

# FPIES NEWSLETTER

Vol. 15, October, 2012

기능성 파이전자 시스템 분광학 연구실

Spectroscopy Laboratory for Functional  $\pi$ -Electronic Systems

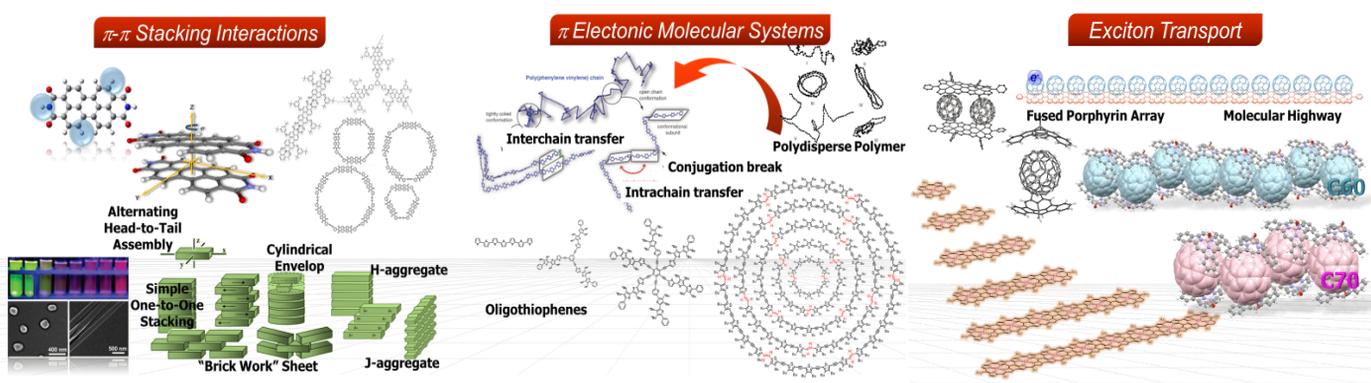
<http://chem.yonsei.ac.kr/~fpies>



YONSEI  
UNIVERSITY

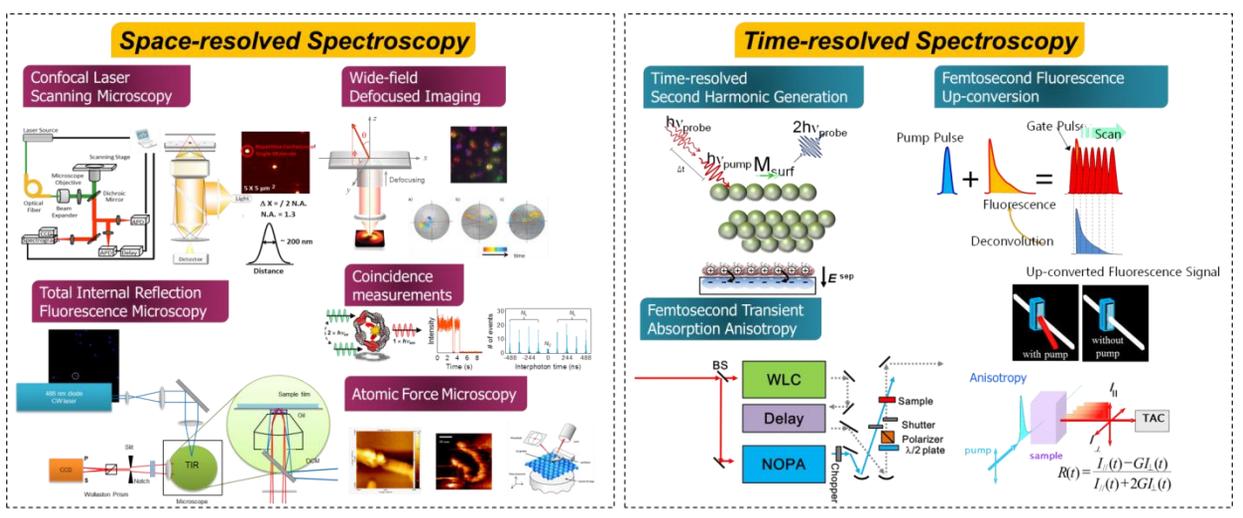


# Main Strategy for Investigation of Molecular Devices



분자 광학 소자를 제작하는데 있어 사용되는 주요 전략은 집광, 에너지 전달, 광유도 전자 전달 과정과 같은 단일방향의 연속적인 반응으로 구성된 고효율의 자연계의 광합성 과정을 모방하는 것이다. 분자 소자가 갖고 있는 전자상태의 특성에 따라 들뜬 상태 동역학, 들뜬 에너지 및 광여기에 의한 전자 전달 과정과 양자 수율이 결정되기 때문에 들뜬 상태에 있는 분자 배열 (array) 시스템의 엑시톤의 상호작용 (excitonic interaction)을 이해하는 것은 분자 소자 개발을 위한 기초 과정이라고 볼 수 있다. 뿐만 아니라 보다 고효율의 분자 소자 개발을 위해서는 분자 내에서 발생하는 초고속 광학 현상을 관찰하고 더욱 나아가 제어할 수 있도록 에너지 (energy), 파장 (wavelength), 파동 벡터 (wave vector), 편광 (polarization), 펄스 폭 (pulse width), 위상 (phase)과 같은 변수를 인위적으로 조절할 수 있어야 한다. 더불어 광학 펄스 제어를 이용한 초고속 분광법의 응용은 분자 시스템의 광물성을 밝히는데 조력하며 광소자와 광학 조절 기술 및 특수한 분자 광소자를 개발에 큰 진보를 가져올 것으로 기대된다.

분자간 엑시톤 상호작용을 이해하는데 있어서 초단파 레이저 펄스의 변수를 조절하는 초고속 결맞음 비선형 분광법, 펌드초 비등방성 형광과 순간흡수감쇠 측정을 이용하였다. 엑시톤 상호작용의 동역학을 조사하기 위해서 구성 단위체간의 연결 길이와 이면각을 체계적으로 변화시킴으로써 1차원, 2차원, 3차원 (선형, 원형, 상자 등)의 분자 어레이 단위체에 대한 체계적인 해석이 가능하게 되었다. 방향성을 갖는 분자 시스템에서  $\pi$ -공액경로와 분자간 상호작용 조절을 통해 달라지는 이광자 흡수와의 상관관계를 정리하였으며, 이와 같은 결과를 바탕으로 하여 다양한 포피린 어레이 시스템 및 확장 포피린 분자들에 적용시켜 이론적 계산, 3차원적 분자 구조, 방향성, 그리고 비선형 광학 성질과의 관계 정립에 지속적인 관심을 기울이고 있다. 더불어 포피린을 연구 주제에서 벗어나 안정성이 뛰어난 퍼릴렌다이아마이드 (PDI) 및 싸이오펜으로 연구를 확장시켰으며 분자 수준에서의 에너지 및 전자 전달 과정의 기본적인 이해를 바탕으로 중합체, 자기 조립된 단층막, 분자 aggregate, 초분자 dendrimer와 같은 여러 시스템으로의 이해를 확장시켰다. 단분자 수준에서의 PDI 삼량체 분자의 디포커스 이미징 실험을 통해 단량체 소멸에 따른 분자의 이중극자 모멘트 변화를 관찰하였고, 이를 토대로 분자의 폴리머 내 배향에 대한 정보를 얻을 수 있었다. 또한, 크게는 파이 공액이 가능한 유기물질에서의 엑시톤 연구를 통한 지식을 바탕으로 나노 크리스탈 (탄소 나노 튜브 carbon nanotube, 그래핀 graphene, 양자점 quantum dot)에서의 엑시톤 동역학 연구로 최근 연구 분야를 확장시킨 바 있다. 이러한 여러 시스템에 대한 분자적인 접근은 공간분해 분광학에서 morphology, domain structure, polymer interchain-interaction, size distribution, orientation과 관련된 기본적인 특성을 이해할 수 있도록 해주었으며 최근 각광받고 있는 양자점의 엑시톤 동역학 과정도 같은 맥락에서 설명할 수 있을 것으로 기대하고 있다.



# Heterodyne-detected Two-dimensional Electronic Spectroscopy : Discovering Nature of Complicated Exciton Couplings

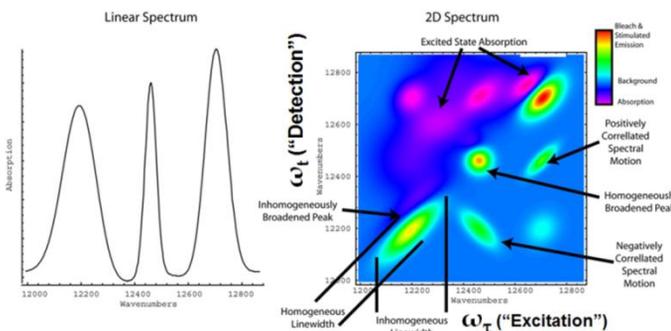


Figure 1. 일차원 흡수 스펙트럼 (좌)과 이차원 스펙트럼(우).

이차원 분광학에서는 세 펨토초 펄스가 시료와 상호작용하여 결맞은 광메아리 신호펄스가 방출되며, 4광파 축합(4-wave mixing)에 해당된다. 따라서 세가지의 측정시간이 정의되며, 각각을 결맞음 시간 (coherence time,  $\tau$ ), 기다림 시간 (waiting time,  $T$ ), 검출시간 (detection time,  $t$ )이라 한다 (Figure 2). 첫 번째 전기장에 의해 생성된 밀도상태 (density state)는 결맞음 시간 동안 전개 후 두 번째 전기장에 의해 바닥 또는 들뜬 전자상태에 여기 (population)가 된다. 기다림 시간  $T$  동안에 에너지 이완에 따른 색상 확산 (spectral diffusion)이 일어나고, 세 번째 전기장에 의해 재 위상화(rephasing) 또는 비재위상화 (nonrephasing)을 통해

다중발색단 (multichromophoric) 시스템에서의 단위체들간의 엑시톤 상호작용 동역학 (exciton coupling dynamics)을 연구하는 것은 매우 중요하다. 본 연구단에서는 그 동안 주로 시간분해 일차원적 분광학을 적용하였지만, 최근 들어 개발된 다양한 비선형 분광학을 적용하여 일차원 분광학보다 더 많은 동역학적 정보를 얻고자 한다. 이차원 분광법은 기존의 일차원 분광법이 가지는 한계인 스펙트럼이 너무 복잡하여 파장이나 공간적으로 고분해능을 구현하지 못하는 단점을 많이 극복하게 해주기 때문이다 (Figure 1).

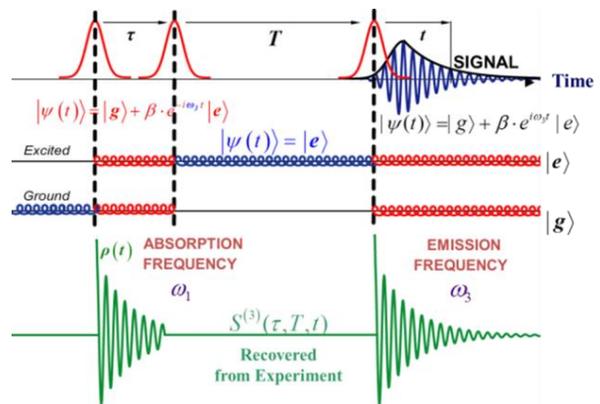


Figure 2. 2차원 분광학의 전기장들과 양자상태의 변화의 상호작용에 관한 모식도.

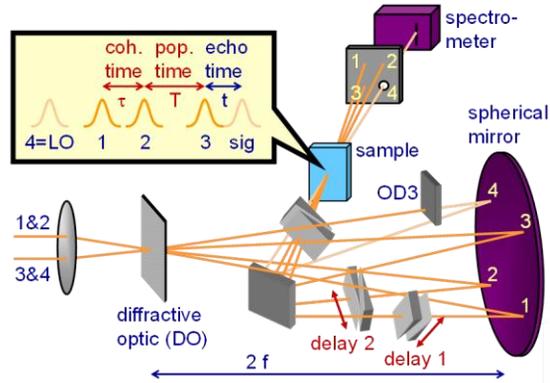


Figure 3. 헤테로다인 측정방식의 이차원 전자 분광기기.

이차원 전자분광학을 이용한 연구결과로서 동종의 다중발색단 시스템에서의 에너지 전달 과정의 연구가 대표적이다 (Figure 4). 불균일 선포 증가로 인하여 일차원 분광법으로는 얻기 힘든 에너지 전달과정을 이차원 분광학을 이용하여 복잡하면서 선택적인 에너지 전달과정의 자세한 메커니즘을 규명할 수 있게 되었다.

결맞음 시간 동안 생성된 위상정보가 복원되거나 위상정보역전이 일어나지 않는다. 단 검출시간에 생성되는 신호전기장의 세기가 너무 미약한 단점이 있다. 이를 극복하기 위해, 헤테로다인-측정의 이차원 분광학에서는 세 펨토초 펄스가 시료와 상호작용하여 결맞은 신호펄스가 방출되는데 이 신호의 전기장을 또 다른 레이저펄스와 시공간상에서 간섭시켜 그 스펙트럼을 단색화장치 결합된 CCD로 측정한다 (Figure 3).

