통해 해당 전이가 분자의 협력적인 전위와 회전운동에 의해 달성될 수 있음을 보여준다. 이러한 TIPS-P의 예는 반도체 기능성 분자 소재가 결정성을 그대로 유지한 체 괄목할 만한 변형이 가능함을 보여주는 중요한 예로써 유연 전자소자 구현에 대한 새로운 패러다임을 제시한다 할 수 있다.

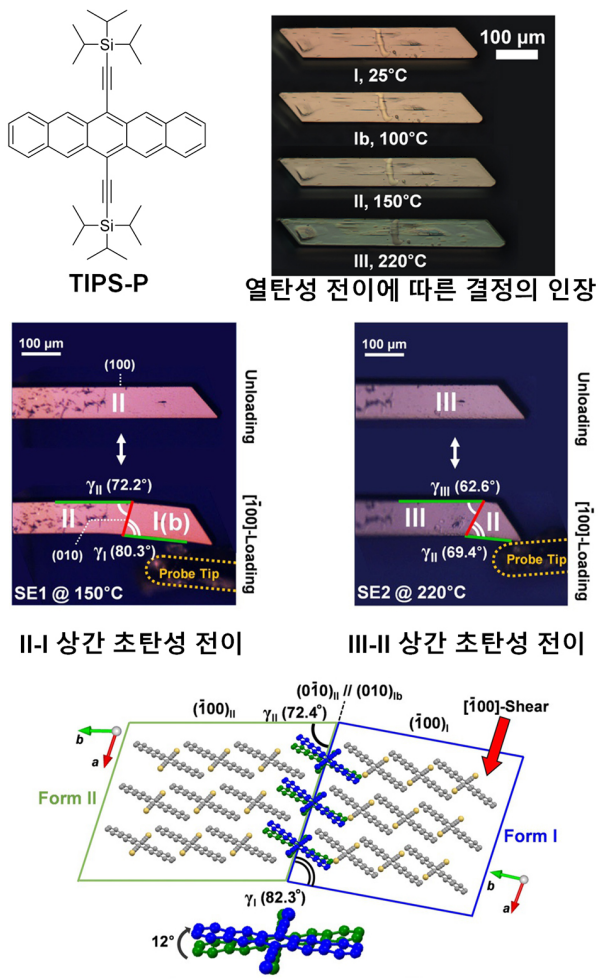


그림 8. TIPS-P의 고온 상-저온 상 전이 기반 초탄성 현상과 이에 따른 구조 변화.[26]

본 2.3절에서는 초탄성 전이의 응력-변형 곡선 해석에 따른 현상의 구체적인 설명과, 분자 결정에서 나타나는 초탄성 전이의 분자적/결정학적 메커니즘을 대표적인 예들을 통해 살펴보았다. 상기의 예들을 통해 분자 결정에서는 전통적인 방식의 고온 상-저온 상 간 폴리모픽 전이 이외에도, 기계적 응력 유도형 새로운 상으로의 전이, 불완전한 쌍정 형성 등 새로운 메커니즘에 의해서도 발현될 수 있음을 알아보았다. 이러한 초탄성 현상들은 기계적 자극을 감응하는 소프트 로보틱스 및 스마트 광/전자 소자로의 높은 응용성이 기대되기는 하나, 열탄성 전이와 마찬가지로 정립되지 않은 분자/결정 디자인 가이드라인 및 다양한 변형 메커니즘에 따른 예측 불가능성으로 분자 결정형 초탄성 소재의 개발 연구가 다소 제한적이라 할 수 있다. 따라서 이를 위해서는 분자/결정 디자인을 위한 기초 연구들이 시급하다고 할 수 있다.

2.4 분자 결정의 강탄성 전이(Ferroelasticity)

강탄성 전이는 일반적으로 마르텐사이트 전이 기반의 폴리모피즘이 아닌 협력적 층별 분자 모션에 의한 변형 쌍정

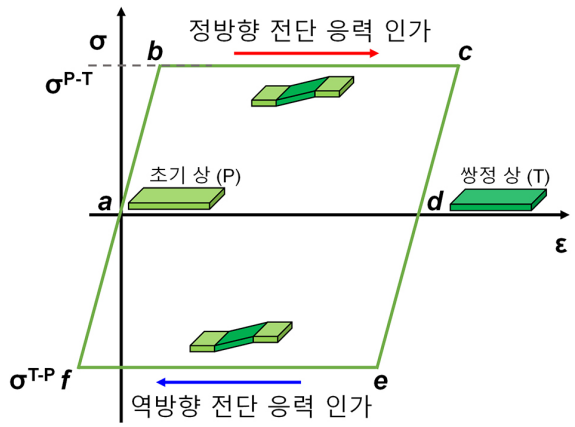


그림 9. 강탄성 전이의 응력-변형 곡선.[6]

