



연세대학교
YONSEI UNIVERSITY

기능성 파이전자 시스템 분광학 연구실

Spectroscopy Laboratory for Functional π -Electronic Systems

<http://www.FPIESlab.com>

FPIES

NEWSLETTER

Vol. 22, October, 2019

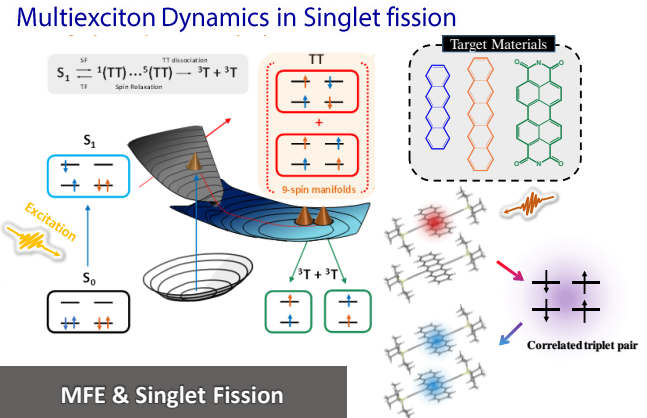
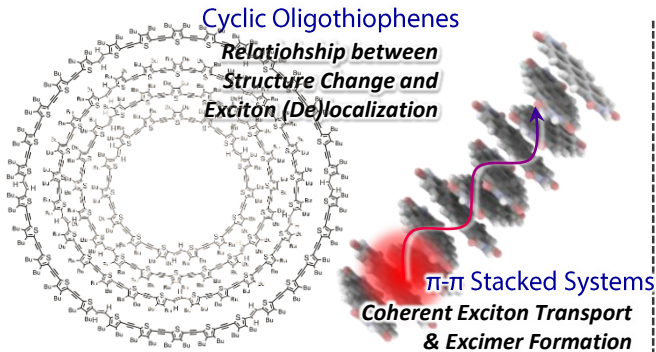


Spectroscopy Laboratory for
Functional π -Electronic Systems

Copyright © 2018 FPIES. All rights reserved.

Strategies for Investigation of Functional Nanostructures

Exciton Dynamics in Functional Nanostructures



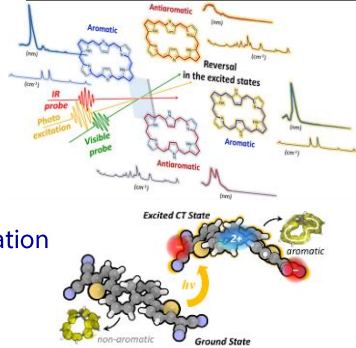
Molecular Arrays/Assemblies

MFE & Singlet Fission

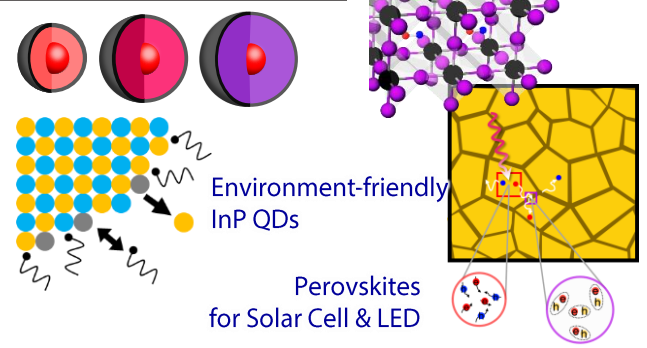
Aromaticity

Nano Materials

Aromaticity Reversal in the excited state
Electronic & Vibrational Analysis



Excited-state Aromatization
Two-Electron Transfer Stabilization



Time-Resolved Spectroscopy

- *fs-Broadband Transient Absorption Spectroscopy*
- *fs-Broadband Fluorescence Upconversion Spectroscopy*
- *fs-Impulsive Stimulated Raman Spectroscopy*

Space-Resolved Spectroscopy

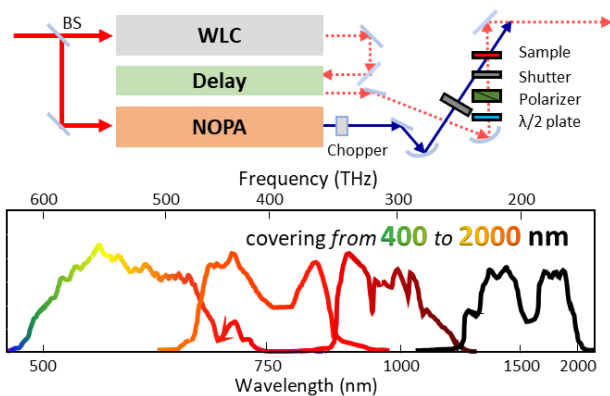
- *Wide-field Excitation Polarization Spectroscopy*
- *Cyrogenic Single Molecule Spectroscopy*
- *Confocal Microscopy / Coincidence Measurement*

분광학은 물질과 빛의 상호작용, 즉 물질에 의한 빛의 흡수 또는 방출 현상을 밝히는 학문으로서, 매우 빠른 시간 내에 일어나는 광현상과 관련된 스펙트럼의 시간적 변화를 포착하여 분석하는 시간 분해 분광학 (time-resolved spectroscopy), 그리고 독립된 개개의 시스템들을 구분해내어 그것들의 광학 특성을 분석하는 공간 분해 분광학 (space-resolved spectroscopy)의 두 종류로 나눌 수 있다. 초극단의 시간적 정보와 초미세 공간적 정보를 동시에 정확히 얻는 것은 상당히 어렵기 때문에, 시간 그리고 공간 분해 분광학은 서로 독립적으로 발전됨과 동시에 상호 보완적인 관계로 위치해왔다. 즉, 두 분광학 중 한 가지만으로는 물질에 대한 모든 정보를 얻어낼 수 없음을 뜻한다. 이에 본 연구진은 우수한 성능을 지닌 다양한 시간 및 공간 분해 분광학 장비들을 도입하여 기능성 분자 소자에 대한 심도 깊은 연구를 수행 중에 있다.

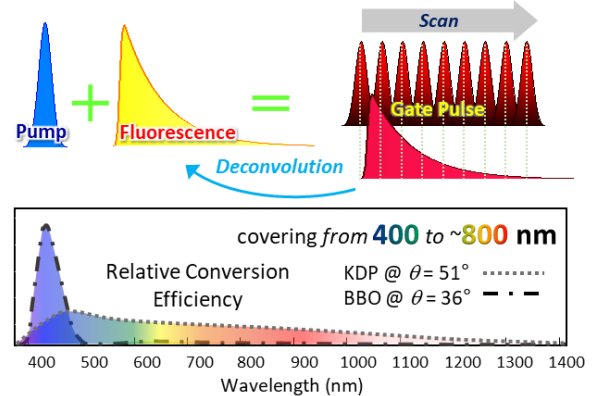
기능성 분자 소자를 이루는 기본 단위 중 유기물질에 속하는 파이 전자 분자체 및 집합체, 무기물질인 양자점 그리고 유기-무기하이브리드 물질인 페로브스카이트들은 이를 이루고 있는 단위체의 종류뿐만 아니라 개수 및 결합 형태에 따라 그 구조가 크게 달라지고, 이에 따라 다양한 광물리/광화학적 특성들이 발현된다. 이를 본 연구진이 도입한 시간 그리고 공간 분해 분광학을 이용하여 다양한 유기 및 무기 시스템의 근본적인 물성 발현 메커니즘을 밝힐 수 있을 뿐 아니라 결과적으로 원자 및 분자 수준에서 물질의 미시적 성질을 규명하고, 이러한 성질들을 제어하여 재료, 전자, 기기 등의 거시적 시스템에서 응용하는 핵심적인 정보를 제공할 수 있을 것으로 기대하는 바이다.

Time-Resolved Spectroscopy

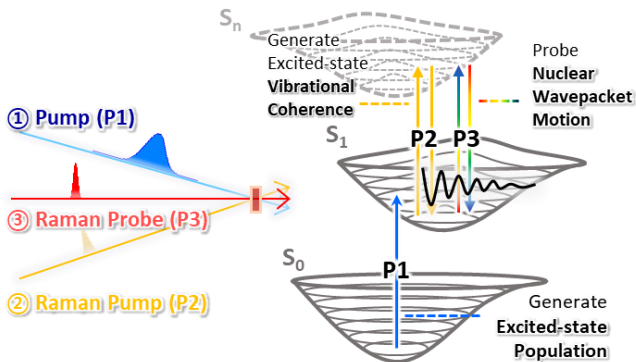
fs-Broadband Transient Absorption Spectroscopy



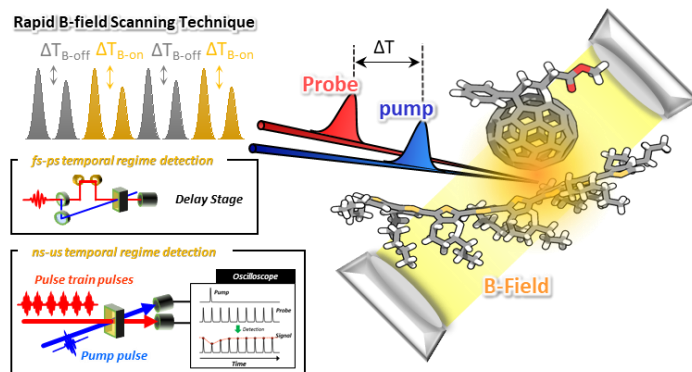
fs-Broadband Fluorescence Up-conversion Spectroscopy



fs-Impulsive Stimulated Raman Spectroscopy



Magneto Transient Absorption Spectroscopy



1. 펨토초 광대역 순간 흡수 분광법 (fs-Broadband Transient Absorption Spectroscopy)

본 연구실에서는 비선형 광학물질인 PPSLT를 이용한 비선형 광파라메트릭 증폭기로 가측정 파장 영역 1100-1600 nm의 탐침광이 구축되어 있으며, 이는 가시광선 탐침광과 마찬가지로 펄스 압축을 통하여 현재 50-60 펨토초의 시간 분해능으로 최적화 되어 있다.

2. 펨토초 광대역 형광 상위 전환 분광법 (fs-Broadband Fluorescence Up-conversion Spectroscopy)

본 연구실의 광대역 형광 상위 전환 분광법은 넓은 파장 영역 대의 형광을 실시간으로 관측할 수 있는 장점이 있으며 비선형 광파라메트릭 증폭기를 이용해 넓은 범위의 광여기 파장을 선택할 수 있으며 (400 nm, 490-630 nm), 펄스 압축 기술로 최적화된 시간 분해능은 80-120 펨토초 정도이다.

3. 펨토초 순간 유도 라만 분광법 (fs-Impulsive Stimulated Raman Spectroscopy)

현재 비선형 광파라메트릭 증폭기를 기반 700-900 nm의 파장 범위와 반치전폭 120 nm를 지니는 펄스를 생성하여 라만 여기광, 탐침광으로 사용 중이며, 처프 거울쌍과 웨지프리즘쌍을 이용한 펄스 압축으로 9 펨토초의 시간 분해능 (~2500 cm^{-1} 까지의 진동수 가측정 범위)이 확보되어 있으며, 가시광역 영역대의 비선형 광파라메트릭 증폭기도 도입중이다

4 자기장 접목 순간 흡수 분광법 (Magneto-Transient Absorption Spectroscopy)

자기장 접목 순간 흡수 분광법은 순간 흡수 분광장치에 1T까지 가변한 크기의 자기장을 가할 수 있는 전자석이 접목되어 있으며 광학 딜레이를 이용한 측정법과 펄스 트레인을 이용한 방법론을 도입하여 각각 펨토초에서 나노초 영역 그리고 나노초에서 마이크로초 영역에서 외부 자기장 하에서의 들뜬 상태 동역학을 관찰할 수 있도록 구비되어 있다.

펨토초 시간 분해 순간 유도 라만 분광법 (fs-Time-Resolved Impulsive Stimulated Raman Spectroscopy)

자연계에서 발생하는 다양한 광화학적 반응들은 분자들의 구조적 변화를 유도하므로, 극초단 영역 내에서의 분자 구조의 변화를 관찰하는 것은 매우 중요한 사항이다. 일반적으로 빠르게 움직이는 물체를 카메라로 포착하기 위하여 빠른 셔터 스피드를 확보해야 하듯이, 분자의 진동 운동은 대부분 수십 펨토초의 영역에서 일어나기 때문에, 이를 관찰하기 위해서는 그보다 짧은 10 펨토초 수준의 빠른 시간 분해능을 지닌 광원을 만들어야 한다. 하지만 이전까지는 일반적으로 피코초 레이저를 이용한 시간 분해 라만 분광법을 통해 연구가 진행되어왔기 때문에, 이른

시간 영역 대의 분자 구조의 변화를 관찰하기 어려웠다. 최근 들어서 여러 해외 연구진들에 의해 펨토초 시간 분해 순간 유도 라만 분광법 (Femtosecond time-resolved impulsive stimulated raman spectroscopy) 이 개발/발전되었고, 이에 여러 분자 소자들의 들뜬 상태 구조 변화 메커니즘 연구를 위하여 해당 분광법을 본 연구실에 구축하였다. 최근 고안정성 및 고출력의 성능으로 주목받고 있는 1030 nm 기본 파장의 이테르븀 재생 증폭 레이저 시스템(Pharos)을 새로이 도입하여 이를 기반으로 시간 분해 순간 유도 라만 분광 장치를 구축하였다. 무엇보다도 700-1000 nm에 넓게 분포하는 9.5 펨토초의 비선형 광 파라메트릭 증폭 펄스를 이용한 라만 pump, probe는 본 연구진이 주로 연구하는 다양한 기능성 나노 구조체들의 들뜬 상태 흡수대의 영역과 잘 공명할 수 있어 실험적 유연성이 높아진다(그림 1). 이를 위해 설계된 자세한 광학 장비 도식은 그림 2에 나타냈다. 만들어진 비선형 광 파라메트릭 증폭 펄스의 안정도는 0.3-0.5% 자승평균평방근변동으로 매우 안정했으며, 48시간이 지나도 스펙트럼 모양의 변동이 거의 없었다. 따라서, 이렇게 확보된 안정도와 10펨토초 시간 분해능으로 연구단이 보유하고 있는 여러 시스템들에서 실험을 활발히 진행하고 있다.

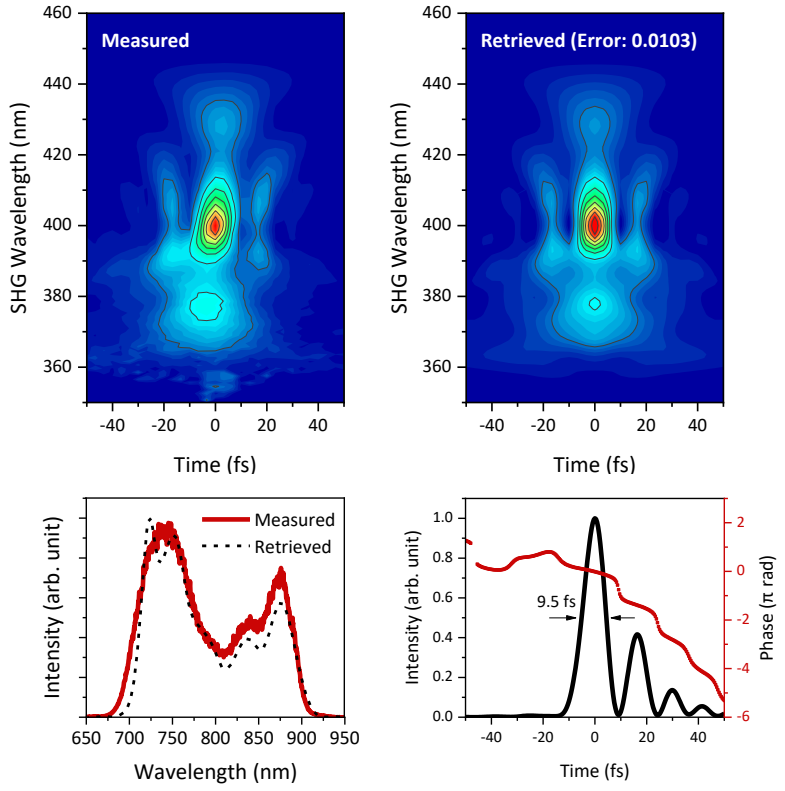


그림 1. SHG-FROG 스펙트라(위)와 이를 통해 얻은 9.5 펨토초의 비선형 광 파라메트릭 증폭 펄스 스펙트럼과 시간 폭 정보(아래).

