

FPIES NEWSLETTER

Vol. 14, October, 2011

기능성 파이전자 시스템 분광학 연구실

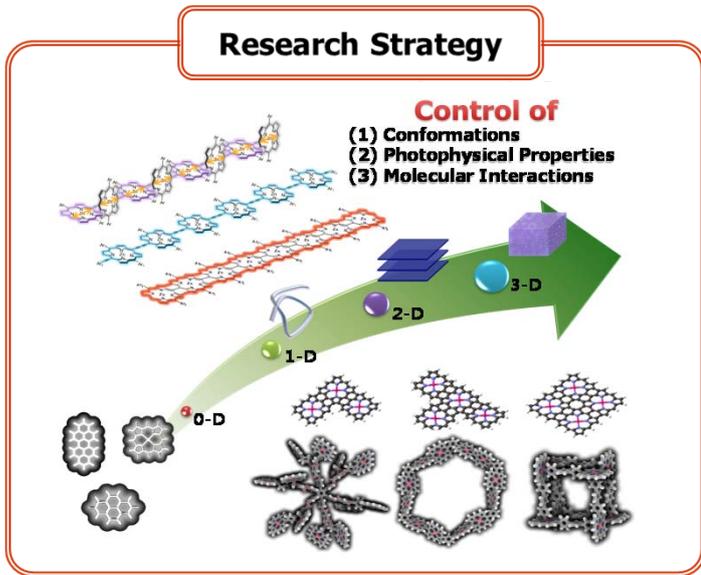
Spectroscopy Laboratory for Functional π -Electronic Systems

<http://chem.yonsei.ac.kr/~fpies>

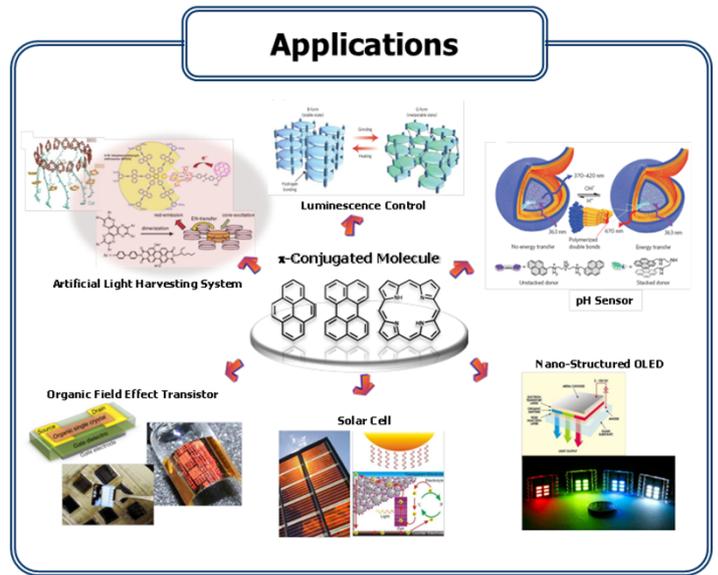


Main Strategy for Investigation of Molecular Devices

Research Strategy

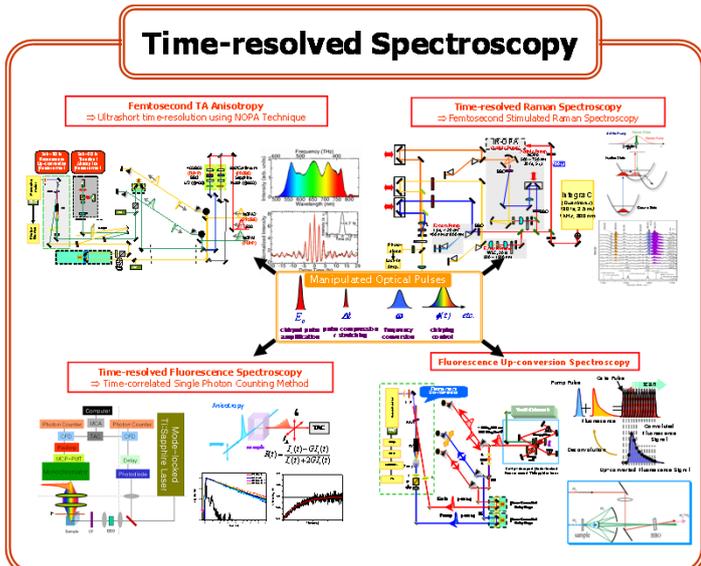


Applications

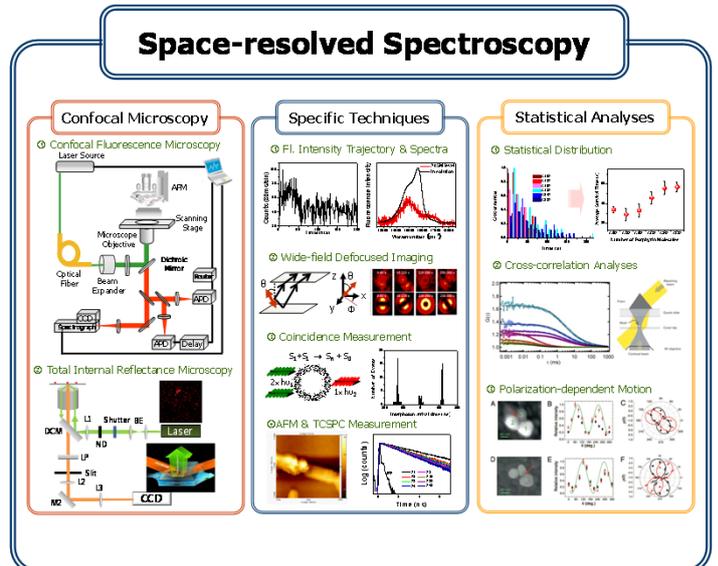


다양한 다중 발색단 분자를 이용한 기능성 나노 분자 소자에 대한 연구는 미래에 현재 기술로서는 한계에 도달할 것으로 예측되는 에너지 산업, 전자 산업, 디스플레이 산업, 신소재 산업 등에 새로운 해결책을 제시 할 수 있는 핵심과학기술 분야로서 높은 관심을 받아오고 있다. 따라서 많은 과학자들이 장차 미래 과학을 대표할 중요한 분야로서 기능성 나노 분자 소자의 가치를 높게 평가하고 있으며 이와 관련된 다양한 연구가 진행 중이다. 최근 들어 이러한 기능성 나노 분자 시스템을 구현하기 위한 새로운 분야로서 다양한 π -전자 분자를 이용한 시스템이 각광을 받고 있지만 다양한 π -전자 나노 분자 소자에 대한 대다수의 연구는 아직까지는 단순한 합성과 구조 분석 등의 기초적인 연구에 그치고 있으며, 이들 나노 구조체들의 π -전자와 관련된 다양한 물성 및 구조 형성 메커니즘 등과 같은 실제 소자로서의 응용을 위한 심도 깊은 연구와 이해는 아직 초보 단계에 그치고 있다. 실제로 π -전자 시스템을 효율적인 소자로서 응용하기 위해서는 π -전자의 비 편재 정도, 공액 길이, 이동 경로 등의 핵심적인 물리적, 화학적 특성을 적절히 조절하여 분자 시스템을 최적화 하는 노력이 요구되며, 이를 위한 분자 시스템의 물성에 대한 정확하고 정량적인 분석은 필수적인 요소로 생각되고 있다. 위와 같은 측면에서 최첨단의 시간, 공간 분해 분광법을 이용한 신개념의 연구개발 계획을 통해 현재 기초적인 분석에 그치고 있는 기능성 π -전자 분자 나노 시스템에 대한 연구는 나노 분자 시스템의 화학적, 물리적, 구조적, 전자적 특성과 같은 다양하고 새로운 연구 결과 도출 및 이에 대한 체계적인 데이터베이스 정립은 최종적으로 고 기능성 π -전자 분자 소자 개발에 대한 핵심적인 청사진을 제공할 것이다. 이런 시대적 흐름에 따라 본 연구실에서는 새로운 π -전자 분자 시스템들(기초 대상 물질)의 개발 및 초정밀 분광법을 이용한 물리적, 화학적 특성 분석에 대한 연구, 다양한 나노 분자 구조체들 (액체 결정, 초분자 구조체, 분자 응집체, 나노 섬유 물질)의 형성 및 새로운 초정밀 분광 기술을 이용한 물성 분석에 대한 연구, 실제 기능성 나노 분자 시스템의 구현 및 효율 향상에 대한 연구를 수행하고 있다. 수행된 연구 결과는 π -전자 분자의 물리, 화학적 특성과 광물성 간의 관계를 밝혀 원천적인 분자의 거동을 파악하게 되고 이를 응용하면 보다 효율적인 소자의 설계에 반영할 수 있으므로 우리의 연구결과는 에너지 및 환경 산업에 크게 이바지 할 것으로 예상된다.

Time-resolved Spectroscopy



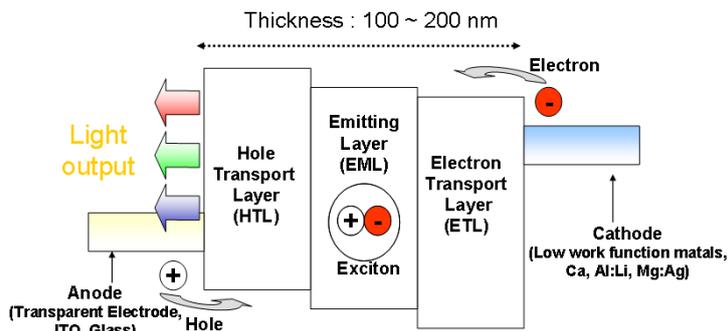
Space-resolved Spectroscopy



Ultrafast Interfacial Carrier Dynamics using Time-resolved Second-harmonic & Sum-frequency Generation Spectroscopy

본 연구단에서 연구하고 있는 파이전자를 가지는 포피린과 파이렌, 퍼릴렌 등과 같은 유기분자 시스템들은 매우 큰 흡광 계수를 가지고 있기 때문에 유기발광소자 및 염료 감응형 태양전지등의 응용을 위한 흡광물질로 사용하기 매우 적합하다 (Figure 1). 용액상 및 고체상의 실제소자로 쓰이기 위해서는 실제 소자 상태에서의 엑시톤 및 전하이동자들의 동역학적인 정보가 반드시 필요하고, 그들의 이동은 피코초 이하 매우 빠른 시간에 일어나기 때문에 극초단 분광학적 기술들을 필요로 한다. 또한 실제 전자소자에 있어서 정공이동층, 발광층, 전자전달층, 전극, 염료 흡착층과 같은 다양한 층상 구조가 서로 같거나 다른 상 (phase)으로 계면을 이루고 있다. 따라서 계면에서의 엑시톤 및 전하이동 동역학을 연구하기 위해서는 이전의 순간흡수분광학, 펄스초 형광분광학이 적합하지 않고, 계면에서만 특정신호를 주는 새로운 분광학적 방법이 필요한데, 그 중 널리 쓰이는 방법이 시간분해 이차 조화파 생성 분광학 (time-resolved second-harmonic generation spectroscopy, TR-SHG)이다. 이차고조파는 매질의 전기적 이차비선형 감응도에 비례하며 중심대칭을 가지는 분자의 경우 고조파생성이 되지 않음에도 불구하고, 계면에서는 신호를 낼 수 있다는 장점을 가진다. (Figure 2)

(1) EL-devices



(2) DSSC

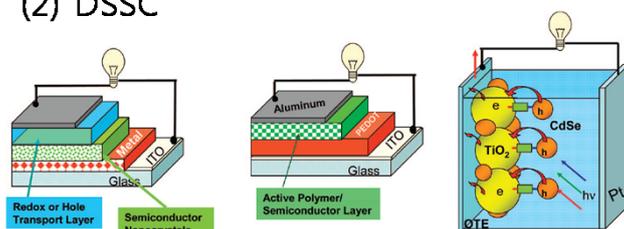


Figure 1. 계면에서의 전하 및 에너지 전달 연구하기 위한 (1) 유기발광 소자와 (2) 염료감응형 태양전지의 개략도

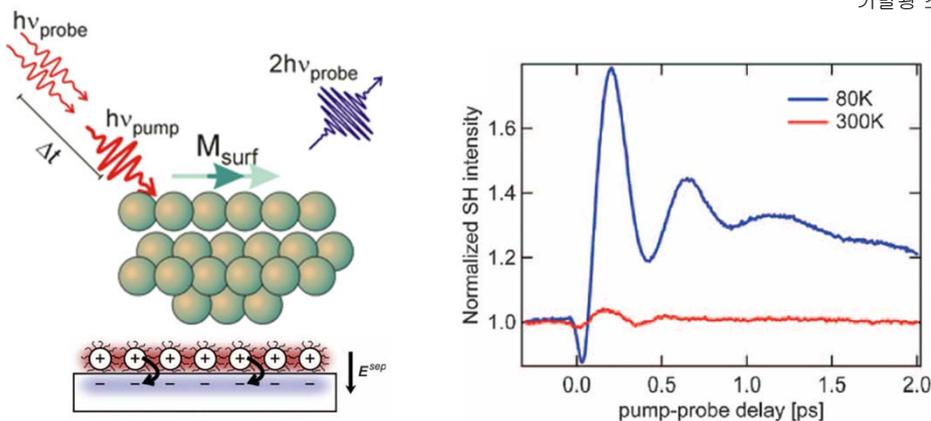


Figure 2. 시간분해 이차고조파 생성 분광학을 이용한 염료-ITO 계면에서의 전하이동 연구의 예시

또한 들뜬상태를 생성시킬 여기광은 매질의 분자 시스템의 흡수파장에 맞도록 파장가변이 요구되므로 광매개 변환기 (optical parametric amplifier)를 사용한다. Figure 3에 실제 사용할 시스템 구성도가 간략히 표시되어 있는데, 크게 35 펨토초의 펄스폭을 가진 타이타늄 사파이어 증폭기 레이저 시스템과 자외선부터 근적외선까지 파장변환이 가능한 광매개 변환기, 최저 1 펨토초의 광학지연시간까지 줄 수 있는 기계적 이송장치, 단색화장치, 광증폭 검출기 등으로 구성되어 있다. 또한 이차고조파와 유사한 합주파수 생성 분광법 (sum-frequency generation spectroscopy) 에 관한 연구도 같이 진행 중에 있다.

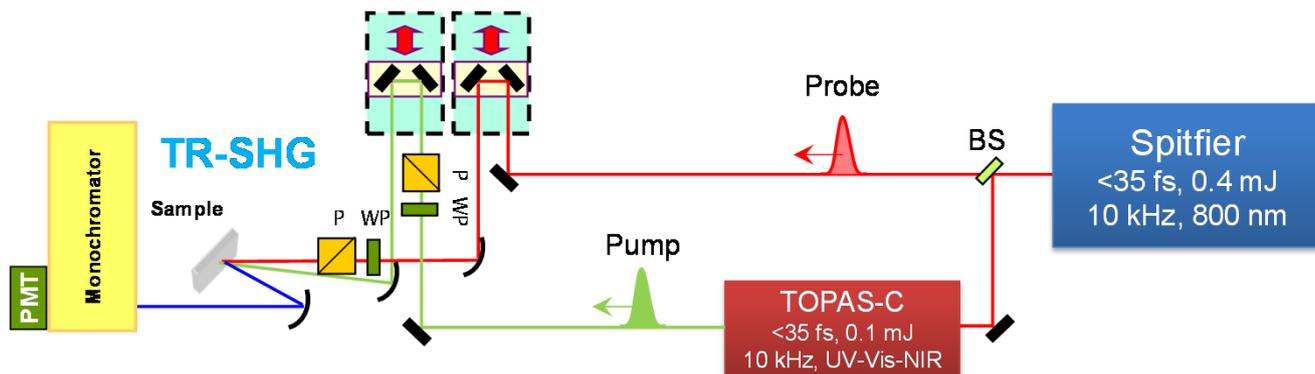
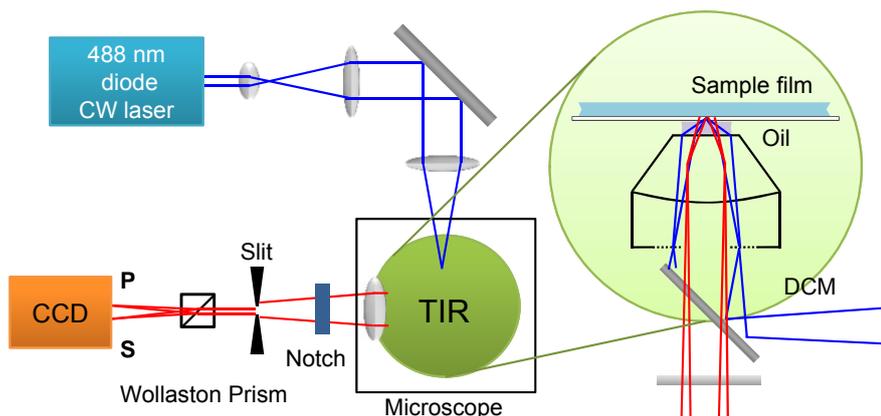
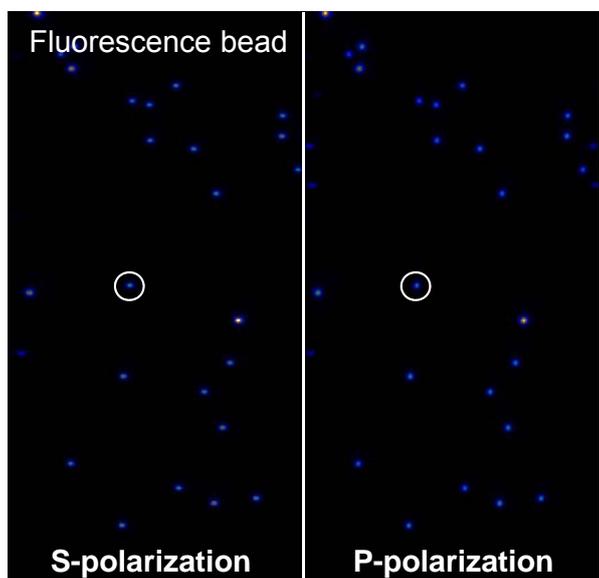
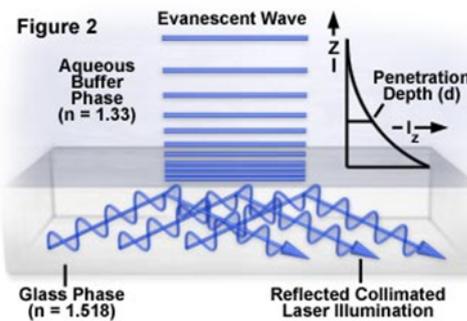


Figure 3. 고툽력 파장변환 타이타늄 사파이어 레이저 및 광매개 변환기를 이용한 TR-SHG spectrometer의 간략한 구성도

Total Internal Reflection Fluorescence Microscopy



Evanescent Wave Exponential Intensity Decay



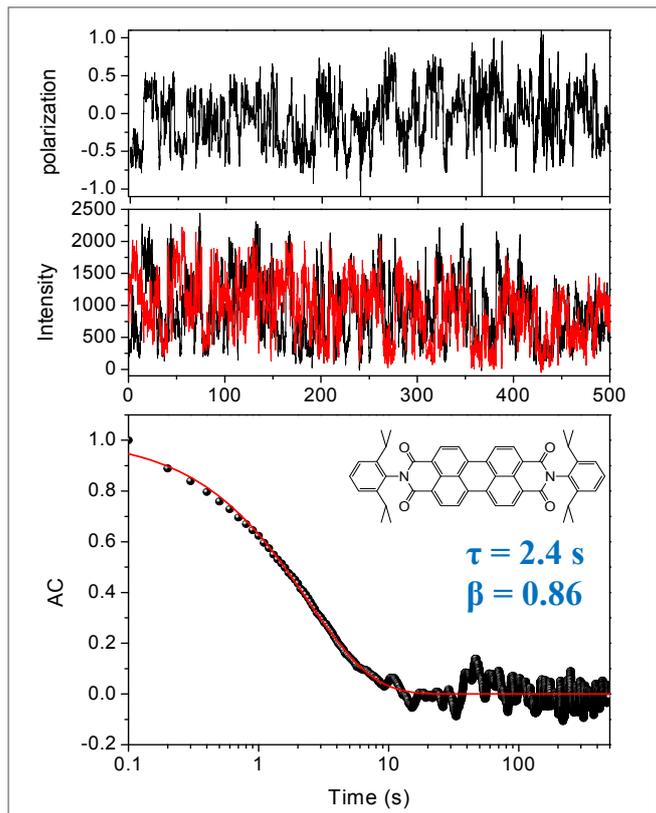
단분자를 관찰하기 위한 전통적인 방법인 넓은 장 현미경은 빛이 넓은 영역에 걸쳐있기 때문에 형광 표시된 샘플의 반사된 빛을 받아들여 이미지를 얻었다. 따라서 이와같은 현미경에서는 광원이 들어가는 위치와 형광이 나오는 경로가 일치하고 z-축 방향의 해상도가 낮아 넓은 범위의 샘플 형광이 들어오는 문제점이 있어 신호/잡음 비율이 낮아지게 된다. 이를 해결하기 위하여 전반사 방법을 이용한 전반사 현미경이 개발되었다. 위의 그림과 같이 광원이 유리를 통과할 때 임계각을 넘어서면 빛은 면에서 전반사 하며, 이 때 반사는 매우 얇은 전자기장 즉 **evanescent** 장을 만들어낸다.

evanescent 장은 표면과의 거리에 지수함수로 비례하며 샘플을 여기 시켜 주는 유효거리는 **200 nm**로 굉장히 짧기 때문에 z-축 방향 해상도가 증진된다.

본 연구단에서는 위의 그림과 같이 **488 nm**의 연속파 레이저 빔의 크기를 넓은 영역을 여기시킬 수 있게 최대한 넓게 만들어 대물렌즈로 주사한다. 그 후 광원의 진행을 대물렌즈의 정가운데가 아닌 옆쪽으로 밀어서 대물렌즈 타입의 전반사 현미경을 구축하였다. 또한 **CCD** 검출기 부분에서는 프리즘을 이용하여 형광 이미지를 **S, P** 편극방향에 따라 나누고, 그에 따른 단분자의 형광세기추이와 편극추이를 얻었다. 왼쪽의 이미지는 형광구슬에 대한 **S, P** 편극 이미지이며 단분자에서 나오는 형광 점이 편극 방향에 따라 나뉘어 양쪽으로 대응되는 것을 볼 수 있다.

실제 퍼릴렌 다이아이드 단분자를 측정된 형광세기, 편극 추이는 왼쪽과 같다. 이것은 유리화 온도가 낮은 **PMA** 폴리머 안에서 관찰한 것으로, 폴리머의 상태가 고체와 액체 중간 상태이기 때문에 이 안에서 분자가 회전운동하며, 따라서 빠른 **on-off** 진행으로 진동이 심한 추이를 볼 수 있다. 이 때 자기상관 함수(**autocorrelation function**)를 이용하여 분자의 회전 상관 시간을 구할 수 있다. 이번 실험에서 퍼릴렌 다이아이드 단분자의 회전 상관 시간은 **2.4 초**로 나타났다.