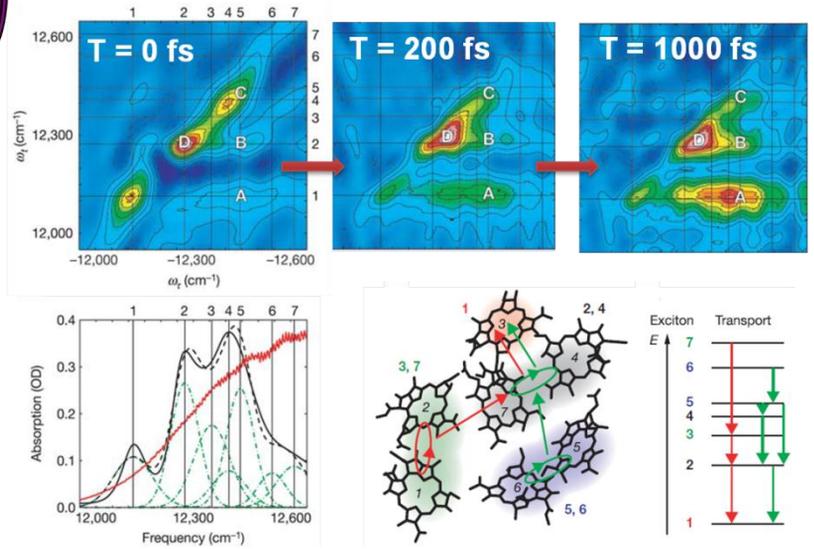


Figure 4. FMO 복합체의 시간분해 이차원 전자분광학 스펙트럼 (상단), 정상상태 흡수 스펙트럼 (왼쪽 하단), 그리고 7개의 박테리오클로로필 사이의 여기 에너지 전달 메커니즘. (T. Brixner et al. Nature 434, 625 2005)

# Laser Scanning Confocal Microscope with Low Temperature System

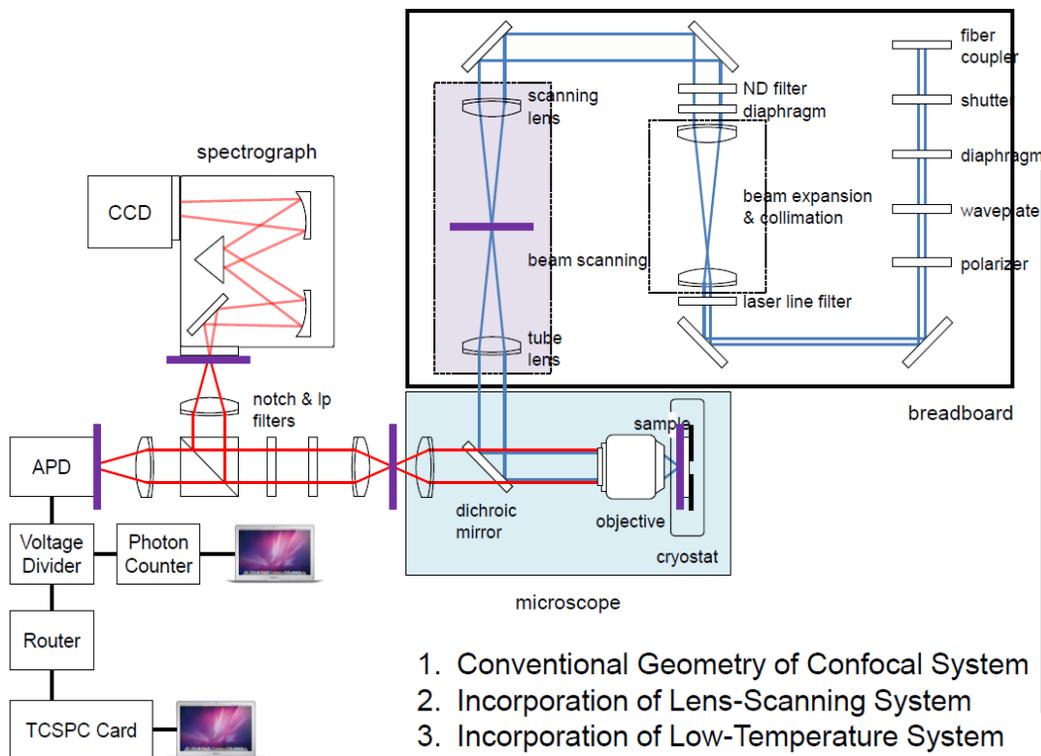


Figure 1. 저온 조건 방식을 병합한 레이저 스캐닝 방식의 공초점 현미경 모식도.

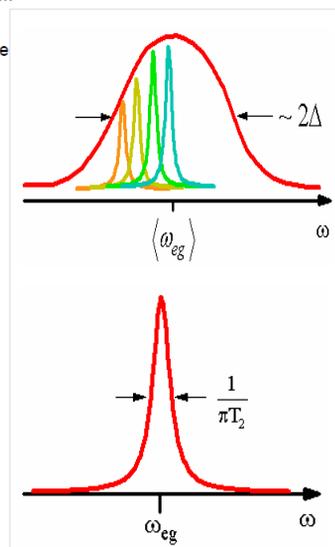


Figure 2. 벌크 영역에서의 불균일한 띠 확장 스펙트럼 (위:빨강)과 단일 분자의 좁은 영역의 균일한 스펙트럼 (위의 좁은 라인들 그리고 아래의)의 모식도.

대단히 작은 시료를 탐지하는 단일 분자 분광학 (Single-Molecule Spectroscopy) 연구는 기존의 양상불 영역의 단순한 평균값만 제공하였던 한계점을 극복하고, 이전에 관찰하지 못하였던 단일 분자들의 거동과 특성을 밝혀 분자내의 상호작용과 동역학을 이해하는 데 적합한 기술로 활용되어 왔다. 본 연구단은 이러한 단일 분자 분광학 기술을 이용하여 여러 종류의 기능성  $\pi$ -전자 분자 소자들에 대한 연구를 활발하게 진행해 왔으며, 최근 단일 분자의 특성을 보다 뚜렷하게 관찰 할 수 있는 저온조건방식을 병합한 레이저 주사 방식의 공초점 현미경 (Laser Scanning Confocal Microscope with Low Temperature)을 구축 중에 있다 (Figure 1).

일반적으로 분자들은 각각 고유한 특징 에너지를 가지기 때문에 분자들의 스펙트럼 연구를 통해 그들의 광 물리적 특성을 밝힌다. 특히 벌크 상태 일 때 보다, 단일 분자 상태일 때 주변 환경의 따른 불균일 확장 (Inhomogeneous Broadening: IB) 효과가 감소하여 더 좁은 영역의 균일한 특정 주파수를 발견 할 수 있으며, 상온 조건의 단일 분자보다 저온조건의 단일 분자는 주변 환경의 다양성에 따른 IB가 제거되어 제로 포논 라인 (Zero Phonon Line)과 같이 보다 뚜렷하고 더 좁은 라인의 단일분자의 특정 주파수를 관찰할 수 있다 (Figure 2).

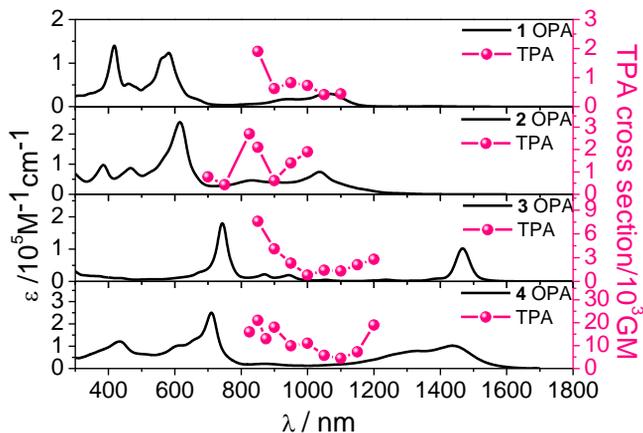
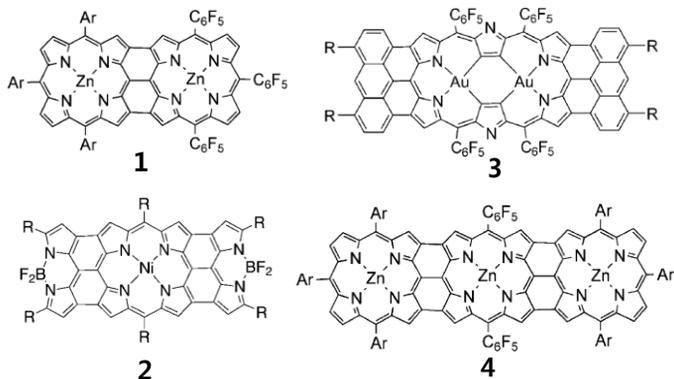
본 연구단은 이런 저온의 실험조건과 공초점 현미경 기술을 병합하여, 단일 분자의 스펙트럼 뿐만 아니라 형광소멸 시간 (Fluorescence Lifetime)의 연구를 위해 이 두 정보를 동시에 측정하려 한다. 그러기 위해선 시료가 있는 표면의 일정부분 영역을 주사 (Scanning)하여 이미지를 얻고, 단일분자를 선택적으로 골라 여기 시켜서 관찰한다. 이 이미징 (Imaging) 방식에는 시료주사 (Sample-Scanning)와 레이저 주사 (Laser-Scanning) 방식이 있다. 본 연구단은 레이저 주사방식을 선택하였고, 이러한 방식은 시료로 코팅된 필름과, 대물렌즈 (Objective) 사이의 거리가 상대적으로 가까워 작동거리 (Working Distance)가 짧고 개구수 (Numerical Aperture)가 큰 대물렌즈를 사용할 수 있어서 상대적으로 높은 공간 분해능을 얻을 수 있는 장점이 있다.

이 두 개의 시스템을 통합하여 만들어진 공초점 현미경 방식은, 저온 조건에서 다중발색단 분자 시스템의 각각의 발색단 (Chromophore)으로부터 스펙트럼을 얻을 수 있을 뿐 아니라, 스펙트럼의 확산 (Spectrum Diffusion)을 관찰할 수 있다. 또한, 측정된 단일 분자들의 스펙트럼의 선폭 (Linewidth)을 통해 에너지 전달 속도 (Energy Transfer Rate)를 구할 수 있으며 ( $\tau_{ET} = 2\pi\Delta\nu$ ), 스펙트럼 분석을 통해 여기 상태의 전자적인 구조 정보에 대한 연구도 할 수 있다. 관측된 단일 분자의 형광소멸 시간은 상온상태에서의 형광소멸시간 분포도와 비교하여 단일 분자들이 둘러싸고 있는 주변환경에 대해 예측할 수 있을 것이라 생각한다. 이러한 저온 조건에서의 다양한 연구의 결과들은 우리가 이전에 알지 못했던 분자들의 광 물리적 특성을 관측하고 이해하는 데 상당한 진보와 새로운 접근 방법을 제시해 줄거라 기대하고 있는 바이다.

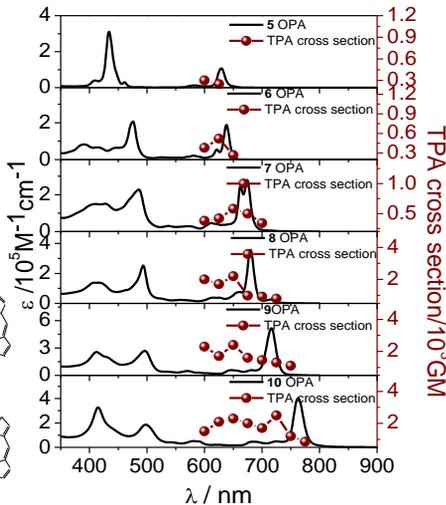
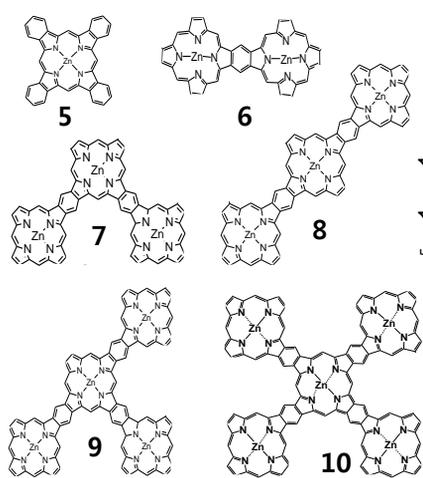
# Two-photon Absorption Properties of Various $\pi$ -electronic Systems - 1

이광자 흡수 현상은 단일광자 흡수 현상에서는 얻을 수 없는 여러 가지 장점 때문에 광학 에너지 제한기, 3차원 광학 저장 장치, 미세 식각, 광 동력학 치료 등의 응용에 쓰일 수 있다. 본 연구단에서는 이러한 응용을 위하여 높은 이광자 흡수 현상을 보이는 물질 개발에 많은 노력을 가하고 있다. 발색단의 이광자 흡수 현상을 극대화 하기 위해서는 전이 쌍극자 모멘트를 크게 하기 위한 1) 파이 공액 확장을 돕는 분자의 동일평면성과 2) 분자 중심과 말단의 전자 주개, 받개 그룹이 필요하다. 본 연구단에서는 다양한 분자 시스템을 이용하여 실험적으로 그 영향을 관찰하였으며, 그 외에도 3) 분자의 방향성과 이광자 흡수 현상의 상관관계와 4) 독특한 바닥 상태 전자 구조를 갖는 라디칼 구조와 이광자 흡수 현상의 연관 관계를 밝혀 내었다.