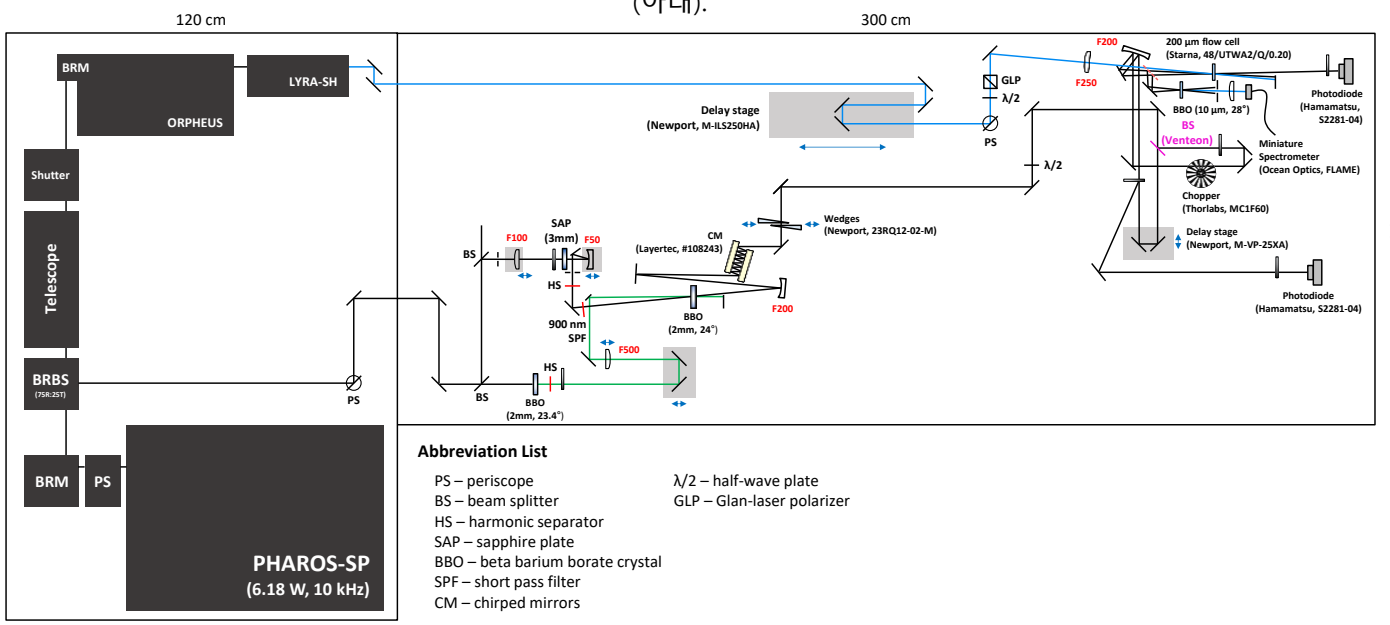
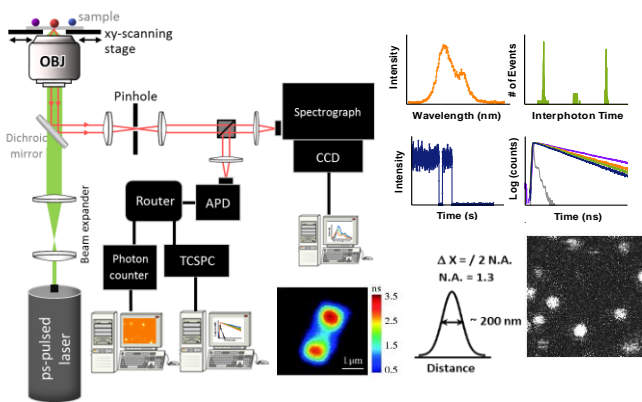


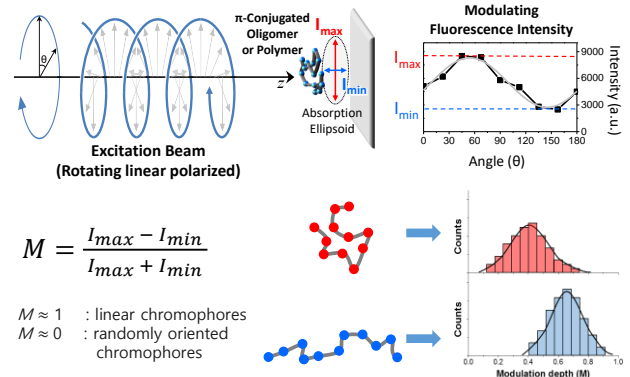
그림 2. 펨토초 시간 분해 순간 유도 라만 분광 측정 구성도.

Space-Resolved Spectroscopy

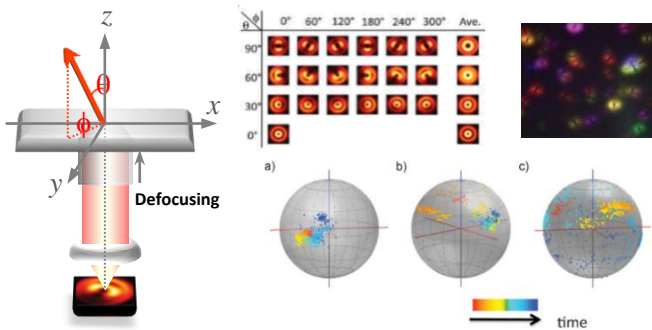
Confocal Laser Scanning Microscopy



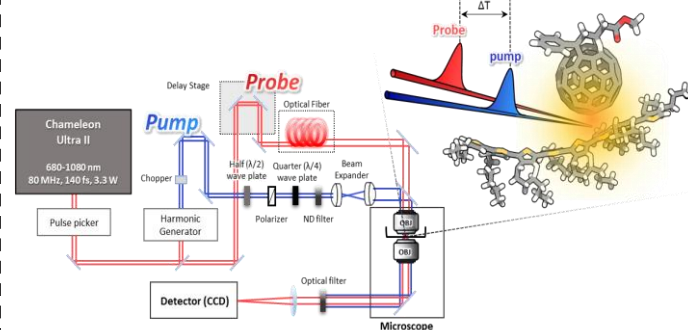
Wide-field Excitation Polarization Spectroscopy



Wide-field Defocused Imaging Technique



Transient Absorption Microscopy



1. 상온과 저온에서의 공초점 현미경법 (Confocal Microscopy at Room & Low Temperature)

공초점 현미경법 (confocal microscopy)은 공초점 원리를 이용하여, 광원인 레이저에서 시료의 초점과 맞지 않는 빛은 제거하고 초점과 일치하는 빛만을 선택적으로 검출하는 레이저 현미경법이다. 본 연구단에서는 이와 같은 공초점 현미경법을 이용하여 단분자 수준에서 형광세기 추이(fluorescence intensity traces: FITs), 형광 스펙트럼(fluorescence spectrum), 형광 소멸 시간(fluorescence lifetime), 형광 소멸시간에 따른 스캔 이미지(fluorescence lifetime image)를 측정할 수 있으며, 편광 빔 분배기(polarized beam splitter)를 이용하여 분자의 형광 편광 정보 또한 동시에 얻을 수 있다. 또한, 상온 조건의 실험적 한계를 극복하기 위하여 저온에서의 공초점 현미경 시스템을 구축하여, 형광 스펙트럼의 선폭을 줄여서 스펙트럼 확산되는 정도에 대한 연구를 수행할 수 있다.

2. 넓은장 여기 편광 분광법 (Wide-field Excitation Polarization Spectroscopy)

여기 편광 형광 분광 (wide-field excitation polarization fluorescence spectroscopy) 시스템은 흡광하는 단량체들을 통해 분자의 입체구조를 연구할 수 있는 시스템이다. 이 셋업은 일정한 주기로 회전하는 직선 편광된 빛을 단분자에 가하면서 그 때의 형광 세기를 시간에 따라 측정할 수 있다. 이 때, 분자의 이중극자 모멘트의 방향과 직선 편광된 여기광의 방향 사이의 각도에 따라서 형광의 세기가 주기적으로 변하게 되는데, 이를 이용하여 변조 깊이(modulation depth), $M = (I_{max} - I_{min}) / (I_{max} + I_{min})$ ($0 \leq M \leq 1$), 값을 정의할 수 있다.

3. 넓은장 디포커스 이미징 (Wide-field Defocused Imaging Technique)

Wide-field 현미경 시스템을 이용하여, 단분자의 발색단에서 나오는 형광의 모양을 관찰함으로써 분자의 구조적 특성을 밝힐 수 있는 단분자 디포커스 이미징 실험 (single-molecule defocused imaging experiments)이 활발히 시행되고 있다. 여러 개의 발색단을 가진 분자의 경우, 형광을 내는 단량체가 바뀔 때 따라, 보이는 이미지의 모양이 바뀌기 때문에, 이를 통하여 분자 내에서 단량체 사이의 각도 정보를 통한 분자의 입체 구조를 파악할 수 있다.

4. 순간 흡수 현미경법 (Transient Absorption Microscopy)

실제 소자로의 응용을 고려했을 때 고체 박막 상태 물질의 특성을 파악하는 것이 중요하다. 공간적 불균일성을 갖는 박막 내에서 물질 단위체 배열 형태에 따른 들뜬 상태 동역학을 측정하기 위해 시간과 공간 분해능을 동시에 갖는 순간 흡수 현미경 시스템을 구축할 예정이다.

Two-Electron Transfer Stabilized by Excited-State Aromatization

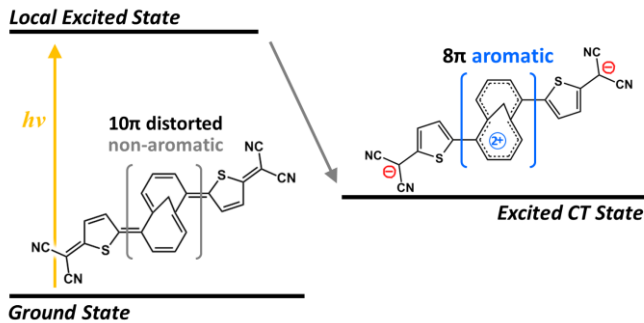


그림 1. TMTQ분자의 분자구조와 분자내 전하이동에 의한 들뜬 상태 방향성화 도식

통한 그 응용 등에 대해 활발히 연구를 진행하고 있다. 이러한 들뜬 상태 방향성을 이용하여 들뜬 상태 성질을 바꾸기 위해선 들뜬 상태 방향성을 조절할 수 있는 전략이 필요하다. 하지만 들뜬상태의 방향성은 바닥상태의 방향성의 영향을 받기 때문에 들뜬상태의 방향성만을 조절하려면 새로운 접근이 필요했다. 여기서 우리는 광유도 전하이동(Photoinduced charge transfer)을 이용하여 애놀렌 공액에서 들뜬상태의 파이전자의 개수를 변화시키는 방법을 도입했다. 이 전략을 구현하기 위해 전자 받개-주개-받개의 구조를 가져 분자내 전하이동현상을 일으킬 수 있는 TMTQ분자에 대해 연구를 진행하였다. TMTQ분자의 전자 주개에 해당하는 가운데 개체는 10개의 파이전자를 가지는 [10]애놀렌으로 바닥상태에서는 메틸렌 브릿지에 의해 뒤틀린 구조를 가지며 비방향성(non-aromatic)한 성질을 띄고있다. 용매의존 순간흡수분광법을 이용하여 TMTQ 용매의 극성에 따라 달라지는 소멸 시간을 통해 들뜬상태에서의 분자내 전하이동 현상(intramolecular Charge Transfer)을 확인했다. 이 현상을 좀더 분석하기위해 전자밀도에 민감한 CN결합에 대한 시간분해 적외선 분광법을 시행했다. 그결과 바닥상태의 CN 스트레칭 모드에 해당하는 2213 cm^{-1} 에 비해 약 40 cm^{-1} 낮은 에너지인 2170 cm^{-1} 에서 들뜬상태의 흡수가 일어나는 것을 관찰 했다. 이는 우연히 TMTQ분자의 2가 음이온에 해당하는 IR흡수 밴드와 일치하는 위치로, 광여기에 의해 생성된 들뜬 상태에서 CN기의 전자밀도가 2가 음이온에 해당하는 전자 밀도와 같다는 증거로서 분자내 전하이동의 결과로 높은 전자받개 성질을 갖는 양말단의 CN기로 2개의 전자만큼의 전하이동이 발생한 것을 직접적으로 관측한 것이다. 또한 이 같은 시간대에서 C=C 스트레칭 영역의 적외선 스펙트럼에서는 바닥상태와 매우 다른 들뜬상태 스펙트럼이 관측이 되었다. 이는 분자내 전하이동이 일어날때 굉장히 큰 구조변화가 동반되는 것을 의미한다. 이 구조 변화는 진동모드 분석을 통해 중심 [10]애놀렌의 구조 평탄화 때문인 것으로 밝혀졌다. 전하이동의 결과로 [10]애놀렌으로부터 2개의 전자가 이동된 것을 고려했을 때 이는 8개의 파이전자를 가지는 들뜬 상태의 베어드 방향성의 결과로 생각할 수 있고 HOMA, ACID등의 방향성을 나타내는 지표와 구조분석을 통해 바닥상태의 비방향성의 [10]애놀렌이 전하이동 상태를 거치며 8개의 파이전자로 효율적으로 파이 공액을 형성하고 평평하고 대칭적인 구조를 갖게 되는 것을 밝혀낼 수 있었다.

본 연구는 전자 받개-주개-받개 구조의 분자에서 에너지 적으로 불리한 2전자 이동을 들뜬상태의 방향성화로 인한 안정화로 인해 극복한 것을 밝혔고 들뜬 상태 방향성의 역할과 그 응용 가능성에 대해 획기적인 지평을 제시한다는 중요성을 인정받아 Nature Publishing Group의 Nature Communication에 게재되었다.

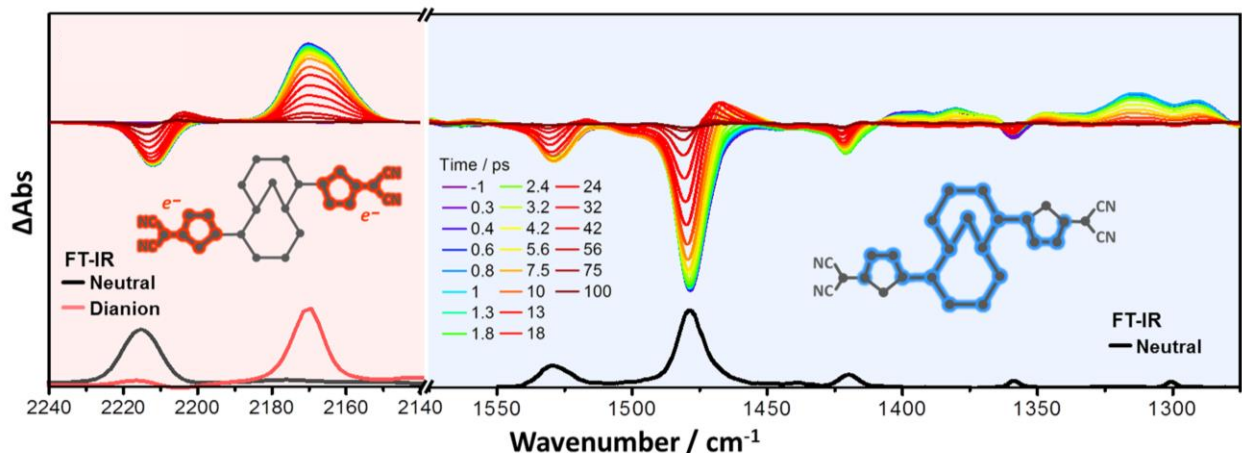


그림 2. TMTQ의 시간분해 적외선 스펙트럼

Excited-state Aromaticity of Gold(III) Hexaphyrins with Metalation Effect

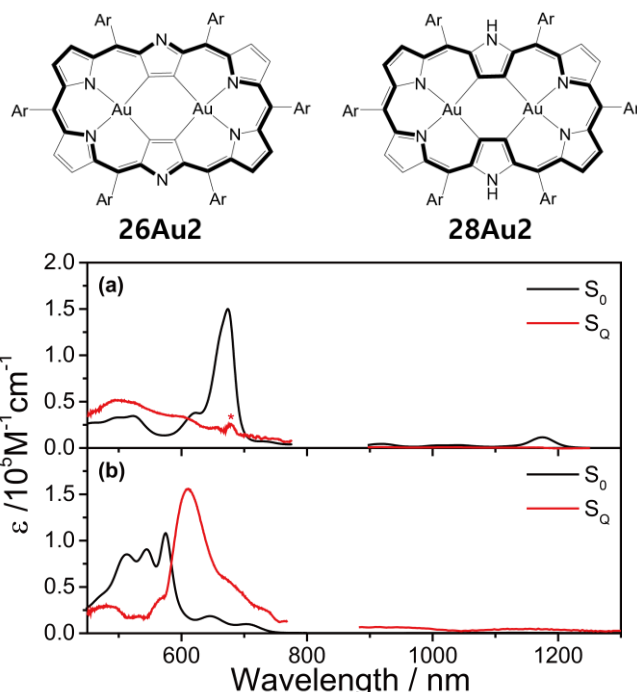


그림 1. 금 헥사피린의 분자구조와 순간흡수 스펙트럼에서 얻어낸 바닥상태와 들뜬상태의 흡수 스펙트럼

금속이 포함되어 있지만 중원자 효과에 의한 삼중항상태로의 계간전이(transition)가 아닌 수 나노 초 안에 소멸하는 동역학을 가지는 것이 관찰 되었다. 이는 금 원자가 기존 금속 확장포피린 연구들과는 다른 역할을 하는 것을 의미한다. 이 현상을 들뜬상태의 구조변화를 통해 더 깊게 연구하기 위해 시간분해 적외선 스펙트럼을 측정 한 결과 역시 새로운 스펙트럼적 변화가 관찰되었다(그림2). 처음 광여기 되었을 때는 방향성 역전에 의한 반방향성의 복잡하고 다양한 진동모드들이 나타나는 스펙트럼을 보이지만 수 피코초 내에 사라지는 것을 볼 수 있다. 이러한 특성은 베어드 방향성에 의한 들뜬상태의 구조변화로 보여지지만 소멸 한 이후 시간대에서는 메조위치의 치환체인 펜타플로로페닐기의 진동모드에 해당하는 1500 cm^{-1} 영역의 강한 흡수밴드가 움직이는 것이 관찰되었다. 이 영역의

적외선 흡수는 헥사피린 고리에 파이공액과 관련이 없는 진동모드들이기 때문에 기존 연구들에서는 방향성과 반방향성에 의한 스펙트럼적 차이를 비교하기 위한 참조 피크로 사용되었지만 이러한 피크의 움직임이 관찰되었다는 것은 펜타플로로페닐 치환기에서의 전자밀도의 변화를 의미한다. 금 금속원자는 d-오비탈이 비어있는 전자구조를 가지고 있기 때문에 금 포피린에서 리간드-금속 전하 이동(LMCT) 현상이 보고된 바 있고 같은 헥사피린 구조를 가지고 있지만 치환금속이 달라진 금 헥사피린의 시간분해 적외선 스펙트럼 변화 역시 리간드-금속 전하 이동 현상에 의한 것이라고 결론지을 수 있었다. 이를 뒷받침하기 위해 양자화학적 계산을 통해 금헥사피린의 분자 오비탈에서 금 원자와 헥사피린 리간드 사이의 효과적인 상호작용을 관찰할 수 있었다. 반면 반방향성의 [28]금헥사피린에서는 이러한 새로운 들뜬상태 동역학이나 스펙트럼적 변화가 나타나지 않았다. 이는 반방향성 포피린 유도체에서 나타나는 근적외선 영역의 금지된 전이에 의해 매우 빠른 바닥상태로의 완화에 의해 들뜬상태 동역학이 지배되기 때문이며 더 낮은 에너지에 위치한 금지된 전이에 해당하는 전자상태에 의해 리간드-금속 전하 이동 상태로 도달할 수 없기 때문이다. 본 연구는 확장 포피린에서의 금속 치환 효과 이해와 확장 포피린을 이용한 광기능성 물질의 개발에 도움을 줄 것으로 기대된다.