(deformation twinning) 도메인의 형성을 바탕으로 하며 초탄성 전이와는 전혀 다른 기계적 변형성을 가지게 된다.[29,30] 이를 보다 잘 이해하기 위해서는 그림 9의 응력-변형 곡선의 이해가 필요하다. 초기 조건 *a* 지점의 결정은 오직 하나의 격자 방향으로 이루어진 단일 도메인의 단결정이며, 해당 결정에 변형 쌍정을 형성할 수 있는 방향으로의 외부 응력을 인가한다고 가정하자. 해당 결정은 초탄성 전이와 마찬가지로 *a*-*b* 구간을 따라 선형 탄성에 의한 변형이 진행된다. 한편 외부 응력이 *b* 지점의 한계 응력(σ^{P-T})을 지나게 됨에 따라 해당 결정은 쌍정 전이 계면 스웹에 따른 변형 쌍정 과정에 놓이게 되고, *b*-*c*의 plateau 구간을 따라 탄성 변형을 훨씬 능가하는 괄목할만한 변형을 달성시킨다. 이때 쌍정 도메인의 격자는 초기 격자와 다른 방향으로 정렬될 뿐만 아니라, 변형 쌍정에 의해 결정의 외곽 면을 이루는 최외각 결정면의 변화 역시 유발될 수 있으며, 이는 곧 높은 변형률의 원인이 된다. 한편 인가하던 응력을 제거하게 되면 어떻게 될까? 분자 결정에서 나타나는 강탄성은 몇 가지 예외가 존재하지만 일반적으로 쌍정 도메인 형성에서 비롯된다. 한편 초기 결정 도메인과 쌍정 도메인의 결정학적 구조는 동일하기 때문에, 두 도메인은 열역학적으로 동등한 안정성을 가짐을 의미한다. 따라서, 인가하던 응력을 제거하더라도 분자 결정은 변형된 상태를 유지하며 이러한 점은 응력 제거에 따라 역전이를 보이는 초탄성 현상과는 차별화된다. 하지만 흥미롭게도 이러한 강탄성 결정은 반대방향으로의 응력 인가에 따라 형상 복원이 가능하다. 더 자세하게는 *a*-*d* 구간에 걸친 정방향의 응력 인가 상황과 마찬가지로, 쌍정 결정은 선형 탄성에 따른 초기 변형(*d*-*e* 구간), 쌍정 격자로부터 초기 격자로의 역전이(*e*-*f* 구간), 그리고 역방향 응력 제거에 따른 탄성 회복을 바탕으로(*f*-*a* 구간) 본래의 형상으로 회복하는 모습을 보인다.

University of Illinois의 Diao 교수 연구팀은 앞서 설명한 TIPS-P 분자 결정이 열탄성, 초탄성 전이 이외에도, 강탄성 전이에 따른 높은 가역적 변형 능력에 대하여 소개한 바 있다.[26] 해당 결정은 [$\bar{1}$00] 방향으로의 전단 응력에 의해 초탄성 전이가 발현되지만, [100] 방향으로의 전단 응력에 대해서는 변형 쌍정 도메인 형성에 따른 강탄성 전이가 발현됨을 밝혔으며, 이를 FE1 전이라 명명하였다. 해당 강탄성 전이는 초탄성 전이와 마찬가지로 (010)면을 쌍정 전이 계면으로 채택하여 그림 10에 도식한 바와 같은 격자 간 정렬 관계를 가짐을 밝혔다. 한편 해당 도식을 통해 나타낸 바와 같이 이러한 쌍정 형성을 위해서는 분자의 협력적 변위 이외에도 42°에 달하는 협력적 분자 회전이 요구됨을 알 수 있다. 그렇다면 TIPS-P와 같은 큰 부피의 분자의 회전이 어떻게 비파괴적으로 달성될 수 있는가? 도식에 표현한 것과 같이 쌍정 도메인에서 발생하는 42°의 분자 회전은 계면에 존재하는 매트릭스 도메인의 분자에 의해 큰 입체 장해(steric hindrance)를 나타낼 것으로 예상되기 때문에 보다 면밀한 분자 레벨의 메커니즘 분석이 필요하다. 따라서 해당 연구에서는 분자 동역학(molecular dynamics) 시뮬레이션을 진행하였으며, 본 시뮬레이션을 통해 쌍정/초기 도메인의 계면에 약 21°의 분자 회전을 보여 두 도메인을 중립적으로 매개하는 계면 분자 층이 형성되며, 이를 통해 입체 장해에 의한 계면 응력을 효과적으로 완화시킬 수 있음을 확인하였다(그림 10).

TIPS-P 결정은 [100] 방향으로의 전단 응력 외에도, [010] 방향으로의 장력에 의해서도 가역적 변형 쌍정을 발현할 수

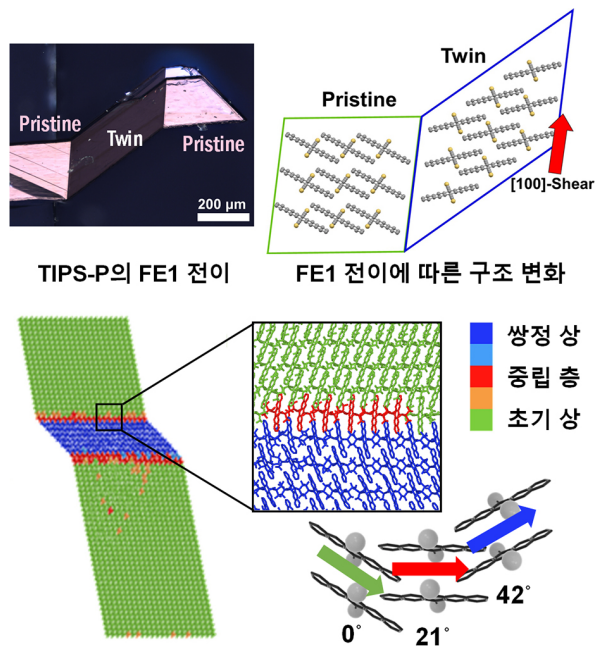


그림 10. TIPS-P 의 FE1 강탄성 전이에 따른 구조 변화와 분자 동역학 시뮬레이션을 통해 확인된 전이 계면 근처 분자 층의 움직임.[26]