## 1. 파이 공액 길이와 이광자 흡수 현상

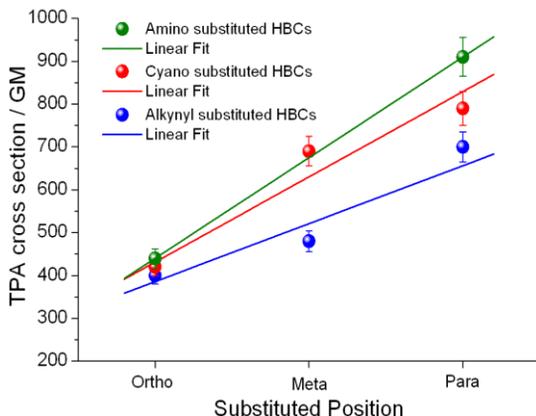
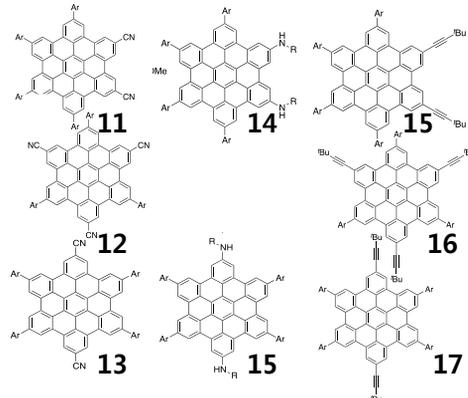


분자 1-4를 살펴보면 동일평면성을 갖고 메조, 베타 위치에 직선적으로 파이 공액 길이를 증가시킴에 따라 일광자 흡수가 장파장으로 점차 증가하는 것을 확인 할 수 있고, 그에 의한 전이 쌍극자 모멘트의 증가에 의해서 대략 2000 GM에서 20000 GM 이상으로 이광자 흡수 단면적 값이 증가하는 것을 확인 할 수 있다.



또한 파이 공액 확장의 방향성과 이광자 흡수의 관계를 잘 보여주는 5-10분자 시스템이 있다. 단량체 5의 경우 300 GM의 비교적 작은 값을 보이고, 6과 7의 경우파이 공액의 확장이 있음에도 불구하고 700 GM 이하의 비교적 같은 값을 보인다. 9,10번의 경우도 마찬가지로 8번과 비슷한 2300 GM의 이광자 흡수 단면적 값을 보인다. 이러한 분자 시스템의 연구로 인해 이광자 흡수 현상은 파이 공액의 직선적 확장이 효과적이라는 것을 실험적으로 잘 보여 주었다. 또한 일광자 흡수와 다른 이광자 흡수의 분자의 대칭성에 따른 전이의 차이에 의해 스펙트라의 차이를 확인 할 수 있다.

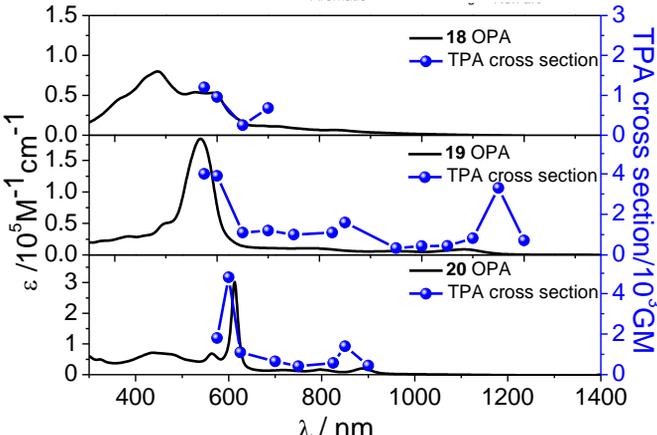
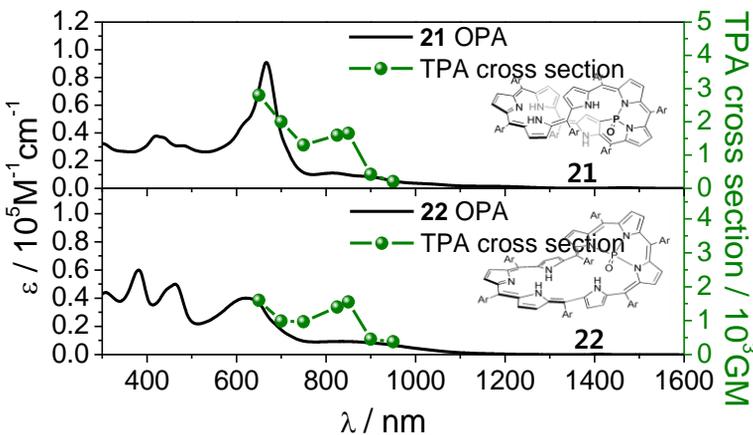
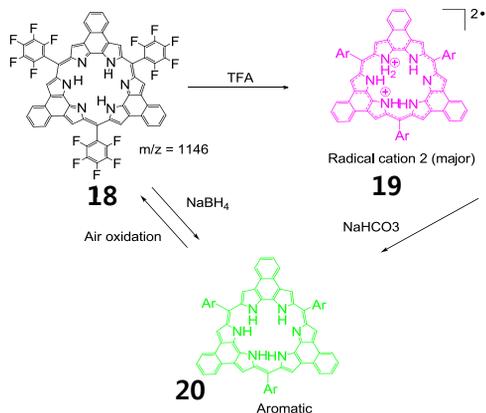
## 2. 전자 주개, 받개 위치와 이광자 흡수 현상



전자 주개, 받개의 위치에 따른 이광자 흡수 현상을 살펴보면 HBCs 분자 시스템이 잘 설명해 준다. Ortho 위치의 치환기에 비해 대칭성 있는 Para 위치의 HBCs 이 높은 이광자 흡수 를보이며, 강한 전자 주개인 아미노 그룹이 치환된 HBC가 가장 높은 이광자 흡수 단면적 값을 보였다. 이로 인해 전자 주개, 받개의 위치가 이광자 흡수에 영향을 미치는 것을 확인 할 수 있었다.

## Two-photon Absorption Properties of Various $\pi$ -electronic Systems - 2

### 3. 분자의 방향성과 이광자 흡수 현상

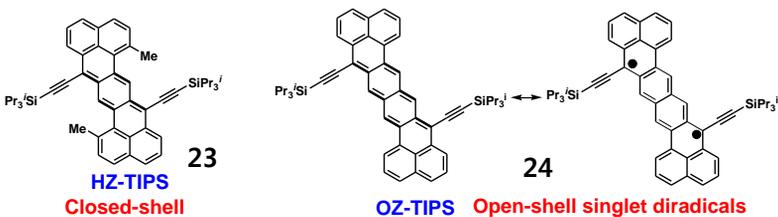


본 연구단에서는 파이 공액의 길이의 변화와 전자 주개와 받개의 위치와 세기에 따른 이광자 흡수 현상의 변화 이외에도 분자의 방향성과 이광자 흡수 현상에 대한 새로운 관점을 제시 하였으며 이를 실험적으로 증명하였다.

18번 분자의 경우 24개의 파이전자를 가지고 있는 나프토로자린 시스템으로서 휴켈 반방향성을 가진 분자이다. 이 분자를 산화 환원을 통하여 19번 분자와 20번 분자로 변화 시켜가며 반방향성 분자를 방향성 분자로 변화시켰으며 이에 따른 이광자 흡수 현상을 관찰 하였다. 반방향성 분자인 18번의 경우 대략 1000 GM 정도의 이광자 흡수 단면적 값을 보인 반면 19,20번 분자로 변화 시킴에 따라 반방향성의 증가와 그에 따라 대략 4000 GM 이상의 이광자 흡수 단면적 값의 급변화를 관찰 하였다.

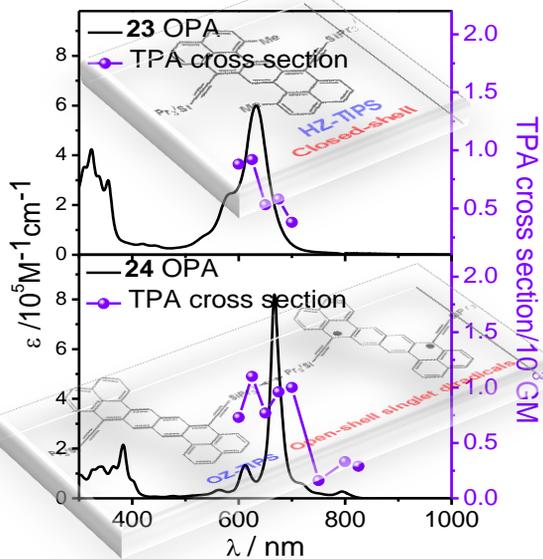
또한 34개의 파이 전자를 가지고 있는 휴켈 방향성 분자와 같은 파이전자를 갖고 있지만 뒤편 구조를 갖는 반방향성 분자에 대한 이광자 흡수 현상을 관찰 하였다. 방향성 분자인 21번 분자의 경우 대략 3000 GM의 비교적 큰 이광자 흡수 현상을 보인 반면 반방향성 분자인 22번의 경우 대략 2000 GM 이하의 이광자 흡수 단면적 값을 보였다. 같은 파이 전자를 가짐에도 불구하고 이광자 흡수 현상에 있어서 상당한 차이를 보였다. 이로 인해 분자의 이광자 흡수 현상에 분자의 방향성이 영향을 미칠 수 있다는 것을 밝혀 내었으며, 방향성 분자가 반방향성 분자에 비하여 높은 이광자 흡수를 보이는 것을 알아내었다.

### 4. 라디칼과 이광자 흡수 현상



이론적으로만 알려져 있던 바닥상태 단일항 이중라디칼 구조를 갖는 분자가 전자의 재분포를 유발하여 이광자 흡수 현상에 영향을 미친다는 것을 실험적으로 증명하였다. 바닥상태에서 닫힌 전자구조를 갖는 23번과 열린 전자구조, 즉 이중 라디칼을 갖는 24번 분자를 통해 유사한 분자구조를 갖지만 상당히 다른 전자 구조에 의한 이광자 흡수의 차이를 확인하였다. 23번 분자의 경우 대략 700 GM의 비교적 작은 값을 갖는 반면, 24번 분자의 경우 대략 1200 GM의 보다 큰 값을 보였다. 이를 통해 열린 전자 구조가 이광자 흡수 상승에 영향을 미침을 실험적으로 밝혀내었다.

본 연구단에서는 이러한 여러 파이전자 시스템을 통해 이광자 흡수 현상의 새로운 이론과 수많은 데이터 베이스를 구축하였으며, 이광자 흡수 현상의 새로운 길을 개척해 나가고 있다.



# The Role of Nitrogen Bridges in the Photophysical Properties of Vacataporphyrins

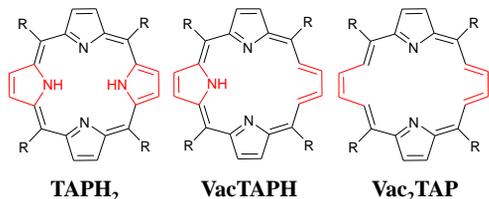


Figure 1. 포피린 (TAPH<sub>2</sub>), 바카타포피린 (VacTAPH), 다이바카타포피린 (Vac<sub>2</sub>TAP).

포피린은 광합성과 과정에서 빛을 흡수하는 수용체로서 중요한 역할을 하며 매우 효율 높은 비선형 광학성질을 갖고 있기 때문에 다양한 광학적 특성을 밝히는 것이 포피린을 이해하는 데 있어 많은 도움을 주고 있다. 따라서 포피린에 관한 연구가 여태까지 많이 진행되어 왔고 다양한 포피린들의 광학적 성질 뿐만 아니라 화학적 특성, 합성법들이 밝혀져 왔다. 이런 와중에 Latos-Grażyński는 포피린에서 질소가 하나씩 빠져나간 형태인 vacataporphyrins을 합성하였다. 이 vacataporphyrin은 현재까지는 베일에 쌓여 있던 포피린에서 질소가 하는 역할이 무엇

인지 밝혀 줄 것으로 기대되는 분자들이다.