포피린 유도체에서의 금속 치환 반응은 포피린 유도체의 성질을 결정짓는 매우 중요한 역할을 한다. 그동안 진행되었던 들뜬상태의 방향성 뒤집힘 연구에서는 이러한 금속치환된 포피린 유도체, 헥사피린을 이용하여 성공적으로 삼중항상태의 전자상태와 구조적 변화를 관측하여 베어드 방향성을 관찰, 증명할 수 있었다. 확장 포피린 유도체의 중심위치에 자리한 금속은 기본적으로 큰 분자구조에 따른 유연성 있는 구조를 화학결합에 의해 평평한 구조를 유지할 수 있도록 잡아주고 안정성에 도움을 주는 역할을 한다. 이에 더불어 금속 원자에 의한 중원자효과 (heavy atom effect)를 통해 삼중항 상태로의 계간전이를 효과적으로 만들어 순간 흡수 분광 스펙트럼과 시간분해 적외선 스펙트럼에서 바닥상태와 삼중항 상태의 대조적인 스펙트럼적 특성을 비교 분석할 수 있었다. 포피린 유도체는 자연계에서나 합성된 광기능성 물질에서 금속 치환에 의해 전하이동, 전자주개-받개 성질, 광유도 산화환원반응 등의 금속-리간드 상호작용에 의한 성질을 나타내고 이를 이용하고자 하는 연구가 진행되고 있다. 이러한 금속치환에 의한 성질들이 중원자 효과 말고도 분자체에 미치는 영향과 들뜬 상태의 방향성과의 관계를 연구하기 위해 우리는 금 헥사피린에 주목했다(그림1) 금 헥사피린은 바닥상태에서 휴켈 법칙에 따라 파이전자 개수에 따라 방향성, 반방향성을 가지고 있는 것으로 알려져 있다. 그중 방향성분자에 해당하는 [26]금헥사피린의 순간 흡수 스펙트럼에서 기존 연구들과 마찬가지로

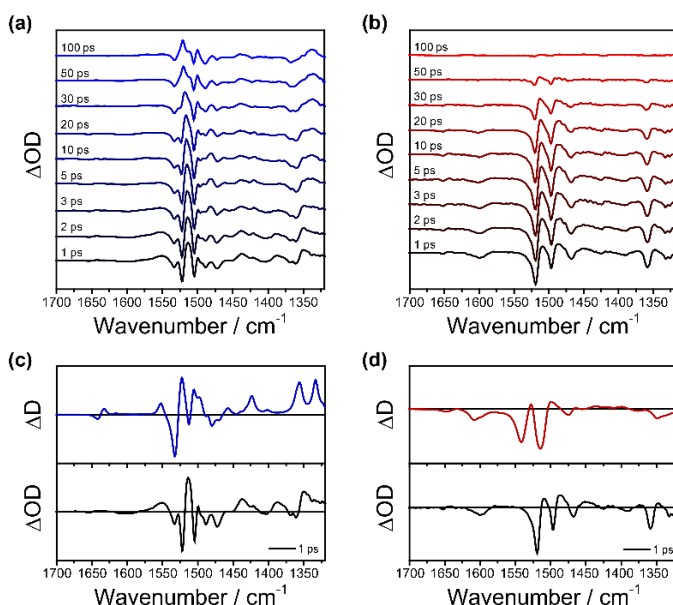


그림 2. (a) [26]금 헥사피린과 (b) [28]금 헥사피린의 시간분해 적외선 스펙트럼과 진동모드 계산 결과에 의한 시뮬레이션 결과

Two-Step Charge-Separation Passing Through the Partial Charge-Transfer State in a DPP-PP dyad

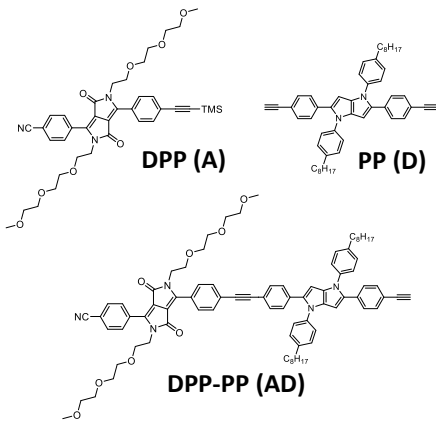


그림 1. DPP, PP, DPP-PP 분자 구조

전하 이동은 일반적으로 전자 이동과 달리 정확한 전하를 정의하지 않는다. 수학적으로 부분 전하 이동과 전자 이동은 서로 배반 사건이다. 실제로 전하 이동과 관련된 대부분의 시스템들에서, 두 과정은 동시에 일어나기보다는 부분 전하 이동이 일어나는 시스템과 전자 이동이 일어나는 시스템으로 구분된다. 이번에 새로 합성한 DPP-PP 분자(그림 1)에서는 이와 다르게 두 단계의 전자 분리 과정을 관찰했다. 광유도된 초기 밝은 상태에서 시작해, 부분 전하 상태를 거쳐 최종적으로 전자 분리 상태로 도달하는 것을 관찰하였다. 이를 3가지 펨토초 시간-분해 측정(순간흡수, 형광상위변환, 순간유도라만)을 통해 각 상태에 따른 정성적, 정량적인 분석을 수행했다. 우선적으로, 정류상태 형광이 톨루엔에서 이미 DPP의 것과 상이하다는 점과 THF에서는 형광이 관찰되지 않는다는 점에서 부분 전하 이동 과정이나 전자 이동 과정과는 다른 형태의 메커니즘이 존재한다는 것을 생각했다. 순간흡수측정을 통해 THF에서 최종 도달하는 상태가 DPP 음이온이라는 것을 알았고, 광대역 형광상위변환 측정을 통해 초기 밝은 상태에서 중간 단계인 부분 전하 이동 상태를 거쳐 최종적으로 전자 분리가 일어난다는 것을 알 수 있었다.

시간 분해 순간 유도 라만 분광 측정을 통해 진동 모드들이 어떻게 전하 이동과정을 반영하는지 또 중간 상태인 부분 전하 이동 상태의 전하 이동 정도를 정량적으로 어떻게 얻을지에 대해 밝혔다. 그림 2(왼쪽)에서는 초기($T=0$) 푸리에 파워 스펙트라 비교를 통해, 밝은 상태의 근원이 DPP의 것과 다르다는 것을 나타낸다. 또한, 부분 전하 이동 상태와 전자 이동 상태에서의 푸리에 파워 스펙트라 비교를 통해서 THF에서의 중간 단계인 부분 전하 이동 상태가 톨루엔에서의 최종 상태인 부분 전하 이동 상태와 유사하다는 것을 얘기한다. 이러한 전하 이동 과정에 거친 진동 모드 변화들을 아홉 개의 모드들로 변화를 추적했고, 전반적으로 낮은 에너지 모드들(구부러짐, 회전)의 변화보다는 높은 에너지 모드들(신축)이 전하 이동 과정에 더욱 민감하게 반응했다. 또한, 초기 밝은 상태부터 전자 전달 상태까지 추적할 수 있는 모드들(2-5)에 대해서는 전하 이동 정도에 따른 진동 모드 에너지를 초기와 전자 전달 상태에 대해서 표시할 수 있기에 중간 상태인 부분 전하 이동 상태의 전하 이동 정도를 역으로 얻을 수 있었다(그림 2, 오른쪽). 결과적으로 초기상태는 0.1 e, 부분 전하 이동 상태는 0.47 e의 전하 이동 정도를 갖는 것을 밝혔다.

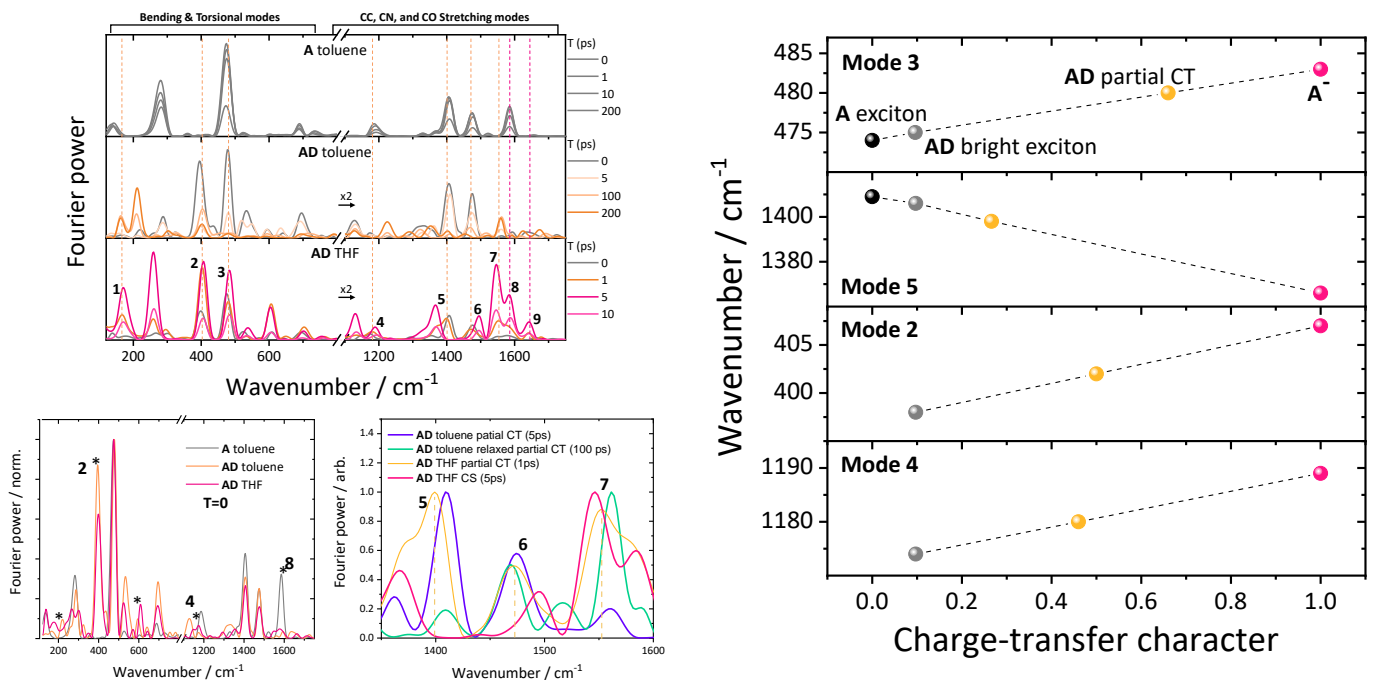


그림 2. (왼쪽) 시간 분해 순간 유도 라만 분광 측정 결과 (푸리에 파워 스펙트라), (오른쪽) 각 상태에서의 전하이동 정도에 따른 4개 모드의 에너지.

Tracking Structural Dynamics during Charge Separation in Perylene bisimide by Time-Resolved Impulsive Stimulated Raman Spectroscopy

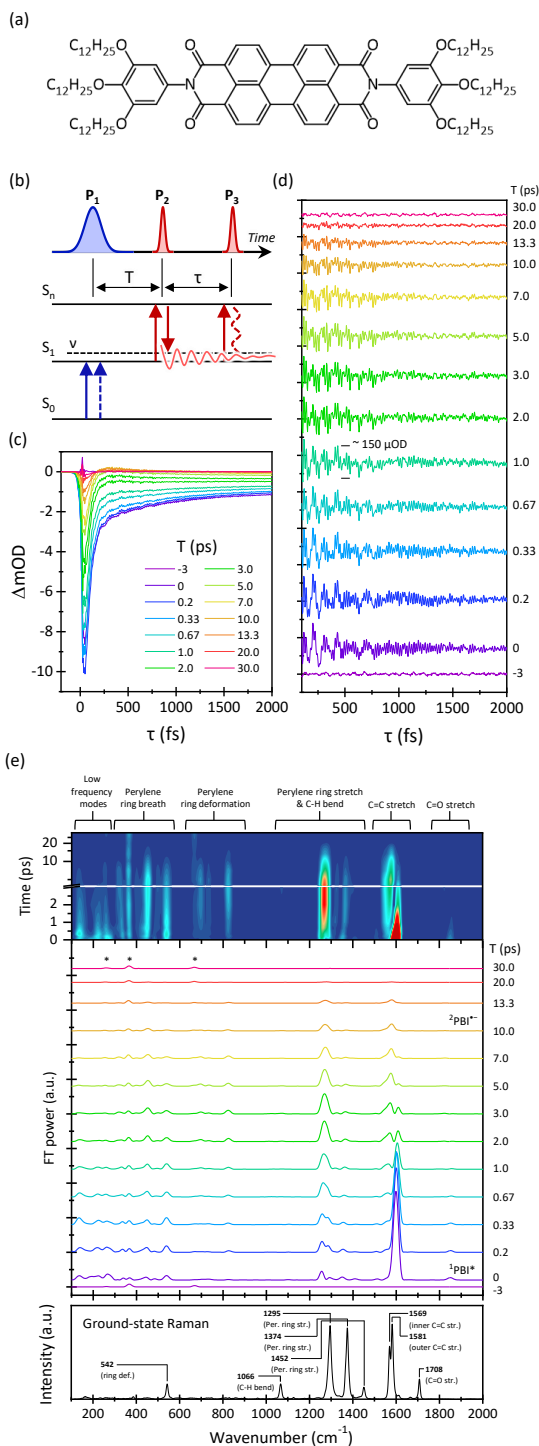


그림 1. (a) 전자 주개-받개-주개 형태의 퍼릴렌 비스이마이드, (b) 시간 분해 순간 유도 라만 분광법(TR-ISRS)의 실험 모식도, (c) 가공하지 않은 TR-ISRS 소멸 곡선, (d) 소멸 곡선에서 추출해 낸 진동 신호, (e) 시간 분해 라만 스펙트라

광유도 전하 전달 현상은 가장 기본적인 화학 반응 중 하나로써 자연계의 및 인공 광경작 시스템들의 효율적인 전기 화학적 에너지 생성과정에 중요한 역할을 하는 메커니즘으로 알려져있고 이에 대한 이론 및 실험적 연구가 지난 수십 년간 광범위하게 이루어져 왔다. 이러한 연구 결과들은 전자 주개 및 받개의 에너지 준위, 거리, 배향, 그리고 연결체의 종류와 같은 분자 구조 그리고 주변 환경이 전하 전달의 메커니즘, 효율, 그리고 속도를 조절하는 주요한 인자라고 밝히고 있다. 대개 전하 전달 준위의 전자 구조는 바닥 상태의 그것과 다르기 때문에 시간 분해 흡광 및 형광 분광법과 같은 시간 분해 전자 분광법들을 이용하여 들뜬 상태 전하 전달 현상을 쉽게 관측할 수 있다. 하지만 전하 전달 과정에는 보통 구조 변화가 동시에 수반되는데 이러한 구조 변화는 전자 분광법을 통하여 분석하기 힘들다. 따라서 언급한 한계를 극복하기 위해 많은 연구진들은 분자체들의 진동모드들을 분석하여 구조변화를 추적할 수 있는 다양한 시간 분해 진동 분광법을 기반으로 전하 전달 과정에 일어나는 구조변화에 대한 연구들을 수행해왔다. 본 연구진 또한 시간 분해 진동 분광법 중 하나인 시간 분해 순간 유도 라만 분광법(Time-resolved impulsive stimulated Raman spectroscopy, TR-ISRS) 최근 본 연구실에 구축완료 하였고, 이를 이용하여 전자 주개-받개-주개 형태의 구조를 지니고 있는 퍼릴렌 비스이마이드 **1** (그림 1a)의 전하 전달 과정에서 일어나는 구조 변화를 직접적으로 추적하고자 하였다.

그림 1b에 보이듯, TR-ISRS 실험에는 총 3개의 광원이 필요하며, 첫번째로는 분자를 들뜬 상태로 여기시켜줌과 동시에 광화학 반응을 일으키는 "Actinic pump", 두번째로 들뜬 상태 분자의 진동 파속 운동을 일으키는 "Raman pump", 마지막으로 진동 파속 운동에 의해 유도된 진동 신호를 관측하는 "probe"가 필요하고, 이를 통하여 얻은 TR-ISRS 소멸 곡선이 그림 1c에 나타난 그래프이다. 소멸 곡선을 자세히 관찰하면 신호가 주기적으로 변하는 것을 볼 수 있는데 이 신호가 Raman pump에 의해 유도된 들뜬 상태 분자의 진동 파속 운동에 해당한다. 즉 이 진동 신호를 분석하면 들뜬 상태의 분자의 구조를 추정할 수 있게 됨을 의미한다. 결과적으로 소멸 곡선에서 추출해 낸 진동신호를 푸리에 변환하여 그림 1e에 보이는 것처럼 시간 분해 라만 스펙트라를 얻어낼 수 있었다.

퍼릴렌 비스이마이드 **1**의 초기 시간 영역 대의 라만 스펙트라는 100 cm^{-1} 부터 2000 cm^{-1} 까지 많은 수의 진동모드를 보이며 이는 전하 전달이 일어나지 않는 퍼릴렌 비스이마이드를 대상으로 같은 실험을 반복하여 얻은 라만 스펙트라를 토대로 비교하여 볼 때 전하 전달이 일어나지 않은 들뜬 단일항 상태라는 것을 알 수 있었다. 시간이 지나면서 라만 스펙트라의 변화는 극적으로 나타났으며, 최종적으로 10 피코초에서의 전하 전달이 일어난 퍼릴렌 비스이마이드 라디칼 음이온 상태의 라만 스펙트럼을 얻을 수 있었다. 본문에는 실려있지 않지만, DFT 계산을 토대로 라만 스펙트럼의 변화를 해석해 보았을 때, 전자 주개에 해당하는 트라이도데실페닐 치환기와 전자 받개인 퍼릴렌 비스이마이드의 뒤틀림 완화 동역학과 용매화 과정의 조합을 통해 전하 전달 형성이 일어남을 알 수 있었다. 또한 들뜬 단일항 상태와 라디칼 음이온 상태의 라만 스펙트라를 비교하여 각 상태에서의 퍼릴렌 비스이마이드 중심부의 결합 길이 교체 패턴이 상당히 유사함을 발견하였고 이 또한 DFT 계산 결과를 통해 주장을 뒷받침 할 수 있었다. 본 연구는 시간 분해 순간 유도 라만 분광법을 이용하여 유기 분자체에서 일어나는 전하 전달 과정을 연구한 첫번째 결과임에 그 의의가 크다고 사료된다.

Ultrafast Coherent Exciton Dynamics in Size-controlled Perylene Bisimide Aggregates

파이 전자 쌓임 (π - π stacking)에 의해 생성되는 초분자 집합체 (supramolecular aggregate)는 비공유 결합에 의한 상호작용이라는 특징으로 인하여 온도, 농도, 용매의 극성 그리고 배위 위치에 결합하고 있는 치환기에 따라 같은 분자 단위에서도 다양한 형태의 쌓임 구조를 나타낼 수 있기 때문에 분자 간 상호작용 (intermolecular interaction)을 연구하는 새로운 거점으로 각광받고 있다.

특히 평평한 분자 구조에 의해 매우 우수한 쌓임 현상을 나타내는 퍼릴렌 비스이미이드 (perylene bisimide; PBI) 단위체들이 합성되었고, 이에 따른 엑시톤 동역학과 엑사이머 형성과정의 분광학적인 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 파이전자 분자 시스템의 자기 조립체들의 쌓임현상은 OLED, FIT 등 다양한 형태의 분자 소재로서 응용될 수 있다. 특히 빛을 흡수하거나 발광하는 과정에서 자기 조립체의 쌓임 구조 모멘트의 형성 및 변화를 분석하는 것은 용액 상에서의 초분자 집합체의 상호작용을 이해하는데 중요하다.