전반사 현미경을 이용하여 넓은 영역에서 동시에 여러 분자에 대한 형광 추이를 관찰 할 수 있다. 위 실험과 같이 편극방향, 또는 형광 파장대에 따라 이미지 검출을 나뉘게 되면, 단분자로부터 나오는 형광의 특성을 보다 정확히 파악 할 수 있을 것이다. 그 외 분자 구조, 또한 온도 변화나 샘플을 둘러싼 폴리머의 종류를 바꿔줌에 따라 수반되는 결과를 관찰 할 수도 있다. 예를 들어 샘플이 움직일 경우 움직이는 경로를 추적하여 분자의 확산 정도를 파악할 수도 있다. 따라서 들어 본 연구단에서는 추후 분자의 구조에 대한 확산 속도와 거리에 대한 실험을 준비 중에 있다.



Conformation dynamics of non-, singly- and doubly-N-fused [28]hexaphyrins

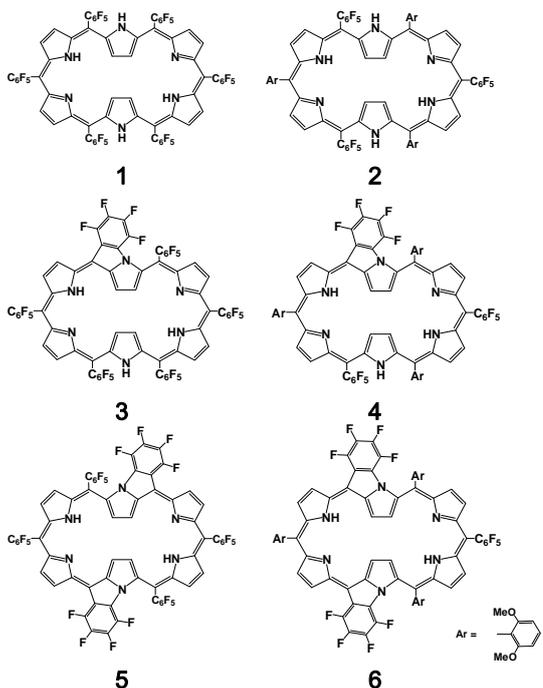


Figure 1. [28]헥사피린 1, 2 / 단일 융합 [28]헥사피린 3, 4 / 이중 융합 [28]헥사피린 5, 6 ((C6F5; 1, 3, 5 / 1,6-메톡시 페닐; 2, 4, 6)의 분자구조

예를 들어, 메조 위치의 치환기와 피롤의 베타 위치를 산소 원자를 통하여 결합하여 벤조피린 (benzopyrrole) 구조를 이루거나, 메조 치환기와 피롤 고리의 질소 원자가 결합된 융합 헥사피린 (fused hexaphyrin)이 합성되었으며, 이들은 메조 치환기와 융합을 통해 꼬인 구조와 함께 끊기지 않은 전자 공액 경로를 갖는 것으로 확인되었다. 또한 이들 분자는 방향성 확장 포피린들에게서 관찰되었던 다양한 분광학적 성질을 보였으며, 이는 융합되지 않은 이들의 바탕 분자에서는 관찰되지 않는 성질들이다.

이러한 연구의 연구의 연장선에서 동일한 여섯 개의 피롤 고리를 갖는 헥사피린 분자체에 대한 연구를 진행하였다. 전술한 ‘치환기 - 중심 공액 구조’의 융합을 통하여 분자 구조의 변화를 도모함과 동시에 치환기 자체의 구조 변경을 통하여 분자 성격의 변화를 관찰하였다. 펜타 플루오로 페닐 (C₆F₅) 치환기에 비하여 공간적인 방해를 더 크게 일으키는 1, 6-메톡시(MeO) 페닐 치환기를 이용한 융합 헥사피린들은 ¹H-NMR 측정에서 반방향성을 나타내는 고리 전류를 보였으며, X-ray 결정 분광학을 이용한 구조 분석 결과는 비대칭적인 외비우스 띠 형태의 꼬인 구조가 아닌 대칭적인 평면 구조를 보여주었다. 들뜸 상태 흡수 분광학 실험 결과에서 관찰된 1 피코초 미만의 매우 빠른 들뜸 상태의 소멸 시간과 관찰되지 않는 형광 신호는 반방향성 확장 포피린에서 전형적으로 관찰되는 SQ → S1 신호 감쇠 현상과 동일한 것이다.

추가적으로 용액의 극성에 따른 분자의 분광학적 변화를 유도하였다. 들뜸 상태의 수명 역시 용매 극성 증가에 따라 점차 증가하는 것으로 관찰되었다. 이러한 결과는 융합 확장 포피린이 용매극성 변화에 따라 반방향성 분자에서 방향성 분자로 변화된다는 것의 증거라 판단된다.

결론적으로 본 연구는 확장 포피린 분자의 분광학적 측정을 넘어서, 그 구조를 조작함과 동시에 다양한 조건을 따른 성질변화를 이끌어내는 방법을 제시하고 있다.

다섯 개 이상의 피롤 고리로 구성되는 확장 포피린 분자체들은 피롤 고리 수, 치환기의 변화, 전이 금속 착물 형성 등을 통한 구조적 다양성을 보여주고 있다. 더불어, 분자의 평면성, 공액 전자의 수를 포함하는 전자구조의 조절은 동일한 피롤 고리를 갖는 분자의 성질을 제어하는 효율적인 방법으로 제안되고 있다. 특히, 특정한 확장 포피린들은 방향성 고리 전류의 흐름을 외비우스 (Möbius) 띠 형태의 비틀린 구조에서도 나타내며, 1) 분자 전체에 걸쳐 비편재화된 파이 공액을 갖는다는 점, 2) Hückel의 방향성 규칙과 벗어나는 4n 개의 공액 전자의 존재, 3) 포피린과 유사한 정상 상태 흡수 스펙트럼과 형광 발광, 4) 수 백 피코 초로 분석되는 들뜸 상태의 수명 시간, 높은 이광자 흡수 현상 등을 가지고 있다. 이들은 방향성을 규정하는 휴켈의 규칙, 즉, 평면 분자 구조 및 4n+2 개의 공액 전자 수와 반대되는 외비우스 방향성을 실제로 구현하는 증거로 주목받고 있다.

따라서, 확장 포피린에 다양한 변형을 가하는 연구가 활발히 진행 중이며, 그 중 확장 포피린의 피롤 고리와 메조 치환기 간에 공유결합을 유도하는 방법 (fusion) 이 주목 받고 있다. 이러한 방법을 통해 확장 포피린을 부분적으로 고정함과 동시에 나머지 고정되지 않은 피롤 고리간의 연결에 있어 유연성을 보장할 수 있으며, 이는 파이 공액 경로의 불연속을 방지하여 전체 분자에 걸친 파이 전자의 비편재화를 유도한다.

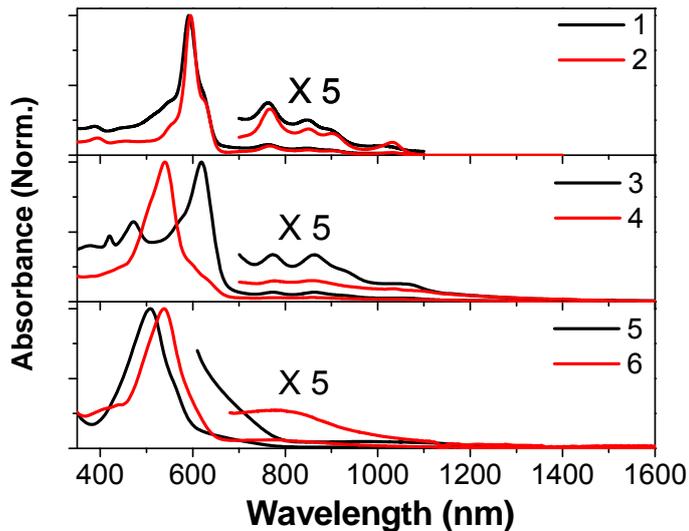


Figure 2. 융합 [28]헥사피린들의 흡수 스펙트럼 변화.

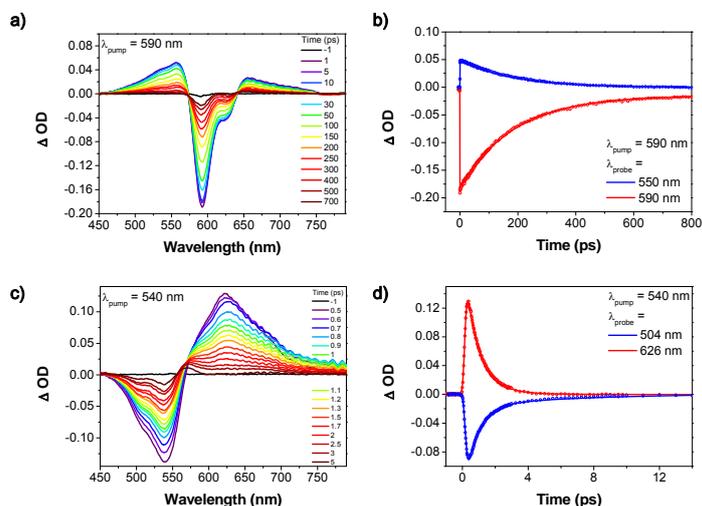


Figure 3. 융합 확장 포피린; [28]헥사피린 2 (위) / 단일 융합 [28]헥사피린 4 (아래)의 들뜸 상태 흡수 스펙트럼과 신호.

Enhanced Aromaticity by Deprotonation of [26]hexaphyrin

고리확장 포피린에서의 방향성, 반 방향성 조절은 최근 주목 받고 있는 연구분야 중 하나이다. 본 연구실에서는 금속 결합, 온도 조절, 용매 변화, 그리고 적절한 산 (acid)의 첨가를 통해 고리확장 포피린 시스템에서의 방향성, 반 방향성의 정도를 조절할 수 있다는 연구 결과를 발표 하였다. 위의 방법에 더불어 방향성의 정도를 조절 할 수 있는 새로운 방법인 탈 수소화(deprotonation)을 시도하였고, 방향성 분자로 알려져 있는[26]Hexaphyrin에 탈 수소화를 적용한 결과 더욱 더 큰 방향성 분자로 변화하는 것을 여러 가지의 분광학적 실험과 양자계산을 통하여 규명하였다.

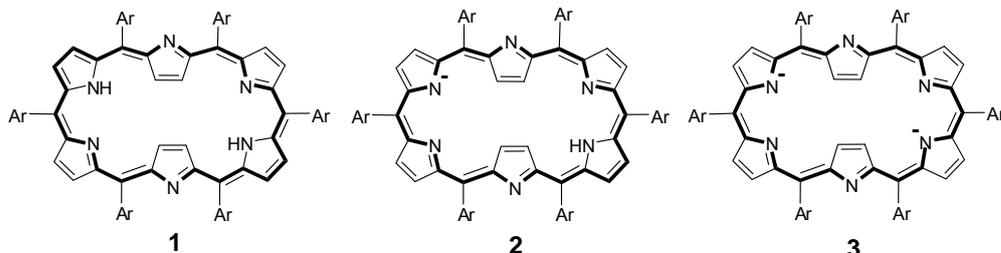


Figure 1. [26] 헥사피린의 중성 **1**, 단일 음이온 **2**, 이중 음이온 **3**의 분자 구조와 각각의 파이-공역 경로

중성의 [26]헥사피린은 B-like band와 Q-like band 각각 567, 710 nm 에서 최고 흡광도를 보인다. 1당량의 염기를 첨가하여 만들어진 단일 음이온(monoanion)과 과량의 염기 첨가에 의해 만들어진 이중 음이온(dianion)은 흡광 스펙트라가 장파장으로 이동하는 경향을 보였고 더욱 뚜렷해진 흡광 스펙트라와 증가된 흡광 계수를 갖게 된다. 헥사피린이 음이온으로 변화하면서 총 형광 강도 역시 눈에 띄게 증가하는 것을 보였고 더욱 증가된 스펙트럼의 분해능을 보였다. 이와 같은 분광학적 결과는 헥사피린이 더욱 더 큰 방향성을 갖게 되었음을 의미한다. 염기성 물질인 TBAF를 첨가하여 헥사피린 내부의 질소에 연결된 양성자를 제거 하게 되면 내부의 가깝게 위치한 질소의 양성자와 베타 탄소의 양성자들 간의 반발력이 제거되고 그로 인해 이웃한 피롤 고리 사이의 어긋남이 완화 되어 분자 구조적으로 더욱 더 편평한 구조를 가질 수 있게 된다.

메조 위치에 pentafluorophenyl이 치환된 [26]헥사피린은 그 자체만으로도 방향성이 큰 분자라고 알려져 있다. [26]헥사피린에 적절한 염기인 TBAF (tetrabutylammonium fluoride) 를 1당량 첨가하면 단일 음이온 분자를, 10 당량 이상 첨가하면 이중 음이온 분자를 만들 수 있고 그에 따른 분자와 전자의 구조 변화가 수반 된다.

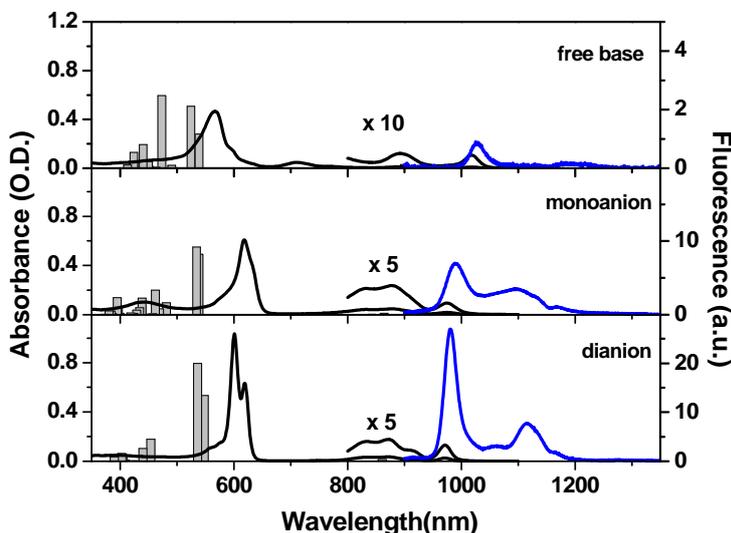


Figure 2. 헥사피린, 단일음이온, 이중음이온의 흡수, 형광 스펙트라와 시간의존 범일도함수 이론 계산 결과

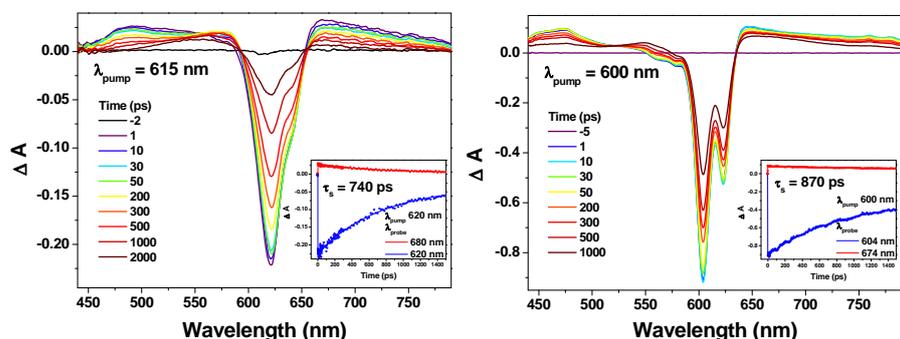


Figure 3. [26] 헥사피린의 단일 음이온과 이중 음이온의 순간 흡수 스펙트럼과 감쇄신호

성을 더욱 더 크게 증가시킨 것이다. [26]헥사피린의 탈 수소화에 의한 방향성 증가는 분자의 평균평면 편차 계산과 HOMA, 그리고 $^1\text{H-NMR}$ 결과로 확인할 수 있다. 분자의 X-ray 구조로부터 계산 된 평균평면 편차는 0.410, 0.209, 0.152Å로 감소한다. 내부의 양성자 사이의 반발력이 제거된 헥사피린 음이온들은 인접한 피롤 고리 사이의 어긋남이 해소되어 더욱 더 편평한 분자 구조를 갖게 되고 이것은 방향성 정도의 증가를 가져온다. 방향성의 정도를 구하기 위한 조화 진동자 모델인 HOMA (harmonic-oscillator model for aromaticity) 는 확장된 전자의 비편재화 현상을 보여주는 중요한 정보이다. HOMA 값은 중성, 단일음이온, 이중음이온으로 갈수록 0.8355, 0.8545, 0.8812로 점차 1에 가까워지는 결과를 얻을 수 있었고, 이 결과는 증가된 휘켈 방향성(Hückel aromaticity)의 결과를 지지한다. $^1\text{H-NMR}$ 도 증가된 aromatic ring current에 의한 결과를 보였다.

[26]헥사피린 분자의 들뜬 상태 동역학에 대한 정보를 얻기 위해 펨토 초와 나노 초의 순간흡수 분광법 실험을 하였다. 들뜬 단일항 상태의 소멸시간은 중성 헥사피린에서 각각 음이온이 될 수록 103 피코 초에서 740, 870 피코 초로 증가함을 확인하였고, 들뜬 삼중항 상태의 소멸시간은 2 마이크로 초에서 각각 10, 22 마이크로 초로 증가하였다. 이 소멸시간의 증가는 일반적으로 방향성이 증가할 때의 결과와 일치하는 경향을 보인 것으로 헥사피린의 탈 수소화에 따른 분자구조의 변화에 의한 증가된 p 오비탈 겹침이 방향

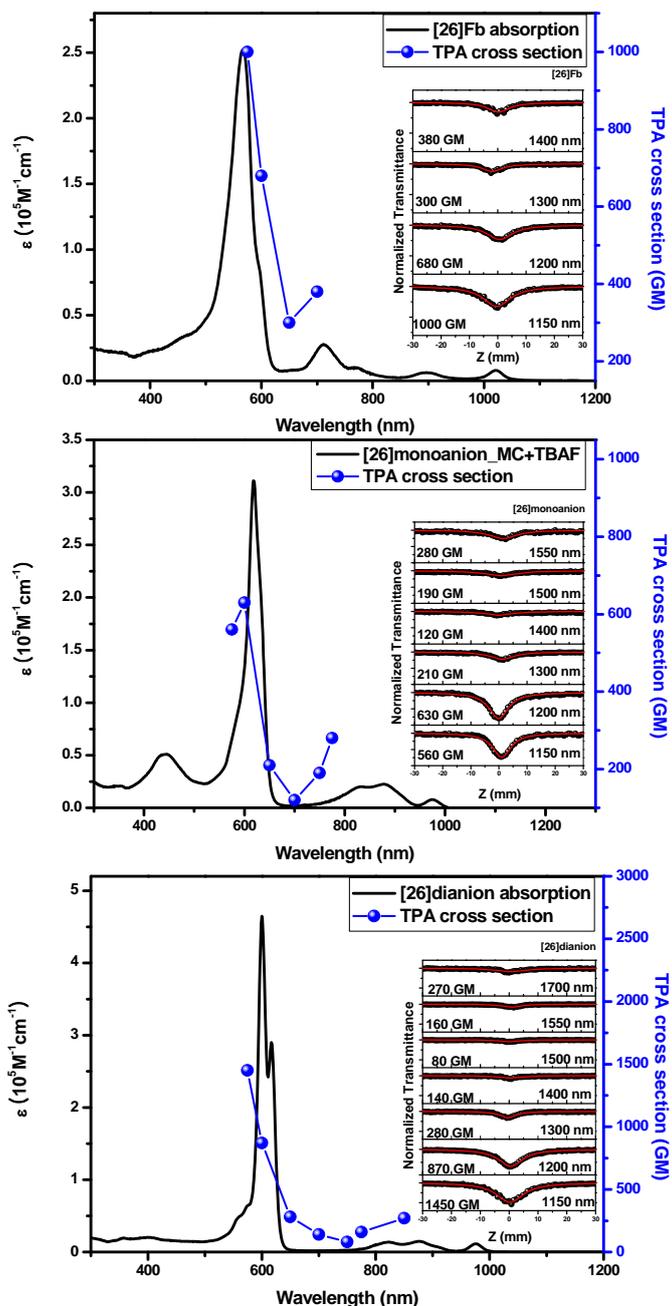


Figure 4. 이광자 흡수 스펙트럼(파랑선)과 Z-scan 곡선(빨강선)

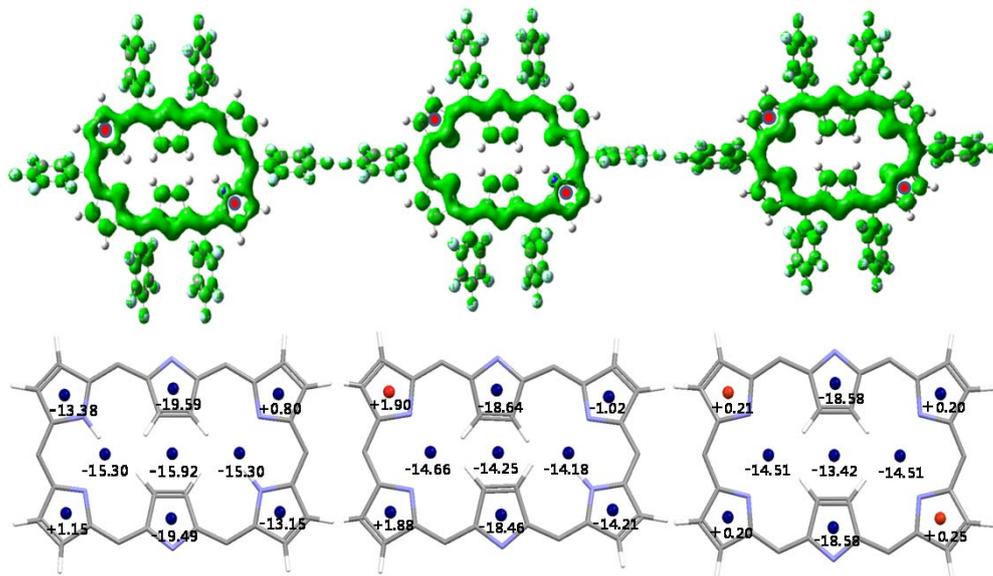


Figure 5. 중성, 단일 음이온, 이중 음이온 [26]헥사피린의 AICD 와 NICS (0) 계산 결과

고리 확장된 포피린 계열에서의 이광자 흡수현상 결과는 일반적으로 방향성과 반 방향성 정도를 확인하는데 이용된다. 이광자 흡수는 3차의 비선형 광학 현상으로 파이 전자의 환경과 행동에 밀접하게 연관되어 있다. 본 연구실은 $[4n+2]/[4n]$ 파이 공액화 되어진 분자 시스템의 이광자 흡수 실험의 결과로 방향성의 정도와, 파이 전자의 대칭성 등이 이광자 흡수의 결과값에 영향을 준다는 것을 밝혀냈다. 이전의 이광자 흡수 실험 결과와 같은 경향성으로, 중성 [26]헥사피린은 1000 GM의 이광자 흡수 값을, 이중 음이온 [26]헥사피린은 1450 GM의 이광자 흡수 값을 보였다. 같은 분자 시스템에서는 방향성의 정도가 증가할수록 이광자 흡수 결과값이 증가하는 것이다. 그러나 단일 음이온 [26]헥사피린은 630 GM으로 중성분자와 이중 음이온 분자의 결과값 보다 작은 값을 보였다. 즉, 방향성의 정도와 어긋난 결과값을 보였는데 이것은 한쪽의 내부 질소-양성자만이 제거 되어 방향성과 연관된 파이 공액 경로의 대칭성이 깨졌기 때문에 나타난 결과로 해석할 수 있다. 결국은 정류 상태 흡광, 형광 스펙트라, 들뜬 상태 전자의 소멸시간, 이광자 흡수법을 비롯한 HOMA, 구조분석, NMR 결과 모두 [26]헥사피린의 탈 양성자화에 의한 방향성 증가를 뒷받침할 수 있는 결과를 보여주었다.