먼저 이 분자들의 흡수, 형광 스펙트라를 확인해보면 세 분자 모두 일반적인 포피린의 일반적인 흡수 스펙트라인 단파장에서 강한 B밴드와 장파장에서 4개의 Q밴드가 뚜렷하게 나오며 형광도 역시 모든 분자가 진동구조를 가지며 나오는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 질소가 하나씩 사라지면서 스펙트라가 장파장으로 이동했음을 확인할 수 있었다. 이런 현상을 자세히 파악하기 위해서 양자 화학계산을 수행하였다. 그 결과 TAPH<sub>2</sub>에서 Vac<sub>2</sub>TAP로 변함에 따라 HOMO-LUMO 에너지차이가 줄어드는 것을 알 수 있었으며, 범밀도함수계산을 보면 포피린에서 질소의 수가 줄어들음에 따라 장파장으로 전이확률이 이동하는 것을 확인할 수 있었다. 이런 장파장으로 움직임 뿐만 아니라 세 분자는 들뜬 상태 소멸시간에서도 경향성 있는 차이를 보이는 것을 확인할 수 있었다 (Table 1). 이런 차이는 분자구조의 유연함, HOMO-LUMO 에너지차이에 의해 나타날 수 있다. 이런 차이들에 대한 원인 규명을 위해 수소화 반응, 저온 실험을 실행했다.

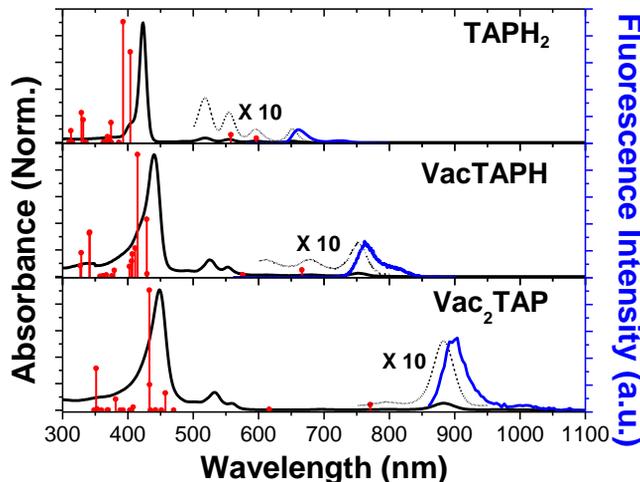


Figure 2. 흡수 스펙트럼(검정), 형광 스펙트럼(파랑)과 범밀도함수계산 결과(빨강) (위: TAPH<sub>2</sub>, 중간: VacTAPH, 아래: Vac<sub>2</sub>TAP).

Compound	$\Phi_f$	$\tau_s$	H-L (eV)	$k_r$ ( $10^8$ s <sup>-1</sup> )	$k_{nr}$ ( $10^9$ s <sup>-1</sup> )	
TAPH <sub>2</sub>	neutral	0.11	9 ns	0.12	0.10	
	protonated	0.07	1.8 ns	2.573	0.41	0.51
	77 K	0.31	12 ns		0.26	0.06
VacTAPH	neutral	0.03	3 ns	0.09	0.32	
	protonated	0.21	2.2 ns	2.318	0.94	0.36
	77 K	0.06	4.4 ns		0.13	0.21
Vac <sub>2</sub> TAP	neutral	< 0.01	150 ps	~0.05	~6.6	
	protonated	~0.01	760 ps	2.018	~0.10	~1.3
	77 K	< 0.01	200 ps	~0.06	~5.0	

Table 1. 각 분자들의 기본형태 산첨가형태 저온에서의 형광 양자수율, 들뜬 상태 소멸시간, HOMO-LUMO 에너지 차이, radiative rate, nonradiative rate.

먼저 수소화 반응의 결과를 살펴보면, 분자가 수소화 됨에 따라 radiative rate가 공통적으로 증가했고 분자에 따라 nonradiative rate 변화가 달라지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 수소화로 인해 분자가 더 견고해져 radiative rate는 늘어났지만, nonradiative rate는 분자가 수소화 되었을 때 꺾이는 정도의 차이에 따라 포피린은 늘어나며 바카타포피린은 거의 유사하며 다이바카타포피린은 줄어들음을 알 수 있었다. 이 결과를 통해 수소화 반응은 분자를 견고하게 해줄 뿐만 아니라 분자의 구조도 변경되기 때문에 분자의 유연함에 대한 특성만을 밝히기에는 문제가 있어 저온실험을 진행했다. 저온 실험 결과 분자들의 들뜬 상태 소멸 시간이 저온에서 증가했지만 분자가 가장 유연하여 큰 변화를 보일 것으로 예상한 다이바카타포피린에서 변화가 가장 적다는 것을 통해서 이 분자들에서는 분자의 유연함으로 인해 광화학적 특성이 변하는 것이 아니라 분자자체에서 생성된 오비탈 에너지 준위의 변화로 인해서 나타나는 특성인 것을 확인할 수 있었다.

결론적으로 포피린에서 질소가 없어짐에 따라 파이전자의 이동경로가 단일화되어 (Figure 3) LUMO의 에너지 준위가 안정해지게 되고, 이에 따라 스펙트럼이 장파장으로 이동하게 되고 형광 양자 수율과 들뜬 상태 소멸시간이 줄어드는 것을 확인할 수 있었다.

이 결과는 앞으로 다양한 포피린 분자들을 합성하는데 있어 질소가 어떤 역할을 하는지 알 수 있기 때문에 원하는 광학적 특성을 갖는 앞으로 변형된 포피린 분자들의 합성에 있어 방향을 제시해줄 수 있을 것으로 기대하고 있다.

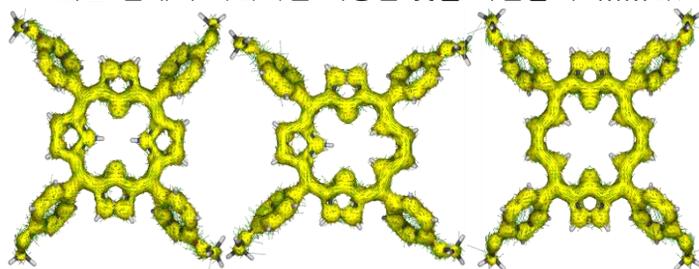
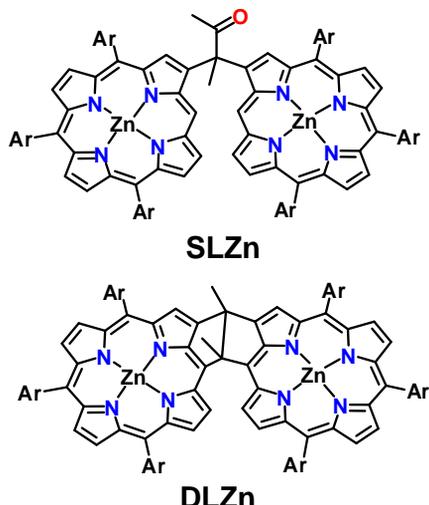


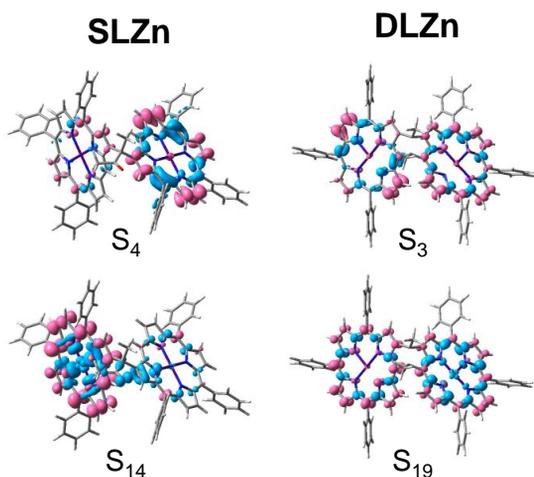
Figure 3. 각 분자들의 AICD plot (왼쪽: TAPH<sub>2</sub>, 중간: VacTAPH, 오른쪽: Vac<sub>2</sub>TAP, ISP=0.06).

## Homoconjugation in Diporphyrins: Excitonic Behaviors in Singly and Doubly Linked Zn(II)porphyrin Dimers



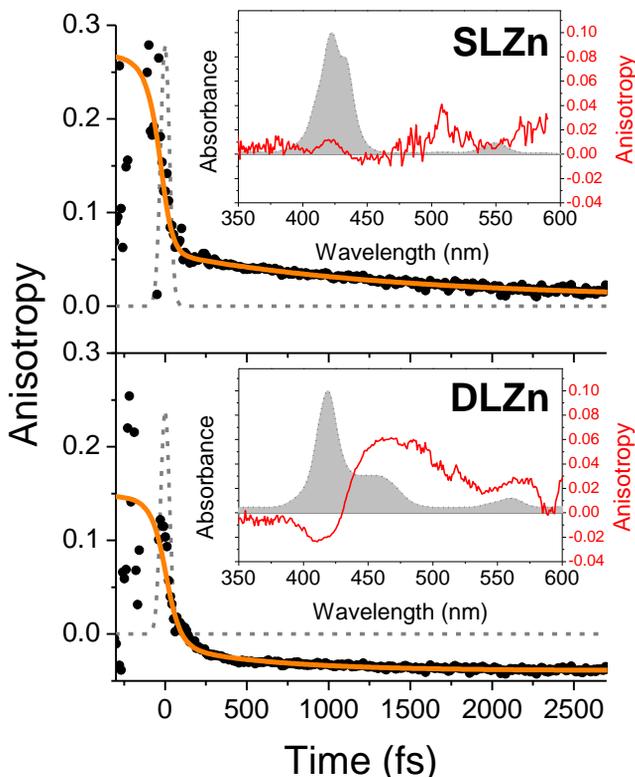
**Figure 1.** 단일 (SLZn) 및 이중 (DLZn) 알킬기 연결된 아연포피린 이합체의 분자구조 (Ar = Di-*tert*-butylphenyl).

또한, 과도기 흡수 비등방성 측정방식(transient absorption anisotropy measurement)을 통해 ZnTPP의 Q-state는 B-state보다 느린 편광 소멸 시간 (120 fs)과 0.25의 작은 초기 비등방성 값을 얻었다. SLZn의 정류상태 결과들 (흡광, 형광, 여기 형광 비등방성 스펙트럼)은 ZnTPP와 매우 유사하고, 순간흡수 비등방성 소멸 시간인 1.4 ps의 결과로 종합해 볼 때, 두 단위체들의 Q-state 간 엑시톤 상호작용이 비교적 약하며, Förster-type의 비결맞은 (incoherent) 에너지 전달과정이 느리게 일어나고 있음을 말해준다. 이와 달리 DLZn는 흡광과 형광의 스펙트럼이 좀 더 장파장으로 이동하고 3배정도 큰 정류상태 형광 비등방성 값을 나타낸다. 이와 더불어 순간 흡수 비등방성 소멸은 매우 빠른 시간에 그 부호가 바뀌며 매우 특이한 특징을 나타낸다. 이들 결과로 볼 때, DLZn는 관측된 전자상태가 이합체 전체에 완전히 비편제화 (delocalized)되어 있고 각각의 발색단이 분리된 것이 아니라 매우 큰 엑시톤 상호작용으로 인하여 결합된 단일 양자시스템 (coherent coupled single quantum system)으로 생각할 수 있다.



**Figure 3.** SLZn과 DLZn의 Q- (위)와 B-state (아래)의 각각 바닥 상태와 해당 여기상태의 전자 밀도 차이 지도.

최근 광전자 분자소자들의 응용성 때문에 다양한 연구가 진행되고 있다. 그 중 공유결합으로 연결된 다중발색단 (multichromophoric) 시스템은 광합성 모방 시스템 및 광전자 물질 등으로 응용가능하기 때문에 이들 시스템의 연구는 매우 중요하다. 기본 단위체 간의 엑시톤 상호작용 동역학 (exciton coupling dynamics)은 다중발색단 시스템의 기능성 및 발현 메커니즘을 파악하는데 반드시 필요하다. 엑시톤 상호작용과 광여기 (photoexcitation)로 인한 구조적 변화간의 관계를 이해하기 위하여 단일 알킬기로 연결된 아연포피린 이합체 ( $\beta$ - $\beta$  singly linked, SLZn)과 이중 알킬기로 연결된 아연포피린 ( $\beta$ - $\beta$ , meso-meso doubly linked, DLZn)을 합성했다. 그리고 다양한 정상상태 및 시간 분해 비등방성(anisotropy)을 측정하여 엑시톤 상호작용의 크기 및 작용 메커니즘을 밝혀 두 연결기의 차이가 두 시스템의 전자구조에 어떤 영향을 미치는지 연구하였다. 또한 대조화합물로서 아연포피린 단량체 (Zn(II) tetraphenyl porphyrin, ZnTPP)를 사용하였다. 톨루엔 용매에서 ZnTPP의 B-state에서의 시간 분해 형광 비등방성 소멸 시간 (time-resolved fluorescence anisotropy decay)은 이론적인 값과 유사한 83 fs, 185 fs의 매우 빠른 비위상화 시간 (dephasing time)과 0.7 정도의 초기 비등방성 (initial anisotropy value,  $r_0$ ) 값을 보여주었다.