본 연구에서는 이러한 쌓임 구조의 크기가 다른 세 집합체인 이합체, 사합체 그리고 올리고머에서의 최초 들뜬 상태에서의 비편광 동역학을 밝혀내고자 하였다 (그림 1).

평면 구조의 파이전자 분자 시스템의 경우 단일 분자들 사이의 상호 작용을 통해 면과 면이 맞닿은 구조를 갖는 파이 전자 쌓임에 의한 자기 조립체를 형성하게 된다. 이러한 분자 시스템의 큰 특징은 장파장 영역에서 엑사이머 형광이라 칭하는 형광을 낮은 수율로 나타내게 된다. 이러한 형광은 최초 들뜬 상태에서 생성되는 Frenkel 엑시톤이 여러 PBI 단위체들 사이에 편재화되었다가 사합체에서는 약 200 fs 에 엑사이머 상태로 전환되며 편재화되고 올리고머에서는 약 80 fs 동안 다합체 내를 빠르게 이동하는 결맞음 에너지 전달 현상을 보인 후 250 fs에 엑사이머 상태로 전환되며 편재화됨이 기존 연구에 의해 밝혀져 있다. 이 특징과 일치하는 현상으로써 이합체, 사합체 그리고 올리고머에서 펨토초 순간 흡수 분광법 비등방성 (TAA) 실험을 통해 Frenkel 엑시톤이 최초 들뜬 상태에서 엑사이머 상태로 전환되는 편재화 과정에서 쌍극자 모멘트의 변화가 같은 시간 영역에서 일어남을 밝혀내었다 (그림 2). 특히 올리고머에서의 엑시톤의 동역학은 크기가 작은 집합체에와 다르게 편재화되어있는 엑시톤의 편재화와 더불어 올리고머 집합체의 일차원 구조를 따라서 에너지 이동 현상이 관측되었다.

본 연구를 통해 기존에 밝혀진 파이전자 쌓임 구조의 형광 관찰 및 Frenkel 엑시톤의 동역학을 새로운 방법으로 실험적으로 직접 관찰 할 수 있었다. 또한 에너지 전달 메커니즘을 관찰하였으며 이를 통해 파이전자 쌓임 분자체에 대한 이해와 향후 실제 소자로 응용함에 있어서의 가이드라인을 제공할 것으로 생각된다.

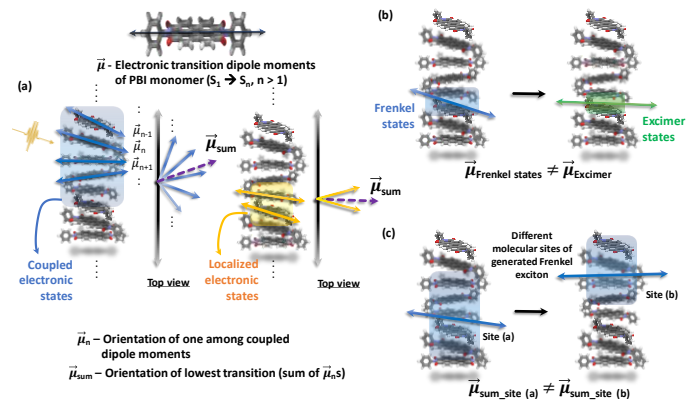


그림 1. PBI 올리고머에서의 엑시톤 동역학에 따른 비등방성 값 변화에 대한 모식도

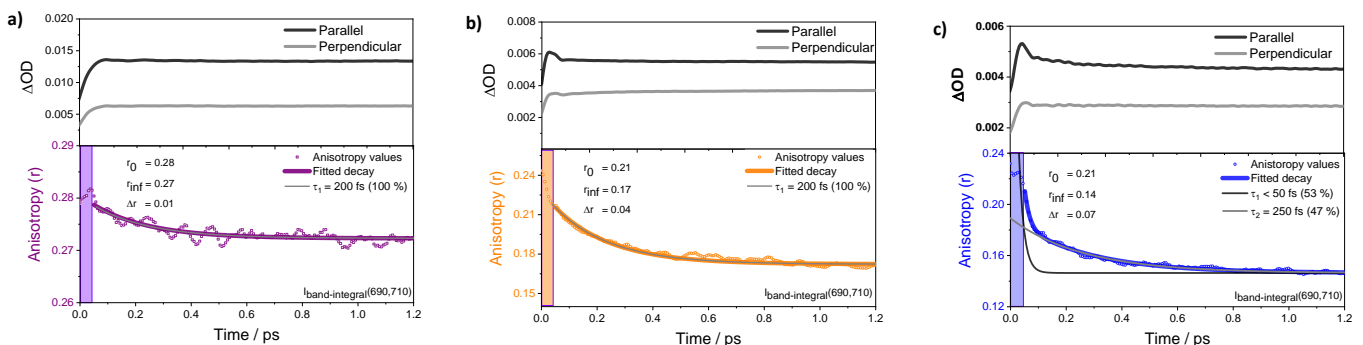


그림 2. PBI 집합체에서의 펨토초 광대역 순간 흡수 분광법 측정 (상)과 비등방성 (TAA) 변화 추이 (하) (a)이합체, (b)사합체 그리고 (c)올리고머

Structural control toward efficient multiexciton state generation in perylene bisimide dimers

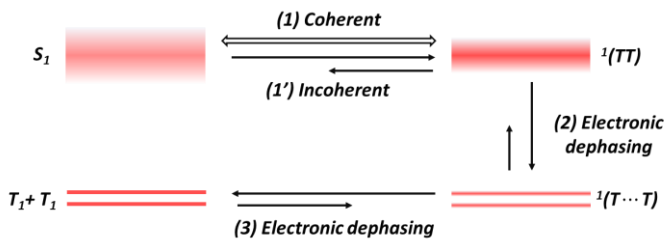


그림 1. 단일항 분열반응의 메커니즘 모식도

단일항 분열 반응은 벤젠 고리로들로 구성된 유기 분자체인 아신 (acene) 그룹에서 집중적으로 연구되어왔다. 하지만 아신 계열 분자체들은 낮은 광안정성 (photostability) 과 광흡수성 (molar extinction coefficient) 을 보이며 삼중항 엑시톤의 에너지 준위가 반도체 소자에 응용하기에 부적합해 실질적인 소자 개발에 한계가 있다. 이를 극복하기 위해 높은 광안정성과 광흡수성을 갖는 릴렌 (rylene) 그룹이 대안으로 제시되었으나, 들뜬 상태에서의 엑시머 상태와 전하 분리 상태 등의 여러 감쇠 경로를 갖고 있어 단일항 분열 현상의 관측이 어려웠다. 최근 퍼릴렌 다이이미이드의 쌍임체에서 전하 분리 상태의 에너지 준위가 단일항 분열 현상을 가속화 시킬 수 있다는 이론 연구 결과 (superexchange mechanism) 들이 보고되었다.

단일항 분열 현상은 하나의 단일항 엑시톤이 두 개의 삼중항 엑시톤으로 분열되는 현상을 의미한다. 100 % 가 넘는 양자효율을 바탕으로 기존의 Photovoltaic device 의 이론적 한계로 제시된 Shockley and Queisser limit을 넘어 설 수 있다는 점에서 많은 주목을 받고 있다. (그림 1)

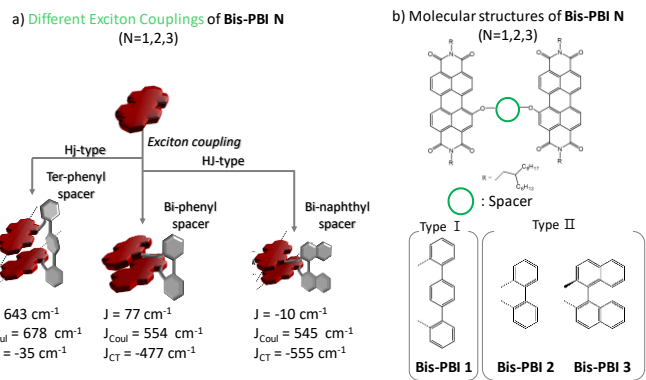


그림 2. 분자간 상호작용이 조절된 퍼릴렌 비스이마이드 이합체의 분자 모형 및 엑시톤 커플링 세기

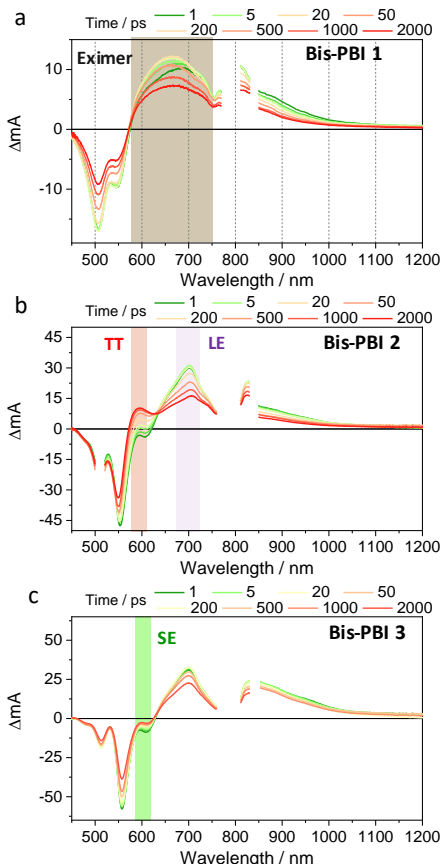
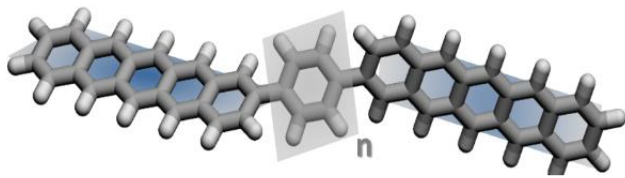


그림 3. 분자간 상호작용이 조절된 Bis-PBI 1,2,3의 대표 순간흡수 스펙트럼

이에 본 연구실은 단량체 간의 각도와 거리 조절을 통한 엑시톤 커플링이 조절된 세 가지의 퍼릴렌 다이이미이드 이합체에서 단일항 분열 반응을 연구하였다 (그림 2). 전하 분리 커플링(J_{CT}) 값이 작은 일반적인 퍼릴렌 다이이미이드 이합체 (Bis-PBI 1)와 달리 Bis-PBI 2와 3은 상당한 세기의 J_{CT} 를 보인다. J_{CT} 에 따른 들뜬 상태의 동역학을 확인하기 위해 톨루엔에서 순간 흡수 분광법을 측정하였다 (그림 3). 그림 3 a에서 Bis-PBI 1(1)의 순간 흡수 스펙트럼은 엑시머를 형성하는 퍼릴렌 다이이미이드 이합체의 순간 흡수 스펙트럼과 동일한 결과를 보여준다. J_{CT} 값이 큰 Bis-PBI 2(2)는 순간 흡수 스펙트럼에서 590 나노미터의 삼중항쌍 상태 밴드가 370 피코 초의 속도 상수를 가지고 사라나는 것을 통하여 단일항 분열 현상이 일어남을 확인할 수 있었다. Bis-PBI 3(3)에서는 590 나노미터의 삼중항쌍 상태 밴드가 사라나는 것이 관측되지 않았다. 단일항 분열 반응에 핵심이 되는 전하 분리 상태의 에너지 준위는 용매의 극성에 의해 조절되기 때문에 비극성 용매인 톨루엔 외에 극성 용매인 벤조나이트릴에서 실험을 진행하였다. 극성 용매인 벤조나이트릴에서는 2와 3 모두에서 단일항 분열 현상이 관측되었다. 2와 3의 순간 흡수 스펙트럼에서 톨루엔에 비해 열 배 이상 가속화된 수십 피코초의 속도 상수를 가지고 단일항 분열 현상이 일어나는 것을 관측했다. 또한, 인천대학교의 김형준 교수 연구팀과의 공동연구를 통해 이론적인 접근을 통해서도 위 실험결과를 설명할 수 있는 결과를 얻었다. 위 내용들을 종합하여, 퍼릴렌 다이이미이드의 단일항 분열 현상이 초교환 메커니즘 (superexchange mechanism)을 통해 일어난다는 사실을 최초로 밝혀냈다.

Magnetic Field Effect on Singlet Fission in Pentacene Dimers



Phenylene-bridged bipentacenes ($n=0-2$)

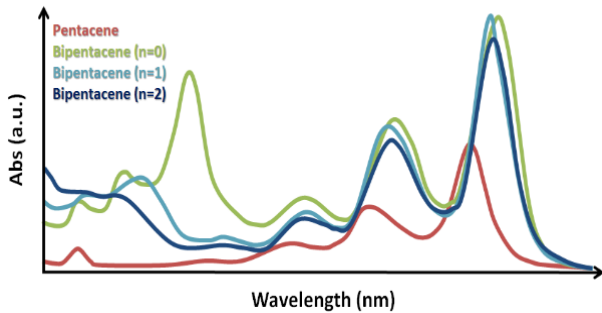


그림 1. 페닐 유닛으로 연결된 펜타신 이합체의 구조 및 정류상태 흡광 스펙트럼

결합된 삼중항 상태는 아홉 개의 스핀 준위들로 구성되어 있으며 그 스핀 준위들은 다양한 자기적 상호작용을 통하여 스핀 다중항들이 혼재되어 있다 (spin mixing). 스핀 다중항 간의 상호작용은 외부 자기장 의하여 영향을 받으며 정류상태 형광 수율이 외부 자기장 세기에 의하여 변화하는 양상이 과거로부터 관찰된 바가 있으나 외부 자기장에 의한 형광 수율 변화가 어떠한 메커니즘으로 이루어지는 지에 대한 직접적 관찰은 미흡한 상황이다. 외부 자기장에 의한 결합된 삼중항 내의 아홉 개의 스핀 상태들 간의 상호작용 변화는 단일항 엑시톤에서 결합된 삼중항 상태로의 형성 및 결합된 삼중항 상태가 두 개의 삼중항으로 분열하는 과정에 모두 영향을 미칠 수 있을 것으로 사료되며 본 연구진은 자기장이 적용된 시간 분해 분광법을 이용하여 전 시간 영역에서의 여기 상태 동역학을 관찰함으로써 결합된 삼중항의 형성 및 분열 과정에 대한 외부 자기장 효과를 연구하였다.

단일항 분열 현상에 대한 외부 자기장 효과를 연구하기 위하여 페닐 유닛을 연결체로 하는 공유결합으로 연결된 펜타신 이중체를 합성하고 본 시스템에 대한 외부 자기장 하에서의 순간 흡수 스펙트럼 측정을 수행하였다 (그림 1). 연결체인 페닐 유닛의 개수를 조절함으로써 이웃한 두 펜타신 개체 간의 오비탈 상호작용의 세기가 달라지고 단일항 분열 현상의 속도 상수 값이 변화하는 것을 우선적으로 관찰하였다. 본 실험 결과는 단일항 분열 현상이 오비탈 상호작용에 따른 전자 이동의 결과로서 수반되는 현상이라고 제시하는 이론적 연구들에 부합하는 데이터로 사료된다. 동일한 전자 준위를 가지는 다양한 스핀다중도 상태들의 에너지적 축퇴를 깨뜨리는 교환에너지의 세기 역시 전자들이 위치하고 있는 오비탈간의 오버랩 (orbital overlap) 정도에 따라 달라지게 된다.

따라서 펜타신 간의 거리를 조절함으로써 결합된 삼중항 상태 내의 아홉 개의 스핀 준위 간의 자기적 상호작용 양상이 변화하게 되며 이에 따른 자기장 효과를 연구하였다. 페닐 연결체 없이 직접적으로 연결된 펜타신 이중체와 (BPO) 연결체의 페닐 개수가 1개인 펜타신 이중체 (BP1) 대해서는 경우 순간 흡수 측정에서 외부 자기장 효과가 나타나지 않는 것으로 관찰 되었다. 반면 연결체의 페닐 개수가 2개 및 3개 펜타신 이중체 (BP2, BP3) 대해서는 삼중항쌍 형성의 양이 정량적으로 변화하는 것을 관찰하였다 (그림 2). 본 연구진은 이론적으로 본 현상을 규명하는데 목표하고 있다.

단일항 분열 (singlet fission) 현상이란 빛에 의하여 형성된 하나의 단일항 엑시톤이 두 개의 삼중항 엑시톤으로 분열되는 것을 말한다. 최근 초고속 순간 흡수 분광법을 통해 확인한 시간에 따른 스펙트럼 변화는 과거에 제안된 단일항 분열 현상에 대한 직접적인 실험적 증거로 제시되었다. 이에 단일항 분열 현상이 효과적으로 일어나는 분자체들을 이용한 광소자의 개발이 큰 관심을 받게 되었다. 하지만 두 개의 삼중항 엑시톤이 생성되기 전의 결합된 삼중항 상태 (triplet pair state) 의 동역학에 대해선 여전히 많은 의문들을 남겨놓고 있는 상태이다.

여기 상태에서의 삼중항 엑시톤 형성은 스핀 각 운동량의 변화를 수반하므로 비효율적이거나 매우 느린 속도로 이루어지는 것이 일반적이다. 대표적으로 탄소 및 수소로만 구성된 테트라신 및 펜타신을 비롯한 아신 (acene) 계열 분자체들은 전자의 스핀과 오비탈의 각 운동량간의 상호작용이 (spin-orbit coupling) 강하지 않음에도 단일항 분열 현상을 통해 삼중항 엑시톤을 매우 효율적으로 형성한다. 이를 설명하기 위해 전체 스핀은 단일항인 결합된 삼중항 상태가 제안되었다.