마지막으로, [26]헥사피린의 방향성 증가와 함께 파이-공액 경로의 변화를 확인할 수 있었다. 비편재화된 파이-전자를 도식화 하기 위해 Anisotropy of the Induced Current Density (AICD)를 계산하였다. 중성의 AICD 도시는 탈 양성자화 가능 부위의 피롤 링의 바깥방향으로 파이 전자 경로를 보인다. 탈 양성자가 한 곳 이루어진 단일 음이온 분자는 해당 피롤의 안쪽으로 파이-공액 경로가 바뀐 것을 확인할 수 있다. 마찬가지로 이중 음이온 헥사피린은 양쪽 모두 탈 양성자화 되어 매우 대칭적인 파이-공액 경로를 보인다. AICD 도시와 더불어 Nucleus-Independent Chemical shift (0) (NICS(0))계산으로도 위와 같은 결과를 확인할 수 있다. Aromatic ring current의 영향을 받고 있는 중성 헥사피린의 탈 양성자 가능 피롤의 센터부위의 NICS (0) 값은 상대적으로 큰 마이너스 값인 약 -13으로 계산 되었다. 단일 음이온, 이중 음이온 헥사피린의 탈 양성자가 가능한 피롤의 센터는 마이너스 값이 아닌 플러스 값을 보이게 되고, 이러한 결과는 그 포인트가

더 이상 aromatic ring current의 영향 하에 있지 않음을 말하는 것이다.

고리 확장된 포피린 계열 분자의 방향성의 정도를 조절할 수 있는 새로운 방법인 적절한 염기를 이용한 탈 양성자화는 피롤 고리 개수가 더욱 확장된 포피린 분자에도 적용이 될 것이라 기대하고 있다. 현재 피롤 고리가 7개 포함된 헵타피린에도 탈 양성자화에 의한 분자 구조의 변화를 확인하였고 방향성의 증가를 확인할 수 있는 여러 가지 분광학적 실험과 양자계산을 활용할 계획이다.

Excited-state Aromaticity in [26]/[28]hexaphyrins

분자 내 파이전자의 비편재로 인한 방향성 (aromaticity), 반방향성 (antiaromaticity)는 화학에서 가장 중요한 개념 중 하나로 오랫동안 연구되어 왔다. 방향적인 휘켈 (Hückel) 또는 뉘비우스 (Möbius) 타입의 분자들은 다양하게 합성되어 왔지만, 반방향성의 특징을 가진 분자는 에너지적으로 불안정하며 반응성이 매우 좋기 때문에 비방향적 (non-aromatic)인 분자로 구조변형이 쉽게 일어나므로 그 합성의 예가 극히 드물었다.

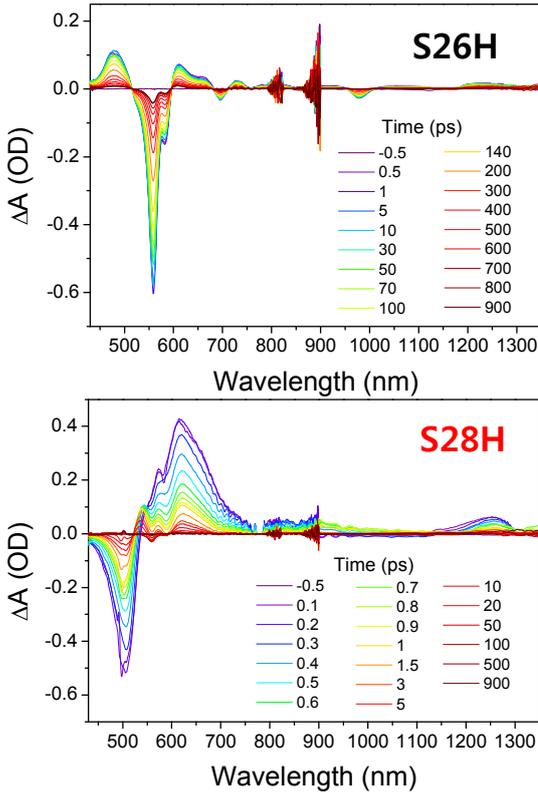
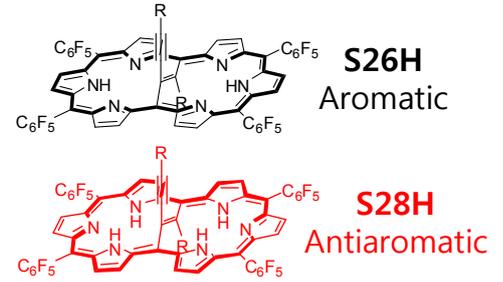


Figure 1. (위) 570 nm와 (아래) 500 nm로 광여기한 **S26H**, **S28H**의 펌프초 시간분해 순간흡수 스펙트럼

이전 연구에서는 구조변형이 되지 않도록 메조위치를 *trans-vinyl*기로 묶은 안경모양 **S26H** (방향적, 26개의 π -전자)와 **S28H** (반방향적, 28개의 π -전자)를 합성하여 핵자기 공명 분광학 및 NICS (Nucleus-Independent Chemical Shift) 계산과 같은 자기적 특성과 엑스선 결정학 및 양자역학적 계산과 같은 구조적 특성을 통해 **S26H**와 **S28H**의 매우 큰 방향성, 반방향성을 확인하였다. 특히 반방향적인 **S28H**는 근적외선 영역에서 수명이 매우 짧은 단광자 흡수계수가 거의 0인 새로운 전자상태를 발견하였는데, 이는 반방향적 분자의 대표적 광물리적 특성으로 정의되었었다. 따라서 들뜬 전자상태 수명이 방향성의 크기에 비례함을 알아내었고, 이러한 극초단 동력학적 특징이 방향성의 정량화의 척도가 됨을 밝혔다. 그러나 또 하나의 정량적인 척도가 될 수 있는 순간흡수 스펙트럼의 상대적 신호 크기차이는 설명하지 못했다. 본 연구에서는 전자적 바닥 및 들뜬 상태의 전자상태 및 순간흡수분광 신호의 상관관계를 통해 각 전자상태의 방향성을 예측하고자 하는 것이었다.

Figure 1에 나타나 있듯이 방향적인 **S26H**는 570 nm 부근에서 강한 바닥상태 표백회복 (GSB) 신호와 함께 넓은 파장영역에서 비교적 약한 들뜬 상태 흡수 (ESA) 신호를 나타내며 이는 전형적인 방향적 포피린계열 화합물과 일치한다. 반면 반방향성을 띄는 **S28H**는 GSB와 비슷할 정도의 세기의 ESA 신호를 보여준다. 순간흡수 스펙트럼을 전역 분석 (global analysis) 피팅을 통해 들뜬상태의 전자상태의 순수한 흡수 스펙트럼을 얻을 수 있었고, 양자역학적 시간의존 밀도함수론 (time-dependent density functional theory)을 이용한 계산결과와 함께 모든 전이의 양자상태를 할당할 수 있었다.

또한, 바닥상태의 신호와 여기광의 파워를 이용하여 흡광계수를 계산하여 Figure 2처럼 나타낼 수 있었다. 전자적 바닥상태의 경우, 방향적인 **S26H**가 반방향적인 **S28H**보다 매우 큰 흡수능력을 나타내었고, 이것은 포피린 계열 분자 시스템에서는 일반화 된 결론이었다. 반면에 들뜬 상태의 경우 두 시스템의 흡수능력 차이는 거의 없었다. 그러나 흥미롭게도, 방향적인 **S26H**는 전자적 바닥 상태에 비해 첫 번째 들뜬 상태 (S_1 -state)의 흡광계수가 현저히 작아진 반면, 반방향적인 **S28H**는 두 들뜬 상태 모두 바닥상태에 비견할 크기의 흡광계수를 나타내었다. 이러한 특성은 전자적 바닥상태에 비교했을 때 분자의 방향성이 들뜬 상태에서 반대가 된다는 Baird의 이론과 일치하며, 또한 단일항 들뜬 상태에서 방향성 역전 (reversed aromaticity)이 유일하게 발견된 실험 예에 해당한다.

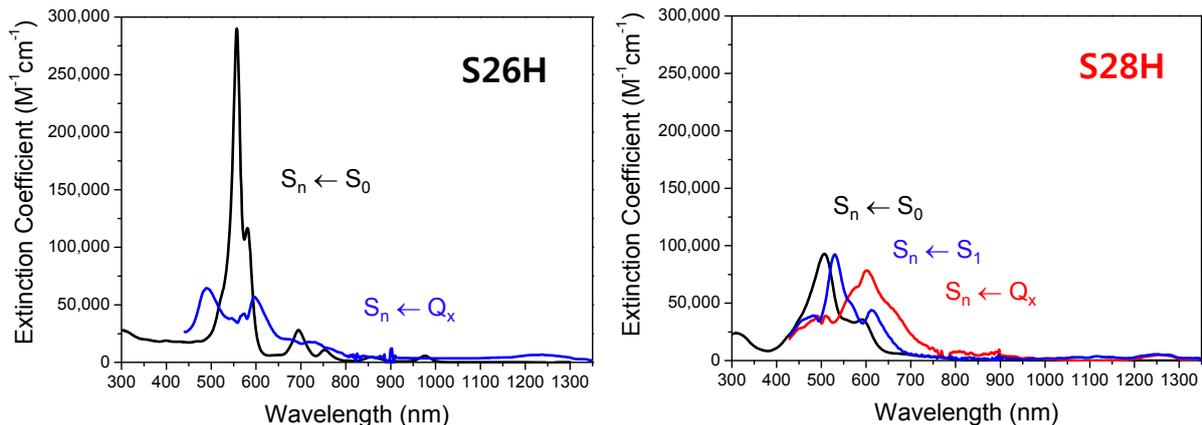


Figure 2. 흡광계수로 나타낸 **S26H**, **S28H**의 전자적 바닥 상태 (black, S_0) 및 들뜬 상태 (blue, S_1 와 red, S_2)의 흡수스펙트럼

Conformational Modification and Photophysical Differences in Various Expanded Porphyrins

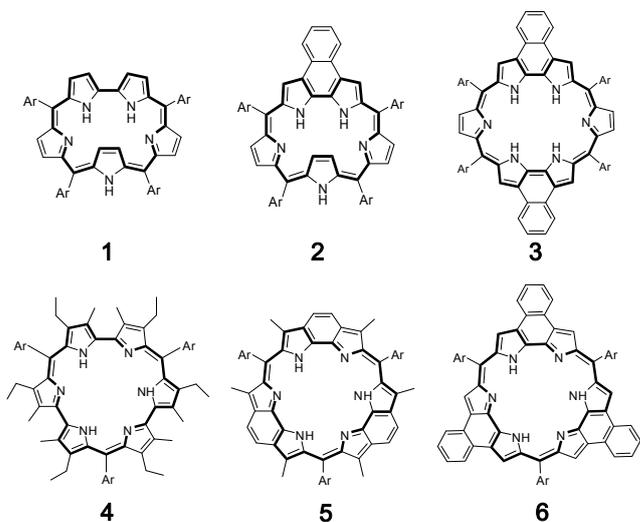


Figure 1. 사피린 1, 나프토사피린 2, 나프토루비린 3, 로자린 4, 벤조로자린 5, 나프토로자린 6의 분자구조.

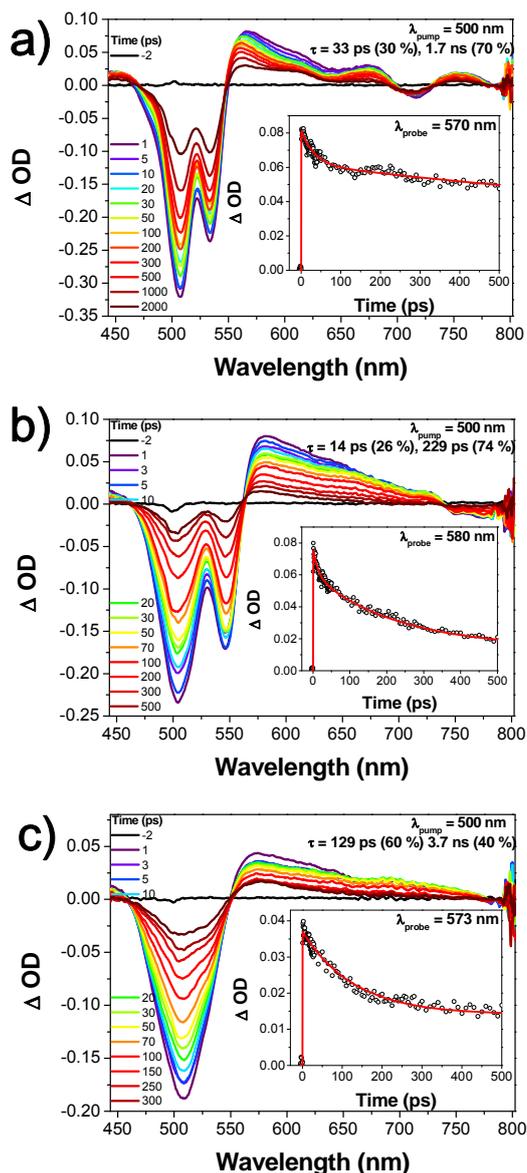


Figure 2. 나프토 사피린 2의 양성자화 상태에 따른 들뜬 상태 흡수 스펙트럼과 신호.

분자의 구조는 분광학적 성질을 결정하는 중요한 요인으로, 확장 포피린은 분자의 평면성, 공액 전자 구조의 변화에 따른 분광학적 성질 변화를 뚜렷이 보여주는 분자체로 주목받고 있다. 특히, 확장 포피린의 구조 변화와 이에 수반되는 전자 구조의 변화는 포피린계 분자들의 특징인 B-, Q-밴드 흡수 현상의 발현을 포함하는 다양한 성질 변화를 방향성의 변화와 함께 드러내고 있다. 이에 따라 피롤 고리 수, 메조 위치 및 치환기를 변화시킨 다양한 수의 확장 포피린이 합성되었으며, 이들의 체계적인 물성 조절을 위하여 1) 전이 금속 착물 형성, 2) 산/염기 첨가, 3) 온도 변화, 4) 용매 극성 변화 등의 방법이 적용되었다.

Figure 1은 메조 위치가 결여된 피롤 고리사이를 벤젠 혹은 나프탈렌으로 연결한 5 / 6개의 피롤 고리를 갖는 확장 포피린들을 도시하고 있다. 사피린 (1), 로자린 (4) 분자는 각각 22, 24 개의 공액 전자를 가지고 있으며, 구조적 평면성과 함께 휴켈의 규칙을 따라 방향성 / 반방향성을 가지고 있다. 이러한 확장 포피린 분자들을 바탕으로 다양한 구조적인 변화를 시도 할 수 있는데, 예를 들어 두 확장 포피린들의 피롤 고리사이의 연결은 국지적인 공액구조를 형성함과 동시에 구조적 안정성 (rigidification) 을 유도할 수 있으며, 이는 필연적인 분광학적 성질의 변화 역시 유도한다.

특히 많은 수의 피롤 분자와 질소 원자들의 아민- /이민 구조의 전환은 확장 포피린 분자 내부 공동 안에서의 입체 장애로 인한 구조 변화 뿐만 아니라 공액 경로의 변경을 일으킨다. 바꾸어 생각하면 이러한 조절은 평면성과 4n+2 공액 전자라는 휴켈 규칙의 주요 조건을 조절하는 용이한 방법이 될 수 있으며, 확장 포피린 분자의 구조적 유연성에 기인하는 용매에 따른 구조변화와 함께 정교한 분광학적 성질의 조정의 가능성을 제시한다.

따라서 산 첨가를 통한 피롤의 양성자화 혹은 환원 현상을 이용한 다양한 물성변화를 관찰하고 그 원인은 규명하는 연구가 활발히 진행 중이다. 확장 포피린의 산 첨가 반응은 다양한 양성자화 상태 (Figure 2 나프토사피린의 다양한 양성자화 상태와 그때의 들뜬 상태 흡수 신호)를 가능케 하며, 이에 따르는 들뜬 상태 소멸시간의 변화를 일으킨다.

또한, 에너지적으로 불안정한 라디칼 분자 상태의 유지가 확장 포피린의 거대 공액 구조 안에서 구현 가능하다는 선행 연구가 진행되었으며 (Figure 3), 이에 대한 상세한 연구를 진행 중이다.

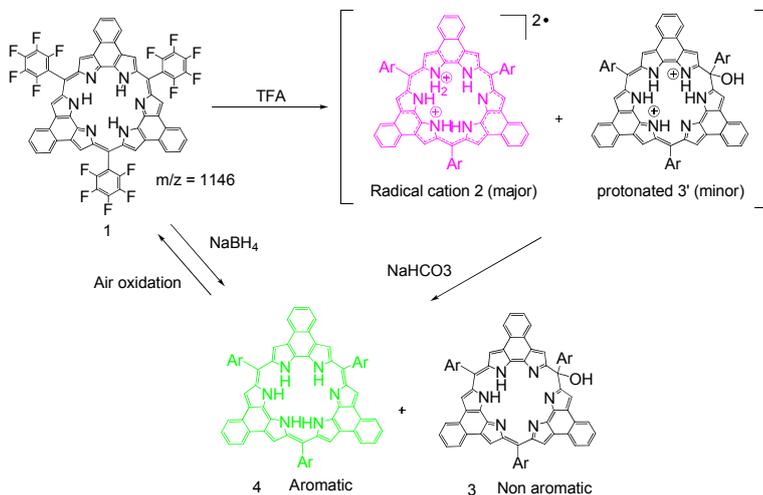
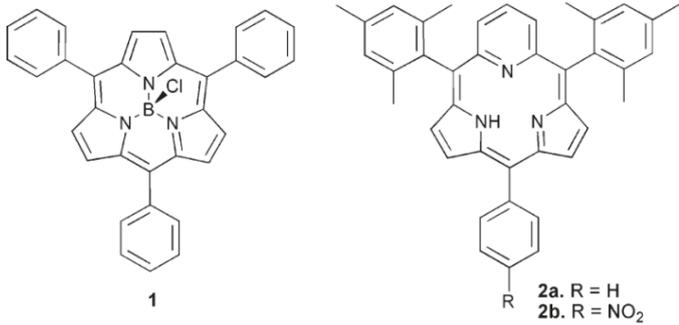


Figure 3. 나프토로자린 6의 양성자화 및 탈양성자화 반응 모식도.

Origin of Ultrafast Radiationless Deactivation Dynamics of Free-Base subpyriporphyrins



Scheme 1. Subpyriporphyrin Boron 착물 **1** and Subpyriporphyrins **2**의 구조

이번에 연구한 Subpyriporphyrin은 2가지 종류가 있다. 하나는 한쪽 페닐기에 이산화질소가 치환된 분자와 치환되지 않은 분자 2가지이다. 두 분자는 흡수 스펙트럼에서 상당한 차이를 보인다. 이런 차이를 확인하기 위해서 시간의존 밀도범함수 이론(TD-DFT)계산을 해본 결과, 이산화질소가 강력한 전자 끌개이기 때문에 전하를 끌어당겨 전하이동 현상이 일어나고 이로 인해 **2a** 분자와는 달리 **2b** 분자의 흡수 스펙트럼에 특정한 피크가 나타난 것을 알 수 있었다.

이런 흡수 스펙트럼에서 나타나는 큰 차이와는 달리 들뜬 상태의 소멸 시간은 두 분자 모두 대략 8 피코초 정도로 거의 유사한 것을 확인 할 수 있었다. 즉, 두 분자 모두 매우 빠른 비복사 과정을 가진다는 것을 알 수 있다. 이 비복사 과정을 확인하기 위해 온도 변화실험을 실시했다. 먼저 흡수 스펙트럼에서는 두 분자 모두 온도가 낮아짐에 따라 뚜렷한 Q-밴드와 증가하고 전체적으로 장파장으로 이동한 스펙트럼을 얻을 수 있었다. 또한 저온에서 두 분자 모두 형광이 관측되었다. 이를 통해서 비복사 과정이 저온에서는 억제되고 복사과정이 잘 일어나는 것을 알 수 있었다. 이렇게 복사과정이 잘 일어나는 이유는 **2a** 분자의 토토머들에 대해 전체 에너지 계산을 해본결과 두 토토머가 에너지적으로 큰 차이가 없다는 것을 알 수 있었고, 실온에서는 토토머 현상이 잘 일어난다는 사실을 통해 저온에서는 토토머화 현상이 억제되어 비복사 과정이 덜 일어나게 되기 때문에 복사과정이 잘 일어나게 된다.

이런 가정을 더 증명하기 위해 **2a** 분자에 대해 산을 계속 첨가 적정하는 실험을 하여 **2a** 분자가 토토머화 현상이 일어나지 못하도록 했을 때, 들뜬 상태 소멸시간의 변화를 확인하려 했다. 이 결과 들뜬 상태 소멸시간이 점차 늘어나는 것을 확인할 수 있었다. 원래 **2a** 분자를 수소화 할 경우, 수소간의 구조적 방해로 인해 분자구조가 꺾이게 되고 들뜬 상태 소멸시간이 짧아진다.