있으며, 해당 강탄성 전이를 FE2 전이라 명명하였다.[26] 해당 강탄성 전이는 TIPS-P 분자 내 펜타센(pentacene) 정렬 방향과 평행한 (210)면을 전이 계면으로 하며, 분자의 회전보다는 주로 $[1\bar{2}0]$ 방향으로의 협력적 분자 층 전위에 의한 것으로 보고하였다. 또한 FE2 전이에 대한 분자 동역학 시뮬레이션은 해당 전이에서도 쌍정/초기 도메인을 매개하는 계면 분자 층을 형성함을 밝혔으며, 보다 자세하게는 쌍정 형성을 위해 분자가 이동하여야 하는 총 거리의 절반에 해당하는 거리를 계면에 놓인 분자들이 협력적으로 이동함으로써 계면에서 발생하는 응력을 효과적으로 완화할 수 있음을 밝혔다.

또한 해당 연구에서는 고성능의 반도체성 분자인 TIPS-P 결정이 FE1 및 FE2 전이를 통해 가역적으로 변형될 수 있으며, 약 59.9%에 달하는 전단 변형을 비파괴적으로 달성할 수 있음에 주목하였다. 특히 FE2 전이를 통해 해당 결정이 비파괴적으로 늘어날 수 있음에 주목하였는데, 그림 11에 나타낸 바와 같이, 이러한 특성으로 말미암아 약 13.5%의 인장 변형률에서도 전하 이동도가 초기 전하 이동도의 75% 이상으로 유지될 수 있음을 밝힘으로써 마르텐사이트 전이에 의해 변형이 가능한 반도체성 분자 결정이 새로운 타입의 결정성 초유연 전자 소재로 활용될 수 있음을 보고하였다.

TIPS-P 분자 외에도 최근 다양한 분자 결정에서 쌍정 형성/제거에 따른 강탄성 현상에 대한 보고가 이루어지고 있다.[31-34] 특히나 Takamizawa 그룹에서 보고한 1,4-diethoxybenzene 결정의 강탄성 현상은 서로 다른 쌍정 형성 모드들과 이들의 조합에 의해,[35] 1,3-bis(4-methoxyphenyl)urea 결정의 경우 전이 계면을 공유하는 정방향/역방향의 쌍정 형성 능력과 다중 쌍정 형성 능력에 의해 인상적인 변형 능력을 나타낸다.[36] 1,4-Diethoxybenzene 결정은 전형적인 헤링본 모티프로 분자 쌓임 구조를 이루는 소재이다(그림 12). 해당 결정의 경우 최외각 결정면인 (010)면에 전단 응력을 인가하게 되면 분자의 협력적 전위와 회전을 통해 변형 쌍정 도메인이 형성된다. 한편, 흥미롭게도 일반적인 분자 결정의 강탄성 전이와는 다르게 1,4-diethoxybenzene 결정의 경우 다양한 모드의 쌍정 형성이 가능함으로써 그야말로 자유자재로 변형될 수 있다. 보다 자세하게는 해당 결정의 강탄성 전이는 그림 12에 도식한 바와 같이 서로 다른 쌍정 계면을 가지고 전이를 달성시킬 수 있고($(n\bar{1}0)$, n = 1, 2, 3,…), 이는 서로 다른 분자 전위 거리와 회전 각(회전 각 $\Phi = 180 - 2\theta_n$, n = 1, 2, 3,…)을 수반함으로써 결정의 다양한 밴딩 각과 전단 변형률을 구현할 수 있음을 의미한다($\varepsilon_{n=1}$ = 144%, $\varepsilon_{n=2}$ = 83%, $\varepsilon_{n=3}$ = 57%, …). 뿐만 아니라 결정의 변형 정도와 변형 모폴로지에 따라 다양한 쌍정 모드와 도메인 형성이 중첩적으로 일어남으로써, 그림 12와 같이 마치 아코디언과 같은 다양한 형태로의 부드러운 밴딩이 가능함을 보였다.