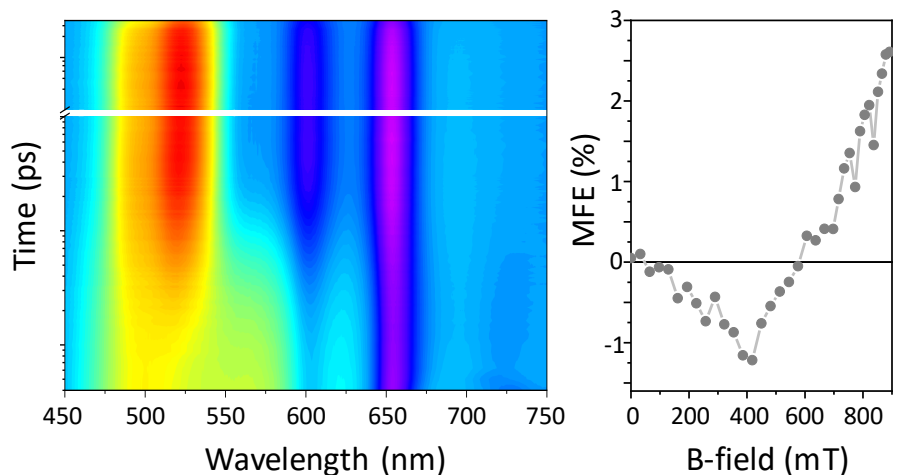


그림 2. BP3의 순간 흡수 스펙트럼 및 자기장 하에서의 동역학 변화 양상

Conformational Structures in Large Macrocyclic Oligothiophenes

파이 전자 공액이 확장된 폴리머 및 올리고머 분자들은 높은 흡광도와 형광 양자 수율을 가지며, 전자 전달성이 뛰어나고, 구조적으로 안정한 특징을 갖고 있다. 특히 그중에서도 싸이오펜을 구성 유닛으로 하는 폴리머 및 올리고머들은 그 뛰어난 특성으로 인한 태양전지, 발광다이오드 등 다양한 광학 소자로의 응용 가능성으로 인해 많은 관심을 받아오고 있다. 이들을 응용하여 제작된 소자들의 효율성을 높이기 위해서는, 심도있는 연구를 통해 이들의 광물리적 특성을 이해하는 것이 중요하다. 따라서 본 연구실에서는 다양한 구조 또는 연결체를 갖는 올리고 싸이오펜 분자 시스템의 광물리적 특성을 시간 분해 분광법 및 단분자 분광법을 통해 알아보려 하였다. 그 중 고리형 올리고 싸이오펜에서의 크기에 따른 구조를 밝히고 그에 따른 광물리적 특징을 밝히고자 단분자 형광 분광학 (Single molecule fluorescence spectroscopy) 연구를 진행하였다.

여기 편광 분광학 (Excitation polarization spectroscopy) 실험을 통해 형광세기의 변조 깊이 (Modulation depth) M 값을 측정하였고, 고리형 올리고 싸이오펜의 크기가 커짐에 따라 M 값이 평균값이 점점 크게 나타나는 결과를 관찰하였다 (그림 2). C-10T_{2v}의 경우 cyclic한 구조를 대부분 유지하고 있는것으로 보이는데, 그보다 큰 C-15T_{3v}~30T_{6v} 분자의 경우 M 값이 큰 부분의 분포가 나타났다. 이는 고리형 올리고 싸이오펜의 크기가 커지면서 고리형 구조에서 벗어나는 구조를 가진 분포의 싸이오펜 분자들이 선형에 가까운 흡광 유닛을 가진 것으로 관찰된 것으로 보인다. 이를 뒷받침 하고자 분자동역학 (Molecular dynamics) 전산 모사 (Simulation) 을 진행하였고, 그를 바탕으로 큰 고리형 싸이오펜 분자가 고인 구조를 가지며 고리형 구조에서 벗어난 구조 또한 갖는 것을 확인하였다 (그림3).

더 나아가 발광 유닛이 하나의 양자 상태로 존재하는지 여부를 확인해볼 수 있는 공초점 동시성 측정 (Coincidence measurement) 실험을 진행하였다. 고리형 올리고 싸이오펜 분자의 크기가 커짐에 따라 N_c/N_l 값이 커지는 것을 확인하였다. 이는 크기가 커짐에 따라 고리형 구조에서 벗어나게 되면서 싸이오펜 분자 내에 결함이 생겨나고 그로 인해 비고리형의 발광유닛 여러 개가 발광하는 단위체로 작용한다고 볼 수 있다. 이러한 연구는 고리형 파이공액 시스템의 크기에 따라 달라지는 구조 변화와 그에 따른 광물리적 특징에 대한 이해를 도울 수 있는 이정표를 제시할 것으로 생각된다.

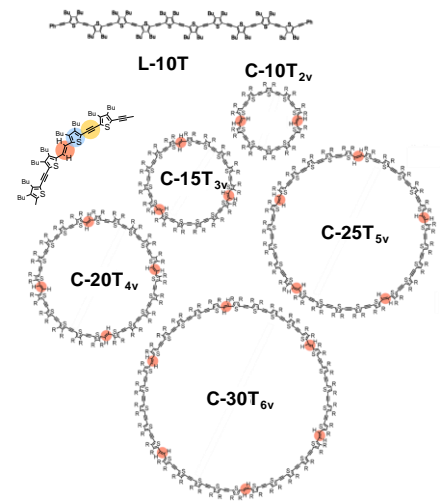


그림 1. 선형 및 고리형 싸이오펜의 분자 구조

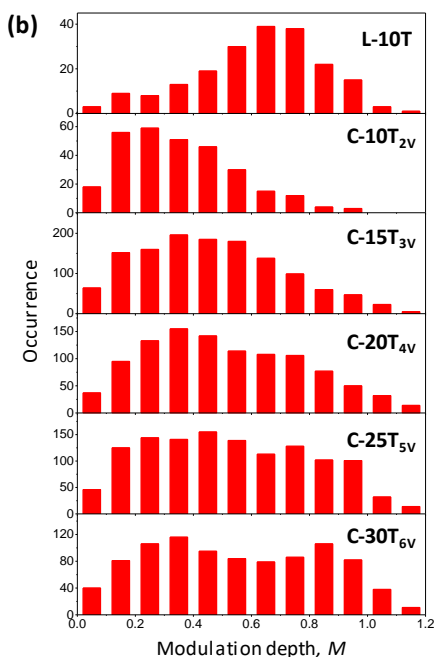
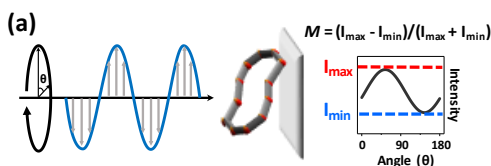


그림 2. a) 여기편광분광학의 모식도. b) 크기에 따른 올리고 싸이오펜의 M 값의 히스토그램.

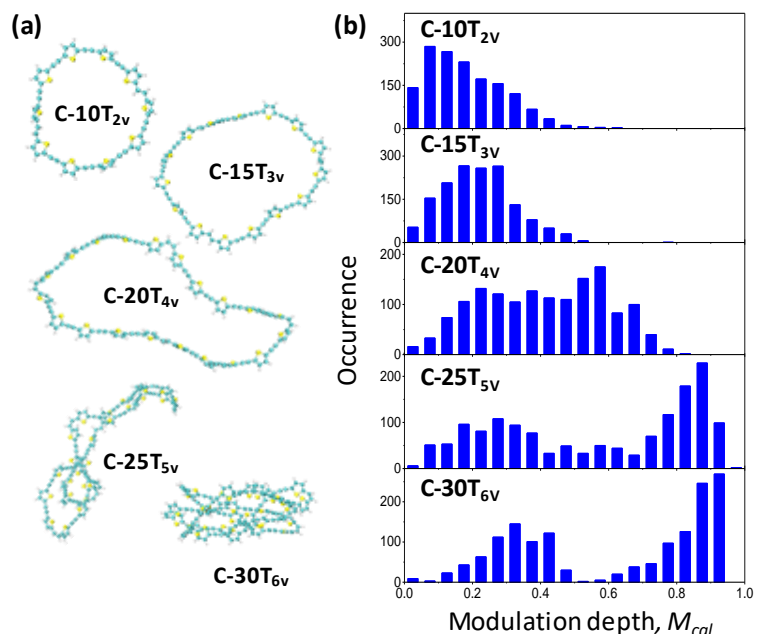


그림 3. a) 분자동역학 전산모사를 통해 계산된 고리형 올리고 싸이오펜의 대표 구조. b) 계산된 구조에서의 변조깊이 M_{cal} 값의 히스토그램.

Hybrid Cation Perovskites for Enhanced Stabilities and Luminescence

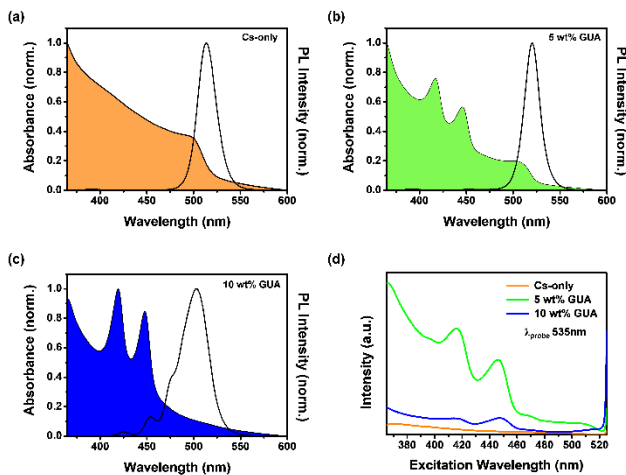


그림 1. Guanidinium (GUA) A 위치 양이온의 첨가에 따른 흡광 및 형광 데이터. 크기가 큰 A 위치 양이온이 첨가될 수록 2차원 구조에 의한 특성인 단파장 쪽의 피크 생기게 된다.

A 위치 양이온의 혼합에 따른 광물리적 성질 변화 및 그 원인을 분석하기 위하여 Cs 과 상대적으로 크기가 큰 guanidinium (GUA) A 위치 양이온을 혼합하여 페로브스카이트 박막을 제작하였다. 5wt%의 GUA이 포함되었을 때 형광 특성이 크게 향상되는 것을 확인하였다 (그림 1). 해당 박막들에 대해 고해상도 주사 전자현미경을 이용하여 박막의 두께, 러프니스 및 결정 크기를 직접 확인하였다. 이 박막들의 X-ray 회절 분석 결과 A 위치 양이온의 혼합에 따라 결정성이 증가됨과 더불어 크기가 큰 A 위치 양이온이 포함된 경우 2차원 구조와 3차원 구조를 동시에 갖는 준 2차원 구조 (quasi-2D)가 형성됨을 알 수 있었다. 또한 박막의 안정성 또한 크게 증가되었다 (그림 2). 준 2차원 구조가 됨으로써 향상되는 형광 특성의 원인을 파악하기 위해 순간 흡수 분석을 진행하였다 (그림 3). 2차원 구조와 3차원 구조가 적절히 혼합되어 있는 준 2차원 구조의 페로브스카이트의 경우 (5wt% GUA) 굉장히 빠른 시간 내에 (~3ps) 전하 수송체가 2차원 구조에서 녹색 빛을 내는 3차원 구조로 이동하는 것을 확인할 수 있었다. 3차원 구조로 빠르게 집중된 전하 수송체는 트랩을 채우게 되고 효과적으로 빛을 발광하게 된다.

본 연구팀은 매우 안정하고 뛰어난 형광 특성을 보이는 페로브스카이트 박막을 이용해 발광 소자의 가능성을 확인하였다. 결과적으로 크기가 큰 GUA A 위치 양이온이 포함된 경우 그렇지 않은 것과 비교하여 약 50배가 넘는 효율증가를 확인할 수 있었다. 이 연구는 기존에 발광소자에서 쓰이지 않았던 새로운 A 위치 양이온을 사용하였고 페로브스카이트 기반의 발광소자를 구상하고, 제작함에 있어 기초적 관점에서의 직관을 제공한다라는 점에서 큰 의의가 있다.

최근 본 연구팀은 다양한 유기 할라이드화 납 페로브스카이트 ($APbX_3$ perovskites)에서의 전하수송체 생성, 이동 및 소멸 등 전하수송체 동역학에 대하여 연구해왔다. 유기 할라이드화 납 페로브스카이트 박막의 경우 태양 전지에서 뿐 아니라 발광소자 (Light-emitting device, LED)에서도 높은 광량, 색순도, 효율 등의 면에서 기존 기록을 경신하며 차세대 소재로 각광받고 있다. 좀 더 나은 페로브스카이트 기반 발광소자를 제작하기 위해서는 박막 내 결정의 나노구조와 발광 성질 간의 관계를 기저 메커니즘을 연구하여 알아내는 것이 중요하다. 본 연구에서는 크기가 다른 A 위치 양이온의 혼합에 따라 형광 특성 분석, X-ray 회절 분석, 순간 흡수 측정을 진행하였고 페로브스카이트 박막의 구조가 광물리적 특성과 안정성에 어떠한 영향을 미치는지 분석하여, 최종적으로 매우 안정하고 뛰어난 형광 특성을 보이는 페로브스카이트 박막으로 발광소자에 적용하고자 하였다.

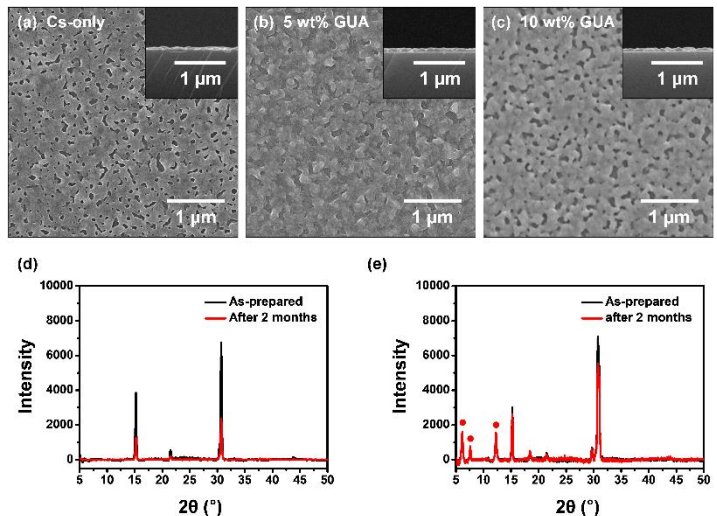


그림 2. (a-c) A 위치 양이온의 혼합에 따른 표면 및 단면 분석과 (d-e) X-ray 회절 분석.

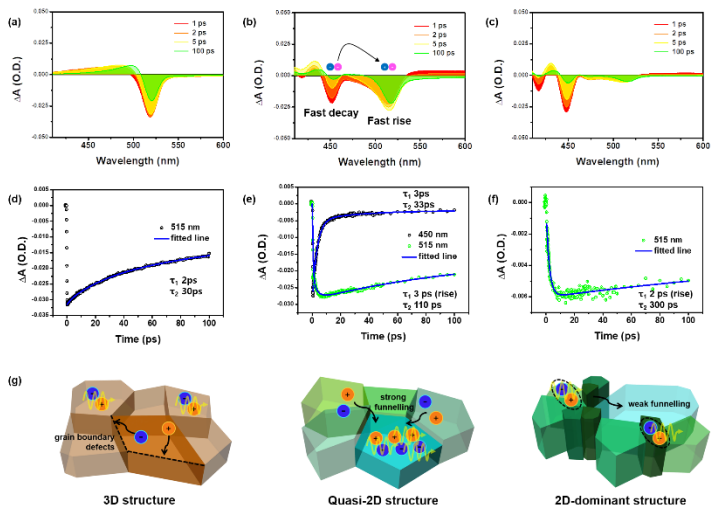


그림 3. A 위치 양이온의 혼합에 따른 순간 흡수 분석과 구조에 따른 전하 수송체 이동 메커니즘 도식표.

PL Blinking Mechanism and Multiexciton Dynamics in Hybrid Perovskite Quantum Dots

20%를 웃도는 태양전지 효율 달성으로 페로브스카이트 물질이 차세대 광전자 소자의 광활성층 소재로 주목받고있는 가운데, 이 물질이 나노 단위로 그 크기가 작아졌을 때 나타나는 가시광선 영역의 강한 발광 성질은 LED 디스플레이 분야로의 응용 또한 기대하게 한다. 이에 본 연구팀은 크기별 유무기 복합 페로브스카이트 양자점의 발광 성질을 비교 관찰, 그 기저의 광물리적 메커니즘을 양상블과 단일점 수준의 분광학을 활용하여 규명하였다.

리간드 참여 재색출 방법을 이용하여 MAPbBr₃ 나노입자를 합성하였고, 재색출 단계에서 합성 온도를 바꾸어 입자의 평균 크기를 2 nm, 5 nm, 10 nm로 조절하였다 (그림 1, 상). 입자의 크기가 커질수록 흡광과 형광 스펙트럼이 점점 장파장에서 관찰되는 것으로부터 합성된 입자들이 양자 제한 효과 (quantum confinement effect) 를 겪는다는 사실을 확인할 수 있다 (그림 1, 하-좌). 각 양자점의 띠 끝 excitonic 전이 에너지를 알아보기 위해 흡광 스펙트럼을 이차 미분 분석하였고, 그 결과 양자점의 크기가 커질수록 Stokes shift가 감소하는 것을 관찰하였다. 이는 CsPbBr₃ 양자점에서 나

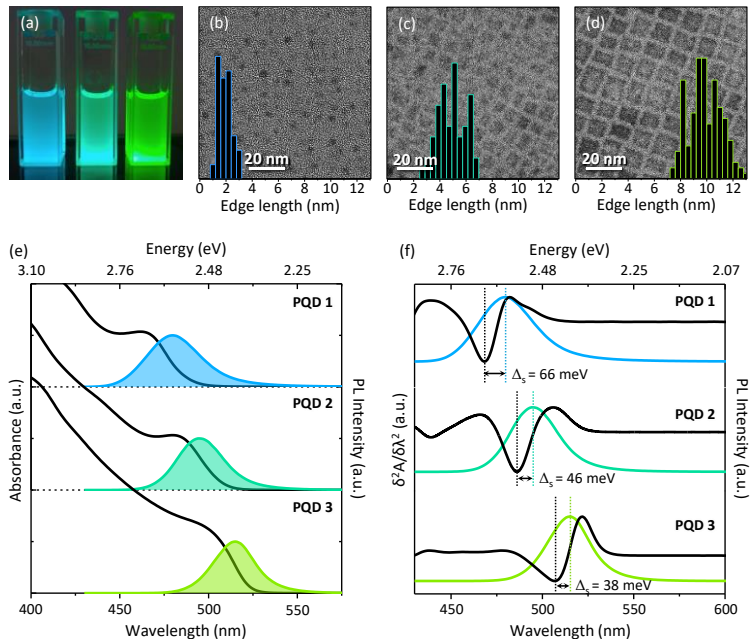


그림 1. 크기별 페로브스카이트 양자점의 사진, TEM 이미지 그리고 정류상태 흡광/형광 스펙트럼.