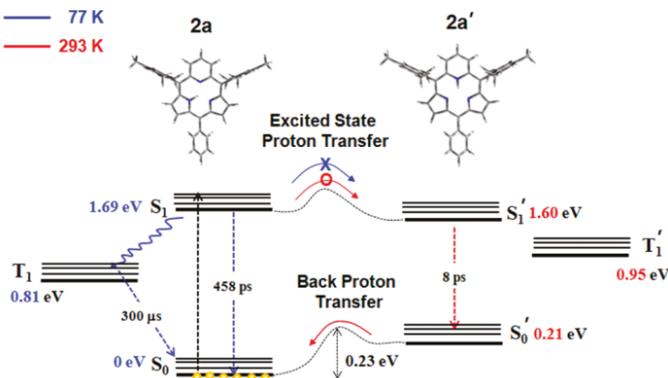


Figure 2. **2a**분자의 77 K과 293 K에서의 에너지 안정화 과정

축약된 포피린(contracting porphyrin)은 3개의 피롤고리로 이루어진 분자구조를 말한다. 축약된 포피린들은 다양한 형태들이 있으며 포피린과 유사한 특성을 가지고 이 분자들에 대한 잠재력으로 인해 많은 연구가 진행되고 있다. 이런 축약된 포피린의 중심분자는 대부분 수소가 아닌 보론으로 되어있다. 중심이 커다란 보론으로 되어 있을 경우 구조 방해로 인하여 축약된 포피린의 형태는 대부분 돔모양이 된다. 그러나 이번에 연구하게 될 subpyriporphyrin은 보론이 없는 축약된 포피린으로 분자구조가 평평하며 중심 피롤에서 토토머화가 일어난다.

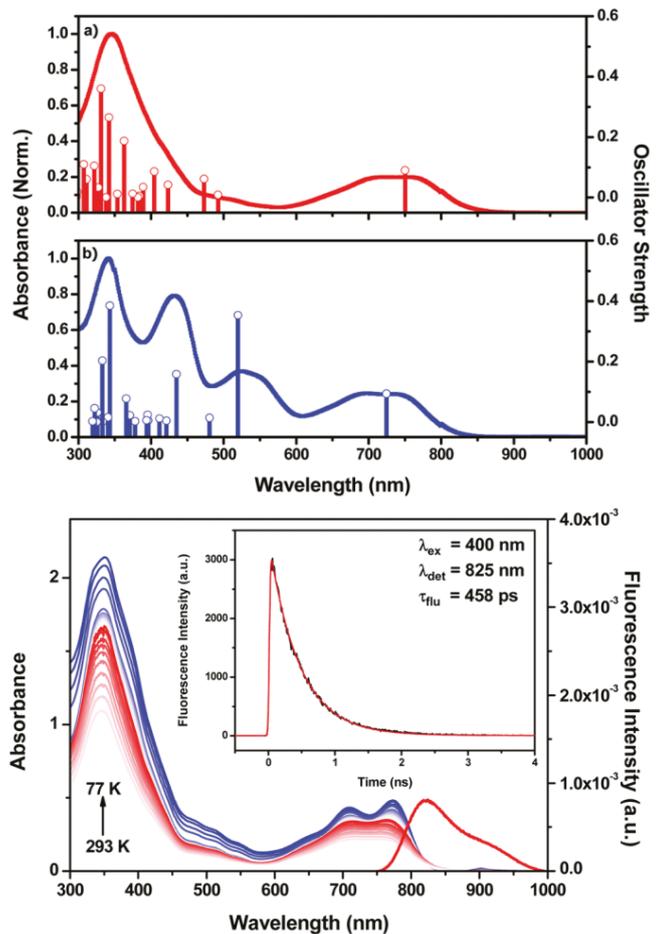


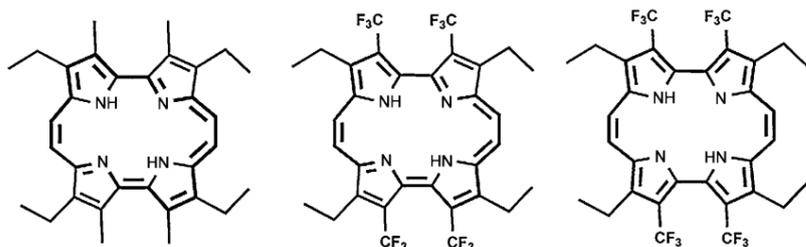
Figure 1. **2a**와 **2b**의 정류상태 흡수 스펙트럼과 시간의존 범밀도 함수 이론으로 계산한 결과 (위: **2a**, 중간: **2b**)와 M-THF에서 온도에 따른 흡수 스펙트럼과 형광스펙트럼 (77-293 K) 내부: 형광 소멸 시간(아래)

그러나 이번에 확인한 결과에서는 들뜬 상태 소멸시간이 길어졌고, 이를 통해 토토머화 현상이 subpyriporphyrin에서 중요한 역할을 하고 있다는 것을 알 수 있었다.

결론적으로, 두 subpyriporphyrin은 흡수 스펙트럼에서 상당한 차이를 보였지만 들뜬상태 소멸시간은 상당히 유사한 것을 알 수 있었고, 이는 분자 내 토토머화 현상이 들뜬 상태 소멸시간에 매우 큰 영향을 주고 있고, 전하 이동현상이 흡수 스펙트럼에 차이를 준다는 것을 알 수 있는 결과이다.

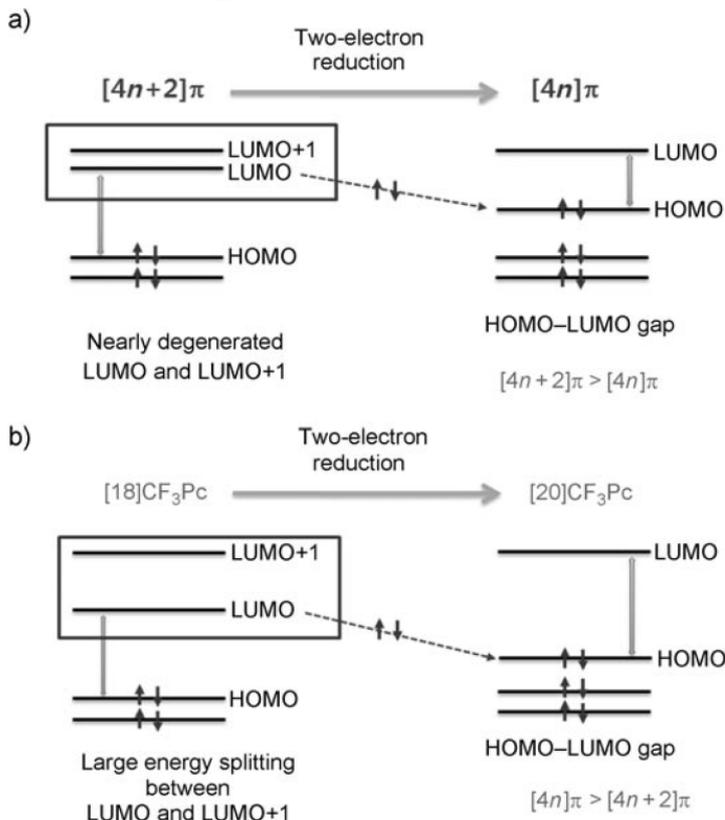
이런 subpyriporphyrin에서 나타난 현상은 다른 축약된 포피린 시스템의 들뜬상태 동역학 현상을 예측하고, 해석의 틀을 제시해주는 결과라고 할 수 있다.

Investigation of Aromaticity and Photophysical Properties in [18]/[20] π Porphycene Derivatives



Scheme 1. [18]EtiopCp (좌), [18]CF₃Pc (중), 와 [20]CF₃Pc (우)의 구조.

이번 연구에서 사용된 포피신 분자는 3가지로 [18]EtiopCp, [18]CF₃Pc 와 [20]CF₃Pc 이다. 18 π 포피신의 경우 흡수 스펙트럼이 포피린과 유사한 강한 B-밴드와 작은 Q-밴드들이 보이지만, 20 π 포피신의 경우에는 모양이 없는 Q-밴드와 단파장으로 이동한 B-밴드가 나타났다. 세 분자 모두 형광이 나타났다. 이런 정류상태 실험 결과를 설명하기 위해서 시간의존 밀도범함수 이론(TD-DFT) 계산을 이용하여 바닥상태의 분자의 전이를 확인했고, 분자 오비탈 에너지 준위를 얻었다. 에너지 다이어그램은 일반적인 포피린 시스템에서 나타나는 [4n]/[4n+2]의 에너지 준위와는 반대로 반방향성 분자인 [20]CF₃Pc가 [18]CF₃Pc에 비해서 더 큰 HOMO-LUMO에너지 차이를 나타내는 것을 알 수 있었다. 이런 에너지 준위가 들뜬 상태 동역학에도 상당한 영향을 줄 것이라 예상해 나노초 순간 들뜬 상태 흡수 실험을 수행했다. 나노초 순간 들뜬 상태 흡수 실험으로 세개 분자의 상중항 들뜬 상태 소멸 시간을 얻은 결과 [18]EtiopCp가 296, [18]CF₃Pc가 30, 그리고 [20]CF₃Pc이 19 마이크로초의 상중항 들뜬 상태 소멸 시간을 갖는 것으로 나타났다. 이것은 에너지 준위 법칙과는 반대되는 결과이다. 에너지 준위 법칙에 따르면



Scheme 2. [4n]/[4n+2] 포피린 시스템에서 체계적인 에너지 준위에서 축퇴 정도 차이 (a,b순: [18]/[20]CF₃Pc LUMO 와 LUMO+1)

포피리노이드 시스템에서 방향성은 최근에 주목 받는 연구분야 중 하나이다. 이번 연구에서는 [18]/[20] π 포피신의 광물리학적 성질과 방향성사이의 상관관계를 계산과 광학 실험을 통해서 규명하고자 했다.

포피신은 이전의 연구에서 토토머화 현상을 보이고 포피린에 비해 짧은 들뜬 상태 소멸시간이 관측되며 LUMO대신 HOMO가 축퇴된 에너지준위를 보인다.

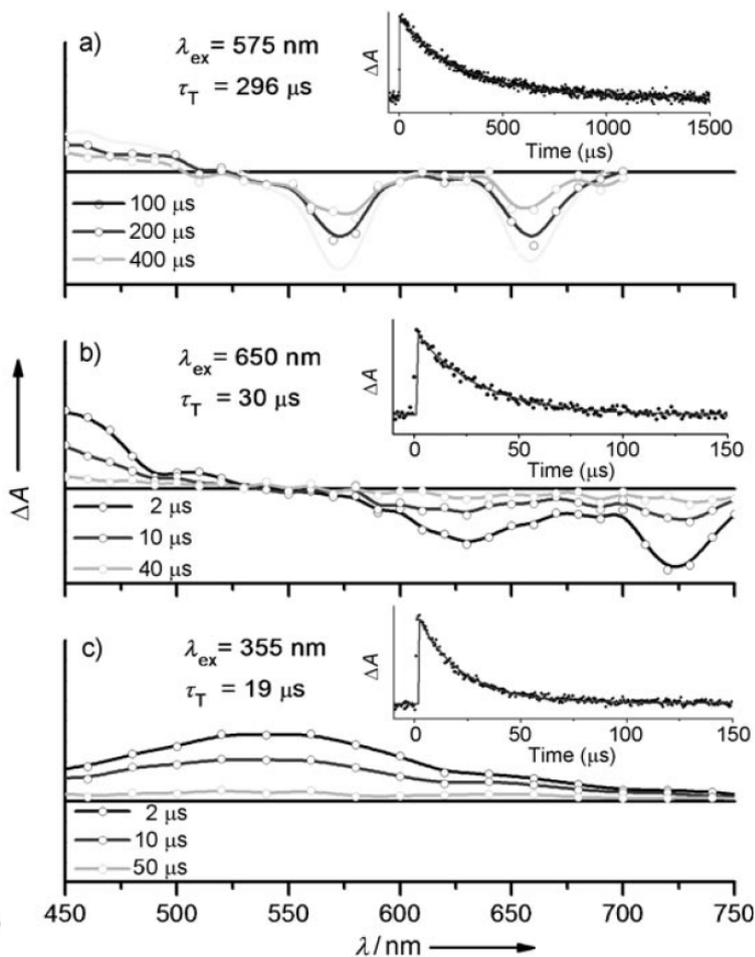
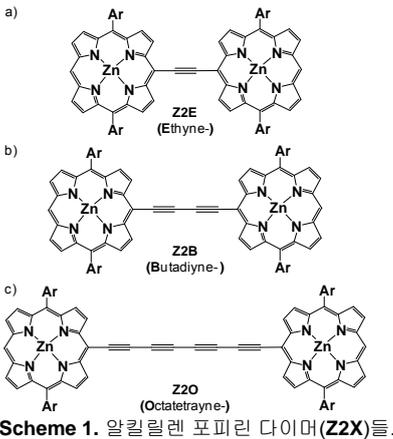


Figure 1. a) [18]EtiopCp, b) [18]CF₃Pc, and c) [20]CF₃Pc의 나노초 순간 들뜬 상태 흡수 스펙트럼과 소멸시간 (톨루엔에서 가스 제거 상태)

에너지 차이 (HOMO-LUMO)가 커지면 들뜬 상태 소멸시간 역시 줄어들게 되지만 이번에는 HOMO-LUMO의 에너지 차이가 작아짐에 따라 오히려 들뜬 상태 소멸시간이 늘어난 것을 확인할 수 있었다. 이것은 들뜬 상태 소멸시간이 에너지 준위 차이보다 다른 영향을 받는다는 것을 의미한다. 이렇게 상반된 들뜬 상태 소멸시간을 설명하기 위해서 분자 구조를 최적화시키는 계산을 하였고, 그 결과 [20]CF₃Pc이 다른 분자들에 비해서 매우 꺾인 구조를 갖는다는 것을 알 수 있었다. 이를 통해서 포피신에서 방향성을 나타내는 분자들은 반방향성을 나타내는 분자들에 비해 HOMO-LUMO에너지 차이가 작고 흡수 스펙트럼이 장파장으로 이동하며, 구조적으로 평면 구조를 가지고 있기 때문에 더 느린 들뜬 상태 소멸시간을 갖는다는 것을 확인할 수 있었다.

이 연구를 통해 다양한 포피신 분자들의 들뜬 상태 동역학에 대한 연구와 방향성이 있는 포피신이 어떤 특징을 갖는지에 대한 연구방향을 제시해 줄 것으로 기대된다.

Single-Molecule Fluorescence Study on Electronic Couplings through the Bridge in Alkynylene-Linked Zn(II) Porphyrin Dimers



최근 공유결합으로 연결된 포피린 어레이 시스템들은 광포집계, 효율적인 광/전자 분자소자로서의 응용 가능성 때문에 인공 광합성 분자시스템으로 각광을 받고 있다. 특히 삼중 결합으로 연결되어 평평한 구조의 포피린 어레이 시스템들은 포피린 사이에 전자적 상호작용이 강해져서 분자전자선으로서 가장 기대되는 시스템으로 수 년 간 연구 되고 있다. 그러나 또한, 삼중결합으로 인해 포피린 간 회전이 가능해져 수직구조의 포피린 어레이 시스템이 나타나며, 이들은 포피린 사이의 상호작용이 약해지는 특징을 보이기도 하였다. 이번 연구에서는 이러한 삼중결합 연결고리의 특성에 기반하여, 포피린 다이머 사이에 삼중결합의 수를 달리 가지는 알킬릴렌 포피린 다이머 시스템들을 준비하였고 (삼중결합 1개 (에싸인-, **Z2E**), 2개 (부타다이인-, **Z2B**), 그리고 4개 (옥타테트라인-, **Z2O**), Scheme 1), 삼중결합의 수에 따라 달라지는 구조적인 특성과 그에 따른 분광학적 특성을 공초점 현미경을 이용하여 단분자 영역에서 살펴보았다.

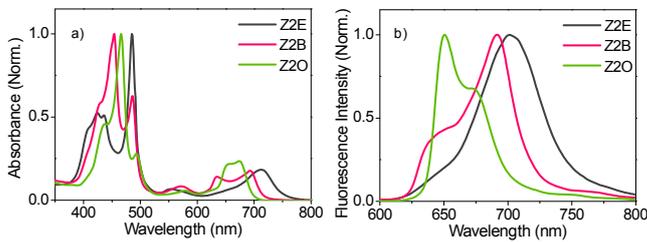


Figure 1. 알킬릴렌 포피린 다이머(**Z2X**)들의 a) 톨루엔에서 흡광 스펙트럼, b) PMMA matrix에서의 형광 스펙트럼.

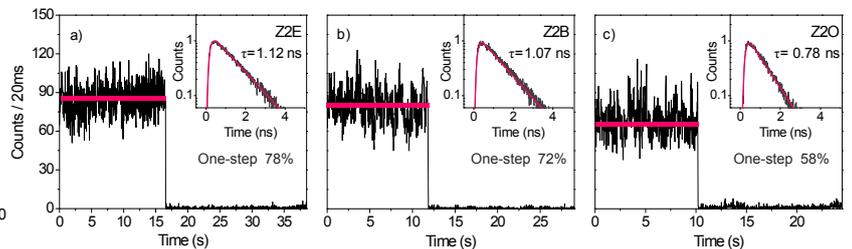


Figure 2. 알킬릴렌 포피린 다이머(**Z2X**)들의 시간에 따른 형광세기추이.

흡광 스펙트럼의 B-밴드에서 단파장의 피크는 평면구조, 장파장의 피크는 수직구조에 의한 것이라 알려져 있다. 이들의 피크 비율을 통해 구조 선호성을 예상할 수 있다. 형광 스펙트럼에서, 삼중결합의 수가 증가할수록 파이전자의 비편재화로 공액 경로가 확장되어 **Z2O**가 가장 장파장 영역에 나타날 것이라 예상했지만, 이와는 반대로 **Z2E**의 스펙트럼이 가장 장파장 영역에서 측정되었다. 이는, 상대적으로 긴 연결고리 때문에 뒤늦어진 수직구조를 가지는 **Z2O**보다, 대부분이 평면 구조를 가지는 **Z2E**가 포피린 간 더 강한 상호작용을 하고 있기 때문이다 (Figure 1).

단분자 영역에서 시간에 따른 형광세기 추이를 살펴보면 (Figure 2), 50% 이상 원스텝 photobleaching을 나타내고 삼중결합의 수가 증가할수록 그 비율이 감소하는 것을 볼 수 있다. 삼중결합으로 인하여 평면의 포피린 다이머에서 공액 경로의 확장으로 포피린 간 상호작용이 강하게 형성되어 하나의 양자시스템으로 작용하였다. 하지만 **Z2O**의 너무나 긴 연결고리 때문에 뒤늦어진 수직구조가 많아지게 되어 **Z2E**, **Z2B** 보다 줄어든 비율의 원스텝 photobleaching을 나타내었다. 이를 통하여, 짧은 연결고리로 안정한 평면구조를 가지는 **Z2E** 시스템이 포피린 간에 가장 강한 상호작용을 나타냄을 알 수 있었다. 또한, 연결고리에 따라 달라지는 구조적 특성을 알아 볼 수 있었고, 그에 따라 달라지는 형광 특성을 살펴 볼 수 있었다.

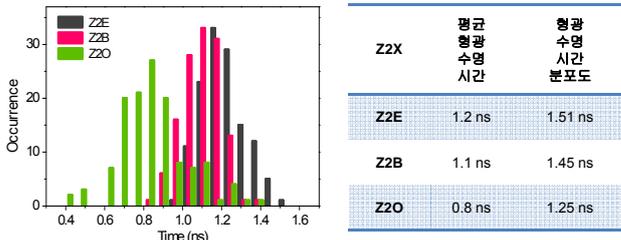


Figure 3. 알킬릴렌 포피린 다이머(**Z2X**)들의 첫번째 형광레벨에서 얻은 형광수명시간 분포도.

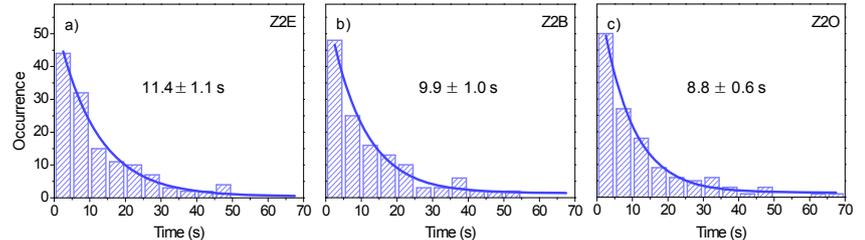


Figure 4. 알킬릴렌 포피린 다이머(**Z2X**)들의 첫번째 형광레벨에서 얻은 형광지속시간 히스토그램.

단분자 **Z2X** 시스템의 여기 상태에서의 동역학을 알아보기 위해 시간상관 단일광자 계수를 이용하여 형광 수명시간을 측정하였다 (Figure 3). 삼중결합의 수가 증가할수록, 특히 연결고리가 가장 긴 **Z2O**에서 더 짧은 평균형광수명시간과 더 넓은 형광수명시간분포도를 나타내었다. 이는 **Z2O**의 긴 연결고리로 인해 뒤늦린 구조가 많아져서 구조적인 다양성이 존재한다는 것을 나타내고, 이로 인해 비방사 경로 과정이 증가하여 형광수명시간이 더 짧아진 것이다.

삼중결합의 수에 따라 달라지는 **Z2X** 시스템의 광 안정성을 알아보기 위해 원스텝 photobleaching을 나타내는 **Z2X** 시스템들의 형광지속시간을 분석하였다 (Figure 4). 삼중결합의 수가 증가할수록 형광지속시간은 점점 줄어드는 경향을 나타내었다. 이것은 상대적으로 짧은 연결고리가 안정하고 균정한 평면구조를 가지게 하여 **Z2B**, **Z2O** 보다 **Z2E** 시스템이 더 오랫동안 형광을 방출하고, 이를 통하여 **Z2E**의 광 안정성이 가장 높다는 것을 알 수 있었다.

위 연구를 통하여 단분자 영역에서의 **Z2X**의 분광학적 특성은 그들이 가지는 연결고리나 구조적인 차이로 인해 많은 영향을 받는다는 것을 알 수 있었고, 또한 적절한 연결고리를 선택하여 기능적인 분자전자선으로 구현 할 수 있는 분자시스템의 방향성을 제시하였다.

TPA Property of Hybrid Porphyrin Tapes

최근 파이 전자의 비 편재화된 유기 분자들이 광학 에너지 제한기, 3차원 광학 저장, 미세 식각, 광동역학 치료 등의 발견 때문에 간단한 공정을 통한 광학적 비선형 물질로서 많은 관심을 끌고 있고 분자의 구조와 이광자흡수 성질 간의 관계를 밝혀내기 위한 많은 연구가 진행 중에 있다.

기본적으로 이광자 흡수 현상의 강화를 위한 가장 중요한 요인은 파이 전자 공액의 확장에 있다. 예를 들면 메조-부타다인 연결된 올리고 포피린은 단량체 일 때 100 GM이하, 이합체 일 때 9100 GM, 사합체 일 때 22000 GM으로 포피린 개수에 따라 이광자 흡수 현상을 보인다. 이러한 관점에서 편평하고 확장된 파이 공액 시스템을 갖는 포피린 테이프는 상당히 유망하다.