1,3-Bis(4-methoxyphenyl)urea 결정의 경우 유레아 기능기 기반의 1차원성 -CO···HN- 수소 결합 체인을 형성한다(그림 13).[36] 해당 결정은 흥미롭게도 결정의 $(0\bar{1}2)$면에 정방향 또는 역방향의 응력을 가해 줌에 따라 서로 반대 방향으로의 강탄성 전이 및 형상 변형이 가능하고, 양쪽 방향

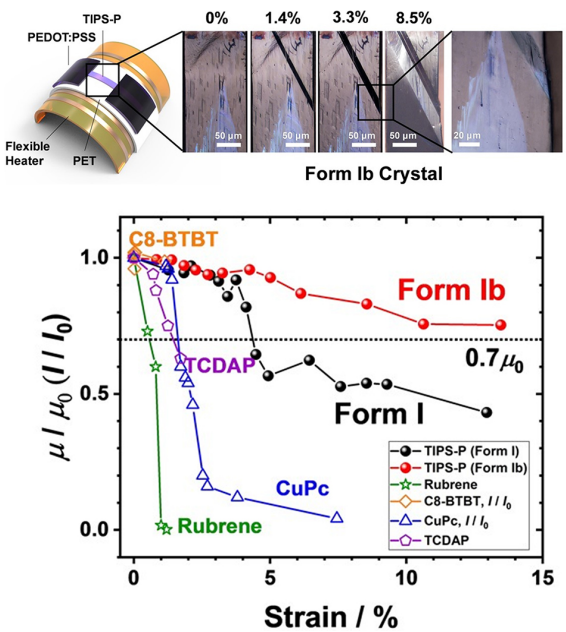


그림 11. TIPS-P의 FE2 강탄성 전이를 활용한 초유연성 반도체 소자의 제작 및 소자의 기계-전기적 특성.[26]

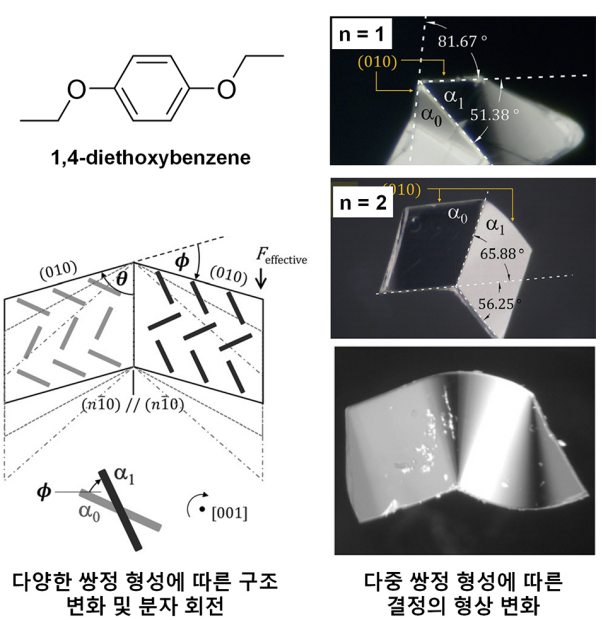


그림 12. 1,4-Diethoxybenzene의 강탄성 전이에 따른 결정의 형상 및 구조 변화와, 다중 쌍정 형성에 따른 형상 변화.[37]

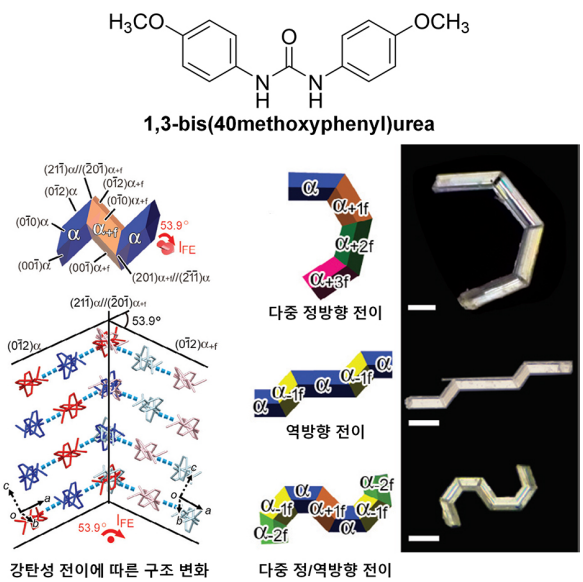


그림 13. 1,3-Bis(4-methoxyphenyl)urea 의 강탄성 전이에 따른 결정의 형상 및 구조 변화와, 다중 쌍정 형성에 따른 형상 변화.[38]

의 쌍정 전이 모두 $(21\bar{1})$면을 전이 계면으로 공유할 수 있음이 보고되었다(그림 13). 이러한 특징은 정해진 한쪽 방향으로만 결정이 변형되는 일반적인 강탄성 소재의 경우와는 상이한 이색적인 결과라 할 수 있다. 뿐만 아니라 해당 결정에서는 응력에 대하여 이미 전이가 완료된 쌍정 도메인이 새로운 응력에 대해서 또 다시 쌍정 전이를 일으킬 수 있는, 즉 다중 쌍정 형성 능력이 있음이 발견되었는데, 이러한 능력을 토대로 분자 결정에서도 그림 13과 같은 다채로운 변형이 가능할 수 있음을 확인한 중요한 결과라고 할 수 있다.