**Figure 2.** SLZn과 DLZn의 정류상태 흡수 (회색 음영)와 형광 여기 비등방성 (빨강) 스펙트럼과 시간분해 순간흡수 비등방성 소멸데이터 (원형) 및 최소자승 피팅 커브 (주황).

양자화학적 계산을 통한 주  $\pi$ -전자 분자오비탈 (frontier  $\pi$ -molecular orbital structures) 및 각 여기상태 (excited-state)의 전자 밀도 차이 지도 (electron density difference maps)는 각각 약하고 강한 SLZn과 DLZn의 엑시톤 상호작용의 크기를 정량적으로 나타내 주었다. DLZn 분자 시스템전체에 걸친 확장된  $\pi$ -공액의 형태로 볼 때,  $\pi$ -공액이 불가능한 알킬기에 의해 두 단위체 간  $\pi$ -공액 확장이 가능한 동중공액 (homoconjugation)의 한 가지 예로서 설명할 수 있었다.

## Excited-state Energy Relaxation Dynamics of a Subporphyrin

유기 광전지 (organic photovoltaic-OPV)에서 일어나는 빛에서 전류로의 변화 과정의 효율성은 광자(photon)의 들뜸에 뒤따라 일어나는 매우 빠른 단계에서의 에너지 분산 현상에 의해 결정지어진다. 특별히 에너지 차이에 해당하는 값보다 과량의 에너지를 가지는 광자가 흡수되면 매우 빠른 내부전환 (internal conversion)과 진동 에너지 재분배 (vibrational energy redistribution) 과정을 통해 여분의 에너지는 방출되고 분자는 가장 낮은 들뜬 상태 (lowest excited state)로 변하게 된다. 이러한 손실을 피하기 위해 여러 가지 방법이 제안되었다. 적층형 태양 전지 (tandem solar cell)과 다층 태양 전지 (multilayer solar cell)의 구조를 형성하거나 단일항 분열 현상 (singlet fission) 현상 등이 그 예이다. 이러한 측면에서 내부 전환 과정의 완벽한 이해는 유기 광전지 물질에서의 에너지 전환 효율성을 최적화하는데 나은 방법을 제시할 것이다.

일반적으로 빠른 내부전환 과정은 분자내 진동 에너지 재분배 (intramolecular vibrational energy redistribution)현상으로 묘사될 수 있다. 초기에는 에너지가 몇 개의 프랑크 콘돈 모드(Franck-Condon modes)에 저장되었다가 비조화성 커플링 (anharmonic coupling)을 통하여 다양한 진동 모드로 분배된다. 제안된 과정은 섭동이론 (perturbation theory)에 기초하며 전자 구조에서 높은 에너지 상태의 경우, 상태의 진동 밀도 (vibrational density of state)가 더 크므로 높은 내부 전환 속도를 갖게 된다. 이런 관점에서 높은 상태의 에너지 변환 과정을 관찰하는 것은 흥미롭고도 도전적인 일이다

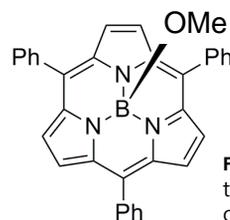


Figure 1. B(methoxy)-triphenylsubporphyrinato)boron(III)

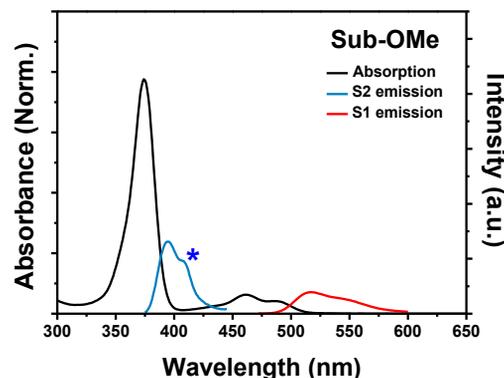


Figure 2. 톨루엔 용액에서 관찰한 정류상태 흡광과 형광 스펙트럼

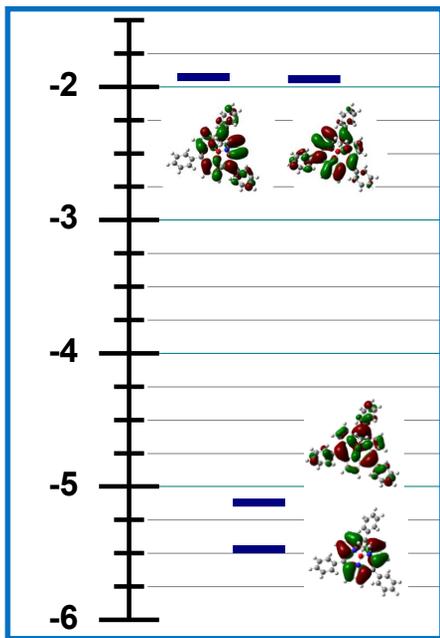


Figure 3. 서브포피린 분자의 에너지 준위

$S_2$  형광의 소거 속도 (decay rate)은 매우 빠른 에너지 전환 과정을 반영한다. 따라서 관찰된  $S_2$  형광을 통해 높은 에너지 준위로 부터 낮은 준위로의 변환 과정을 더 정량적이고 정성적인 연구 수행 할 수 있게 된다. 형광 상위전환 측정법 (fluorescence up-conversion technique)을 이용하여 그림 4에서 보이듯이 약 280 fs의 매우 빠른 내부 전환 과정을 관찰하였다. 전술한 바와 같이 본 연구에서 관찰한 서브 포피린의  $S_2$  형광 신호는 이전에 보고되지 않은 독특한 발견이며 이는 에너지 전환 과정을 제어하는 데 이론적 바탕을 제공할 중요한 연구이다. 또한 극초단파를 이용한 정밀한 연구는 본 연구단의 연구 역량을 보여주는 단적인 예이다.

그림 2는 서브 포피린 (subporphyrins) 분자의 정류상태에서의 흡광, 형광 스펙트럼을 보여준다. Q bands는 420에서 550 nm 지역에서 관찰되며 매우 강한 B bands가 350에서 410 nm 지역에서 관찰된다. 또한 500에서 650 nm 사이에서  $S_1$  에서 바닥상태로의 전이에 해당되는 형광 스펙트럼이 관찰된다. 이는 서브 포피린이 다른 포피린 시스템들 보다 둥근 구조를 가지고 줄어든 파이전자 ( $14\pi$  전자)를 가지기 때문에 발견되는 특징이다. 현재까지 보고된 바 없는 흥미로운 현상이 정류상태 형광 스펙트럼에서 추가적으로 발견되었는데 약 400 nm에서 최대값을 갖는 형광이 그것이다. 카샤의 법칙(Kasha's rule)에 따르면 높은 상태 ( $S_n$ )에서의 형광은 전자 이완 과정 (electronic relaxation)이 일어나기 전의 매우 짧은 기간 동안에만 발생할 수 있게 되고 이에 따라 가장 낮은 들뜬 에너지 준위에서의 형광에 비하며 무시할 만큼 적은 양이다. 다시 말하면 형광을 내는 준위는 가장 낮은 들뜬 에너지 준위에 해당 된다. 그런데 정류 상태 형광 스펙트럼에서 관찰된 400 nm 에서 관찰된 형광은 예외적인 경우로 매우 흥미로운 현상이다. 일반적으로 비형광 이완 과정 (nonradiative relaxation)은 에너지 갭 법칙 (the energy gap law)에 지배를 받는다. 두 상태 사이의 에너지 차이가 크면 낮은 프랑크 콘돈 값을 가지게 되고 이로 인해 내부 전환의 속도가 감소하게 된다. 따라서 카샤의 법칙을 따르지 않는 높은 준위에서의 형광을 관찰 할 수 있게 된다.

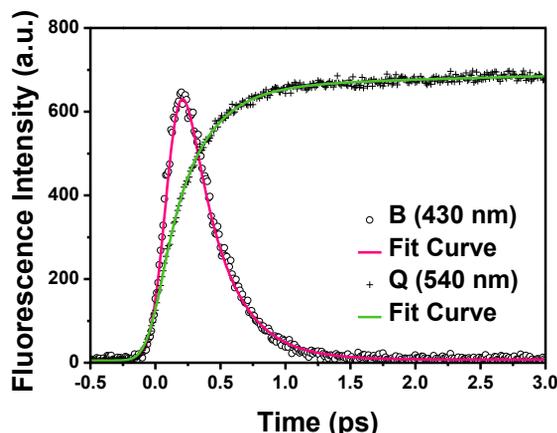
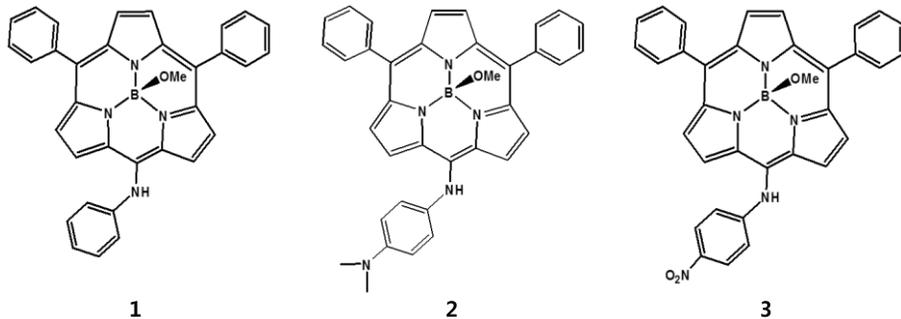


Figure 4. 시간 분해 형광 소멸 곡선

## Origin of Ultrafast Fluorescence Quenching of *meso*-Arylamino-subporphyrins



Scheme 1. *meso*-aminosubporphyrins 1-3.

3개의 피롤 고리로 이루어진 축약된 포피린 (contracted porphyrin)은 기존의 확장된 포피린 (expanded porphyrin)에 비해 *meso* 위치의 치환체와의 상호작용이 증대되어 치환체의 종류에 따라 여러 분자분광학적 성질을 나타낸다. 이 중 *meso* 위치에 aryl-amino 그룹이 치환되어진 분자들에서 기존의 축약된 포피린에서는 나타나지 않았던 독특한 현상인, 들뜬 단일항 상태에서의 구조변화를 수반하는 전하 이동을 확인하였다.

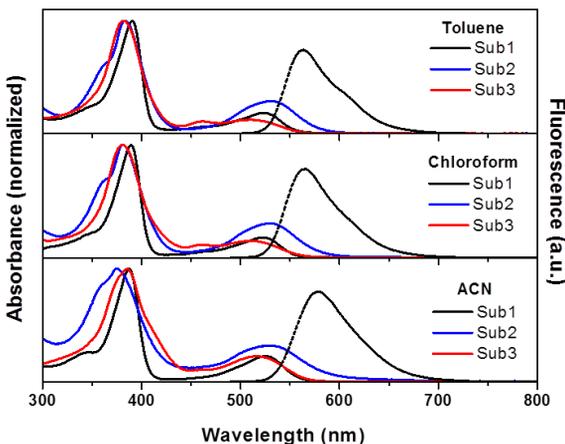


Figure 1. 정류상태 흡광과 형광 실험.

저온 실험으로 완벽하게 2번, 3번 분자의 TICT를 저해하여 전하 이동 상태에서의 비복사 전이를 막아 1번 분자와 비슷한 형광 양자 수율을 보였다.

형광 수득률이 0.1% 미만에서 30% 이상으로 증가한 것은 TICT 현상 저해의 큰 증거라 할 수 있다. 더욱이 크리스탈 구조를 바탕으로 한 바닥상태와 들뜬상태의 분자 구조 계산은 2번, 3번 분자에서의 독특한 TICT 현상을 설명할 수 있다. 서로 다른 분자 꺾임 구조가 재현성 있게 확인되었으며, 77K의 저온실험은 계산 결과에서 나타난 들뜬상태에서의 구조변화를 수반하는 전하 이동현상을 막아 상당한 형광 양자 수율을 회복하는 것을 확인하였다. 들뜬 상태에서 전하 분리 상태 (charge separated state)의 존재를 확인하기 위해 펄스초 순간흡수 실험을 하였다.

2번, 3번 분자는 수 피코초 이내에 자극 방출 영역이 소멸되면서 새롭게 생성되는 안정한 상태의 흡수 영역이 단 파장 영역에 형성 되었다. 그에 반해 1번 분자는 새로운 상태를 생성하지 않고 최초의 스펙트럼을 유지 하면서 서서히 소멸되는 결과를 보였다. 더욱이, 1번 분자는 형광 양자 수율 40% 이상에 상응하는 6 나노초의 형광 수명시간을 갖고, 톨루엔과 파라핀 오일을 용매로 사용하여 2번, 3번 분자의 들뜬상태의 구조변화를 저해하자 5 나노초 이상의 형광 수명 시간을 회복 하였다. 크리스탈 구조를 바탕으로 한 바닥상태와 들뜬 상태의 구조 계산을 통해 2번과 3번은 1번 분자와 달리 질소와 페닐 부분에서 각각의 독특한 TICT 구조를 보였고, 이것이 들뜬 상태에서의 새롭게 형성되는 구조변화를 수반하는 전하 이동 상태라고 할 수 있고, 위의 실험 결과들을 뒷받침 해준다.