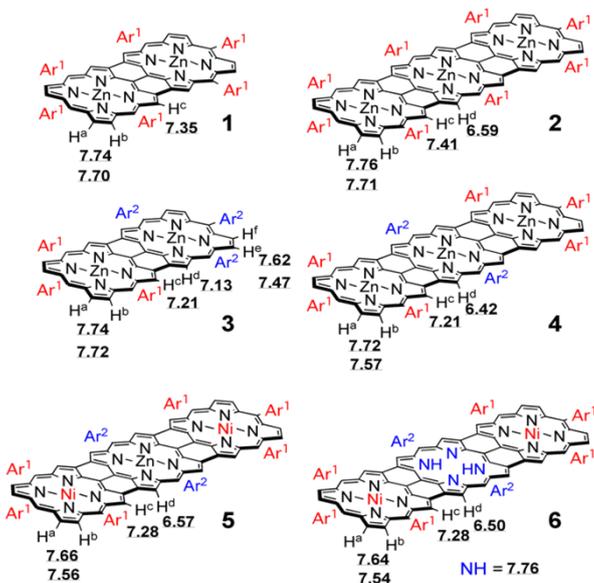


Figure1. 하이브리드 포피린 테이프 1-6.

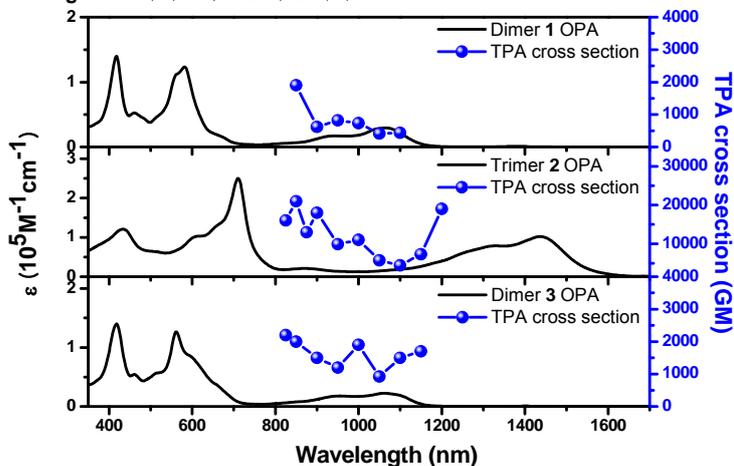


Figure2. 1, 2 와 3의 단일광자와 이광자 흡수스펙트럼 .

3에서 6번 분자의 경우를 보았을 때 편극도가 이광자 흡수에 상당한 영향을 미치는 요인이라는 것을 알 수 있다. 분자 대칭성과 관련하여 사중극자 분자 (D- π -A- π -D)가 이중극자 분자(D- π -A)에 비해 큰 이광자 흡수 값을 갖는 것을 관찰할 수 있다. 삼합체 2번과 비교하여 4번의 이광자 흡수 값의 상승이 1번과 비교되는 3번 분자의 이광자 흡수 값의 상승보다 큰 것을 알 수 있다.

본 연구단의 이러한 결과는 비록 파이 공액 길이의 효과가 우세하긴 하지만 사중극자(D-A-D) 분자 시스템이 전반적인 이광자 흡수 성질을 상승시킬 수 있다는 것을 보여주고, 나아가 큰 이광자 성질을 갖는 분자 시스템 디자인에 도움을 줄 것이다.

본 보고서에서 본 연구단은 메조-메조, 베타-베타, 베타-베타 삼중 연결된 3,5-다이-터트-부틸페닐 치환된 포피린(전자 주개)과 펜타플로로페닐 치환된 포피린(전자 받개)를 갖는 이합체와 삼합체를 open aperture Z-scan 을 이용하여 근적외선 영역인 1650 nm에서 2400 nm 부근에서 이광자 흡수 현상을 관찰 하였다. 이 영역에서의 단일광자 흡수는 상당히 적었으며 1650 nm 이하의 영역에서는 단일광자 흡수가 존재하여 측정하기 어려웠다. 이광자 흡수 스펙트럼은 Q-밴드와 B-밴드 영역에서 단일광자 흡수 스펙트럼을 상당히 따른다. 본 연구단이 측정한 이광자 흡수 값은 다음 그림과 같이 1700 nm 영역에서 1에서 6번 분자까지 순차적으로 각각 1900, 21000, 2200, 27000, 24000, 26000 GM의 이광자 흡수 값을 가졌다. 2번 분자(삼합체)의 경우 포피린 단위당 이광자 흡수 값이 1번 분자(이합체)에 비해 7배가 크다. 이것으로 이광자 흡수 값이 효과적인 파이 공액 길이와 깊은 관계가 있다는 것을 알 수 있다.

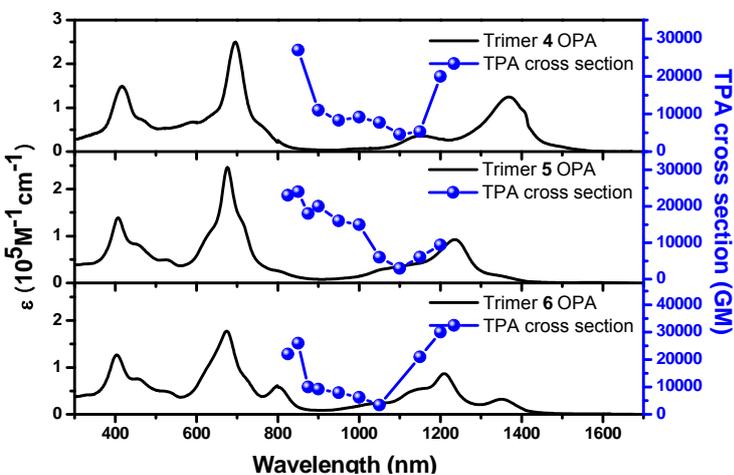


Figure 3. 4,5와 6의 단일광자와 이광자 흡수스펙트럼 .

compound	$\sigma^{(2)}$ [GM]	$\sigma^{(2)}/N$ [GM] ^a	λ_{ex} [nm]
1	1900	950	1700
2	21000	7000	1700
3	2200	1100	1650
4	27000	9000	1700
5	24000	8000	1700
6	26000	8700	1700

Table 1. 1-6의 이광자흡수 단면적 값과 여기파장.

^a포피린 단위당 이광자흡수 단면적값.

Excitation Energy Transfer Processes in Box Porphyrin System

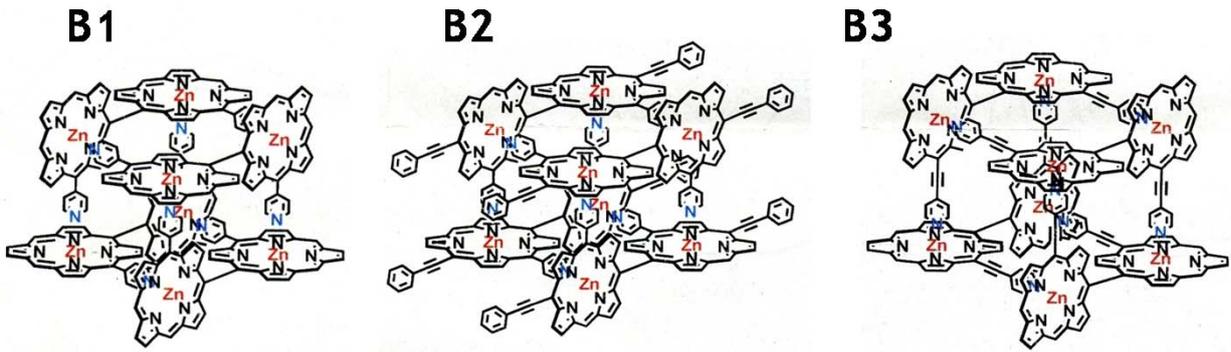


Figure 1. 포피린 자가집합체들(B1, B2, B3)의 분자구조.

자연계의 집광시스템에서 나타나는 높은 효율성의 여기 에너지 전달과정을 모방하여 인공광합성 분자를 고안하는 연구는 분자전자소자의 개발에 있어 매우 중요한 역할을 한다. 따라서 포피린 어레이 시스템의 여기 에너지 전달 과정에 대한 연구는 활발히 이뤄지고 있으며 특히 삼중 결합을 포함한 포피린 어레이 시스템은 삼중 결합으로 인해 포피린 간의 상호작용의 강화로 큰 전이 쌍극자 모멘트 (transition dipole moment)를 보이기 때문에 인공 광합성 분자의 단위체로서 각광받고 있다. 본 연구에서는 이러한 삼중결합의 위치 차이에 따라 형성된 포피린 자가 집합체 내에서의 여기 에너지 전달 과정에 대하여 연구하였다. 삼중결합이 존재하지 않는 **B1**과 삼중결합이 포피린 이량체의 장축방향에 존재하는 **B2** 그리고 단축방향에 존재하는 **B3**를 대상으로 하여 먼저 정류상태 여기 이방성 실험을 통해 형광이 발생하는 S_1 상태에서의 전이 쌍극자 모멘트(transition dipole moment) 방향에 대하여 알아보았다(Figure 2). 그 결과 **B1**, **B2**와 **B3**의 이방성 그래프가 높은 에너지와 낮은 에너지의 B밴드에서 역전된 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 **B1**, **B2**는 광자를 흡수할 때의 전이 쌍극자 모멘트 방향과 같은 장축방향에서 형광 방출에 관여하는 전이 쌍극자 모멘트가 형성됨을 확인할 수 있었으며 **B3**의 경우는 광자를 흡수하는 장축방향이 아닌 삼중결합이 존재하는 단축방향에서 전이 쌍극자 모멘트의 방향이 형성됨을 알 수 있었다. 이 결과들을 바탕으로 삼중결합이 존재하는 방향이 형광을 내는 상태에서의 전이 쌍극자 모멘트의 방향을 결정한다는 점을 확인할 수 있었다.

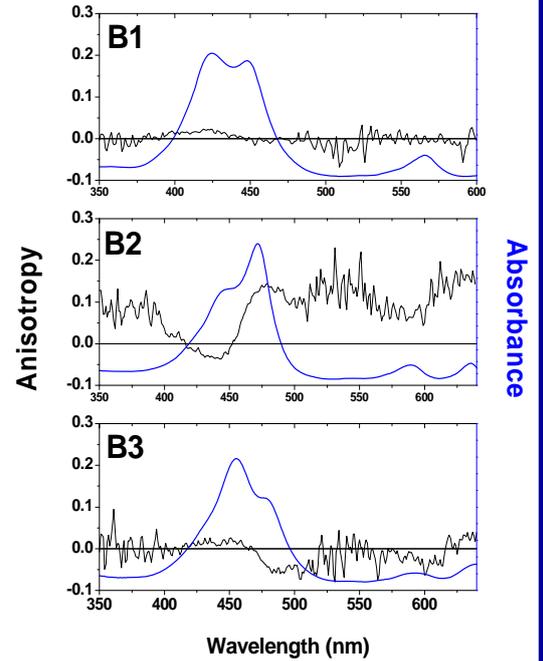


Figure 2. B1, B2, B3의 정류상태 여기 이방성 및 흡광 스펙트라.

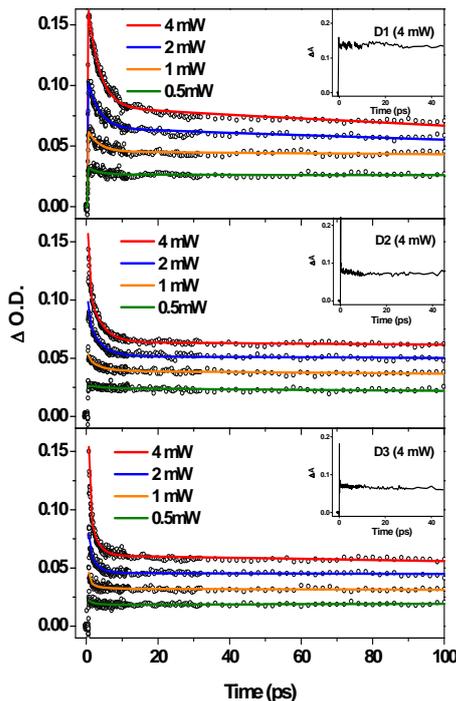
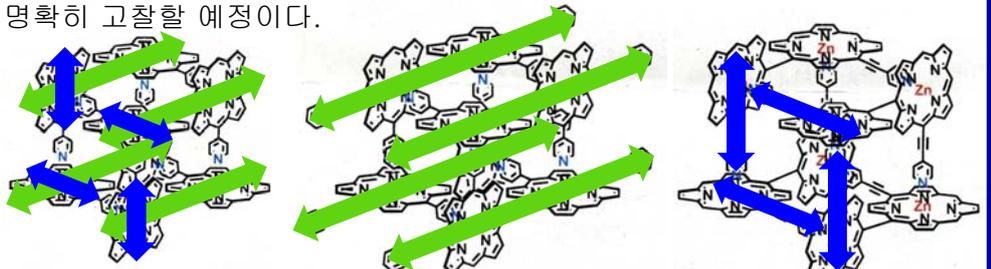


Figure 3. B1, B2, B3의 펌프세기 의존성 순간 흡수 소멸 곡선.

한편 시간 분해 형광 이방성 실험을 통해 박스의 형태로 형성된 포피린 자가 집합체 내에서 여기 에너지 전달과정이 일어남을 확인한 후, 펌프 의존성 순간 흡수 실험을 통해 여기 에너지 전달 속도를 구해보았다(Figure 3). 모든 박스 시스템에 대하여 펌프의 세기가 증가함에 따라 빠른 소멸 구성 성분의 비율이 증가하였고 이를 통해 단일항-단일항 소멸과정(singlet-singlet annihilation) 현상이 일어남을 알 수 있었다. 따라서 여기 에너지 전달 과정이 포스터(Förster) 모델을 따라 일어나며 에너지 전달 시간은 **B1**, **B2**, **B3**가 각각 18, 5.5, 3.3 피코초임을 확인할 수 있었다. 이 때 삼중결합이 존재하는 **B2**, **B3**의 에너지 전달 속도가 빠른 이유는 삼중결합의 존재로 인해 증가한 전이 쌍극자 모멘트의 크기가 여기 에너지의 전달과정을 촉진시켰을 것이라 생각한다. 정류상태 여기 이방성 실험 결과를 토대로 각각의 에너지 전달과정을 생각해 보았을 때 Scheme 1에서와 같이 **B2**, **B3**는 삼중결합이 존재하는 방향에 주로 일어나며 삼중결합이 없는 **B1**의 경우는 두 프로세스가 합쳐져서 나타날 것으로 생각한다. 이는 추가적인 실험을 통해 더 명확히 고찰할 예정이다.



Scheme 1. B1, B2, B3의 여기 에너지 전달 메커니즘에 참여하는 전이 쌍극자 모멘트들

Ultrafast Dynamics of Benzoporphyrins Probed by Femtosecond Fluorescence Up-conversion

전자의 비편재화가 효율적으로 이루어진 포피린 단량체는 이를 이용한 거대 분자 시스템의 광전자(optoelectronics) 및 광전하(photovoltaics) 소자등으로의 응용 가능성 때문에 여러 가지 모양의 분자 시스템으로 합성되어왔다. 이러한 연구의 일환으로 아연 포피린 단량체의 두 개의 베타위치에 벤젠이 하나 (Bp1), 두개 (syn-Bp2, anti-Bp2), 세개 (Bp3), 네개 (Bp4)가 각각 치환되어 있는 벤조 포피린 시리즈의 들뜬 상태에서의 에너지 소멸 과정에 대한 연구를 진행하였다 (Figure 1). 특히 벤젠 치환체는 포피린 단량체와 같은 평면을 이루므로써 전자의 비편재화를 촉진할 수 있을 것으로 예상되었는데 이것들의 개수와 치환된 위치변화에 따라 각각의 시스템의 들뜬 상태에서의 에너지 소멸 과정이 어떤 영향을 받는지를 집중적으로 알아보았다.

정류상태의 흡수 스펙트럼에서 벤젠 치환체의 개수가 늘어날수록 B 밴드와 Q 밴드에서 장파장으로 이동 현상이 관측되었다. 이 현상은 정류상태의 형광 스펙트럼에서도 마찬가지로 치환체 개수의 증가에 따라 장파장 이동 현상이 관측되었다. 특히 가장 흥미로운 것은 anti-Bp2와 Bp3에서 갈라진 B-밴드가 발견되었고 특히 anti-Bp2는 Q-밴드에서도 확연히 스펙트럼 갈라짐 현상이 보였다. 이것은 가우시안 프로그램으로 계산한 시간 의존성 전자 범 밀도 함수를 통해서 벤젠 치환체가 anti-Bp2와 같이 한 방향으로 나열되어 있을 때 포피린의 B, Q-밴드를 B_x, B_y와 Q_x, Q_y 밴드순으로 갈라놓는 사실을 알 수 있었다. 동시에 이것은 들뜬 상태의 에너지 소멸 과정에도 큰 영향을 미칠 것으로 생각되었고 이것을 보이기 위해 형광 상위 전환 측정 실험을 진행하였다 (Figure 2).

우선 벤조 포피린에서 S₂ 상태로부터의 형광 소멸 시간을 측정할 결과 벤젠 치환체의 개수나 위치에 따라 큰 차이가 나지 않음을 관측하였다. 포피린의 경우 S₂ 과 S₁ 사이의 에너지 간격이 아연 포피린보다 작기 때문에 매우 짧은 S₂ 상태의 형광 소멸 시간 (~200 펨토초)을 보여주는데 비슷한 에너지 간격을 보여주는 anti-Bp2는 예상과는 다르게 다른 벤조 포피린과 비슷한 S₂ 상태의 형광 소멸 시간 (~1 피코초)을 보여주었다.

이 결과를 좀더 자세히 알아보기 위해 비등방성 소멸 시간을 측정하였다. 이 결과를 좀더 자세히 알아보기 위해 비등방성 소멸

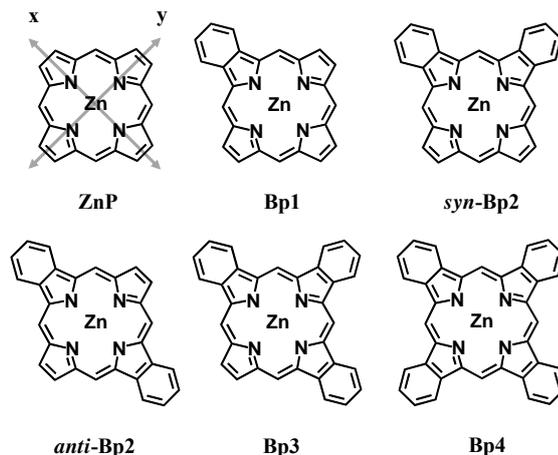


Figure 1. 벤조 포피린 시리즈

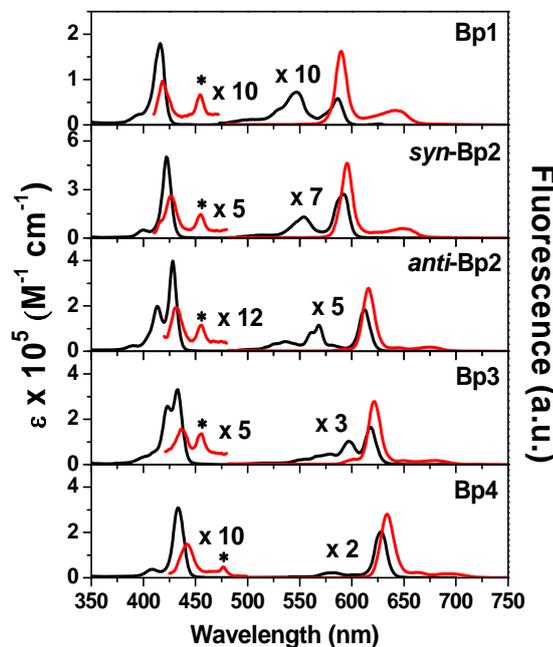


Figure 2. 정류 상태 흡수, 형광 스펙트럼

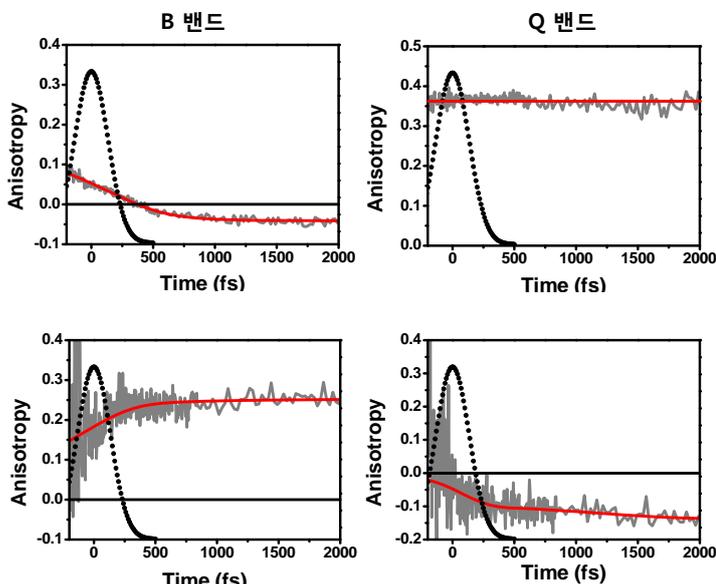


Figure 3. 형광 상위 전환 측정을 통해 얻은 시간 분해 형광 비등방성 소멸

시간을 측정하였다 (Figure 3). 측정 결과 여기광에 파장에 따라 S₂, S₁ 상태에서의 비등방성 값이 서로 반대의 결과를 보여줌으로써 정류 상태 흡수 스펙트럼과 양자 계산 결과에서의 예측과 같이 anti-Bp2는 B_x > B_y > Q_x > Q_y 로 에너지 준위가 갈라져 있음을 확인하였다. 또한 S₂ 상태에서의 형광 소멸 시간을 고려해 보았을 때 초기 비등방성 소멸 과정 또한 이 시간과 비슷한 시간이 관측될 것으로 예상과는 다르게 매우 빠른 시간이 관측되었다. 이 결과는 S₂ 와 S₁ 상태 사이에서 일어나는 전이 과정에서 Q_y (1,0)가 매우 중요한 역할을 하고 있음을 알 수 있다. 즉, Q_y (1,0) 밴드가 Q_x (0,0) 밴드와 에너지 레벨이 비슷하여 이로 인해 Q_x (0,0) 밴드를 거치지 않고 바로 Q_y (0,0) 밴드로 전이가 일어난다는 것이다. 펨토초 형광 상위 전환 측정 실험을 통해서 벤젠 치환체의 위치에 따라 들뜬 상태의 에너지 소멸 과정이 달라짐을 확인할 수 있었고 이는 앞으로의 다양한 응용성을 가진 포피린 분자를 제작하는데 많은 정보를 줄 것으로 기대된다.