본 2.4절에서는 강탄성 전이의 응력-변형 곡선에 대한 구체적인 설명 및 분자 결정의 강탄성 전이에 대한 분자적/결정학적 메커니즘을 살펴보았다. 상기의 예들은 분자 결정에서도 마찬가지로 기계적 에너지에 대한 쌍정 형성/제거 능력을 바탕으로 전통적인 방식의 강탄성 전이가 나타날 수 있음을 보였다. 뿐만 아니라 두 가지 이상의 쌍정 모드 발현 및 이들의 조합에 따라 다채로운 변형 역시 가능할 수 있음을 보였다. 이러한 강탄성 현상들은 기본적으로 쌍정 형성에 기반하기 때문에, 각 결정이 가지고 있는 기능들을 그대로 유지할 수 있다는 특징을 가진다. 이러한 특징들로 말미암아 이러한 소재들은 고결정성에 의한 고성능의 광/전자적 특성 발현뿐만 아니라 가역적 변형성을 동시에 나타내기 때문에 초유연 고기능 광/전자 소자로의 높은 응용성이 기대된다.

2.5 분자 결정의 형상 기억 효과(Shape Memory Effect)

형상 기억 효과는 고전적인 형상 기억 합금의 변형 및 열적 형상 회복 원리를 통해 이해될 수 있으며,[39] 최근 분자 결

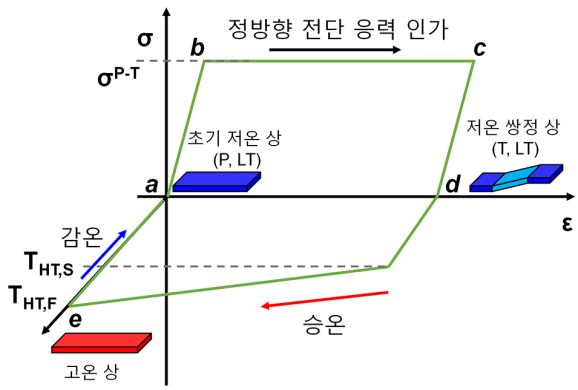


그림 14. 형상 기억 효과에 대한 응력-변형-온도 곡선.[6]

정 시스템에서 역시 관찰된 바 있다. 전통적인 형상 기억 효과는 기계적 응력에 따른 변형 쌍정 형성 능력과 온도에 따른 마르텐사이트 상전이 능력의 조합에 의해서 발현되기 때문에 분자 결정의 형상 기억 효과를 위해서는 해당 결정의 열탄성 전이와 강탄성 전이 능력의 발현이 전제되어야만 한다. 그림 14는 분자 결정의 형상 기억 효과를 나타내는 전형적인 응력-변형-온도 곡선이다. 초기 상태인 a 지점의($T < T_{LT,F}$, $\sigma=0$) 분자 결정은 저온 상에서 출발하여 기계적 응력에 따라 선형 탄성 변형(a-b 구간), 쌍정 형성에 의한 강탄성 전이를 나타내며(b-c 구간), 외부 응력을 제거 할 시 다시 선형 탄성을 통해 d 지점으로 도달하여 잔류 변형률(spontaneous strain 또는 remnant strain)을 나타낸다. 한편, 쌍정 형성에 의해 변형된 저온 상의 결정은 승온에 따라 $T_{HT,S}$에 도달하게 됨에 따라 고온 상으로의 상전이가 시작되고, 온도가 $T_{HT,F}$에 도달함에 따라 상전이가 완료된다(d-e 구간). 형상 기억 분자 결정의 흥미로운 점은 변형된 결정이 고온 상으로 변모하게 됨에 따라 쌍정 도메인들이 모두 제거되고 하나의 단일 도메인으로 변환된다는 점이다. 이를 위해서는 고온 상이 저온 상에 비해 높은 구조적 대칭성을 가져야하고, 고온 상에서 쌍정과 초기 도메인의 격자 방향이 상동하여야 하는데, 이는 곧 해당 고온 상의 쌍정과 초기 도메인의 격자 구조와 격자 방향이 정확히 일치함으로 쌍정을 형성할 수 없음을 의미한다.[29] 따라서 외부 응력에 따라 다수의 쌍정 및 초기 격자 도메인들로 구성된 저온 상의 결정은 d-e 구간을 따라 하나의 격자 방향을 갖는 고온 상 결정으로 통합되며, 이를 감온하게 되면 e-a 구간을 따라 본래의 형상을 가지는 단일 도메인의 저온 상 결정으로 되돌아오게 된다.

이러한 전통적인 메커니즘의 형상 기억 효과를 보여주는 분자 결정의 대표적인 예는 이온성 유기 솔트인 tetrabutyl-n-phosphonium tetraphenylborate 결정을 들 수 있다(그림 15).[40] 해당 솔트를 구성하는 분자들은 마치 합금을 구성하는 원자들처럼 구형에 가까운 구조를 가지고 있으며 분자