타난다고 알려진 confined hole state가 유기 A-양이온을 갖는 페로브스카이트 양자점에도 존재한다는 것을 최초로 보여주는 실험 결과다. 각 양자점의 형광 양자 수율은 입자의 크기가 커질수록 45%, 58%, 76%로 점차 증가하는 경향을 보였다. 입자의 크기가 증가함에 따른 발광 효율 향상의 원인을 밝히기 위해 공초점 주사 현미경 (confocal scanning microscopy) 을 이용한 단일점 분광학 (single-dot spectroscopy) 측정을 진행하였다. 단일점 분광학은 양상블에서는 평균화되어 관찰되지 않는 개별 단위체의 고유한 성질을 관찰할 수 있다는 점에서 발광 입자를 이해할 수 있는 강력한 실험 테크닉이다. 이를 이용하여 MAPbBr₃ 단일 양자점에서의 깜빡임 현상을 관찰하였고, 형광 세기 기준점을 설정하여 높은 형광 세기의 켜짐 상태와 어두운 상태의 꺼짐 상태를 구분하였다. 단일점이 밝게 유지되는 시간을 나타내는 켜짐 상태 유지시간 비율은 양자점의 크기가 커질수록 증가하는 경향을 보였고 (그림 2a), 이는 앞서 측정된 형광 양자 수율과 일치하는 경향이다. 켜짐과 꺼짐 상태가 유지되는 시간의 통계는 power-law 확률 밀도 분포를 따르는데, 이 때 분포를 묘사하는 power-law 상수는 단일점의 형광이 얼마나 자주 꺼지는지 (m_{on} , trapping rate) 와 얼마나 자주 다시 켜지는지 (m_{off} , detrapping rate) 에 대한 정보를 제공

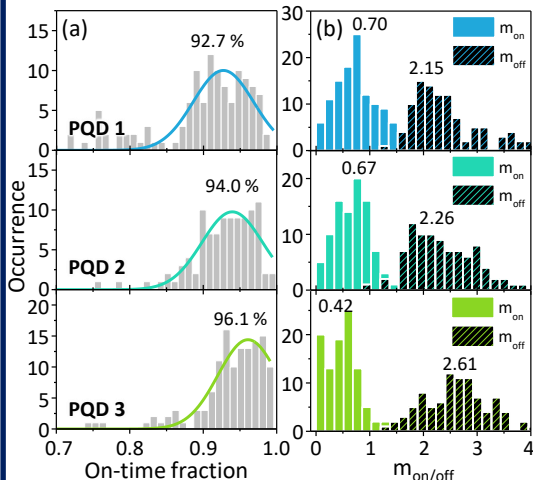


그림 2. 단일점 깜빡임 현상의 통계적 추이. (a) 켜짐 상태 유지시간 비율의 빈도분포, (b) 켜짐과 꺼짐 상태 유지시간의 power-law 확률분포 분석을 통해 얻은 전하 수송체 trapping rate m_{on} 과 detrapping rate m_{off} 의 빈도분포.

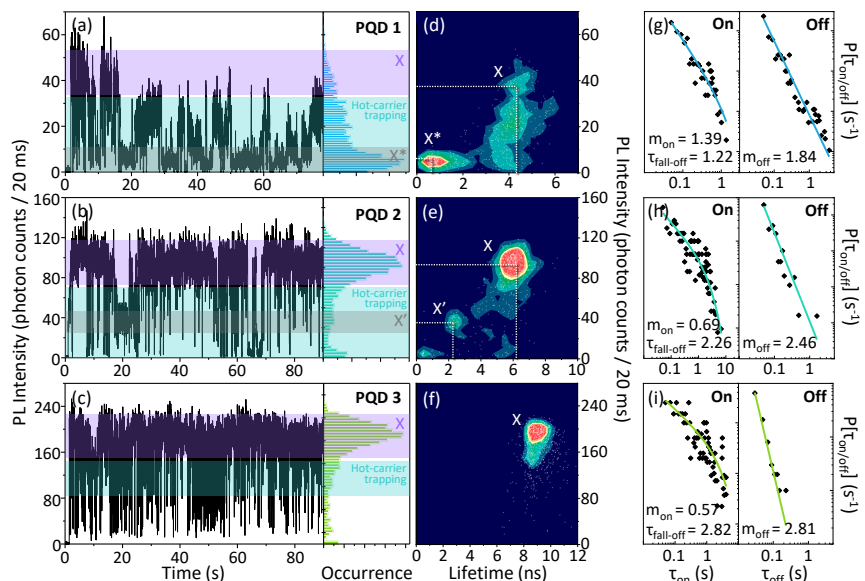


그림 3. (a,b,c) 단일점 깜빡임 자취와 형광 세기 빈도분포, (d,e,f) 형광 수명-세기 분포도, (g,h,i) 켜짐과 꺼짐 상태 유지시간의 확률 밀도 분포.

한다. 양자점의 크기가 커질수록 더 느린 전하수송체의 trapping 과 빠른 detrapping 과정을 겪는 것을 확인하였고 (그림 2b), 이러한 현상에 정확히 어떤 광물리적 과정이 관여하는지 알아보기 위해 형광 수명-세기 분포도를 도시하여 분석하였다 (그림 3). 형광 수명-세기 분포도로 관찰할 수 있는 깜빡임 현상의 메커니즘은 크게 세 가지 유형으로 나눌 수 있고 (그림 4), 이를 기반으로 가장 작은 크기의 양자점은 빠른 오제 재결합으로 인해 발광이 약해진 trion 으로 인한 깜빡임 (A-type) 과 더불어 hot-carrier trapping 으로 인한 깜빡임 (B-type) 도 강하게 관여하고 있음을 알 수 있다 (그림 3d). 반면, 중간 크기의 양자점에서는 오제 재결합을 겪는 tri-

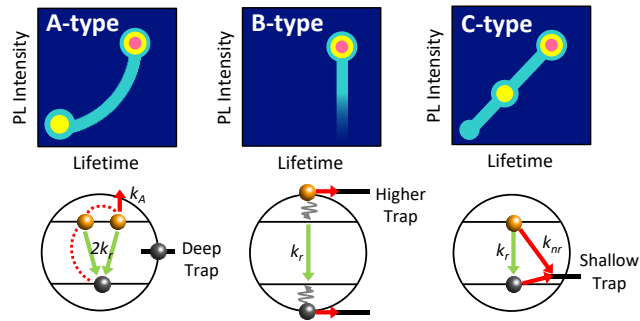


그림 4. 형광 수명-세기 분포도로 관찰되는 깜빡임 메커니즘

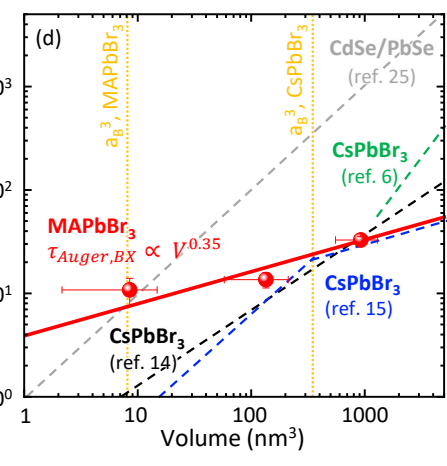
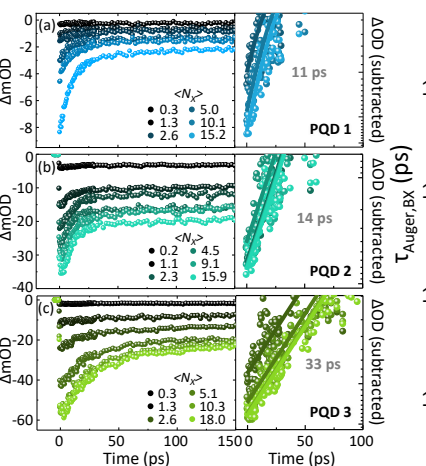


그림 5. (a,b,c) 여기광 세기별 순간 흡수 동역학, (d) 양자점 부피에 따른 오제 재결합 시간

멘트를 갖는 MA 양이온의 영향을 보여주는 결과이다. 쌍극성 MA 양이온은 페로브스카이트 격자 내에서 빠르게 회전하며 일종의 polaronic 구름을 형성해 excitonic 상호작용에 가리움 효과를 야기하는 것으로 생각되며, 이로 인해 오제 재결합의 부피 의존도가 MAPbBr₃ 양자점에서 특징적으로 약하게 나타나는 것으로 해석된다. 크기별 양자점의 순간 흡수 스펙트럼을 살펴보면, 밴드갭 에너지보다 장파장 영역에서 넓게 나타나는 광유도 재흡수 (broadband photoinduced absorption, BPA) 가 특징적이다 (그림 6). 이 광대역 재흡수 밴드는 양자점의 크기가 커질수록 감소하는 경향을 보였고, global analysis 를 통해 decay associated spectra 를 추출하여 양자점 크기의존도를 보이는 재흡수 밴드를 유발하는 것이 오제 이온화 과정과 hot-carrier trapping 이라는 것을 밝혀낼 수 있었다. 이로 인해 양자점의 크기가 커질수록 컨티늄과 같이 넓게 분포하는 표면 trap state 의 영향을 더 적게 받는다는 사실을 알 수 있다. 본 연구는 페로브스카이트 양자점에서 일어나는 광물리적 현상을 체계적으로 규명하였고, 그 메커니즘과 입자 크기 간의 상관관계를 제시하여 해당 분야 재료의 응용에 중요한 정보를 제공한 점을 인정 받아 Wiley-VCH 의 우수한 나노 분야 학술지인 Small 에 게재되었다.

양자점의 크기와 생성된 전하 밀도에 민감한 오제 재결합 과정을 크기별 페로브스카이트 양자점에서 관찰하기 위해 다양한 여기광 세기 조건에서 펄스초 순간흡수 분광법 측정을 진행하였다 (그림 5). 일반적으로 반도체 양자점에서 잘 알려져있듯 양자점의 크기가 커질수록 오제 재결합이 느려지는 경향이 관찰되었다. 흥미로운 것은 오제 재결합 시간을 양자점의 부피에 따라 도시했을 때 그 부피 의존도가 다른 양자점들과 다르게 나타났다는 점이다 (그림 5d). 이는 페로브스카이트 물질의 특징적으로 높은 biexciton 결합에너지의 영향과 Cs 양이온과 다르게 고유 쌍극자 모

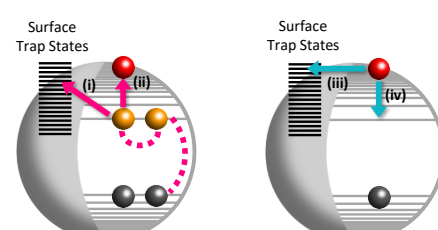
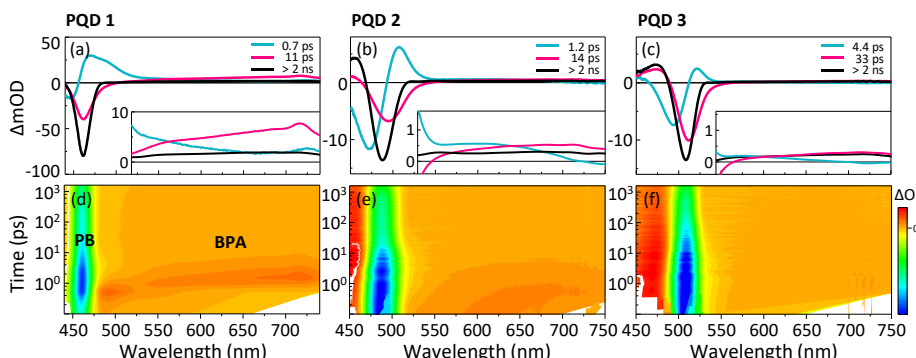


그림 6. 시간에 따른 순간 흡수 스펙트럼의 변화 (하) 와 decay associated spectra (상)

Stable Photophysical properties in ZnBr_2 - CsPbBr_3 Perovskite nanocrystals

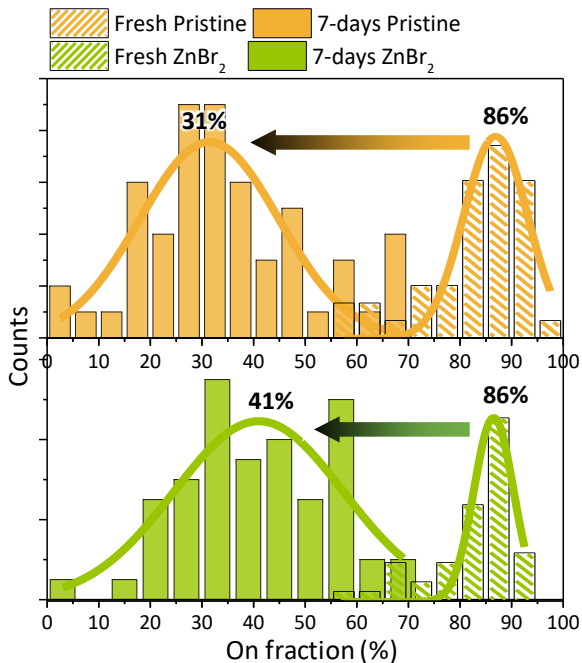


그림 1. 각 단일 결정들이 형광을 내고 있는 시간의 분포도

이런 현상을 통해 띠끝에서 일어나는 오제 재결합 현상이 많이 나타난 것으로 사료된다. 나아가, 핫 캐리어 이완과정에 오제 유형의 에너지 전달이 관여하였으며 브롬화아연은 이런 현상을 억제 시켜 핫 캐리어 이완 속도를 늦춘 것으로 생각된다.(그림 3) 이전에 보고된 특징으로 브롬화아연이 합성 과정에 추가됨으로써 나노결정 표면이 음이온을 띠도록 하는데, 이에 따라 기존의 올레산 리간드보다 표면 보호능력이 뛰어난 올레일아민 리간드가 부착되게 하여 페로브스카이트 나노 결정에서 띠사이 에너지 간격을 넓혔으며 오제 재결합으로부터 보호하여 형광 안정성을 유지할 수 있었고 결정구조 안정성을 높인다는 결론을 도출하였다. 브롬화아연이 미친

긍정적인 영향을 강조하며 광물리적 특징과 결정구조 간의 관계가 리간드로부터 나타난 점을 밝히는데 의의를 가진다.

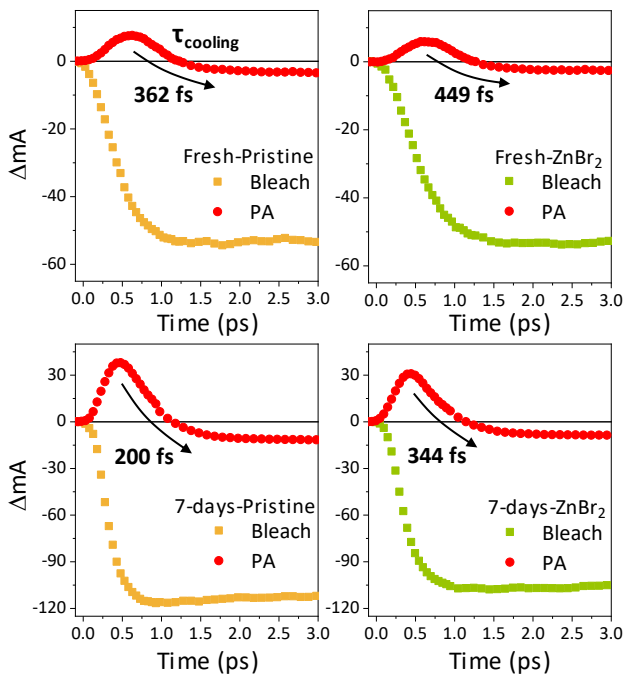


그림 2. 빠른 시간 내 캐리어 동역학. 광 유발 흡수의 감쇠 곡선

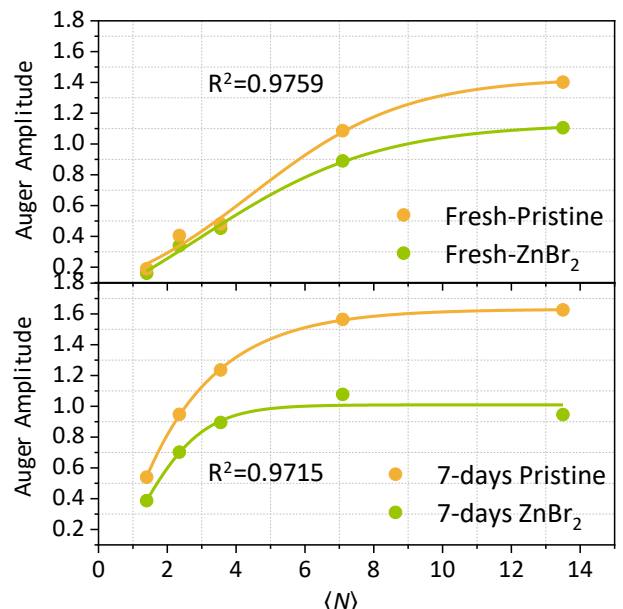


그림 3. 나노 결정 당 생성되는 여기자 개수에 따른 오제 과정 진폭

Highly (100)-oriented Perovskite

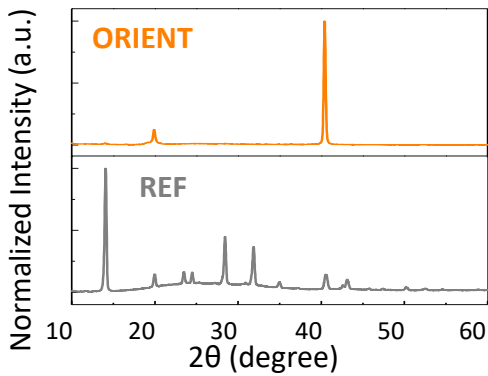
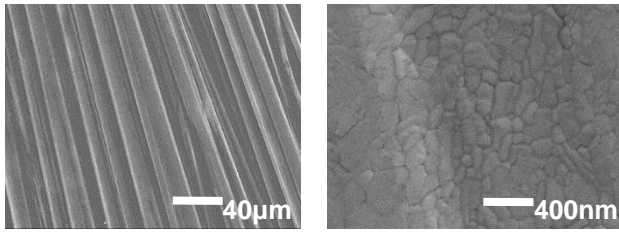


그림 1. 방향성에 따른 SEM 이미지와 X-ray 회절 데이터.

기존 연구에서 광전류는 편광방향에 의존한다는 것이 보고 되었기 때문에 xy 평면 상에서 자란 박막이 빛을 흡수하는 정도 또한 편광에 영향을 받는지 확인하기 위하여 넓은장 여기 편광 형광 분광법 실험을 진행하였다. 선형 편광을 회전시키면서 박막을 여기시키면 형광 세기 변화가 일어나고 이를 통해서 얻은 변조 깊이 ($M = (I_{max} - I_{min}) / (I_{max} + I_{min})$ ($0 \leq M \leq 1$)) 값은 쌍극자 모멘트의 방향성을 알 수 있게 해준다 (그림 2). (100) 방향성의 박막은 M 값이 0.41, 무작위 방향성의 박막의 경우 M 값이 0.068로 이 값의 차이를 통해 (100) 배향 박막은 성장한 평면과 동일한 평면 상에 놓인 흡수 쌍극자 모멘트를 갖고 무작위 배향 박막은 Z 축 방향으로 놓인 쌍극자 모멘트를 갖는다는 결론을 내릴 수 있었다. 다른 방향으로 놓인 쌍극자 모멘트를 가진 두 가지 박막을 소자에 각각 적용하였을 때 소자의 성능에 어떠한 영향을 주는지 알아보기 위하여 광검출기를 제작하였고, 박막의 모폴로지가 광검출기의 성능에 큰 영향을 미친다는 사실 또한 알 수 있었다.