Ensemble and Single-Molecule Spectroscopic Study on Excitation Energy Transfer Processes in Perylenebisimide Oligomers

일련의 여기 에너지 전달과정을 통해 일어나는 광합성은 자연계에서 가장 효율적인 반응중의 하나이다. 이러한 높은 효율성은 계를 구성하는 발색단들의 적절한 구조를 통해 가능하다. 이에 착안하여 합성된 분자 시스템을 이용하여 효율적이고 빠른 에너지 전달 시스템을 구현하는 일은 큰 관심거리였으며 특히나 분자 전자소자의 개발에 있어 그 중요성이 매우 크다. 합성된 분자 시스템 중의 하나인 Perylenebisimide (PBI) 는 형광 수율이 100%에 가깝고 열이나 빛에 대해 안정한 분자로서 광학적 방법을 이용하여 그 특성에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 본 연구에서는 PBI 분자가 벤젠 고리의 1,3번 위치를 통해 단량체, 이량체와 삼량체로 연결되어 있을 때를 비교하여 올리고머의 길이에 따라 달라지는 분자 내 발색단 간의 상호작용이 여기 에너지 전달 메커니즘에 어떠한 영향을 미치는지를 연구하고자 하였다. 또한 단분자 분광학 연구를 통해 고체상태에서 나타나는 특성을 활용하여 분자 소자로서의 실질적인 가능성에 대하여 타진해 볼 수 있을 것으로 기대하고 있다.

여기 에너지 전달과정은 발색단 사이의 상호작용의 정도에 따라 달라지므로 단분자 분광학을 통해서 올리고머를 구성하는 여기상태에서 발색단들의 상호작용에 대하여 관찰하였다.

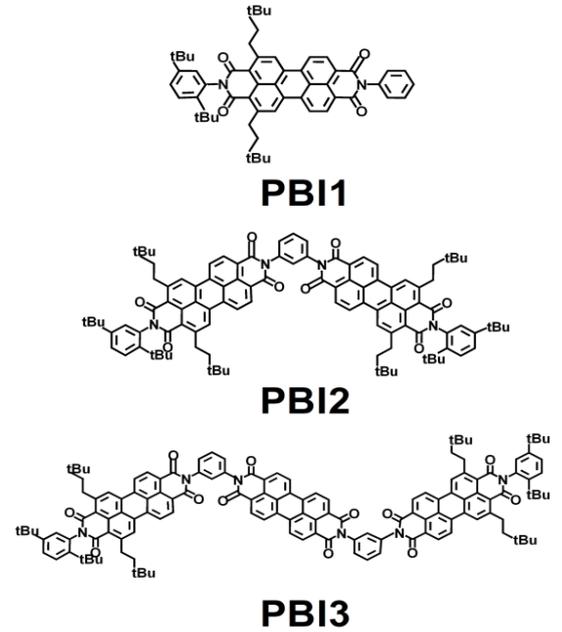


Figure 1. PBI 단량체(PBI1), 이량체(PBI2) 그리고 삼량체(PBI3)의 분자 구조.

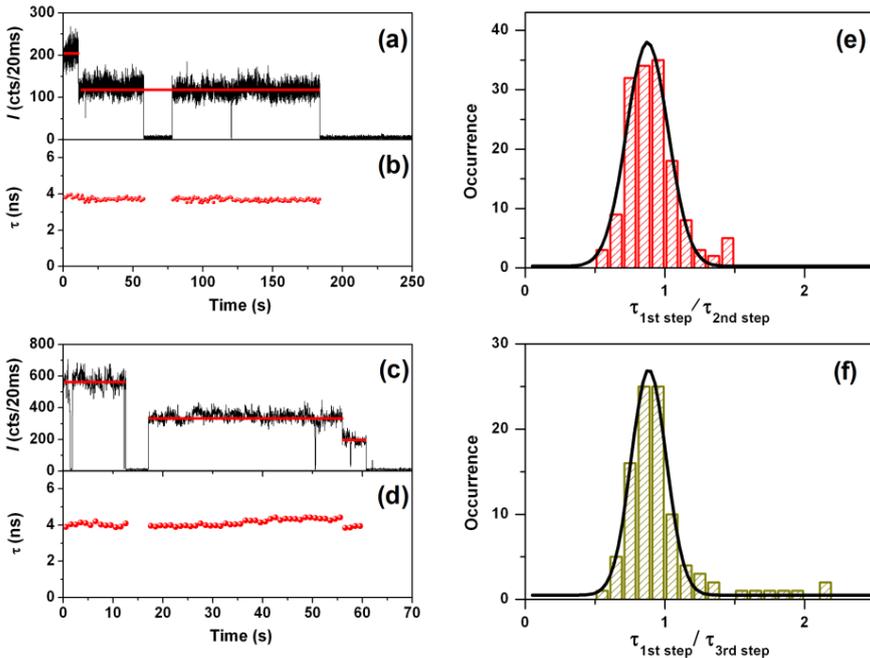


Figure 2. PBI 이량체(PBI2)와 삼량체(PBI3) 단분자의 형광세기((a), (c))와 수명 시간 추이(b), (d) 및 첫번째와 마지막 스텝간의 수명 비율(e), (f).

여기 에너지 전달과정은 포스터 모델에 따라 일어난다는 점을 확인할 수 있었다. 다만 포스터 모델에서 얻은 시간보다 실제 실험을 통해 얻은 여기 에너지 전달 시간이 더 빠른 이유는 올리고머를 구성하는 발색단 사이의 구조에서 기인하는데, 벤젠을 통해 연결됨으로 인해 인접한 발색단 간의 거리가 짧아서 발색단 사이의 공간을 매개로 일어나는 쌍극자간의 상호작용 뿐만 아니라 화학결합을 매개로 일어나는 상호작용이 추가로 일어나 실험상으로 측정된 여기 에너지 전달 속도가 쌍극자간의 상호작용만 고려하는 포스터 이론으로 유도한 값보다 더 빠르게 나타나는 것이다. 이러한 특성들을 고려해 보았을 때 위의 PBI 올리고머 시스템은 인공적인 집광시스템과 같은 분자 수준의 광 소자로서 매우 효율성 있게 응용될 수 있을 것이라 생각한다.

그 결과 형광세기 추이에 따른 수명시간을 관찰하였을 때 PBI 이량체와 삼량체 모두 거의 일정한 값이 유지된다는 사실을 확인할 수 있었으며 (Figure 2) 이는 여기 상태에서 올리고머를 구성하는 각각의 발색단이 서로 독립적으로 행동한다는 것을 나타낸다. 발색단 사이의 이러한 약한 상호작용은 첫 번째 형광 스텝과 마지막 형광스텝에서의 수명시간의 비율을 나타낸 히스토그램상에서 이량체와 삼량체 모두 같은 값을 나타내는 것을 통해서도 확인할 수 있다. 이렇게 발색단 간의 상호작용이 약할 경우는 여기 에너지 전달과정이 포스터(Förster) 이론에 따라 일어날 것이라 예상하고 이를 확인하기 위해 앙상블 상태에서 순간 흡수 이방성 소멸곡선 (Figure 3)을 측정을 통해 얻은 여기 에너지 전달 속도를 포스터 이론과 비교해 보았다. 그 결과 순간흡수 이방성 소멸곡선을 통해 얻은 여기 에너지 전달 시간은 0.16 피코초로 포스터 모델에 대입하여 구한 시간인 0.97 피코초와 비슷함을 확인할 수 있었고 위의 PBI 올리고머의

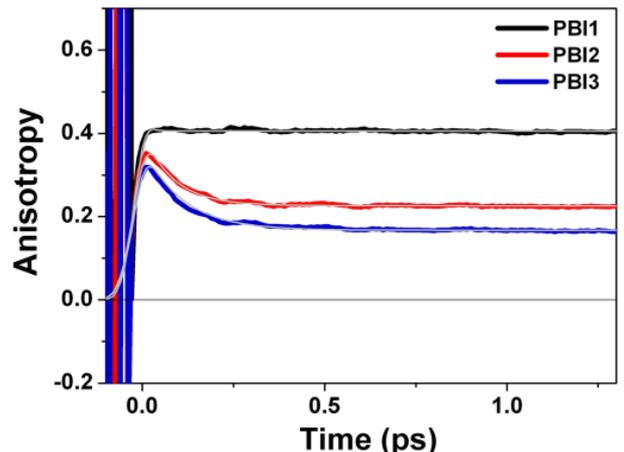


Figure 3. PBI1, PBI2, PBI3의 순간 흡수 이방성 소멸곡선.

Excitation Energy Migration Processes in Covalent Perylene Bisimide Macrocycles

자연계의 광합성 시스템은 태양에너지를 화학에너지로 전환하는 과정으로 무엇보다 빛을 잘 흡수하고 이 에너지를 효율적으로 이동시키는 것이 매우 중요하다. 또한 태양 에너지를 이용하는 태양전지 개발에 있어서도 전하가 분리되는 표면까지 에너지를 빠르게 전달하는 것이 에너지 손실을 줄이는데 있어서 핵심적인 요소이다. 이러한 관점에서 빛-모으개 (light-harvesting) 안테나 분자 시스템은 약 1피코초 이하의 매우 빠르고 효율적이고 에너지 전달현상을 보여주는 것으로 관측, 제안되어 왔는데 이러한 맥락에서 많은 과학자들이 이 시스템을 모방한 여러 분자체를 합성하고 있다. 에너지 이동 현상에 있어서 분자체의 구조와 엑시톤 상호작용이 매우 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있으며 이것을 연구하고 개선하는 것은 향후 보다 더 효율적인 인공 광합성 분자를 개발하는데 있어 핵심적인 역할을 할 것으로 생각된다. 이러한 연구 방향속에서 본 연구단에서는 강한 빛 흡수 능력을 가지고 있는 Perylenebisimide (PBI) 분자를 단위체로 구성된 원형 인공 광합성 분자에서 보이는 여기 에너지 전달 현상에 대한 연구를 진행하였다 (Figure 1).

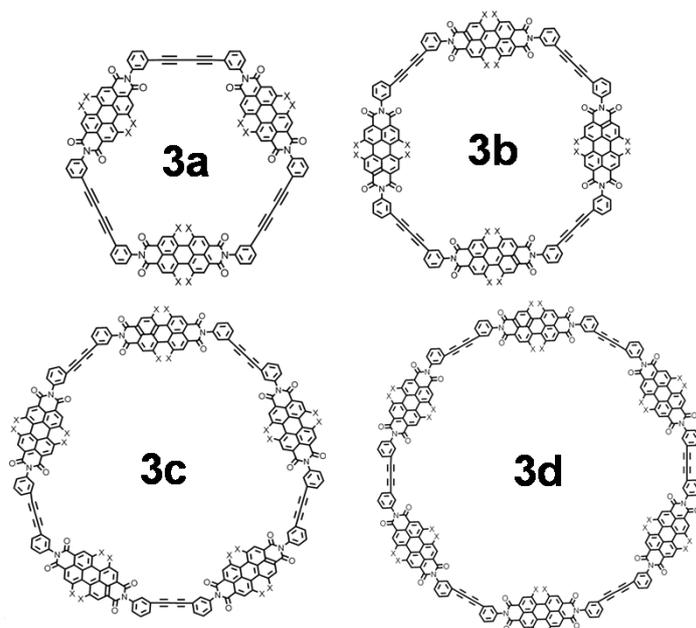


Figure 1. PBI 분자체들로 구성된 원형 인공 광합성 시스템

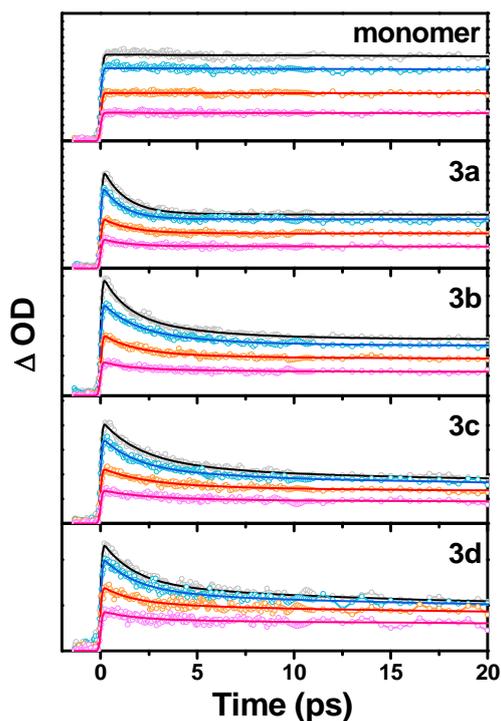


Figure 2. 여기광 세기변화 펄스초 순간 흡수 측정 실험

PBI 단위 분자체들이 Acrylene 연결고리로 이어진 3a-d의 원 모양의 인공 광합성 시스템안에서 일어나는 들뜬 에너지 이동 에 대한 실험을 여기광 세기변화에 따른 펄스초 순간 흡수 분광법과 비등방성 소멸 실험을 통해 연구하였다 (Figure 2, 3). PBI 단위 분자체의 경우 여기광의 세기를 증가시키면 흡광체가 하나이므로 순간 흡수 소멸 시간을 변하지 않으며 단지 신호의 세기가 커지기만 한다. 반면 흡광할 수 있는 분자체가 3~6개인 원형 PBI 광합성 시스템들은 여러 개의 들뜬 엑시톤이 형성될 수 있고, 들뜬 상태의 수명 내에서 이동하면서 충돌을 하여 그 결과 부가적인 소멸과정이 관측되게 된다 (3a=1.2, 3b=4.5, 3c=9.5, 3d=15 피코초). 순간 흡수 비등방성 실험에서는 전이 쌍극자 모멘트의 변화를 실시간으로 관측 할 수 있는데, 분자의 크기가 크므로 회전확산이 있는데, 분자의 크기가 크므로 회전확산 (나노초 이상)은 관측되지 않으며 또한 다 흡광체인 원형 PBI 광합성 시스템들에서만 에너지 이동에 의한 변화 (3a=

2.4, 3b=3.1, 3c=3.8, 3d=4.2 피코초)가 측정되었다. 이러한 현상은 단량체인 PBI 단위체에서는 관측할 수 없었다. 두가지 실험을 통해 얻은 소멸시간을 이론적으로 모델링하여 실제 에너지 이동 시간을 얻으면 각각 3a=3.6, 3b=8.3, 3c=9.5, 3d=10.3 피코 초가 얻어진다. 실험을 통해 얻은 에너지

이동 현상의 메커니즘을 알아보기 위해 이론적으로 포스터가 제안한 공간이동을 통한 에너지 전달 속도를 PBI 이단량체에 적용하여 계산하였고 계산 결과 3.4 피코초가 계산되었으며 이 결과는 3a 시스템에 비교적 잘 일치하였다. 하지만 다른 원형 PBI 분자체에서는 이 결과와 다른 에너지 이동 시간을 보여주었고 특히 분자체의 크기가 커질수록 그 시간이 증가하는 결과가 관측되었다. 또한 비등방성 결과도 두 개의 소멸 시간을 보여주었는데 이러한 결과들은 분자체의 크기가 점점 커질수록 원형 모양이 찌그러지면서 매우 복잡하고 다양한 모양의 PBI 분자체가 됨으로 발견되는 것으로 생각된다. 하지만 이러한 상황에도 비교적 에너지 이동 시간이 다른 포피린으로 구성된 분자체보다 빠르며 이를 통해 매우 큰 크기의 인공 광합성 분자체를 제작하는데 있어서 PBI 분자체가 매우 효율적일 것으로 사료된다.

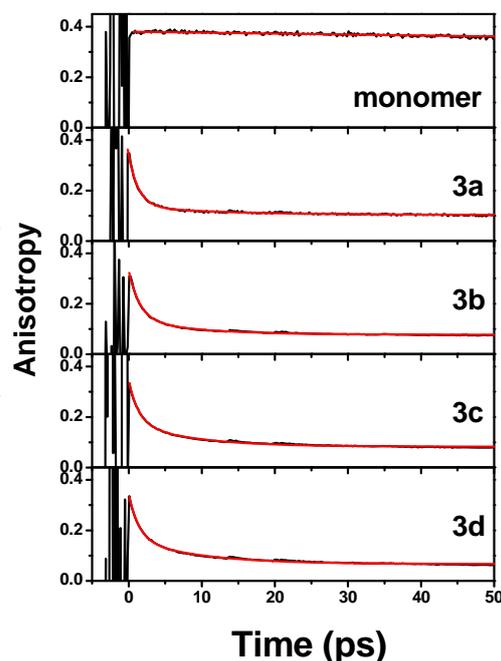


Figure 3. 펄스초 순간 흡수 비등방성 소멸 실험

Thermochromic Properties of Star-Shaped Oligothiophenes

폴리싸이오펜 유도체들의 열변색(Thermochromism) 성질에 대한 연구는 대단히 흥미로운 분야이다. C_3 , C_6 대칭성을 띄는 별 모양 분자들은 파이-공액(pi-conjugation) 길이 확장이 가능한 구조를 가지기 때문에, 재료과학 분야에서 상당한 주목을 받고 있다. 특히 D_{6h} 대칭성을 띄는 헥사에틸닐벤젠 유도체들은 덴드리머(dendrimer)의 중심구조체로서 원반형액정(discotic liquid crystal)과 기능성 염료 물질 구성에 사용된다. 최신 연구 경향에 발맞춰 본 연구실에서는 벤젠 고리를 중심으로 C_3 , C_6 대칭성을 가지는 별 모양의 올리고싸이오펜(oligothiophene)을 시료로 하여 온도 변화에 따른 형태변화와 그 광화학, 광물리적 성질에 대하여 연구하였다.

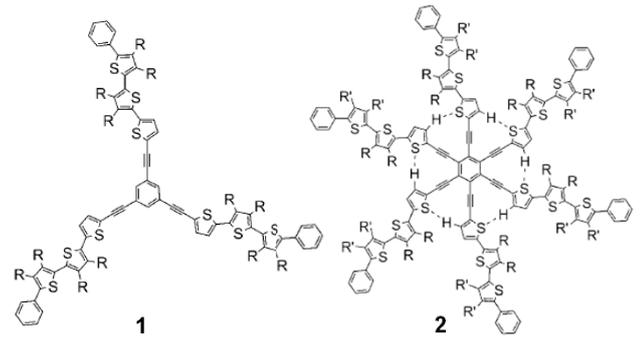


Figure 1. Star-shaped Oligothiophene 3mer 1과 6mer 2의 분자 구조

본 연구실에서 실험을 진행한 시료인 3mer과 6mer는 각각 별 모양의 올리고싸이오펜으로 벤젠 고리를 중심으로 한 구조체에 메타 위치에 세 개의 올리고싸이오펜 가지를 붙인 구조와 오르소, 파라 위치에 여섯 개의 올리고싸이오펜 가지를 붙인 구조이다. 또한 용액 상태에서의 용해도를 높이기 위해 싸이오펜에의 치환체로서 노르말 부틸기를 도입하였다. Figure 2를 보면 3mer의 stokes shift 값에 비해 6mer의 stokes shift 값이 현저히 작은 것을 볼 수 있다. 이것은 3mer과 6mer의 구조적 차이로 인해 발생하는 결과로서 해석하였다. 3mer에 비해 6mer가 구조적 경직성이 심하기 때문에 구조 변화에 따른 에너지 손실량이 상대적으로 적다는 해석은 매우 일반적이다. 또한 Figure 2에서의 시간 의존성 밀도범함수 이론을 통한 진동세기 계산 결과를 통하여 바닥상태에서 분자의 싸이오펜 단위체들 사이가 평평한 상태가 아니라 꺾여있는 상태임을 유추할 수 있다. 마지막으로 3mer보다 6mer의 흡수 스펙트럼이 장파장 영역에 위치하는 것은 페닐 고리를 중심으로 오르소, 파라 위치에 자리잡은 올리고싸이오펜 가지의 파이-공액 길이 확장이 가능하기 때문이다.

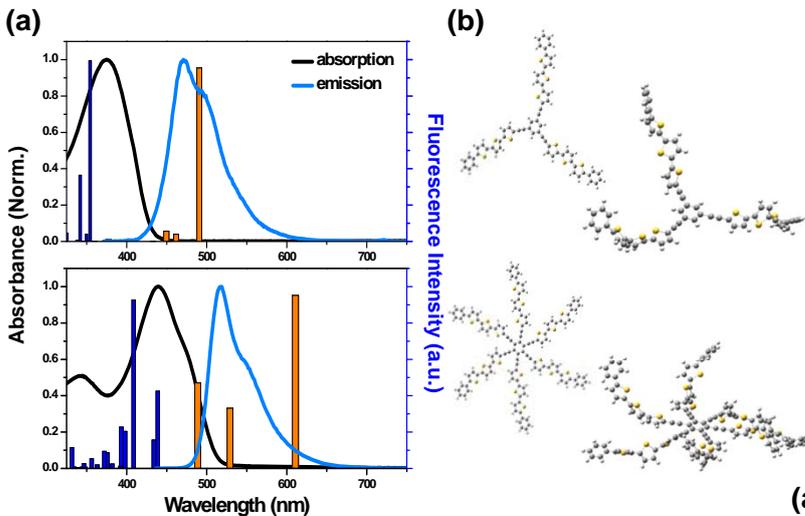


Figure 2. (a) 사이클로헥세인에서 3mer, 6mer의 정류상태 흡수(검은색), 형광(파란색) 스펙트럼과 시간의존성 밀도범함수 이론(TD-DFT) 계산을 이용한 분자의 진동세기 계산(꺾인형: 파란색, 평면형:주황색), (위: 3mer, 아래: 6mer) (b) 3mer와 6mer의 평면형(좌), 꺾인형(우)

이것은 열 에너지에 의하여 분자가 out of plane 진동 운동을 함으로서 파이-공액 길이를 감소시키기 때문에 나타난다. 흥미롭게도 3mer과 6mer의 형광 스펙트럼 변화 양상이 뚜렷한 차이를 보인다. 3mer는 온도가 증가함에 따라 형광세기가 증가하지만 6mer는 77 K에서 보이던 뚜렷한 vibronic structure가 점차 사라진다. 형광 소멸시간 변화 추이도 낮은 온도에서는 두개의 소멸시간 상수를 가지다가 실온에서 단일 값을 가지는 정류상태 스펙트럼과 동일한 경향을 보인다. 이 결과는 6mer의 경직성과 여기 상태에서의 평평화 과정에 의한 꺾인형의 감소로 설명할 수 있다. 앞으로는 분자 구조와 상중항(T_N) 상태로의 계간전이(ISC)간 관계에 대한 연구를 진행하기 위한 나노초 순간 흡수(ns-TA) 실험과 단분자 수준의 연구를 계획하고 있다.