간 2차 결합 및 약한 이온 결합에 의해 1:1의 화학양론적 비의 솔트 결정을 구성한다. 해당 결정은 상온에서 삼사정계의 $P\bar{1}$의 대칭성을 갖는 α-상의 구조를 채택하며, 결정의 $(10\bar{1})$면으로 기계적 응력을 가하게 됨에 따라 변형 쌍정 도메인을 형성한다. 한편 해당 결정을 약 403 K 이상의 온도로 가열하게 되면 열탄성 전이에 의해 더 높은 구조적 대칭성(단사정계 $P2_1/n$)의 β-상 구조를 형성하며, 이때 기계적으로 변형된 쌍정/초기 도메인 기반의 결정은 단일 도메인의 β-상으로 전이된다. 이는 곧 α-상의 쌍정/초기 도메인들의 β-상으로의 통합화를 의미하고, 결정은 다시 직선의 형태로 되돌아오며, 감온을 통한 가역적인 α-상으로의 열탄성 전이 시에도 직선의 형태를 유지함으로써 형상 기억 효과의 사이클을 달성한다(그림 15). 한편 tetrabutyl-n-phosphonium tetraphenylborate 결정의 경우 무게 추를 매달게 될 시 α-상의 강탄성 전이에 의해 밴딩되지만, 온도 컨트롤에 의한 β-상으로의 열탄성 전이 시 해당 결정의 100배에 달하는 무게를 들어올릴 수 있음을 보였다(그림 15). 이러한 결과는 형상 기억 분자 결정이 열-기계적 감응성에 의해 리프트와 같은 소프트 로보틱스 분야에 높은 응용성을 보인 예라고 할 수 있다.

앞선 tetrabutyl-n-phosphonium tetraphenylborate 결정이 전통적인 형상 기억 효과를 대변한다면, 포화 지방산의 형상 기억 효과는 유기물 결정에서 확인되는 이색적인 분자 메커니즘에 의한 결과로 해석된다(그림 16).[41] 포화 지방산 결정의 경우 카복실산 기능기에 의한 2중 -CO···HO- 수소결합에 의하여 이합체 쌍을 형성하며, 긴 알킬 사슬에 의한 라멜라 구조체 기반의 분자 쌓임 구조를 채택한다. 특히 알킬 사슬의 탄소 수가 홀수인 지방산의 경우 33-34 ℃ 이상에서 B′-상을 채택하고, 기계적 압축에 의해 A'_h-상으로 전이될 수 있으며, 응력의 제거 시 가역적인 상전이에 의해 B′-상 으로 되돌아 오는 모습, 즉 초탄성 현상을 나타낸다. 이때 A'_h-상과 B′-상은 서로 다른 라멜라 층 간 간격과 이합체 쌍의 기울어짐 각도를 보이며 온도 조절에 의해 서로의 구조로 도달할 수 있는 관계에 놓여있다(저온 상: A'_h-상, 고온 상: B′-상). 한편 33-34 ℃ 이상에서 안정한 B′-상을 A'_h-상이 안정한 온도로 급속 냉각하면 어떻게 될까? 그림 16에 도식한 바와 같이, 급속 냉각된 포화 지방산 결정은 B′-상을 준안정 상으로 하여 형태 및 구조를 그대로 유지하는 성질이 있다. 해당 온도에서는 한편 A'_h-상이 안정하므로 똑같이 압축 응력을 인가하게 될 시 A'_h-상으로 전이되며 응력을 제거하여도 구조 및 형상을 유지한다. 한편 이러한 변형은 다시 33-34 ℃ 이상의 온도로 승온 할 시 A'_h-상으로

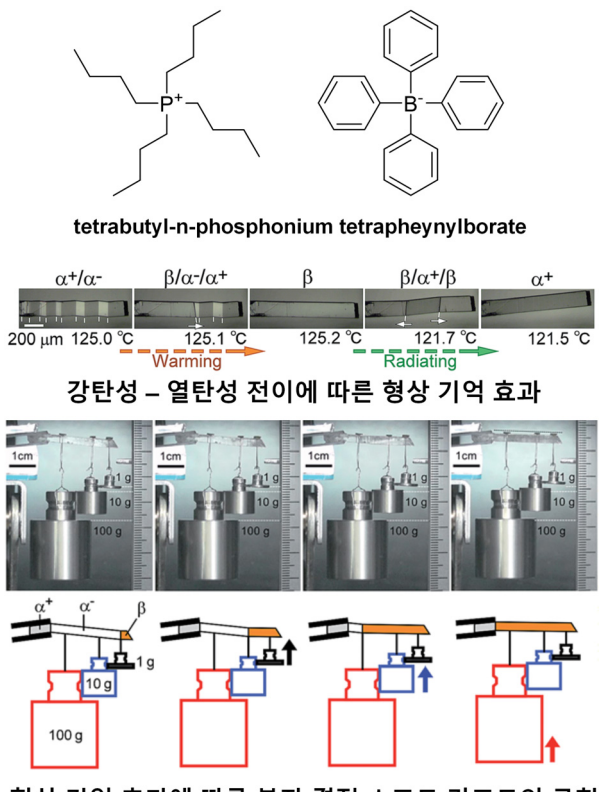


그림 15. Tetrabutyl-n-phosphonium tetraphenylborate의 형상 기억 효과에 따른 형상 변형/회복 능력 및 소프트 리프트 데모.[40]