1번 분자와 비교하여 2번 3번 분자는 aryl-amino 그룹의 벤젠 이 각각 DMA (dimethyl-aniline)와 nitrobenzene을 갖는데, 이 들에서는 용매의 종류에 상관없이 매우 낮은 형광 양자 수율을 보였다. 2번, 3번 분자는 1번 분자에 비해 강한 전자 주개, 받개 그룹의 연결로 말단부터 중심분자까지의 컨쥬게이션이 크게 형성되어 있을 것이다. 이전에 연구된 aryl-amino가 치환된 여러 가지 형광 분자들은 광자 유도된 들뜬 단일 항 상태에서 TICT (twisted intramolecular charge transfer)를 보이며 형광을 거의 내지 않는다는 연구 결과를 바탕으로 본 연구를 진행하였다. 기존의 연구들과 다르게 광자 유도된 들뜬 상태에서의 구조적 변화를 막아 분자 내 전하 이동을 저해하여 형광이 크게 살아나는 것을 온도 조절 실험과 용매의 점성도 조절 실험을 통해 확인하였다.

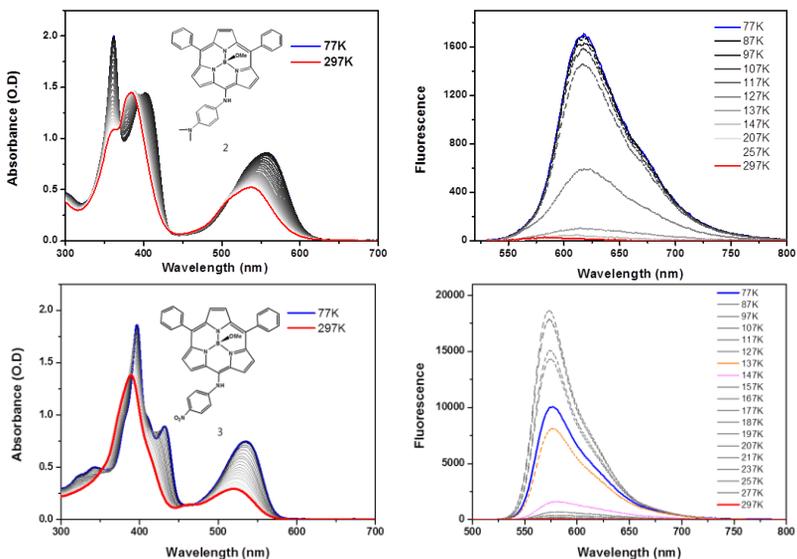


Figure 2. 2-3번 분자의 정류상태 온도 조절 실험.

# Exciton Delocalization and Dynamics in Helical $\pi$ -stacks of Self-assembled Perylene Bisimides

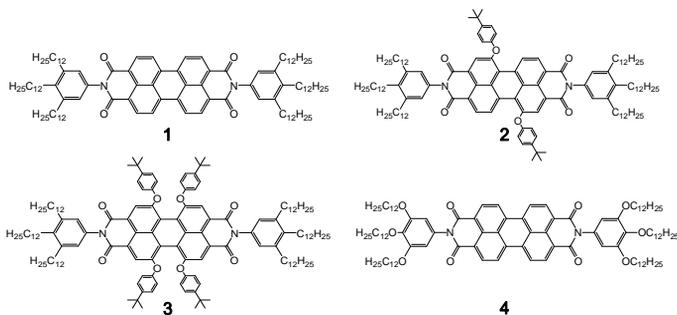


Figure 1. 다양한 구조의 PBI 분자들.

단위 분자의 구조 및 특성은 이들의 자기 조립 현상의 영향을 주는 것과 동시에 자기 조립체의 물성을 결정짓는 주요한 요인으로 작용한다. 이에 본 연구에서는 다양한 자기 조립현상을 보이는 퍼릴렌 비스이마이드 (Perylene Bisimide, 이하 PBI) 를 이용하여, 자기 조립 구조에 따른 엑시톤의 거동을 파악하고자 하였다. PBI 분자는 퍼릴렌을 구성하는 두 개의 나프탈렌 구조 사이의 베이 (Bay) 위치로의 치환체 접합이 가능하며, 치환체의 구조 및 물성에 따른 분자 시스템의 조절이 가능한 것으로 알려져 있다 (Figure 1). 본 연구는 자기 조립 현상을 일으키는 MCH 용액 상에서 각각 컬럼 구조 (1), 이합체 (2), 단분자 (3) 구조를 보이는 PBI 를 이용하여 이들의 에너지 전달 및 들뜬 상태 동역학에 대한 연구를 수행하였다.

레이저 광원의 조사를 통해 분자 혹은 자기 조립체는 들뜬 상태 즉, 엑시톤 상태를 이루게 되며, 엑시톤은 각 시스템의 구조를 따라 바닥상태로의 전이과정을 다르게 겪게 된다. 즉, 컬럼 구조의 PBI 는 이합체나 단분자 상태와는 다르게 다양한 들뜬 상태를 경험하게 되며, 이는 이러한 자기 조립체의 특성을 알려주는 중요한 정보이다. 본 연구를 통해 규명된 컬럼 구조의 PBI 자기조립체는 다음과 같은 특징을 갖는다. 1) 약 300 피코초의 형광 생성 신호, 2) 형광 및 정류상태 비등방성 실험에서 관찰된 비등방성 초기값과 이들의 소멸 시간 (~ 40 ps), 3) 정류상태 흡수 실험에서 관찰되는 전이 펄스 파워 의존 신호. 이러한 특성들은 이합체 상태의 PBI 와 대조적으로 관찰되는데, 여기서 주목할 만한 사실은 이합체와 컬럼 구조 PBI 의 정상 상태에서의 흡수 및 형광 신호는 뚜렷한 차이가 없다는 것이다. 즉, 정상 상태에서는 구분되지 않던 두 자기 조립체들의 특성이 들뜬 상태에서는 대조적으로 관찰된다는 점이며, 이는 컬럼 구조의 자기 조립체 안에서의 엑시톤 확산 현상 및 동역학이 이합체와는 다르게 존재한다는 사실의 방증이다. 또한, 이러한 결과들은 컬럼 구조에서는 다합체 (Excited Multimer) 를 이룬다는 사실을 추론할 수 있게 해 주는데, 이는 기존까지 널리 알려진 들뜬 상태 이합체 (Excited Dimer; Excimer) 이론을 넘어서는 새로운 결과이다.

추가적으로 PBI 1 과 4 를 이용하여 이분자 자기조립체를 구현하였으며, 이때의 PBI 4 는 알콕시 사슬로 인하여 매우 짧은 수명시간을 갖은 분자체이다. 이 이분자 자기 조립체는 PBI 4 의 존재비에 따라 정류상태 전이 펄스 파워 의존성의 차이를 보여주는데, 이를 통해 다합체 상태로의 들뜬 상태 에너지 전환이전에 일어나는 엑시톤 확산 현상의 거리를 추정할 수 있었다.

자연계의 광경작 시스템 (Light Harvesting System), 세포막 (Plasma Membrane) 등은 자기 조립 현상 (Self-assembly Phenomena)을 이용하여 그 구조를 형성함과 동시에 그들만의 독특한 물성을 구현하고 있다. 자기조립현상으로 구현된 독특한 물리적, 화학적 성질과 광학 현상들은 다양한 재료 및 기기의 구현을 한걸음 앞당길 것으로 예상되며, 이 현상을 체계적으로 조절하고 새로운 물성을 갖는 인공적 시스템의 합성이 학계 및 산업계의 주목을 받고 있다.

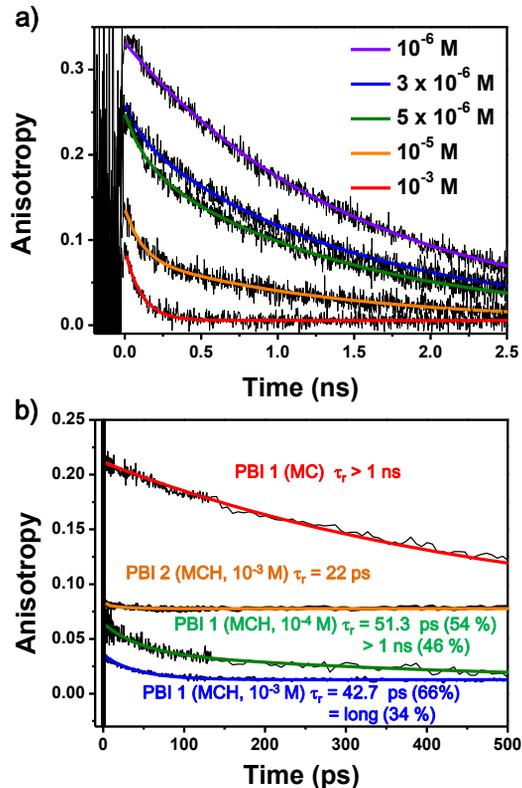
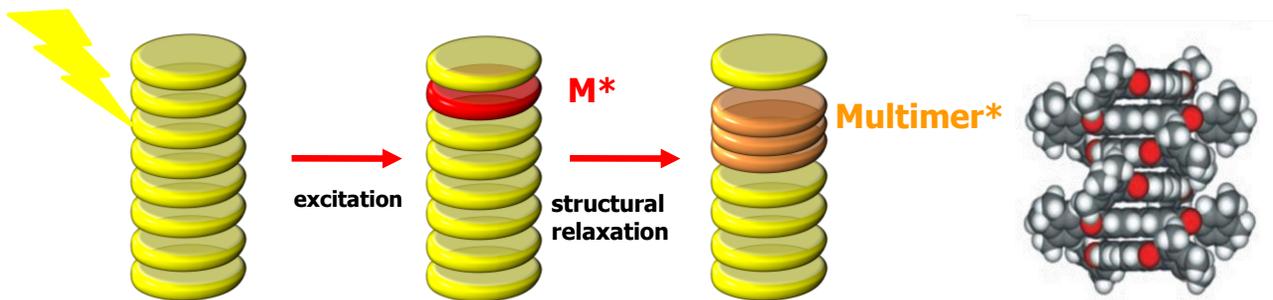
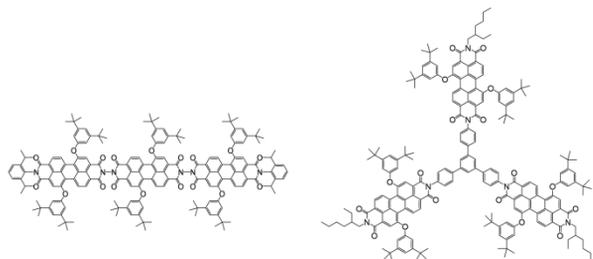


Figure 2. PBI 1 의 형광 비등방성 소멸 (a) 과 정류 상태 비등방성 소멸 (b) 곡선.



Scheme 1.

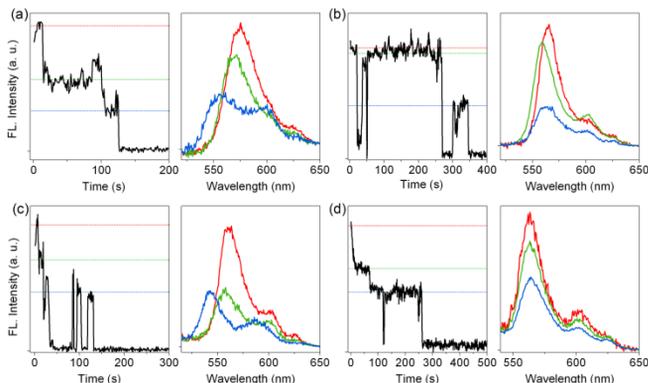
# Excitonic Coupling in Linear and Trefoil Trimer Perylenediimide Molecules Probed by Single-molecule Spectroscopy



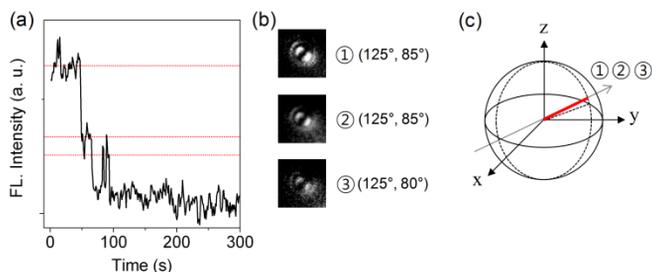
**Figure 1.** 퍼릴렌 다이아미이드 (perylene diimide) 삼합체의 선형과 삼엽형 분자구조

여러 발광체가 공유결합으로 연결되어 다합체가 되면, 구성 유닛 간의 간격, 각도에 따라서 분자간 커플링이 달라지며, 분자간 커플링이 클수록 흡광이나 형광 스펙트럼이 더 낮은 에너지 영역에서 관찰된다. 단분자의 시간에 따른 형광 추이와 스펙트럼의 변화를 동시에 관찰하여 세 개의 구성 유닛으로 이루어진 삼합체에서 유닛이 하나씩 소멸될 때마다 스펙트럼이 이동하는 정도를 기록하였다. **Figure 2** 에서 보이는 것처럼 커플링이 큰 분자는 삼합체에서 이합체, 단일체로 갈수록 스펙트럼 변화 폭이 컸으며 (a), 반대로 커플링이 작은 분자는 형광스펙트럼 변화가 거의 없었다(d). (b)와 (c)는 삼합체에서 이합체, 혹은 이합체에서 단일체로 형광을 내는 단위가 바뀔 때 두 번의 기회 중 한번만 엑시톤의 결맞음 길이가 감소하는 것으로, PDI 유닛이 소멸하는 순서나 초기의 분자간 결맞음 길이에 따라서 이와 같은 현상이 일어날 수 있다.