계산 결과를 통하여 싸이오펜 가지들의 비틀림 각도 차이에 의해 각도가 완화되었을 때 흡수 스펙트럼이 장파장 이동 현상을 보이며, 이것은 각도에 따라 파이-공액 길이가 변화함을 나타낸다. 싸이오펜을 기본 골격으로 하는 분자들이 성질을 나타내는데 있어서 이와 같은 비틀림 각도는 매우 중요한 고려 대상이다. 구조 변화에 따른 3mer과 6mer의 광학적 성질과 그 차이에 대하여 보다 자세하게 규명하기 위해 온도를 변화시킴으로써 구조변화 정도에 제한을 두었다. 크라이오스탯(cryostat)을 사용하여 77 K부터 실온까지 온도를 변화시켜가며 얻는 정류상태 흡수, 형광 스펙트럼과 형광 소멸시간을 얻을 수 있었다. Figure 3에서 온도가 높아짐에 따라서 흡수 스펙트럼이 단파장 이동하는 것을 볼 수 있다.

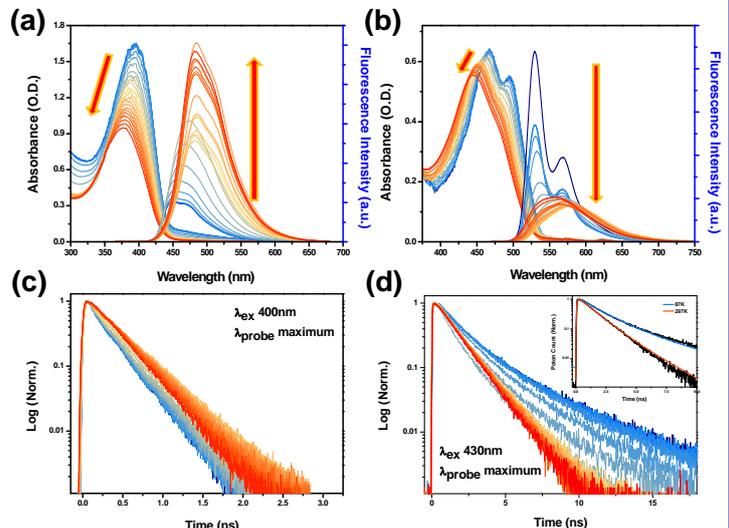


Figure 3. (a) 3mer의 정류상태 온도 의존성 흡수 스펙트럼, (b) 6mer의 정류상태 온도 의존성 흡수 스펙트럼, (c) 3mer의 시간 상관 단일 광자 계수 측정법을 이용한 형광 소멸시간, (d) 6mer의 시간 상관 단일 광자 계수 측정법을 이용한 형광 소멸시간 (77 K: 파란색, 297 K: 빨간색)

Excited-State Dynamics of Macrocyclic Thiophenes Probed by Single-Molecule Fluorescence Spectroscopy

싸이오펜은 파이 공액이 잘 되어 있는 물질로써 전이 금속을 촉매로 사용하는 교차 결합 반응을 통해 다양한 형태의 폴리머 및 올리고머를 합성할 수 있다. 최근에는 체인 길이 분포가 균일하지 않고 파이 공액 경로 끊어짐 현상이 나타나는 폴리 싸이오펜을 대신하여 구조적으로 잘 정의되어 있고 체인 길이가 일정한 올리고 싸이오펜이 새롭게 주목 받고 있으며 이에 본 연구에서는 원형 구조를 가지는 원형 올리고 싸이오펜 (5T-N, N = 2, 3, 4, 5, 6)의 광물리적 특성을 단분자 수준에서 연구하고자 하였다 (Figure 1).

5T-N의 시간에 따른 형광 세기 추이 (fluorescence intensity trajectory)에서 단위체인 5T의 개수와 형광 세기 레벨의 개수가 일치하는 특징으로부터 단분자 수준에서 원형 올리고 싸이오펜의 형광 동역학적 특징은 단위체인 5T 사이의 엑시톤 상호작용에 의해 결정되는 것을 확인하였다. 이러한 선행 연구를 바탕으로 본 연구에서는 5T-N의 여기 상태 동역학을 공초점 현미경법 (confocal laser scanning microscopy)을 이용한 형광 검출을 통해서 고찰하였다.

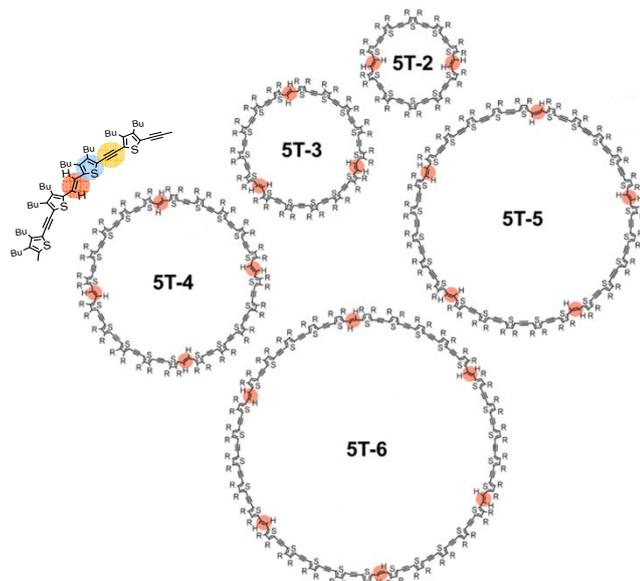


Figure 1. 싸이오펜으로 이루어진 원형 올리고머의 분자 구조.

Figure 2(a)에서 볼 수 있듯이, 5T-N의 형광 세기 추이들은 ms - s 시간 범위를 가지는 일시적 형광 소멸 (fluorescence intermittency) 현상을 나타낸다. 일시적 형광 소멸 시간의 확률 분포를 통계 처리하면 Figure 2(b)에서와 같이 로그-로그 스케일에서 선형적 특징을 나타내는데, 이는 일시적 형광 소멸 시간의 확률 분포가 지수 법칙 (power-law statistics)을 따름을 의미한다. 단위체 5T는 강한 전자 전이 특성을 나타내는 것으로 잘 알려져 있으므로 5T에서 5T를 둘러싸고 있는 폴리머 매질로의 전자 이동이 일어나 5T 라디칼이 형성되고 (전자 터널 효과), 전이된 전자는 폴리머 매질 내에서 자기 트래핑 (self-trapping)되는 일련의 메커니즘을 통해 실험적으로 관찰된 지수 법칙을 설명할 수 있다 (Figure 2(c)).

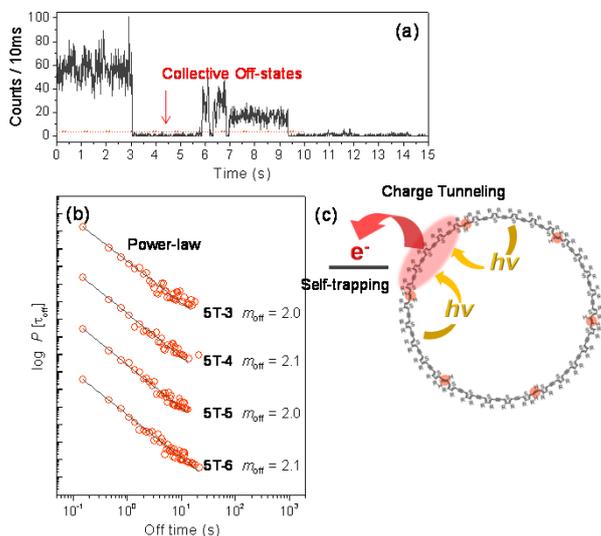


Figure 2. (a) 일시적 형광 소멸 현상을 나타내는 5T-3 분자의 형광 세기 추이. (b) 지수 법칙을 따르는 일시적 형광 소멸 시간의 확률 분포. (c) 전자터널효과 및 자기트래핑에 대한 모식도.

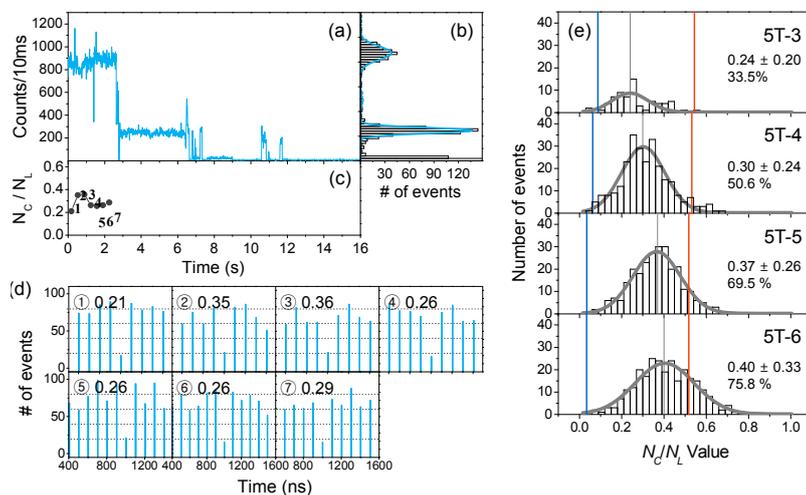


Figure 3. 단계적 형광 세기 강소를 나타내는 5T-3 분자의 형광 세기 추이 (a) 및 형광 세기에 대한 히스토그램 (b). 첫 번째 형광 세기 레벨에서의 N_c/N_L 값의 시간에 따른 변화 (c)와 각 점에 해당하는 광자간 도착시간 차이 히스토그램 (d). 각 70개씩의 분자에 대한 N_c/N_L 값의 통계적 분포 (e).

여기 공초점 동시성 측정법 (coincidence measurement) 실험을 수행하여 5T-N의 여기 에너지 전달 효율을 비교하였다. 상대적으로 센 펄스 레이저 광원을 이용하여 복수의 형광체를 가지는 단분자 시스템을 여기시켰을 때, singlet-singlet annihilation 과정이 효율적으로 일어나면 N_c/N_L 값이 0에 가까워진다. Figure 3(a)-(d)는 5T-3의 대표적인 형광 세기 추이와 첫 번째 형광 세기 레벨에서 고찰한 광자간 도착시간 차이 히스토그램 및 이로부터 얻어낸 N_c/N_L 값의 시간에 따른 변화를 보여주고 있다. 이 그림에서 N_c/N_L 값이 계속적으로 ~0.2의 값을 나타내는 사실로부터 5T-3에서 여기 에너지 이동이 효율적임을 예측할 수 있다. 5T-N의 사이즈가 커짐에 따라서 N_c/N_L 값이 점차적으로 증가하는데 (Figure 3(e)) 이는 큰 원형 싸이오펜 올리고머들이 가지는 구조적 유연성으로 인해 다수의 비방사 전이 경로를 가지는 구조적 이질성이 나타나기 때문으로 해석할 수 있다.

Doubly β -Functionalized Porphyrin Sensitizes with Electron-donating Substituent for Highly Efficient Dye-sensitized Solar Cells

포피린은 광화학적 안정성이 크고 합성이 점점 용이해지고 있으며 가시광선 영역의 빛을 흡수하는 능력이 뛰어나므로 염료감응 태양전지의 염료로써 상당히 촉망 받는 분자이다. 그러나 염료감응 태양전지에서 포피린의 효율은 충분히 높지 못하기 때문에 효율을 높이기 위한 분자 설계가 활발히 이루어지고 있다. 기본적인 포피린 염료는 포피린(Porphyrin)-연결부위(Bridge)-전자 받게 그룹(Acceptor)의 구조를 가지는데, 평평하면서 전도성이 좋고 공역을 확장시킬 수 있는 사이오펜을 연결부위에 도입하고 기존에 사용하였던 (-COOH)기보다 더 좋은 전자 받게 그룹인 cyanoacrylic acid를 도입하였다. 그리하여 연결부위의 길이를 변화시키거나 포피린의 베타 위치에서의 연결부위 개수를 변화시켜 전자가 주입되는 효율의 변화를 관측하고자 하였다.

밀도범함수이론(DFT) 계산 결과에서 HOMO는 전자주개 역할을 하는 diaryl amino group 에 전자가 편중되어 있지만, LUMO는 전자받개 역할을 하는 베타 위치의 side chain에 전자가 편중되어 있음으로 해서 전자 분리가 효율적으로 일어나는 것을 알 수 있었다. 이렇게 diaryl amino group에 편중되어 있는 전자밀도는 TiO_2 로의 전자주입을 이루게 하는 추진력을 제공하고, 전자받개의 말단에 편중되어 있는 전자밀도는 효과적인 전자받개 역할을 하고 있다는 것을 암시한다. 여기에 연결부위의 길이를 사이오펜의 수를 늘려 증가시켰을 때는 TiO_2 로 주입된 전자가 다시 염료와 응집(recombination) 되는 효율이 억제되고, 포피린의 베타 위치의 연결부위를 2중으로 늘려 주었을 때는 단일 작용기로 연결되어 있는 포피린보다 TiO_2 에 더 단단하게 결합할 수 있고 전자가 주입될 수 있는 다양한 경로를 제공하여 줄 것이라 예상할 수 있다.

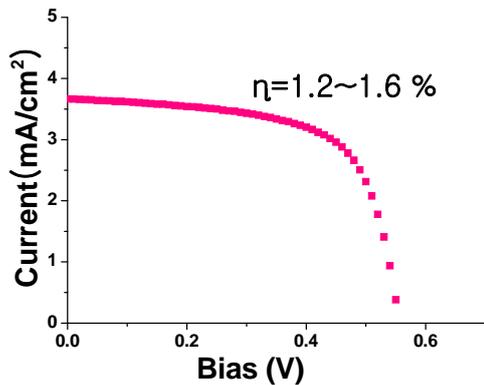


Figure 3. Donor-Porphyrin-Bridge-Acceptor 구조를 가지는 porphyrin system T의 에너지 전환 효율 스펙트럼.

이 결과를 토대로 하여 다음 연구로 전자 받게 그룹과 포피린 본체에 알킬체인(- C_6H_{13})을 도입하여 염료의 응집(aggregation)을 줄여줌으로서 염료감응 태양전지에서 더 효율적인 것으로 기대되는 새로운 전자주개(Donor)-포피린(Porphyrin)-연결부위(Bridge)-전자 받게(Acceptor) 구조의 염료를 합성하려 한다. 또한 염료의 흡착 시간을 달리하여 흡착 시간에 따른 응집(aggregation) 현상의 변화를 알아보려고 한다.

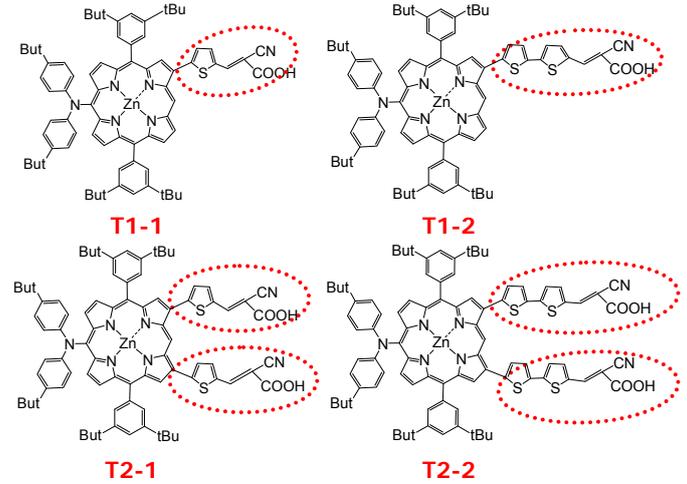


Figure 1. Donor-Porphyrin-Bridge-Acceptor 구조를 가지는 porphyrin systems.

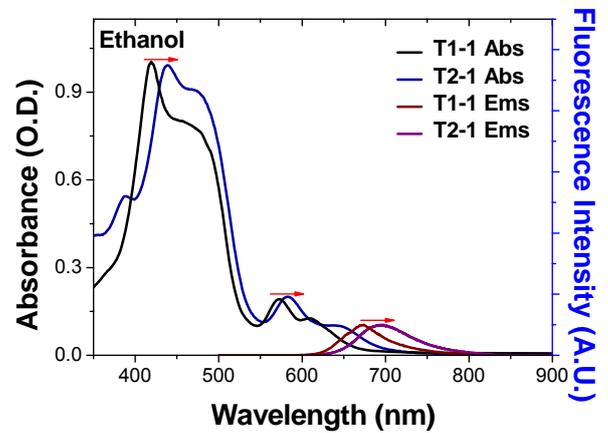


Figure 2. Donor-Porphyrin-Bridge-Acceptor 구조를 가지는 porphyrin system의 흡수 스펙트럼.

에탄올 용액에서 기본적인 포피린 분자 ZnTPP의 흡수 스펙트럼은 423 nm 영역에서 강한 B-밴드, 550 nm 영역에서 Q-밴드를 나타내는데, 새로 합성된 4개의 포피린 시스템은 ZnTPP보다 B-밴드의 피크가 훨씬 넓어진 결과를 나타냄으로써 빛을 흡수할 수 있는 영역이 넓어졌으므로 위의 조건을 만족시키는 것을 알 수 있다. 하지만 모든 포피린 시스템의 에너지 전환 효율은 1.2~1.6%로 좋은 효율을 보이지 않았는데 이는 평평한 포피린 본체와 사이오펜이 단일결합으로 연결되어 있어서 이것이 서로 기울어져 결합이 되어 전자의 이동이 원활하지 않아 효율이 낮은 것으로 생각이 된다. 그리하여 포피린 본체와 벤젠 사이를 비닐기로 연결시킨 포피린 염료 VP1과 VP2를 합성하였고, 이 포피린 염료의 에너지 전환 효율 스펙트럼을 측정해 본 결과 각각 5.42%, 5.89%의 효율값을 나타내었다.

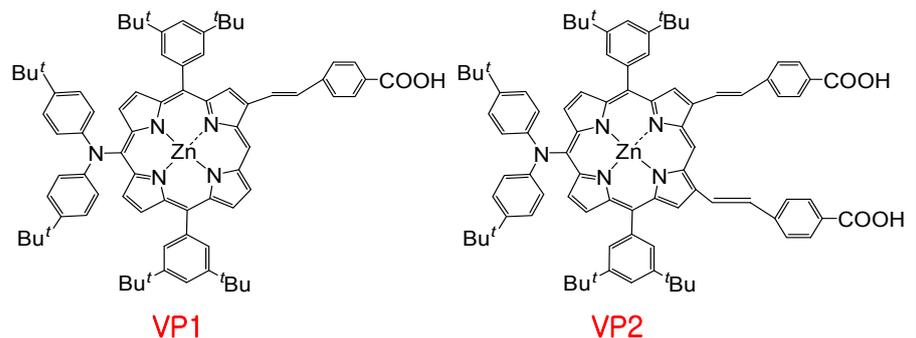


Figure 4. Donor-Porphyrin-Bridge-Acceptor 구조를 가지는 porphyrin systems.

연구단 구성

▶ 연구단장



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

▶ 연구 지원 인력



Secretary Min-Kyung Jeong
wcu-nanobio@yonsei.ac.kr

▶ 연구원



Post Doctoral Fellow Min-Chul Yoon
femtochem@yonsei.ac.kr



Post Doctoral Fellow Jaesung Yang
ip8315@yonsei.ac.kr



Ph.D Candidate Hyejin Yoo
yoohaejin@yonsei.ac.kr



Ph.D. Candidate Jong Min Lim
austerritch@yonsei.ac.kr



Ph.D. Candidate Pyosang Kim
terabithia@yonsei.ac.kr



Ph.D. Candidate Ji-Eun Lee
lucidzeun@yonsei.ac.kr



Ph.D. Candidate Young Mo Sung
seongym@yonsei.ac.kr



Master Candidate Hee Won Bahng
hee-won@yonsei.ac.kr



Master Candidate Young Bean Koo
youngbean@yonsei.ac.kr



Master Candidate Byung Sun Lee
brocks@yonsei.ac.kr



Ph.D. Candidate Heejae Chung
chjhjhj@yonsei.ac.kr



Ph.D. Candidate Won Young Cha
chawonyoung@yonsei.ac.kr



Ph.D. Candidate Seo Hee Kim
seoheeggo@yonsei.ac.kr

연구원 동정

석·박사 통합과정인 양재성 연구원은 2011년 8월 26일 박사학위를 취득하고 본 연구단에서 박사 후 연구원으로 활동 중이다. 석사 과정 연구원인 박선우 연구원은 2011년 2월 28일 석사학위를 취득한 후 LG Chemistry에 취직하였고, 황대섭, 성주영 연구원은 각각 2011년 2월 28일, 8월 26일 석사학위를 취득한 후 유학 준비 중에 있다.

박사 후 연구원으로 활동하던 김길석 연구원은 2011년 3월에 LG Display에 취직하였다.

2011년 3월에 입학한 석·박사 통합과정인 정희재 연구원과 석사과정 이병선 연구원은 각각 Thiophene의 분광학적 특성 연구, 여러 분자들의 이광자 흡수 현상 연구를 진행하고 있다. 2011년 9월에 석·박사 통합과정으로 입학한 차원영, 김서희 연구원은 각각 Expanded Porphyrin의 방향성 조절 연구, 분자의 stacking에 따른 aggregation 연구를 진행 중이다.

석·박사 통합과정인 양재성 연구원은 우수한 연구 결과를 바탕으로 2011년 8월 중국에서 개최된 International Conference on Photochemistry에서 Best Poster 상을, 2011년 9월 108회 대한화학회 학술발표회에서는 박사학위 우수논문상을 수상하였다.

석·박사 통합과정인 임종민, 김표상 연구원은 2011년 8월에 미국 신타클라라에 위치한 Spectra-Physics 본사를 방문하여 LASER system에 관한 교육을 이수하였다.

연구실 활동

본 연구실은 동계 워크샵 (2011년 2월)과 하계 워크샵 (2011년 8월)을 각각 실시하였다. 전 연구원이 참석한 본 행사를 통해 반기별 연구 성과 보고와 미래 연구방향 및 개선점에 대한 토론과 더불어 선·후배들간의 우애를 돈독히 할 수 있는 기회로 삼을 수 있었다. 또한 서로간의 토의를 통해 애로사항 및 개선점에 대한 허심탄회한 대화를 나눌 수 있었다.

본 연구실은 2011년 5월 14일 교수님과 졸업생, 재학생이 한자리에 모여 '제 5회 기능성 파이프 전자 시스템 분광학 연구실 홈커밍데이'를 개최하였다. 이 행사에는 본 연구실의 지도교수님이신 김동호 교수님, 서울대학교 정대홍 교수님, 경희대학교 송재규 교수님, 성균관대학교 안태규 교수님, 조선대학교 임종국 교수님 등 본 연구실을 거쳐간 많은 선배님들과 현 연구실 구성원들이 동참하여 행사의 취지를 빛내주었다. 올해로 5회째를 맞는 이 행사는 사제지간의 정과 선후배간의 우정을 돈독히 쌓을 수 있는 좋은 기념일로 자리잡았다.

국내 외 연구논문 발표 (2010.9.-2011.9.)