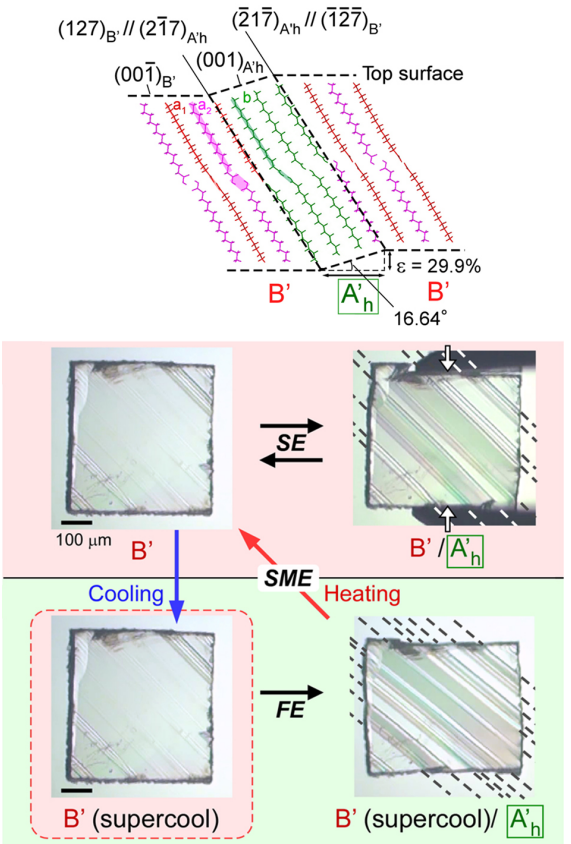


그림 16. 포화 지방산 결정의 과냉각 특성을 활용한 형상 기억 효과 특성.[41]

부터 B′-상으로의 전이가 발생함으로써 변형 이전의 형상으로 복원된다. 이러한 포화 지방산의 형상 기억 효과는 해당 분자의 높은 생체 적합성으로 말미암아 소프트 바이오로보틱스 분야에 높은 응용성을 보이는 중요한 예라고 할 수 있다.

본 2.5절에서는 전통적인 형상 기억 효과의 응력-변형-온도 곡선에 대한 해석과 다양한 메커니즘에 의해 발현되는 분자 결정의 형상 기억 효과에 대해 알아보았다. 상기의 예들을 통해 강탄성-열탄성 전이에 따른 분자 결정의 형상 기억 효과 발현뿐만 아니라, 새로운 원리를 따르는 형상 기억 효과 역시 나타날 수 있음을 확인하였다. 형상 기억 효과는 기계적 힘에 대한 변형 능력과, 기계적 형상 회복, 열적 형상 회복을 보임으로써 두 가지 이상의 다양한 외부 자극에 따라 형상과 기능을 기억하고 회복할 수 있는 소재로 높은 응용성을 가진다. 뿐만 아니라 해당 소재들은 온도 조건에 따라 초탄성 전이 역시 발현할 수 있음으로 열탄성, 초탄성, 강탄성 소재가 보였던 잠재적 응용 방법에 더해 다채로운 활용이 가능할 것으로 예상된다.

3. 결론

본 기고를 통해 마르텐사이트 전이 능력을 보이는 분자 결정 소재의 연구동향을 살펴보았다. 마르텐사이트 전이는 열탄성, 초탄성, 강탄성, 형상 기억 효과의 기저 원리이며, 분자 결정의 비파괴적 변형성, 형상 및 기능 변환/기억 특성, 외부 자극 감응에 따른 기계적 효과의 발현 등 지금까지 유기물 소재에서 살펴볼 수 없었던 다채롭고 유용한 신기능 발현의 장이라 할 수 있다. 이러한 소재들은 상기한 예를 통해 설명한 소프트/바이오 로보틱스, 소프트 액츄에이터, 형상 기억 광/전자 소자, 스마트 센서, 초유연성 단결정성 광/전자 소자 등으로의 높은 응용성을 보일 뿐 아니라, 각 유기물 시스템의 고유 기능과의 시너지 효과에 따른 무한한 응용가능성을 지닌다. 이를 위해서는 다양한 물질의 개발과 이를 토대로 구조-특성 상관관계의 해석 연구를 요하며, 최종적으로는 분자/결정 디자인 가이드라인의 마련이 반드시 필요하다.