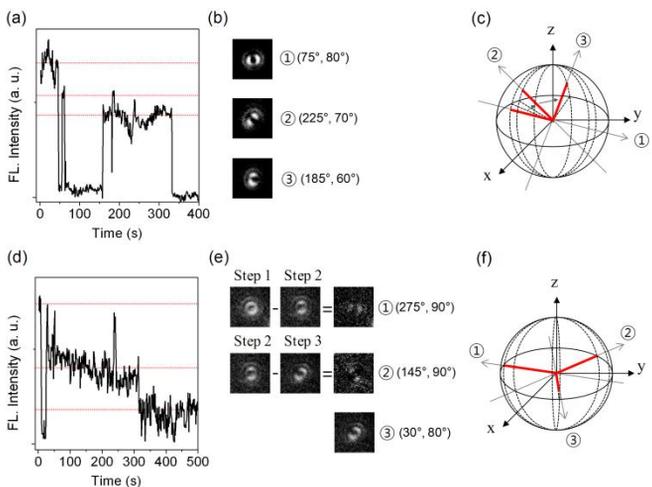
퍼릴렌다이아미이드 (perylene diimide, PDI, Figure 1)는 공유결합을 통해 다합체 배열이 될 때 이웃 단량체 간 오비탈 겹침이나 이중극자 커플링과 같은 분자간 상호작용을 통하여 유도되는 분광학적 특성을 관찰하기에 적합한 대상분자이다. 실제로 여러 연구를 통해 PDI 공유결합 분자의 결맞음 커플링, 엑시머 생성 등의 현상을 관찰한 바 있다. 이번 연구에서는 넓은 영역에 분포하는 서로 다른 환경에 놓인 단분자의 분광학적 특성을 분석하기 위한 전반사 현미경 실험기기를 통해 선형, 삼엽형으로 이루어진 퍼릴렌 다이아미이드 삼합체 분자의 형광 특성을 연구하였다.



**Figure 2.** 단분자 선형 퍼릴렌 삼합체의 형광 탈색과 시간에 따른 형광세기 추이와 형광 소광과 동시에 일어나는 형광 스펙트럼 변화.



**Figure 3.** 단분자 선형 퍼릴렌다이아미이드 삼합체 분자의 (a) 형광세기추이, (b) 형광소광에 따른 디포커스 이미지 변화와 (c) 분자 방향 변화.

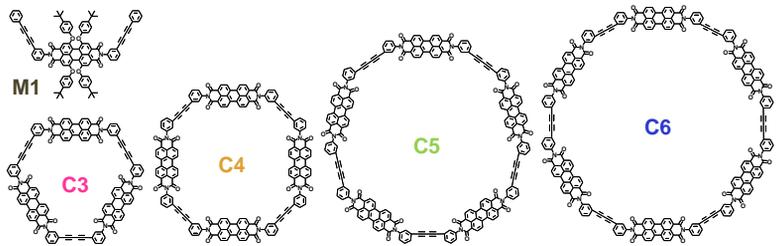


**Figure 4.** 단분자 삼엽형 퍼릴렌다이아미이드 삼합체 분자의 (a) 형광세기추이, (b) 형광 소광에 따른 디포커스 이미지 변화와 (c) 분자 방향 변화.

커플링 세기와 형광 스펙트럼의 변환을 바탕으로 구성 유닛간 거리가 가까우며, 이중극자 모멘트가 일렬로 놓여있는 선형 삼합체의 커플링 세기가 삼엽형 삼합체보다 더 큰 경향을 보이는 것을 파악하였다.

다음으로 단분자 디포커스 이미징 실험을 통해 단량체 소멸에 따른 분자의 이중극자 모멘트 변화를 관찰하였다. 초점이 흐려진 단분자의 이미지를 통해 분자의 이중극자 모멘트의 방향을 알 수 있고, 이를 토대로 분자가 폴리머 안에서 어떤 방향으로 놓여져 있는지도 알 수 있다. 먼저 **Figure 3**에서 선형 삼합체 분자의 세 단량체의 방향이 일치하는 것으로 이 분자가 선형으로 존재한다는 것이 밝혀졌다. 또한 **Figure 4**에서 보는 것처럼 삼엽형 삼합체 분자는 분자의 커플링 세기에 따라 두 가지 방식으로 이미지가 변화하였다. 커플링 세기가 큰 경우 (a), 분자는 삼합체, 이합체에서 새롭게 생성된 이중극자 모멘트에 따라 이미지의 방향이 차례로 바뀌며, 반면에 커플링 세기가 약한 경우는 (d) 삼합체 안의 세 단량체의 이중극자 모멘트가 따로따로 존재해 각각의 방향을 볼 수 있다. 이것을 바탕으로 분자의 구조를 유추해 낼 수 있으며 이론적인 삼엽형 삼합체의 분자각도인 120도를 나타냄을 볼 수 있다. 단분자의 형광 스펙트럼과 디포커스 이미징 실험을 통하여 PDI 다중발색단 구조에서 구성 유닛 간의 각도, 거리로 결정되는 분자구조와 그에 따른 결맞음 커플링 세기를 관찰 할 수 있었다. 이는 양상불 수준의 실험으로는 관찰 할 수 없었던 내용이며, 분광학적 특성을 단분자 수준에서 조절하고 분석하여 전기/광학 기기의 소형화에 따른 새로운 분석방법으로 사용될 수 있는 가능성을 제시하였다.

# Structure-Property Relationship of Perylenebismide (PBI) Macrocycles Probed by Atomic Force Microscopy and Single-Molecule Fluorescence Spectroscopy



Scheme 1. PBI (M1) 분자체들로 구성된 원형 인공 광합성 시스템 (CN, N=3,4,5,6).

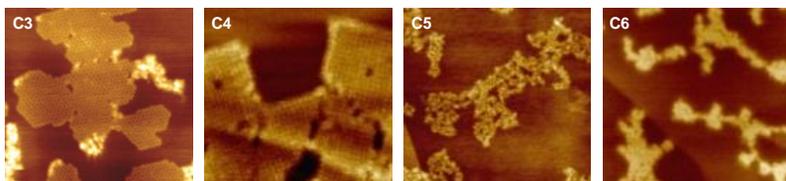


Figure 1. 원자 현미경을 이용한 CNs의 이미지.

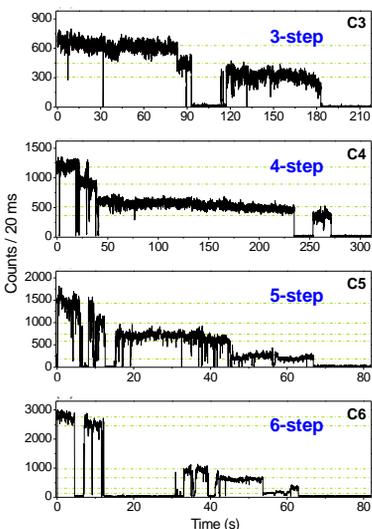


Figure 2. CNs의 형광세기추이.

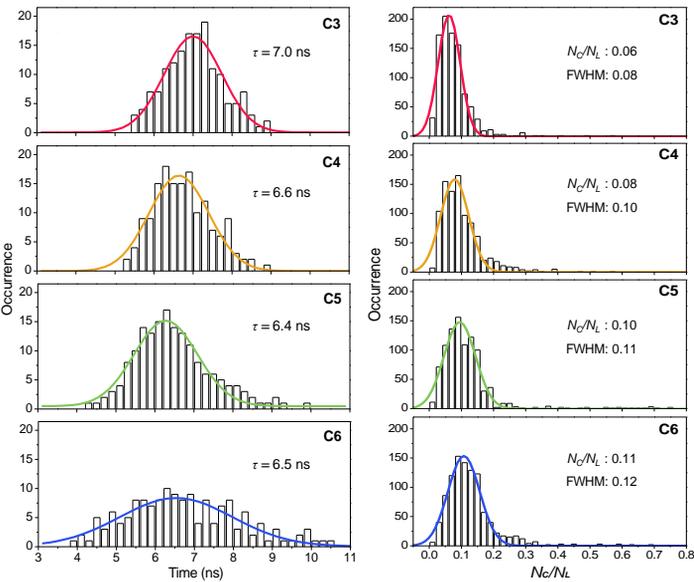


Figure 3. CNs의 형광소멸시간(좌)과 여기-에너지 전달 효율성(우) 히스토그램.

자연계의 광합성 시스템은 태양에너지를 흡수하여, 흡수된 에너지를 빠른 시간 내에 효율적으로 이동시키는 메커니즘을 가지고 있어 이러한 과정을 이해하고 모방하는 것이 중요한 이슈로 대두 되어왔다. 이러한 점에서 원형 형태의 다중발색단 거대분자는 자연계의 빛-모으개 (Light Harvesting) 시스템과의 구조적 유사성 때문에 인공 광합성 시스템의 모방체로 많은 연구가 진행 되었다. 본 연구단은 형광 수율이 높은 PBI 분자체들을 기본으로 하여 아세틸렌 (Acetylene)의 연결고리로 형성된 PBI 원형 배열들 (CNs: C3,C4,C5, 그리고 C6)의 에너지 전달 현상과 이들의 구조에 따른 광 물리적 특성을 살펴보기 위해 원자 현미경 (AFM)과 단분자 분광학 (Single-Molecule Spectroscopy) 연구를 수행하였다.

Figure 1은 highly ordered pyrolytic graphite (HOPG) 표면에 있는 자기 조립형태의 CNs의 이미지로서, 사이즈가 커질수록 높이 이미지가 커지는 것을 확인하였다. 이것은 발색단의 수가 증가함에 따라 분자의 뒤틀림이 증가하여 구조적인 이질성이 존재한다는 것을 밝혀내었다. 이 AFM 이미지를 통해 얻은 구조적인 특성을 바탕으로 다음은 단분자 분광학 연구를 수행하였다. Figure 2는 CNs의 시간에 따른 형광세기추이로서 스텝와이즈 소광현상 (Stepwise Photobleaching)을 보인다. 이것은 PBI 발색단간의 상호작용이 굉장히 약하여 단일체로 행동하는 것을 의미하며, 이러한 특성은 양상물 레벨에서 흡수와 형광스펙트럼의 실험 결과와 아주 잘 일치한다.

Figure 3의 (좌)는 CNs의 단일분자들의 형광소멸시간 히스토그램이다. CN의 사이즈가 증가할수록 평균 형광소멸시간이 줄어들고 (7.0, 6.6, 6.4, 그리고 6.5 ns), 이 히스토그램의 반치폭 (Full Width Half Maximum: FWHM)이  $1.48 \pm 0.06$ ,  $1.53 \pm 0.08$ ,  $1.62 \pm 0.07$ , 그리고  $2.92 \pm 0.19$  ns로 이 점점 증가하는 것을 확인하였다. 사이즈가 커지면서 원형의 구조를 유지하기 위한 구조적인 유연성이 증가하게 되고, 그로 인해 뒤틀림이 심화되어 비방사 전이 경로 (Non-Radiative Channel)로 빠지는 과정이 증가하게 되어 형광소멸시간이 짧아진 것이라 생각된다. 그러한 뒤틀림의 심화로 매우 복잡하고 다양한 구조들이 많아져서, 결국 C6에서 가장 넓은 반치폭 (FWHM)의 실험결과를 얻은 것이라 해석된다.