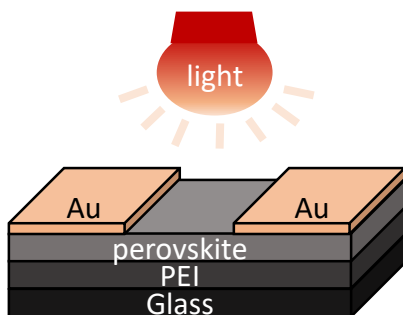


그림 3. 광검출기 구조(왼)와 두 가지의 박막을 이용한 광검출기의 광반응성(오)

페로브스카이트 물질은 높은 양자효율, 손쉬운 밴드갭 조절 그리고 좁은 폭의 발광 스펙트럼과 같은 뛰어난 특징들 때문에 현재 디바이스에 적용하는 면에서 많은 각광을 받는 물질이다. 따라서 페로브스카이트에 관해 많은 연구가 진행되어 왔었지만 고체상에서 배열 방향성에 따른 성질 규명은 아직 완전히 규명되지 않은 상태이다. 특히, 기존의 연구들은 (001) 배향이거나 무작위로 배향된 페로브스카이트 박막에 관한 연구가 대부분이었기 때문에 (100) 방향으로 배향된 페로브스카이트 박막을 제조하는 방법과 그 특성은 잘 알려지지 않았다. 이에 본 연구팀은 (100) 방향으로 배향된 MAPbI_3 박막을 합성하여 넓은장 여기 편광 형광 분광법 (Excitation Polarization Fluorescence Spectroscopy) 실험을 통해 전이 쌍극자 모멘트와 관련된 배향막의 편광 의존성을 조사하였다. XRD 측정에서 xy 평면 상에서 배향된 페로브스카이트 박막의 경우 $2\theta = 20.0, 40.8^\circ$ 에서 명확하고 날카로운 피크를 보여주므로 박막이 주로 (100) 방향으로 성장한다는 것을 볼 수 있었다 (그림 1). 또한 SEM 이미지를 통해 (100) 배향 MAPbI_3 박막은 기존에 널리 알려진 MAPbI_3 박막의 일반적인 모폴로지와는 다르게 줄기처럼 자란 모습을 볼 수 있었다.

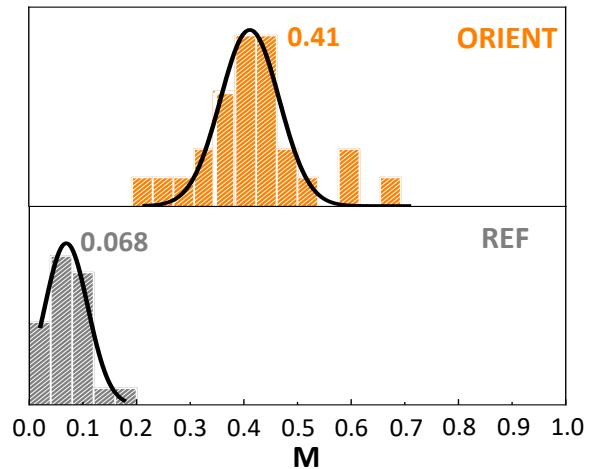
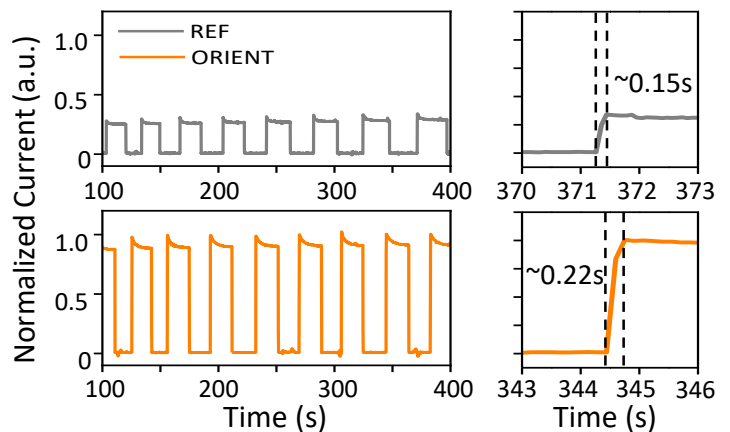


그림 2. (100) 방향 박막(위)과 무작위 방향 박막(아래)의 변조 깊이(M) 히스토그램



연구원 구성원



Director Prof. Dongho Kim
dongho@yonsei.ac.kr



Secretary Hyunyoung Yoo
wcu-nanobio@yonsei.ac.kr



Ph.D. Course Sang Hyeon Lee
Ish6677@yonsei.ac.kr



Ph.D. Course Woojae Kim
kaotic@yonsei.ac.kr



Ph.D. Course Wonhee Cha
wonhee900416@yonsei.ac.kr



Ph.D. Course Taeyeon Kim
ty1211@yonsei.ac.kr



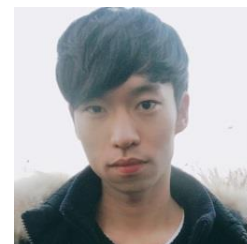
Ph.D. Course Yongseok Hong
yshong@yonsei.ac.kr



Ph.D. Course Juno Kim
kevinkjo@yonsei.ac.kr



M.S. Course Gakhyun Kim
gk310@yonsei.ac.kr



Ph.D. Course Jinseok Kim
kytescy1006@yonsei.ac.kr



Ph.D. Course Taehee Kim
taeheetaehee@yonsei.ac.kr



Ph.D. Course Seongsoo Kang
rkdtdtn12@yonsei.ac.kr



Ph.D. Course Jumi Park
jm0930@yonsei.ac.kr



M.S. Course Sangeun Yun
yunse0502@yonsei.ac.kr



M.S. Course Yunseop Shin
azsxd849562@yonsei.ac.kr



Visiting student HaeYeon Chung
sayu0412@snu.ac.kr

연구원 동정

2019년 2월 세 명의 석·박사 통합과정 최용지, 함수진, 오주원 연구원과 한 명의 석사과정 구윤희 연구원이 졸업을 하였다. 함수진 연구원은 졸업 후 LG Display에 입사하며 구윤희 연구원은 Kyoto University에서 박사과정으로 활동을 시작하였다. 이상수 연구원은 본 연구단에서 박사 후 연구원으로 활동 후 2019년 3월 Samsung Display에 입사하였다. 오주원 연구원은 2019년 8월까지 본 연구단에서 박사 후 연구원으로 활동하였으며 그 후 UC Berkeley에서 커리어를 시작하였다.



2019년 3월부터 신윤섭 연구원이 석사과정으로 우리 연구실에 합류하였다. 신윤섭 연구원은 페로브스카이트에 다양한 dopant들을 넣어주면서 수반되는 구조적 변화와 소자 자체가 갖는 효율성의 연관관계를 규명하기 위한 연구를 수행하고 있다. 정전원 학부 연계 연구원은 본 연구단의 세미나와 실험을 참관하며 실력을 쌓아나가고 있다.

올해는 본 연구실의 박사 후 연구원인 오주원 박사가 우수한 연구 결과를 바탕으로 대한화학회에서 한국 다우케미칼 우수 논문상 - 우수상과 우수박사학위논문상을 수상하였다.



연구실 활동

올해 본 연구실은 2019년 2월 27-28일에 동계 워크숍으로 평창을 다녀왔다. 하계 워크숍은 8월 30일에 실시하였고 워크숍에서 이어진 세미나를 통해 모든 연구원들의 상·하반기의 연구 진행 상황에 대해 보고하고 심도 있게 토론하였다. 더불어 해피 700 자연휴양림 및 메밀거리 방문으로 모든 연구원들이 화합하는 시간을 가졌다.



2019년 5월 25일에는 스승의 날을 맞이하여 김동호 교수님을 비롯하여 본 연구실의 많은 선배님들이 방문하셔서 제 14회 기능성 파인전자 시스템 분광학 연구실 홈커밍데이를 개최하였다. 많은 선배님들의 참석을 통해 지도교수님과 사제 간의 깊은 정을 확인할 수 있었고 선·후배 간의 교류를 활발하게 하여 뜻깊은 시간을 보냈다.



우리 연구실은 2013년부터 일본 Kyoto University의 Atsuhiko Osuka 교수 연구실과 글로벌연구실사업(Global Research Laboratory)을 공동으로 수행하고 있다. 또한 한국 연구 재단에서 출연하는 전략과제사업과 미공군(AFOSR)에서 지원하는 AOARD 사업에 참여하고 있으며 전자 주개-받개 형태의 유기 분자 및 나노구조체에서의 자기장 효과 (Magnetic field effect) 연구를 진행하기 위해 전자석 장비를 접목한 시공간 분해 분광법을 개발하는 데에 매진하고 있다. 멀티스케일 연구 과제에서는 페로브스카이트 무기나노소자에 대한 합성 및 분광학적 연구를 확장 진행하고 있다. 더불어 삼성 전략 산학과제의 일환으로 진행하였던 QLED산업의 3-5족으로 구성된 무독성의 양자점에 대한 연구가 더욱 확장되면서 2018년 5월부터 삼성전자주에서 지원하는 산학협력과제를 새로이 시작하게 되었다. 본 과제에서는 시공간 분해 분광법을 이용한 친환경 양자점 나노구조체에서의 동역학 연구를 활발히 진행하고 있다.

오주원 연구원

2019년 10월
한국다우케미칼 우수 논문상 - 우수상
- 한국 다우케미칼, 대한화학회



2019년 10월
우수박사학위논문상-
-대한화학회



The Japanese Photochemistry Association Honda-Fujishima Lectureship Award 수상 및 기념 강연

2019년 9월 11일에 일본 나고야 대학교에서 열린 일본 광화학 협회에서 수여하는 The Japanese Photochemistry Association Honda-Fujishima Lectureship Award 를 연세대 김동호 교수가 수상하고 기념강연을 하였다. The Japanese Photochemistry Association Honda-Fujishima Lectureship Award 는 광화학 연구에서 매우 뛰어난 연구 성과를 거둔 아시아 또는 오세아니아의 과학자에게 수여되는 상이다.

또한 'A Journey to Molecular Excitonic World' 라는 타이틀로 기념 강연을 가진 김동호 교수는 기초학문분야인 방향성 및 반방향성 분자의 분광학적 특성에 대한 연구를 도전적으로 진행함으로써 분자의 방향성이 바닥 상태에서와 빛에 의해 생성된 삼중항 상태에서 역전되는 현상에 대해 관측하였고 양자역학 계산을 통해 이를 입증함으로써 과학계에서 오랫동안 난제로 남아있던 뫼비우스 방향성과 들뜬상태 방향성 뒤집힘 현상을 규명했다. 나아가 이를 응용하여 분자의 물성을 제어하는 데 성공했다. 더욱이 그는 방향성 연구 결과를 기반으로 방향성 분자 다리가 삽입된 삼차원 구조의 유기물도 방향성을 가질 수 있음을 입증하며 다양한 분자체에서의 후속 연구를 진행하고 있다.



SEP 10-12, 2019 NAGOYA UNIVERSITY

Annual Meeting on Photochemistry 2019



2019 Gordon Research Conference 강연



김동호 교수가 미국 보스턴에 위치한 Stonehill college 에서 열린 2019 Gordon Research Conference 에서 강연을 가졌다. 세계의 여러 우수한 학자들이 광물리, 광화학, 광생물, 광학소재에 대해 서로의 연구 성과를 심도있게 나누고 든 학회는 7월 14일부터 19일까지 5박 6일 일정으로 개최되었으며 광화학 분야의 세계적인 석학으로 인정받아 단독으로 강연을 하는 영예를 얻었다. 김동호 교수는 7월 15일에 열린 광화학 분야 세션에서 여러 분자들의 이합체와 집합체의 여기자 접합 역학에 대해서 발표하였다.

또한, 향후 이러한 연구 결과를 토대로 새로운 물질들의 여기자 분석등으로의 후속 연구 및 응용에 기반을 마련할 것이라 기대되고 있다.

네이처 자매지 'Nature Communications' 논문 게재

RESEARCH | 연구 프론티어

김동호 교수 연구팀

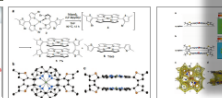
반방향성 이합체에서 3차원 방향성 형성 현상 규명

유기소재 개발 및 응용에 새로운 지평을 열다

김동호 교수(연세대학교)와 일본 나고야 대학교의 히로시 시노쿠보 교수가 공동 연구해 온 '반방향성 이합체에서 3차원 방향성' 연구가 그 중요성과 우수성을 인정받아 세계적으로 저명한 학술지인 '네이처 커뮤니케이션즈'에 2019년 8월 8일자로 게재되었다. 물질의 성질을 발현시키는 가장 작은 단위인 분자에서 방향성(방향성)은 물질의 반응성, 전자적·광학적 성질 등 물질의 물성 발현에 핵심적인 영향을 주고 있다. 때문에 분자의 방향성은 합성적인 촉매와 더불어 태양광·디스플레이·광활성물질 등 첨단유기소재 개발에 핵심적인 정보를 제공하는 점에서 연구적 의미가 크다.

특히, 반방향성 분자의 경우 고유한 전자구조에 의 양자스핀 효과를 보이는 이가라디칼을 구현할 것은 반방향성 분자들이 직접적으로 연결되지 않고 쌓임 보여 안정성을 갖춘 기능성 유기소재 구현에 중요 요소로 여겨졌다. 하지만, 반방향성 분자의 고유한 방향 상호작용에 의한 방향성 형성에 대한 이론은 미상 상태다.

본 연구팀은 반방향성 분자 쌓임체에서의 방향성 현상(Norcorrole) 분자에 집중하였다. 노어코롤 분자는 반방향성을 보이지만 구조적 안정성을 통해서 방향성 수 있다. 이러한 사실에 입각해 연구팀은 세계 최초로 길잡이 짧은 거리로 서로 마주 보는 형태의 안정한 이는 데 성공했다. 또한, 가까운 거리에서 두 노어코롤 이론적으로 제안되었던 연결되어 있지 않은 분자, 방향성을 가진다는 것을 명백하게 증명했다. 김, 3차원 공간적 방향성 형성에 대한 증명은 기존의 공액구조 및 방향성의 개념을 한 차원 더 넓은 기 개념의 방향성 현상 규명을 고전도성 및 고기능성 지평을 열어줄 것"이라고 포부를 밝혔다.



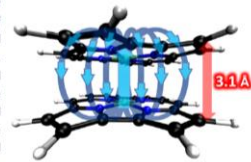
ARTICLE

<https://doi.org/10.1038/s41467-019-11467-4>

OPEN

Three-dimensional aromaticity in an antiaromatic cyclophane

Understanding of interactions among molecules is essential to elucidate the binding of pharmaceuticals on receptors, the mechanism of protein folding and self-assembling of organic molecules. While interactions between two aromatic molecules have been examined extensively, little is known about the interactions between two antiaromatic molecules. Theoretical investigations have predicted that antiaromatic molecules should be stabilized when they stack with each other by attractive intermolecular interactions. Here, we report the synthesis of a cyclophane, in which two antiaromatic porphyrin moieties adopt a stacked face-to-face geometry with a distance shorter than the sum of the van der Waals radii of the atoms involved. The aromaticity in this cyclophane has been examined experimentally and theoretically. This cyclophane exhibits three-dimensional spatial current channels between the two subunits, which corroborates the existence of attractive interactions between two antiaromatic π -systems.



연세소식



본 연구실과 일본 나고야 대학교의 히로시 시노쿠보 교수가 공동으로 진행하여 온 반방향성(antiaromaticity) 이합체(dimer)에서의 3차원 방향성 연구가 그 중요성과 우수성을 인정받아 세계적으로 저명한 학술지인 Nature Publishing Group의 "Nature Communications" (IF 11.878)에 2019년 8월 8일자로 게재되었다.

물질의 성질을 발현시키는 가장 작은 단위인 분자에서 방향성(aromaticity)/반방향성은 물질의 반응성 및 전자적·광학적 성질 등의 물질의 물성발현에 핵심적인 영향을 주기 때문에, 분자의 방향성 및 방향성은 합성적인 측면뿐만 아니라 태양광·디스플레이·광활성물질 등의 첨단유기소재 개발에 핵심적인 정보를 제공한다는 점에서 기초과학 분야인 화학에서 중요한 연구주제 중 하나이다. 특히, 반방향성 분자의 경우 고유한 전자구조(electronic structure)에 의하여 높은 전도성을 보이는 응집체(aggregate) 및 양자스핀효과를 보이는 이가라디칼을 구현할 수 있을 것으로 많은 관심을 받고 있다. 최근, 이러한 반방향성 분자들이 직접적으로 연결되지 않고 쌓임이합체를 형성할 때 3차원 방향성을 보여 안정한 기능성 유기소재 구현에 중요한 역할을 할 수 있다는 것이 이론적으로 제안되었다. 하지만, 반방향성 분자의 고유한 불안정성으로 인하여 반방향성-반방향성 상호작용에 의한 방향성 형성에 대한 이론은 아직 실험적으로 전혀 입증되지 않은 상태이다.