참고문헌

1. S. K. Park, J. H. Kim, and S. Y. Park, *Adv. Mater.*, **30**, 1704759 (2018).
2. R. Li, W. Hu, Y. Liu, and D. Zhu, *Acc. Chem. Res.*, **43**, 529 (2010).
3. G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **34**, 2311 (1995).
4. M. K. Panda, S. Ghosh, N. Yasuda, T. Moriwaki, G. D. Mukherjee, C. M. Reddy, and P. Naumov, *Nat. Chem.*, **7**, 65 (2015).
5. A. Worthy, A. Grosjean, M. C. Pfrunder, Y. Xu, C. Yan, G. Edwards, J. K. Clegg, and J. C. McMurtrie, *Nat. Chem.*, **10**, 65 (2018).
6. S. K. Park and Y. Diao, *Chem. Soc. Rev.*, **49**, 8287 (2020).
7. P. Naumov, S. Chizhik, M. K. Panda, N. K. Nath, and E. Boldyreva, *Chem. Rev.*, **115**, 12440 (2015).
8. E. Ahmed, D. P. Karothu, and P. Naumov, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 8837 (2018).
9. P. Naumov, D. P. Karothu, E. Ahmed, L. Catalano, P. Commins, J. Mahmoud Halabi, M. B. Al-Handawi, and L. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 13256 (2020).
10. H. Chung and Y. Diao, *J. Mater. Chem. C*, **4**, 3915 (2016).
11. W. C. McCrone, "*Polymorphism*", in *Physics and Chemistry of the Organic Solid State*, M. M. L. D. Fox and A. Weissberger, Eds., Wiley-Interscience, New York, Vol. 2, Chap. 8, p 725 (1965).
12. J. W. Christian, *The Theory of Transformations in Metals and Alloys Part I,* 3rd ed., Oxford, Pergamon, 2002.
13. L. Delaey, R. V. Krishnan, H. Tas, and H. Warlimont, *J. Mater. Sci.*, **9**, 1521 (1974).
14. P. Wollants, J. R. Roos, and L. Delaey, *Prog. Mater. Sci.*, **37**, 227 (1993).
15. D. P. Karothu, J. Weston, I. T. Desta, and P. Naumov, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 13298 (2016).
16. G. Schweicher, V. Lemaur, C. Niebel, C. Ruzié, Y. Diao, O. Goto, W.-Y. Lee, Y. Kim, J.-B. Arlin, J. Karpinska, A. R. Kennedy, S. R. Parkin, Y. Olivier, S. C. B. Mannsfeld, J. Cornil, Y. H. Geerts, and Z. Bao, *Adv. Mater.*, **27**, 3066 (2015).
17. H. Chung, D. Dudenko, F. Zhang, G. D' Avino, C. Ruzié, A. Richard, G. Schweicher, J. Cornil, D. Beljonne, Y. Geerts, and Y. Diao, *Nat. Commun.*, **9**, 278 (2018).
18. M. Dharmarwardana, B. S. Arimilli, M. A. Luzuriaga, S. Kwon, H. Lee, G. A. Appuhamillage, G. T. McCandless, R. A. Smaldone, and J. J. Gassensmith, *CrystEngComm*, **20**, 6054 (2018).
19. M. Dharmarwardana, S. Pakhira, R. P. Welch, C. Caicedo-Narvaez, M. A. Luzuriaga, B. S. Arimilli, G. T. McCandless, B. Fahimi, J. L. Mendoza-Cortes, and J. J. Gassensmith, *J. Am. Chem. Soc.*, **143**, 5951 (2021).
20. A. Khalil, D. P. Karothu, and P. Naumov, *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 3371 (2019).
21. L. Li, P. Commins, M. B. Al-Handawi, D. P. Karothu, J. M. Halabi, S. Schramm, J. Weston, R. Rezgui, and P. Naumov, *Chem. Sci.*, **10**, 7327 (2019).
22. S. Takamizawa and Y. Miyamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 6970 (2014).
23. S. Takamizawa and Y. Takasaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 4815 (2015).
24. Y. Takasaki and S. Takamizawa, *Nat. Commun.*, **6**, 8934 (2015).
25. S. Sakamoto, T. Sasaki, A. Sato-Tomita, and S. Takamizawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58**, 13722 (2019).
26. S. K. Park, H. Sun, H. Chung, B. B. Patel, F. Zhang, D. W. Davies, T. J. Woods, K. Zhao, and Y. Diao, *Angew. Chem.*

Int. Ed., **59**, 13004 (2020).
27. H. Sun, S. K. Park, Y. Diao, E. P. Kvam, and K. Zhao, *Chem. Mater.*, **33**, 1883 (2021).
28. Y. Diao, K. M. Lenn, W.-Y. Lee, M. A. Blood-Forsythe, J. Xu, Y. Mao, Y. Kim, J. A. Reinspach, S. Park, A. Aspuru-Guzik, G. Xue, P. Clancy, Z. Bao, and S. C. B. Mannsfeld, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 17046 (2014).
29. K. Aizu, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **27**, 387 (1969).
30. K. Aizu, *Phys. Rev. B*, **2**, 754 (1970).
31. S. H. Mir, Y. Takasaki, E. R. Engel, and S. Takamizawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 15882 (2017).
32. E. R. Engel, Y. Takasaki, S. H. Mir, and S. Takamizawa, *R. Soc. Open Sci.*, **5**, 171146 (2018).
33. S. H. Mir, Y. Takasaki, E. R. Engel, and S. Takamizawa, *CrystEngComm*, **20**, 3807 (2018).
34. T. Seki, C. Feng, K. Kashiyama, S. Sakamoto, Y. Takasaki, T. Sasaki, S. Takamizawa, and H. Ito, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, 8839 (2020).
35. E. R. Engel and S. Takamizawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 11888 (2018).
36. T. Sasaki, S. Sakamoto, Y. Takasaki, and S. Takamizawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, 4340 (2020).
37. E. R. Engel and S. Takamizawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 11888 (2018).
38. T. Sasaki, S. Sakamoto, Y. Takasaki, and S. Takamizawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, 4340 (2020).
39. K. Otsuka and C. M. Wayman, *Shape Memory Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, 1999.
40. S. Takamizawa and Y. Takasaki, *Chem. Sci.*, **7**, 1527 (2016).
41. S. Takamizawa and Y. Takasaki, *Cryst. Growth Des.*, **19**, 1912 (2019).