1. Sun Woo Park, Dae Sub Hwang, Dong Young Kim, Dongho Kim
"Doubly β -Functionalized Zinc(II) Porphyrin-Sensitized TiO₂ Solar Cells"
Journal of the Chinese Chemical Society, **2010**, 57(5B), 1111-1118.
2. Seong-Jun Yoon, Jong Won Chung, Johannes Gierschner, Kil Suk Kim, Moon-Gun Choi, Dongho Kim, Soo Young Park
"Multistimuli Two-Color Luminescence Switching via Different Slip-Stacking of Highly Fluorescent Molecular Sheets"
Journal of the American Chemical Society, **2010**, 132(39), 13675-13683.
3. Takashi Hashimoto, Takuma Nishimura, Jong Min Lim, Dongho Kim, Hiromitsu Maeda
"Formation of Metal-Assisted Stable Double Helices in Dimers of Cyclic Bis-Tetrapyrroles that Exhibit Spring-Like Motion"
Chemistry-A European Journal, **2010**, 16(38), 11653-11661.
4. Shanmugam Easwaramoorthi, Pyosang Kim, Jong Min Lim, Suhee Song, Honsuk Suh, Jonathan L. Sessler, Dongho Kim
"The Self-Assembly and Photophysical Characterization of Tri(cyclopenta[def]phenanthrene)-derived Nanoparticles: A Template Free Synthesis of Hollow Colloidosomes"
Journal of Materials Chemistry, **2010**, 20(43), 9684-9694.
5. Ji Haeng Heo, Toshiaki Ikeda, Jong Min Lim, Naoki Aratani, Atsuhiko Osuka, Dongho Kim
"Molecular-Shape-Dependent Photophysical Properties of Meso- β Doubly Linked Zn(II) Porphyrin Arrays and Their Indene-Fused Analogues"
The Journal of Physical Chemistry B, **2010**, 114(45), 14528-14536.
6. Shinya Ikeda, Motoki Toganoh, Shanmugam Easwaramoorthi, Jong Min Lim, Dongho Kim, Hiroyuki Furuta
"Synthesis and Photophysical Properties of N-Fused Tetraphenylporphyrin Derivatives: Near-Infrared Organic Dye of [18]Annulenic Compounds"
The Journal of Organic Chemistry, **2010**, 75(24), 8637-8649.

7. Dongyong Kim, Jungmi Heo, Sujin Ham, Hyejin Yoo, Chi-Hwa Lee, Hongsik Yoon, Duyeol Ryu, Dongho Kim, Woo-Dong Jang
“Cyclodipeptide-Bridged Porphyrin Dimer Supramolecular Assemblies”
Chemical Communications, **2011**, 47(8), 2405–2407.
8. Kil Suk Kim, Jong Min Lim, Radomir Myśliborski, Miłosz Pawlicki, Lechosław-Grażyński, Dongho Kim
“Origin of Ultrafast Radiationless Deactivation Dynamics of Free-Base Subpyriporphyrins”
The Journal of Physical Chemistry Letters, **2011**, 2(5), 477–481.
9. Shin-ya Hayashi, Eiji Tsurumaki, Yasuhide Inokuma, Pyosang Kim, Young Mo Sung, Dongho Kim, Atsuhiko Osuka
“Synthesis and Properties of Boron(III)-Coordinated Subbacteriochlorins”
Journal of the American Chemical Society, **2011**, 133(12), 4254–4256.
10. Shin-ya Hayashi, Jooyoung Sung, Young Mo Sung, Yasuhide Inokuma, Dongho Kim, Atsuhiko Osuka
“Oxocyclohexadienylidene-Substituted Subporphyrins”
Angewandte Chemie International Edition, **2011**, 50(14), 3253–3256.
11. Atanu Jana, Jong Min Lim, Sun Woo Park, Dongho Kim, Parimal K Bharadwaj
“A Comparative Study of Third-Order Optical Nonlinearity of Symmetrical Dipolar Chromogenic Probes and Their Enhancement by Different Metal Ions”
Indian Journal of Chemistry, Section A: Inorganic, Bioinorganic, Physical, Theoretical & Analytical Chemistry, **2011**, 50A(3-4), 511–518.
12. Chi-Hwa Lee, Hongsik Yoon, Pyosang Kim, Sung Cho, Dongho Kim, Woo-Dong Jang
“An Indolocarbazole-Bridged Macrocyclic Porphyrin Dimer Having Homotropic Allostereism with Inhibitory Control”
Chemical Communications, **2011**, 47(14), 4246–4248.
13. Jong Min Lim, Mitsunori Inoue, Young Mo Sung, Masaaki Suzuki, Tomohiro Higashino, Atsuhiko Osuka, Dongho Kim
“Conformation Dynamics of Non-, Singly- and Doubly-N-Fused [28]Hexaphyrins Revealed by Photophysical Studies”
Chemical Communications, **2011**, 47(13), 3960–3962.
14. Pyosang Kim, Jooyoung Sung, Hiroki Uoyama, Tetsuo Okujima, Hidemitsu Uno, Dongho Kim
“Ultrafast Intramolecular Energy Relaxation Dynamics of Benzoporphyrins: Influence of Fused Benzo Rings on Singlet Excited States”
The Journal of Physical Chemistry B, **2011**, 115(14), 3784–3792.
15. Jooyoung Sung, Pyosang Kim, Yoen Ok Lee, Jong Seung Kim, Dongho Kim
“Characterization of Ultrafast Intramolecular Charge Transfer Dynamics in Pyrenyl Derivatives: Systematic Change of the Number of Peripheral N,N-Dimethylaniline Substituents”
The Journal of Physical Chemistry Letters, **2011**, 2(7), 818–823.
16. Pyosang Kim, Toshiaki Ikeda, Jong Min Lim, Jaeheung Park, Manho Lim, Naoki Aratani, Atsuhiko Osuka, Dongho Kim
“Excited-State Energy Relaxation Dynamics of Triply Linked Zn(II) Porphyrin Arrays”
Chemical Communications, **2011**, 47(15), 4433–4435.
17. Min-Chul Yoon, Jae-Yoon Shin, Jong Min Lim, Shohei Saito, Tomoki Yoneda, Atsuhiko Osuka, Dongho Kim
“Solvent-Dependent Aromatic versus Antiaromatic Conformational Switching in Meso-(Heptakis)pentafluorophenyl [32]Heptaphyrin”
Chemistry-A European Journal, **2011**, 17(24), 6707–6715.
18. Yosuke Hayashi, Shigeru Yamaguchi, Won Young Cha, Dongho Kim, Hiroshi Shinokubo
“Synthesis of Directly Connected BODIPY Oligomers through Suzuki–Miyaura Coupling”
Organic Letters, **2011**, 13(12), 2992–2995.
19. Se-Young Kee, Jong Min Lim, Soo-Jin Kim, Jaeduk Yoo, Jung-Su Park, Tridib Sarma, Vincent M. Lynch, Pradeepta K. Panda, Jonathan L. Sessler, Dongho Kim, Chang-Hee Lee
“Conformational and Spectroscopic Properties of π -Extended, Bipyrrrole-Fused Rubyrin and Sapphyrin Derivatives”
Chemical Communications, **2011**, 47(24), 6813–6815.
20. Chihiro Maeda, Tomoki Yoneda, Naoki Aratani, Min-Chul Yoon, Jong Min Lim, Dongho Kim, Naoki Yoshioka, Atsuhiko Osuka
“Synthesis of Carbazole-Containing Porphyrinoids by a Multiple Annulation Strategy: A Core-Modified and π -Expanded Porphyrin”
Angewandte Chemie International Edition, **2011**, 50(25), 5691–5694.

21. Takayuki Tanaka, Naoki Aratani, Jong Min Lim, Kil Suk Kim, Dongho Kim, Atsuhiko Osuka
“Porphyrin-Hexaphyrin Hybrid Tapes”
Chemical Science, **2011**, 2(7), 1414–1418.
22. Kil Suk Kim, Young Mo Sung, Takashi Matsuo, Takashi Hayashi, Dongho Kim
“Investigation of Aromaticity and Photophysical Properties in [18]/[20] π Porphycene Derivatives”
Chemistry-A European Journal, **2011**, 17(28), 7882–7889.
23. Daesub Hwang, Horim Lee, Sung-Yeon Jang, Seong Mu Jo, Dongho Kim, Yongsok Seo, Dong Young Kim
“Electrospray Preparation of Hierarchically-Structured Mesoporous TiO₂ Spheres for Use in Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells”
ACS Applied Materials & Interfaces, **2011**, 3(7), 2719–2725.
24. Jaesung Yang, Ji-Eun Lee, Chang Yeon Lee, Naoki Aratani, Atsuhiko Osuka, Joseph T. Hupp, Dongho Kim
“The Role of Electronic Coupling in Linear Porphyrin Arrays Probed by Single-Molecule Fluorescence Spectroscopy”
Chemistry-A European Journal, **2011**, 17(33), 9219–9225.
25. Sung Cho, Min-Chul Yoon, Kil Suk Kim, Pyosang Kim, Dongho Kim
“Electron Delocalization in Various Triply Linked Zinc(II) Porphyrin Arrays: Role of Antiaromatic Junctions between Aromatic Porphyrins”
Physical Chemistry Chemical Physics, **2011**, 13(36), 16175–16181.
26. Ji-Eun Lee, Jaesung Yang, Dongho Kim
“Single-Molecule Fluorescence Dynamics of Butadiyne-Linked Porphyrin Dimer: Effect of Conformational Flexibility in Host Polymers”
Faraday Discussions, **2011**, *in press*.
27. Masatoshi Ishida, Sun Woo Park, Daesub Hwang, Young Bean Koo, Jonathan L. Sessler, Dong Young Kim, Dongho Kim
“Donor-Substituted β -Functionalized Porphyrin Dyes on Hierarchically-Structured Mesoporous TiO₂ Spheres. Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells”
The Journal of Physical Chemistry C, **2011**, 115(39), 19343–19354.
28. Masatoshi Ishida, Jae-Yoon Shi, Jong Min Lim, Byung Sun Lee, Min-Chul Yoon, Taro Koide, Jonathan L. Sessler, Atsuhiko Osuka, Dongho Kim
“Neutral Radical and Singlet Biradical Forms of Meso-Free, Keto, and Diketo Hexaphyrins (1.1.1.1.1): Effects on Aromaticity and Photophysical Properties”
Journal of the American Chemical Society, **2011**, 133(39), 15533–15544.
29. Shunichi Fukuzumi, Kei Ohkubo, Yuki Kawashima, Dong Sub Kim, Jung Su Park, Atanu Jana, Vincent M. Lynch, Dongho Kim, Jonathan L. Sessler
“Ion-Controlled On–Off Switch of Electron Transfer from Tetrathiafulvalene Calix[4]pyrroles to Li⁺@C₆₀”
Journal of the American Chemical Society, **2011**, *in press*.
30. Vladimir V. Roznyatovskiy, Jong Min Lim, Vincent M. Lynch, Byung Sun Lee, Dongho Kim, Jonathan L. Sessler
“ π -Extension in Expanded Porphyrins: Cyclo[4]naphthobipyrrole”
Organic Letters, **2011**, *in press*.

국내 외 학술회의 발표

국제 학술회의 초청 강연

Dongho Kim “Role of Electronic Coupling in Various Molecular Assemblies”, 60th Anniversary Conference on Coordination Chemistry in OSAKA(60CCCO), September 27-30, 2010, Japan.

Dongho Kim “The Role of Electronic Couplings in Photophysical Properties of Various Porphyrin Arrays”, International Symposium on Supramolecular Chemistry, October 9-10, 2010, Kangwon National University, Korea.

Dongho Kim “Electronic Couplings in Various-Stacked Peryleneimide Assemblies”, New Trend in Functional Molecules Symposium, October 16, 2010, Yonsei University, Korea.

Dongho Kim “The Role of Electronic Couplings in Photophysical Properties of Various Porphyrin Arrays”, Korea-Japan Frontier Photoscience Conference, October 23-26, 2010, Yeungnam University, Korea.

Dongho Kim "Spectroscopic Distinction of Aromaticity in Various [26]- and [28]Hexaphyrins with Hückel, Twisted Hückel and Möbius Topologies", 2nd International Symposium on Emergence of Highly Elaborated π -Space and Its Function, November 11-13, Kyoto University, 2010, Japan

Dongho Kim "Role of Electronic Couplings in Photophysical Properties of Various Molecular Assemblies", The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, December 15-20, 2010, U.S.A.

Dongho Kim "The Role of Electronic Couplings in Photophysical Properties of Various Molecular Assemblies" A Royal Society Theo Murphy International Scientific Meeting, April 27-29, 2011, The Kavli Foundation, UK.

Dongho Kim "The Role of Electronic Couplings in Photophysical Properties of Various Molecular Assemblies", 2011 International Symposium on Molecular Systems, May 9-11, 2011, Kyushu University, Japan.

Dongho Kim "The Role of Electronic Couplings in Excitation Energy Transfer Processes of Various Molecular Assemblies", 3rd Georgian Bay International Conference on Bioinorganic Chemistry, June 1, 2011, The University of Western Ontario, Canada

Dongho Kim "Excitation Energy Transfer Processes in Various Porphyrin Molecular Assemblies", XXV International Conference on Photochemistry, August 7-12, 2011, China.

Dongho Kim "The Role of Electronic Couplings in Photophysical Properties of Various Molecular Assemblies", Faraday Discussion 155: Artificial Photosynthesis, September 5-7, 2011, University of Edinburgh, UK.

Dongho Kim "Excitation Energy Transfer Processes in Various Porphyrin Molecular Assemblies", Post Faraday Meeting, Artificial Photosynthesis, September 8-9, 2011, University of Edinburgh, UK.

해외 초청 강연

Dongho Kim "The Role of Electronic Coupling in Photophysical Properties of Various Molecular Assemblies", January 21, 2011, National Chung Hsing University, Taiwan.

Dongho Kim "Spectroscopic Investigation on Exciton Delocalization of Various Molecular Arrays", January 22, 2011, National Chi Nan University, Taiwan.

Dongho Kim "Möbius Aromaticity and Antiaromaticity: Outlook into Expanded Porphyrins", January 24, 2011, Academia Sinica, Taiwan.

Dongho Kim "Photoelectrochemical Properties of Doubly beta-Functionalized Porphyrin Sensitizers for Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells", January 25, 2011, National Chiao Tung University, Taiwan.

Dongho Kim "The Role of Electronic Couplings in Excitation Energy Transfer Processes of Various Molecular Assemblies", April 26, 2011, Oxford University, UK.

국제 학술회의 발표

구두발표

Jooyoung Sung "Characterization of Ultrafast Intramolecular Charge Transfer Dynamics in Pyrenyl Derivatives: Systematic Change on Number of Peripheral N,N-dimethylaniline Substituents", The 2011 International Symposium on Molecular Systems, May 9, 2011, Kyushu University, Japan.

Hee Won Bahng "Ensemble and Single-Molecule Study on Excitation Energy Transfer Process in Phenyl Linked Perylenebisimide(PBI) Arrays", The 2011 International Symposium on Molecular Systems, May 9, 2011, Kyushu University, Japan.

포스터발표

Kil Suk Kim "Comparative Photophysical Properties of Trifluoromethyl Substituted [18]/[20] π Porphycene Derivatives", The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, December 15-20, 2010, U.S.A.

Jaesung Yang "The Role of Electronic Coupling in Linear Porphyrin Arrays Probed by Single-Molecule Fluorescence Spectroscopy", The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, December 15-20, 2010, U.S.A.

Ji-Eun Lee "Fluorescence Dynamics of Chlorophyll Trefoils in the Solid State Studied by Single-Molecule Fluorescence Spectroscopy", The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, December 15-20, 2010, U.S.A.

Jaesung Yang “Single-Molecule Photophysical Properties of Expanded Macrocyclic Oligothiophenes”, Frontiers of Biophysics, May 16, 2011, Seoul National University, Korea.

Hyejin Yoo “Polymer Matrix Dependence of Conformational Dynamics within π -Stacked Perylenediimide Dimer and Trimer as Revealed by Single-Molecule Fluorescence Spectroscopy”, Frontiers of Biophysics, May 16, 2011, Seoul National University, Korea.

Ji-Eun Lee “Single-Molecule Fluorescence Study on Electronic Couplings through the Bridge in Alkynylene-Linked Zn(II) Porphyrin Dimers”, Frontiers of Biophysics, May 16, 2011, Seoul National University, Korea.

Hee Won Bahng “Ensemble and Single-Molecule Study on Excitation Energy Transfer Process in Phenylene Linked Perylenebisimide Arrays”, Frontiers of Biophysics, May 16, 2011, Seoul National University, Korea.

Min-Chul Yoon “Optical Probing of Dynamic Switching between Hückel Antiaromatic and Möbius Aromatic Conformations in meso-Aryl [28]Hexaphyrin”, Femto10 – The Madrid Conference on Femtochemistry (Frontiers of Ultrafast Phenomena in Chemistry, Physics and Biology), July 10-15, 2011, Universidad Complutense, Spain.

Min-Chul Yoon “Investigation of Ultrafast Exciton Coupling Dynamics of Perylene Bisimide Arrays by using Time-resolved and Single Molecule Spectroscopy”, Femto10 – The Madrid Conference on Femtochemistry (Frontiers of Ultrafast Phenomena in Chemistry, Physics and Biology), July 10-15, 2011, Universidad Complutense, Spain

Pyosang Kim “Ultrafast Intramolecular Energy Relaxation Dynamics of Benzoporphyrins Probed by Femtosecond Fluorescence Upconversion”, Femto10 – The Madrid Conference on Femtochemistry (Frontiers of Ultrafast Phenomena in Chemistry, Physics and Biology), July 10-15, 2011, Universidad Complutense, Spain

Pyosang Kim “Characterization of Ultrafast Intramolecular Charge Transfer Dynamics in Pyrenyl Derivatives: Systematic Change on Number of Peripheral N,N-dimethylaniline Substituents”, Femto10 – The Madrid Conference on Femtochemistry (Frontiers of Ultrafast Phenomena in Chemistry, Physics and Biology), July 10-15, 2011, Universidad Complutense, Spain

Young Mo Sung “Temperature Dependent Excited-State Dynamics of BCOD- and Benzo-Fused Triphyrins (2.1.1)”, XXV International Conference on Photochemistry, August 9, 2011, Photochemistry Association of Chinese Chemical Society, China

Jaesung Yang “Single-Molecule Photophysical Properties of π -Expanded Macrocyclic Oligothiophenes”, XXV International Conference on Photochemistry, August 10, 2011, Photochemistry Association of Chinese Chemical Society, China

Hyejin Yoo “Polymer Matrix Dependence of Conformational Dynamics within π -Stacked Perylenediimide Dimer and Trimer as Revealed by Single-Molecule Fluorescence Spectroscopy”, 12th Conference on Methods and Applications of Fluorescence (MAF 12), September 11-14, 2011, France

Ji-Eun Lee “Single-Molecule Fluorescence Dynamics of Perylenediimides Cyclic Arrays”, 12th Conference on Methods and Applications of Fluorescence (MAF 12), September 11-14, 2011, France

국내 학술회의 발표

포스터

Min-Chul Yoon “펄토초 형광 합주파수법을 이용한 벤조 포피린에서의 극초단 에너지소멸 동역학 연구”, Advanced Lasers and Their Applications, May 11, 2011, 한국광학회 양자전자분과, Korea

Kil Suk Kim “Free-base Subpyriporphyrin 분자들의 초고속 여기 상태 동역학에 대한 연구”, Advanced Lasers and Their Applications, May 11, 2011, 한국광학회 양자전자분과, Korea

'Chemistry – A European Journal'지 VIP paper 및 표지논문으로 선정



김동호 교수팀, 'Chemistry – A European Journal' 표지논문 게재

확장 포피린 구조와 방향성 연구



화학과 김동호 교수와 윤인철 박사후연구원(제1저자)의 확장 포피린의 구조와 방향성의 관계에 대한 연구 결과가 국제 저명 학술지인 케미스트리 유로피안 저널(Chemistry-A European Journal)(IF 5.382)의 2011년 6월 6일자 VIP(Very Important Paper) 및 표지 논문으로 선정됐다. 케미스트리 유로피안 저널은 유럽 16개국 화학회의 연합학회인 유럽화학술학회(ChemPubSoc Europe)의 대표적인 학회지다.

태양광 에너지 변환, 광 동역학 치료, 데이터 저장, 디스플레이 등의 차세대 소재로 응용가능한 포피린 및 그 유도체들에 대해 오랫동안 연구되어 왔으나 그 물리적 특성에 대한 체계적인 연구는 비교적 많이 진행되지 않았다. 산업적 응용을 위한 소재를 개발하기 위해서 새로운 가능성을 가진 포피린 소재의 합성뿐만 아니라 그 광학적 특성을 밝히는 것이 매우 중요하다.

김동호 교수 팀의 연구결과는 확장 포피린 분자의 구조와 방향성과의 상관관계를 물리화학적으로 심도 있게 분석한 것이다. 특히 시분해 분광학과 양자화학적 이론계산을 통해 휴먼 반방향적 구조와 피비우스 방향적 구조의 존재 및 온도-용매에 따른 상호변환 동역학을 정량적으로 연구했다. 본 연구결과를 통해 다양한 파이전자 시스템의 구조를 해석하고 광학적으로 예측할 수 있는 방법을 제시할 수 있어 동일 유사분야 연구에 대한 가이드라인을 제시할 수 있게 되었다.

확장-피비우스 (반)방향적 구조에 관한 김동호 교수의 최근 선행연구는 국제 과학계의 주목을 받으며, '네이처 케미스트리'(2009년)와 '케미컬 소사이어티 리뷰'(2010년 코지 논문)에 초청 해설 논문으로 실리기도 했다. 뛰어난 학술 업적으로 2006년 한국과학상을 수상한 바 있는 김동호 교수는 현재 기능성 파이전자 시스템 분광학 연구실을 이끌고 있으며, WCU 지능형 나노 복합체 연구단장으로 활발히 연구를 수행 중이다.

노벨원정대가 찾아간 열 번째 주인공, 찰나의 화학을 밝히는 시간 화학자 김동호 박사!

		금) 오후 1시30분 토) 새벽 1시 30분, 4시 30분 일) 저녁 7시
방송보기	프로그램 소개	시청자 게시판
방송시간 : 금요일 오전 11:30, 토요일 20:35(YTN DMB)		

방송보기

김동호 박사 2편

[2011-07-29 13:02:23]

☰ ☱ 목록 | 프린트



노벨원정대가 찾아간 열 번째 주인공, 찰나의 화학을 밝히는 시간 화학자 김동호 박사!

2006년, 한국의 노벨상으로 불리는 한국과학상 화학 부문 수상에 이어 세계 최초로 피비우스 띠 구조의 포피린 분자 합성에 성공!

그 논문은 세계 정상급 학술지 '케미컬 소사이어티 리뷰(CSR)'에 게재되었다.

현재는 레이저 분광학 분야의 세계적 권위자로 우뚝 서 있는 김동호 박사를 만나본다.

FPIES

기능성 파이전자 시스템 분광학 연구실

Spectroscopy Laboratory for Functional π -Electronic Systems

서울특별시 서대문구 신촌동 134번지

Tel.(02)2123-2436, 7620 | Fax.(02)2123-2434 | <http://chem.yonsei.ac.kr/~fpies>