본 연구팀은 이러한 반방향성 분자 쌓임체에서의 방향성 형성현상을 입증하기 위해 노어코롤(norcorrole) 분자에 집중하였다. 노어코롤 분자는 16개의 파이전자를 가져 뚜렷한 반방향성을 보이지만 구조적 안정성을 통해서 반방향성으로 인한 불안정성을 완화시켜줄 수 있다는 점에 집중하였고, 이를 기반으로 세계 최초로 310 피코미터(picometer)의 굉장히 짧은 거리로 서로 마주어보고 있는 형태의 안정한 반방향성-반방향성 이합체를 구현하는데 성공하였다. 또한, 이러한 가까운 거리에서 두 노어코롤 분자간의 상호작용에 의해 그동안 이론적으로만 제시되어왔던 연결되어 있지 않은 분자사이에서 공간적으로 이어진 3차원 방향성을 가진다는 것을 명백하게 증명하였다. 이러한 반방향성 상호작용에 의한 3차원 공간적 방향성 형성에 대한 증명은 기존의 유기 분자시스템에서의 파이전자 공액구조 및 방향성의 개념을 한 차원 더 넓은 기념비적인 연구성과라 할 수 있고, 이러한 새로운 개념의 방향성 현상 규명은 고전도성 및 고기능성 유기소재 개발 및 응용에 새로운 지평을 열어줄 것이라 기대된다

**국내 외 연구논문 발표
(2018.10 ~ 2019. 09)**

1. "Three Dimensional Fully Conjugated Carbaporphyrin Cage"

Xian-Sheng Ke, Taeyeon Kim, Qing He, Vincent M. Lynch, Dongho Kim and Jonathan L. Sessler
J. Am. Chem. Soc. **2018**, *140*, 16455-16459

2. "meso-Triaryl-Substituted Smaragdyrins: Facile Aromaticity Switching"

Daguan Xie, Yang Liu, Yutao Rao, Gakhyun Kim, Mingbo Zhou, Donghai Yu, Ling Xu, Bangshao Yin, Shubin Liu, Takayuki Tanaka, Naoki Aratani, Atsuhiko Osuka, Qingyun Liu, Dongho Kim and Jianxin Song
J. Am. Chem. Soc. **2018**, *140*, 16553-16559

3. "Diazachlorin and diazabacteriochlorin for one- and two-photon photodynamic therapy"

Jean-François Longevial, Ayaka Yamaji, Dina Aggad, Gakhyun Kim, Wen Xi Chia, Tsubasa Nishimura, Yoshihiro Miyake, Sébastien Clément, Juwon Oh, Morgane Daurat, Christophe Nguyen, Dongho Kim, Magali Gary-Bobo, Sébastien Richeter and Hiroshi Shinokubo
Chem. Commun. **2018**, *54*, 13829-13832

4. "Synthesis of Ag/Mn Co-Doped CdS/ZnS (Core/Shell) Nanocrystals with Controlled Dopant Concentration and Spatial Distribution and the Dynamics of Excitons and Energy Transfer between Co-Dopants"

Wonseok Lee, Juwon Oh, Woosung Kwon, Sang Hyeon Lee, Dongho Kim and Sungjee Kim
Nano Lett. **2019**, *19*, 308-317

5. "5,10-Dimesityldiindeno[1,2-a:2',1'-i]phenanthrene: a stable biradicaloid derived from Chichibabin's hydrocarbon"

Marcin A. Majewski, Piotr J. Chmielewski, Alan Chien, Yongseok Hong, Tadeusz Lis, Maciej Witwicki, Dongho Kim, Paul M. Zimmerman and Marcin Stepień
Chem. Sci. **2019**, *10*, 3413-3420

6. "Bright and Uniform Green Light Emitting InP/ZnSe/ZnS Quantum Dots for Wide Color Gamut Displays"

Yongwook Kim, Sujin Ham, Hyosook Jang, Ji Hyun Min, Heejae Chung, Junho Lee, Dongho Kim and Eunjoo Jang
ACS Appl. Nano Mater. **2019**, *2*, 1496-1504

7. "5,20-Bis(ethoxycarbonyl)-Substituted Antiaromatic [28]Hexaphyrin and Its Bis-NiII and Bis CuII Complexes"

Akito Nakai, Jinseok Kim, Dongho Kim and Atsuhiko Osuka
Chem. Asian J. **2019**, *14*, 968-971

8. "Regioselectively Halogenated Expanded Porphyrinoids as Building Blocks for Constructing Porphyrin-Porphyrinoid Hetero-Dyads with Tunable Energy Transfer"

Qizhao Li, Chengjie Li, Jinseok Kim, Masatoshi Ishida, Xin Li, Tingting Gu, Xu Liang, Weihua Zhu, Hans Agren, Dongho Kim, Hiroyuki Furuta and Yongshu Xie
J. Am. Chem. Soc. **2019**, *141*, 5294-5302

9. "Solvent-Modulated Charge-Transfer Resonance Enhancement in the Excimer State of a Bay-Substituted Perylene Bisimide Cyclophane"

Woojae Kim, Agnieszka Nowak-Król, Yongseok Hong, Felix Schlosser, Frank Würthner and Dongho Kim
J. Phys. Chem. Lett. **2019**, *10*, 1919-1927

10. "Light Emission Enhancement by Tuning the Structural Phase of APbBr₃ (A = CH₃NH₃, Cs) Perovskites"

Yung Ji Choi, Lamjed Debbichi, Do-Kyoung Lee, Nam-Gyu Park, Hyungjun Kim and Dongho Kim
J. Phys. Chem. Lett. **2019**, *10*, 2135-2142

11. "Highly Photoluminescent and Environmentally Stable Perovskite Nanocrystals Templated in Thin Self-Assembled Block Copolymer Films"

Hyowon Han, Beomjin Jeong, Tae Hyun Park, Wonhee Cha, Suk Man Cho, Yeongsik Kim, Hong Hee Kim, Dongho Kim, Do Yeol Ryu, Won Kook Choi and Cheolmin Park
Adv. Funct. Mater. **2019**, *29*, 1808193

12. "ortho-Phenylene-Bridged Hybrid Nanorings of 2,5-Pyrrolylenes and 2,5-Thienylenes"

Fengkun Chen, Jinseok Kim, Yusuke Matsuo, Yongseok Hong, Dongho Kim, Takayuki Tanaka and Atsuhiko Osuka
Asian J. Org. Chem. **2019**, *8*, 994-1000

13. "Acetylene and trans-Ethylene Bridged BIII-Subporphyrin Dimers"

Yosuke Bekki, Seongsoo Kang, Dongho Kim and Atsuhiko Osuka
Chem. Asian J. **2019**, *14*, 2230-2234

14. "Efficient Ruddlesden-Popper Perovskite Light-Emitting Diodes with Randomly Oriented Nanocrystals"

Hyeon-Dong Lee, Hobeom Kim, Himchan Cho, Wonhee Cha, Yongseok Hong, Young-Hoon Kim, Aditya Sadhanala, Vijay Venugopalan, Joo Sung Kim, Jin Woo Choi, Chang-Lyoul Lee, Dongho Kim, Hoichang Yang, Richard H. Friend and Tae-Woo Lee
Adv. Funct. Mater. **2019**, *29*, 1901225

15. "Conformational Heterogeneity in Large Macrocyclic Thiophenes"

Sang Hyeon Lee, Suhwan Song, Jumi Park, Eunji Sim, Jaesung Yang and Dongho Kim
J. Phys. Chem. Lett. **2019**, *10*, 4136-4141

16. "Changes in macrocyclic aromaticity and formation of a charge-separated state by complexation of expanded porphyrin and C60"

Won-Young Cha, Ahreum Ahn, Taeyeon Kim, Juwon Oh, Rashid Ali, Jung Su Park and Dongho Kim
Chem. Commun. **2019**, *55*, 8301-8304

17. "Three-dimensional aromaticity in an antiaromatic cyclophane"

Ryo Nozawa, Jinseok Kim, Juwon Oh, Anna Lamping, Yemei Wang, Soji Shimizu, Ichiro Hisaki, Tim Kowalczyk*, Heike Fliegl*, Dongho Kim*, Hiroshi Shinokubo*
Nat. Commun. **2019**, *10*, 3576

18. "Elucidation of Photoluminescence Blinking Mechanism and Multiexciton Dynamics in Hybrid Organic-Inorganic Perovskite Quantum Dots"

Taehee Kim, Seok Il Jung, Sujin Ham, Heejae Chung and Dongho Kim
Small **2019**, *15*, 1900355

19. "5,20-Diheterohexaphyrins: metal-template-free synthesis and aromaticity switching"

Masataka Umetani, Jinseok Kim, Takayuki Tanaka, Dongho Kim and Atsuhiko Osuka
Chem. Commun. **2019**, *55*, 10547-10550

20. "Carbazole-Containing Porphyrinoid and its Oligomers"

Tongjing Wu, Taeyeon Kim, Bangshao Yin, Kaisheng Wang, Ling Xu, Mingbo Zhou, Dongho Kim and Jianxin Song
Chem. Commun. **2019**, *55*, 11454-11457

**국내 외 학술회의 발표
(2018. 10 ~ 2019.09)**

국제 학술회의 강연**[기초강연]**

Dongho Kim "Ultrafast structural dynamics in various π -conjugated molecular systems probed by time-resolved electronic and vibrational spectroscopy" **The 10th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy**, July 10, **2019**, University of Auckland, Auckland city, New Zealand

Dongho Kim "Spectroscopic diagnosis of excited-state aromaticity: Capturing electronic structures and conformations upon aromaticity reversal" **The First Asian Conference on Porphyrins, Phthalocyanines and Related Materials (ACPP-1)**, August 24, **2019**, Beijing, China

Dongho Kim "A Journey to Molecular Excitonic World" **Japanese Chemical Society Annual Kyushu Branch Meeting**, July 12, **2019**, Kitakyushu city, Japan

Dongho Kim "A Journey to Molecular Excitonic World" **The Japanese Photochemistry Association (JPA) Annual Meeting on Photochemistry 2019**, September 11, **2019**, Nagoya, Japan

[초청강연]

Dongho Kim "Spectroscopic Diagnosis of Excited-State Aromaticity: Capturing Electronic Structures and Conformations upon Aromaticity Reversal" **10th Asian Photochemistry Conference**, December 17, **2018**, Taipei, Taiwan

Dongho Kim "A Journey to Molecular Excitonic World" **Sun Yat-Sen University Jean-Marie Lehn Institute Seminar**, April 25, **2019**, Sun Yat-Sen University, Guangzhou, China

Dongho Kim "Hückel, Möbius, Baird and 3-Dimensional Aromaticity in Various Expanded Porphyrins" **Jinan University Seminar**, April 26, **2019**, Jinan University, Guangzhou, China

Dongho Kim "Spectroscopic diagnosis of excited-state aromaticity: Capturing electronic structures and conformations upon aromaticity reversal" **International Seoul Symposium on Exotic Porphyrinoids and Related System (ISSEPR 2019)**, June 24, **2019**, Hotel President, Seoul, Korea

Dongho Kim "Spectroscopic diagnosis of excited-state aromaticity: Capturing electronic structures and conformations upon aromaticity reversal" **The 5th International Conference on Ultrafast Structural Dynamics (ICUSD 2019)**, June 27, **2019**, KAIST and IBS, 대전, Korea

Dongho Kim "Coherent Exciton Coupling Dynamics in Various Molecular Dimers and Assemblies" **Gordon Research Conference Photochemistry 2019**, July 15, **2019**, Stonehill College, Easton, MA, United States

Dongho Kim "Spectroscopic diagnosis of excited-state aromaticity: Capturing electronic structures and conformations upon aromaticity reversal" **The 29th International Conference on Photochemistry (ICP 2019)**, July 25, **2019**, University of Colorado Boulder, Boulder, CO, United States

Dongho Kim "Spectroscopic diagnosis of excited-state aromaticity: Capturing electronic structures and conformations upon aromaticity reversal" **International Conference on Excited State Aromaticity and Antiaromaticity (ICESAA 2019)**, August 2, **2019**, Sigtunastiftelsen, Sigtuna, Sweden

Dongho Kim "A Journey to Molecular Excitonic World" **Kyoto University Seminar**, September 9, **2019**, Kyoto, Japan

국제 학술회의 발표

[구두 발표]

Woojae Kim "Probing structural evolution during electron transfer in perylenebisimide with time-resolved impulsive stimulated Raman spectroscopy" **The 5th International Conference on Ultrafast Structural Dynamics (ICUSD 2019)**, June 27, 2019, KAIST and IBS, 대전, 대한민국

Woojae Kim "Structural Dynamics during Charge Transfer in Perylene Bisimide Probed by Time-Resolved Impulsive Stimulated Raman Spectroscopy" **19th Time Resolved Vibrational Spectroscopy Conference (TRVS 2019)**, September 9, 2019, The University of Auckland, Auckland, New Zealand

Taeyeon Kim "Vibrational Coherences in Evolving Charge Transfer Character of Diketopyrrolopyrrole-Pyrrolopyrrole Dimer" **19th Time Resolved Vibrational Spectroscopy Conference (TRVS 2019)**, September 12, 2019, The University of Auckland, Auckland, New Zealand

[포스터]

Taehee Kim "Comprehensive Perspective on Size-dependent Exciton Dynamics in Hybrid Perovskite Quantum Dots" **A3 Joint Seminar**, January 19, 2019, Atami, Japan

Juwon Oh "Two-Electron Transfer in the Excited State Mediated by Excited-State Aromatization" **The 5th International Conference on Ultrafast Structural Dynamics (ICUSD 2019)**, June 26, 2019, KAIST and IBS, 대전, Korea

Taeyeon Kim "Distinct vibrational coherences in the excited state of diketopyrrolopyrrole-pyrrolopyrrole depending on its charge transfer character probed by time-resolved impulsive Raman spectroscopy" **The 5th International Conference on Ultrafast Structural Dynamics (ICUSD 2019)**, June 26, 2019, KAIST and IBS, 대전, Korea

Jinseok Kim "The Metalation Effect on the Excited State Aromaticity of the Gold(III) Hexaphyrins" **The 5th International Conference on Ultrafast Structural Dynamics (ICUSD 2019)**, June 26, 2019, KAIST and IBS, 대전, Korea

Taehee Kim "Elucidation of PL Blinking Mechanism and Auger Dynamics in Hybrid Perovskite Quantum Dots" **Gordon Research Conference Photochemistry 2019**, July 15-16, 2019, Stonehill College, Easton, MA, United States

Seongsoo Kang "Ultrafast coherent exciton dynamics in size-controlled perylene bisimide aggregates" **The 29th International Conference on Photochemistry (ICP 2019)**, July 23, 2019, University of Colorado Boulder, Boulder, CO, United States

Jumi Park "Ultrafast Charge Transfer in Perylene Derivatives through Adiabatic Potential Energy Surface" **The 29th International Conference on Photochemistry (ICP 2019)**, July 23, 2019, University of Colorado Boulder, Boulder, CO, United States

국내 학술회의 발표

[구두 발표]

Yongseok Hong "Identification of multiexciton state of perylene bisimide dimers" **제 130차 대한화학회 물리화학 분과회 심포지엄**, July 9, 2019, 부산 해운대 한화리조트, 대한민국

[포스터]

Juwon Oh "Characterization of Ultra Small Indium Phosphide Nanoclusters" **대한화학회 제123회 학술발표회, 총회 및 기기전시회**, April 19, 2019, 수원컨벤션센터, 대한민국

Woojae Kim "Solvent-Modulated Charge-Transfer Resonance in the Excimer State of a Bay-Substituted Perylene Bisimide Dimer" **대한화학회 제123회 학술발표회, 총회 및 기기전시회**, April 19, 2019, 수원컨벤션센터, 대한민국

Sang Hyeon Lee "Investigation of Conformational Heterogeneity in Large Macrocyclic Thiophenes by Single-Molecule Fluorescence Spectroscopy" **대한화학회 제123회 학술발표회, 총회 및 기기전시회**, April 19, 2019, 수원컨벤션센터, 대한민국

Wonhee Cha "Guanidinium-Incorporated Cesium Lead Halide Perovskite for Green-Light-Emitting Diodes" **대한화학회 제123회 학술발표회, 총회 및 기기전시회**, April 19, 2019, 수원컨벤션센터, 대한민국

Taeyeon Kim "Solvation and Symmetry-Breaking Charge Transfer in Porphyrin Triad by Using Broadband Fluorescence Up-conversion Spectroscopy" **대한화학회 제123회 학술발표회, 총회 및 기기전시회**, April 19, 2019, 수원컨벤션센터, 대한민국

Yongseok Hong "Direct observation of ultrafast symmetry breaking charge separation (SBCS) in perylene bisimide dimer" **대한화학회 제123회 학술발표회, 총회 및 기기전시회**, April 19, 2019, 수원컨벤션센터, 대한민국

Jun Oh Kim "The role of torsional disorders in exciton self-trapping and delocalization dynamics of [n]cycloparaphenylenes" **대한화학회 제123회 학술발표회, 총회 및 기기전시회**, April 19, 2019, 수원컨벤션센터, 대한민국

Gakhyun Kim "Efficient π - π Stacking of Annulated Rosarin Derivative" **대한화학회 제123회 학술발표회, 총회 및 기기전시회**, April 19, 2019, 수원컨벤션센터, 대한민국

Jinseok Kim "Intramolecular Two-Electron Transfer Stabilized by Excited-State Aromatization" **대한화학회 제123회 학술발표회, 총회 및 기기전시회**, April 19, 2019, 수원컨벤션센터, 대한민국

Taehee Kim "Enhancement of Exciton Transport in Porphyrin Aggregate Nanostructures by Controlling the Hierarchical Self-Assembly" **대한화학회 제123회 학술발표회, 총회 및 기기전시회**, April 19, 2019, 수원컨벤션센터, 대한민국

Taehee Kim "Elucidation of Photoluminescence Blinking Mechanism and Multiexciton Dynamics in Hybrid Organic-Inorganic Perovskite Quantum Dots" **대한화학회 제123회 학술발표회, 총회 및 기기전시회**, April 19, 2019, 수원컨벤션센터, 대한민국

Seongsoo Kang "Spectroscopic Demonstration of Length-Dependent Ultrafast Depolarization Dynamics of a Frenkel Exciton in a Sterically π -Stacked Perylene Bisimide Aggregate" **대한화학회 제123회 학술발표회, 총회 및 기기전시회**, April 19, 2019, 수원컨벤션센터, 대한민국

Sangeun Yun "Polarization-Dependent Photoluminescence of Highly (100)-Oriented Perovskite Film" **대한화학회 제123회 학술발표회, 총회 및 기기전시회**, April 19, 2019, 수원컨벤션센터, 대한민국

Yunseop Shin "Dual Function of Crystallization Control and Improvement Efficiency by Sulfobetaine Zwitterion for Blue Perovskite" **제 130차 대한화학회 물리화학분과회 심포지엄**, July 9, 2019, 부산 해운대 한화리조트, 대한민국

**국제 학술회의 개최 및 연사 초청
(2018.10 ~ 2019. 09)**

연사 초청

Dr. Ji-Eun Lee "Mapping Surface Hydrophobicity of α -Synuclein Oligomers at the Nanoscale" **연세대학교 화학과 세미나**, December 27, 2018, Yonsei University, Seoul, Korea

Prof. Seong Keun Kim (Seoul National Univ.) "분자분광학의 신소재와 바이오 분야 응용" **연세대학교 화학과 세미나**, March 7, 2019, Yonsei University, Seoul, Korea

Prof. Joon Hak Oh (Seoul National Univ.) "Flexible and Stretchable FET-Type Sensors Based on Organic and Polymeric Materials" **연세대학교 화학과 세미나**, March 14, 2019, Yonsei University, Seoul, Korea

Prof. Hyotcherl Ihee (KAIST) "Watching How the Atoms in a Molecule Move in both the Excited and Ground States with Femtosecond X-ray Liquidography" **연세대학교 화학과 세미나**, March 21, 2019, Yonsei University, Seoul, Korea



Spectroscopy Laboratory for
Functional π -Electronic Systems

기능성 파이전자 시스템 분광학 연구실

**Spectroscopy Laboratory for Functional π -Electronic
Systems**

서울특별시 서대문구 연세로 50 연세대학교 과학관 지하 115호 / 첨단관 507호

TEL: (02)2123-2436, 7629

FAX: (02)2123-2434

Homepage: <http://www.FPIESlab.com>



YONSEI
UNIVERSITY