CN 시스템들의 여기-에너지 전달 효율성을 비교하기 위해 여기 공초점 동시성 측정법 (Coincidence Measurement)을 수행하였다 (Figure 3, 우). 최소 2개 이상의 발색단이 원형 시스템 내에서 여기 되도록 상대적으로 센 광원을 이용하며, PBI 원형 시스템 내에서 singlet-singlet annihilation 현상이 효율적으로 일어날수록,  $N_c/N_s$ 의 값이 '0'에 가까워진다. Figure의 히스토그램을 확인해보면 사이즈가 작은 C3에서  $N_c/N_s$ 의 값이 가장 작은 것을 볼 수 있다. 이는 상대적으로 안정하고 균전한 평면구조를 가지기 때문에 효율적으로 에너지 전달이 이뤄지며, C6의 경우 구조적 유연성으로 인해 다수의 비방사 전이 경로를 가지는 구조적 이질성이 나타나기 때문에 낮은 효율성을 나타낸 것이라 생각된다. 그러나 굉장히 작은  $N_c/N_s < 0.1$ 을 나타내는 것으로 보아 인공광합성 분자체로 제작하기에 효율적이라 생각된다. 이번 연구를 통해 분자들의 광 물리적 특성은 그들이 가지는 구조에 따라 특성이 달라진다는 것을 알 수 있었고, 이 결과는 원형분자소자를 제작하기 위해 분자구조와 특성간의 관계에 대한 청사진을 제시할 것이라 사료된다.

## Exciton Delocalization in Cyclic Oligothiophene

전자의 비편재화가 효율적으로 일어나는 선형 유기 올리고머 혹은 폴리머는 광전자 (optoelectronics) 및 광전하 소자 (photovoltaics) 소자등으로의 응용 가능성 때문에 많은 관심을 받고 있다. 하지만 무기 반도체 물질에 비해 전자와 분자의 진동 모드가 매우 강하게 상호작용 (electron-phonon coupling) 하므로 소자를 제작하는데 있어서 구현하고자 하는 성질을 조절할 수 없는 한계가 있었다. 이러한 이유로 최근 원형 형태의 유기 올리고머가 합성되었고 (Figure 1), 이 분자는 구조의 특징상 단단하고 선형 올리고머에서 발견되는 말단 현상 (end effect)이 없기 때문에 기존의 선형 올리고머의 한계를 극복하여 전자 비편재화를 극대화 할 수 있을 것으로 기대를 모으고 있다.

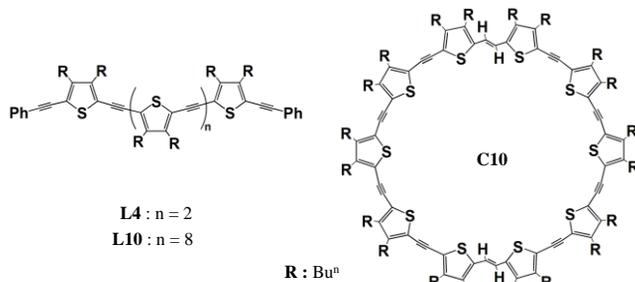


Figure 1. 선형 및 원형 올리고싸이오펜.

하지만 이러한 기대에도 불구하고 실제로 전자-진동 상호 작용이 원형 올리고머의 전자 비편재화에 어떠한 영향을 주는지는 정확히 밝혀지지 않고 있다. 따라서 본 연구에서는 시간 분해 형광 상위 분광법을 사용하여 전자-진동 상호작용과 전자 비편재화의 관계를 알아보고자 한다.

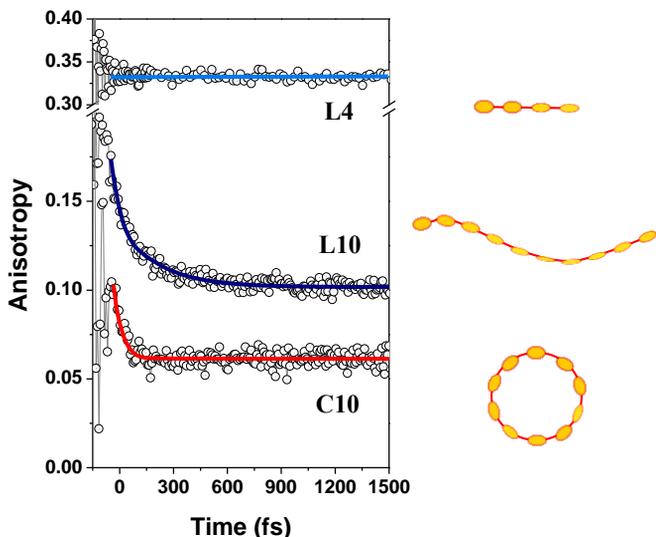


Figure 2. 시간 분해 형광 비등방성 소멸 과정 측정 결과.

다음으로 보다 느린 시간 영역 (~200 피코초)에서의 엑시톤 소멸 과정은 시간 분해 형광 스펙트럼을 측정하였고 0-0, 0-1 전자 진동 피크 (vibronic peak)의 비를 시간에 따라 측정하여 느린 시간 동안 일어나는 평면화 현상이 엑시톤 비편재화에 미치는 영향을 조사하였다. 측정 결과 L4의 경우 평면화 속도와 같은 속도로 0-1 전자 진동 피크의 세기가 0-0에 비해 증가하는 것을 알 수 있었고

이 결과는 평면화에 따라 전자 비편재화가 강해지고 있음을 알 수 있다. 하지만 L10은 반대로 0-0 전자진동 피크가 커지는 것이 관측되었는데 이 결과는 길이가 길어짐으로 분자 전체의 변동에 의해 평면화에 의한 전자 비편재화가 방해 받고 있음을 알 수 있다. 놀라운 사실은 같은 길이임에도 불구하고 C10은 이러한 현상이 관측되지 않는데 그 이유는 바로 초기에 형성된 엑시톤 자체가 분자 전체로 비편재화 되어있고 선형에 비해 상대적으로 단단하여 평면화에 의해 전자 비편재화가 증가하고 있기 때문으로 해석된다. 따라서 본 연구결과는 원형 구조가 유기 반도체에서의 엑시톤의 전자 비편재화를 극대화시키는데 최적의 조건임을 제안하는 것으로 사료된다.

연구 목적을 달성하기 위해서 본 연구에서는 선형 및 원형 올리고싸이오펜 (linear and cyclic oligothiophenes)에서 일어나는 엑시톤 소멸과정을 시간을 두 구간으로 나누어 측정하였다. 먼저 빠른 시간 (~1.5 피코초) 동안은 형광 비등방성 소멸 과정을 측정하여 가장 짧은 길이를 가진 L4에 비해 L10과 C10은 작은 비등방성 값을 가지고 특히 L10은 같은 수의 싸이오펜 유닛을 가지고 있음에도 불구하고 C10에서 발견되지 않는 약 200 펨토초의 추가적인 비등방성 소멸 시간이 나타남을 알아내었다. 이 실험 결과를 통해서 기존 연구들에서 보고하였듯이 빠른 시간 안에는 주로 C-C 스트레칭 진동모드와 비틀기 모드가 엑시톤 소멸 과정에 참여하는데 L10 경우는 확실히 보이지만 C10은 보이지 않는 것을 통해 빛에 의해 초기에 생성된 엑시톤의 전자 비편재화가 선형과 원형 구조에서 완전히 다를 수 있음을 예상할 수 있었다.

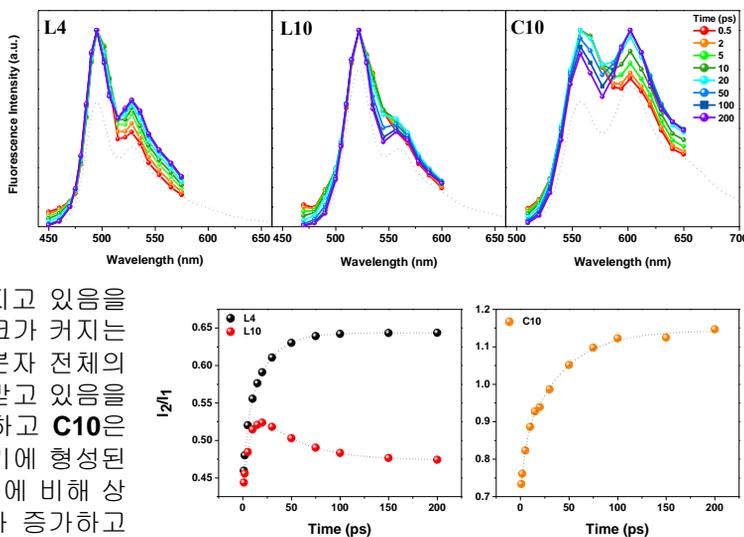


Figure 3. 시간 분해 형광 스펙트럼 (위), 0-1/0-0 전자진동 피크의 비를 시간에 따라 도시한 그래프.

# Size-dependent Photophysical Properties of Macrocyclic Oligothiophenes

올리고 싸이오펜과 폴리싸이오펜은 분자장치, 분자스위치, 전계 효과 트랜지스터, 발광 다이오드 등의 활용의 잠재성이 높기 때문에 재료과학적으로 많은 연구가 진행된 시스템이다. 이는 싸이오펜의 높은 전기전도성과 구조적 안정성 때문인데, 통상적으로 합성되고 연구되는 선형 올리고 싸이오펜은 ‘말단효과’에 의해 이러한 전기적, 물리적 특성이 저해된다. 최근에 이를 보완하기 위해 말단이 서로 이어진 환형 올리고싸이오펜들이 합성되었지만 아직 이런 시스템이 가지는 광물리학적 특성은 많이 연구되지 않은 상태이다.

이러한 맥락에서 연구하고 있는 Figure 1의 네 분자는 싸이오펜 단량체가 아세틸렌으로 연결되어 공액결합이 확장된 환형 올리고싸이오펜으로 단량체가 연결된 숫자에 따라 육량체 1, 팔량체 2, 십량체 3, 십이량체 4로 이루어진 시스템이다. 네 분자 모두 단량체 간의 공액 확장이 잘 이루어져 있는데 이는 정류상태 흡수 스펙트럼의 모양이 네 분자의 크기가 달라짐에 따라 변하는 것을 통해 알 수 있다. Figure 2 (a)를 보면 육량체 1의 장파장쪽 흡수 스펙트럼은 진동자 세기가 매우 약하고 단파장 쪽에는 두 개의 강한 흡수가 있는 것을 볼 수 있는데 분자의 크기가 커짐에 따라서 장파장의 흡수 진동자 세기는 상대적으로 강해지고 흡수 스펙트럼이 전체적으로 넓어지며 형태가 없어지는 것을 알 수 있다.

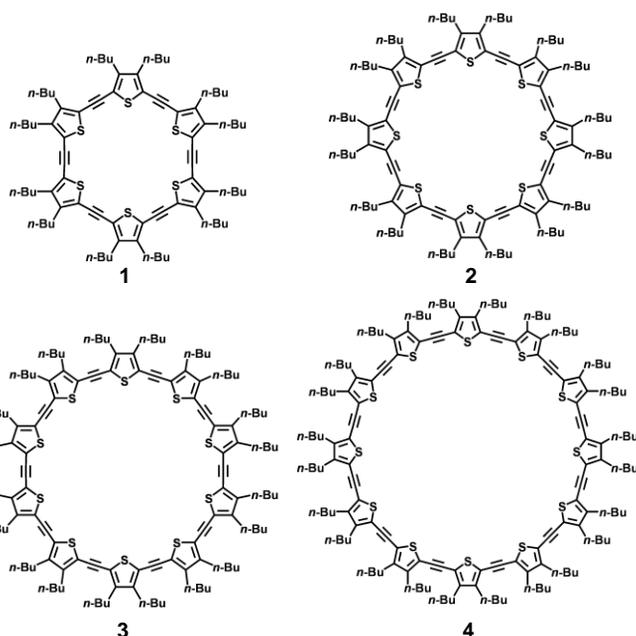


Figure 1. 싸이오펜 단량체들이 아세틸렌 다리로 연결된 거대한 환형 올리고싸이오펜 분자. 싸이오펜 숫자에 따라 육량체 1, 팔량체 2, 십량체 3, 십이량체 4.

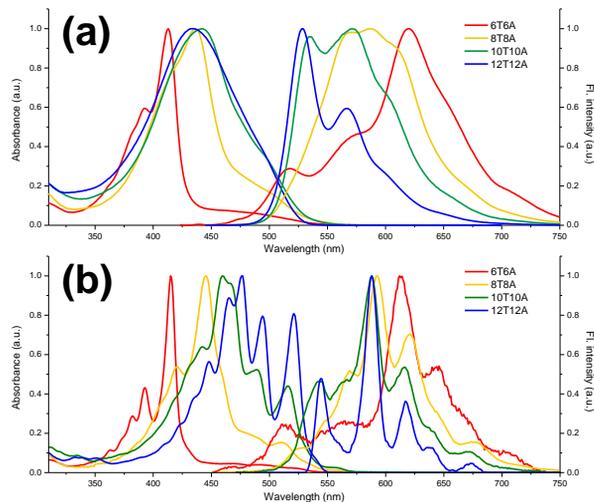


Figure 2. (a) 상온에서와 (b) 97 K에서의 정류상태 흡수, 형광 스펙트럼. 붉은색이 육량체 1, 황색이 팔량체 2, 녹색이 십량체 3, 청색이 십이량체 4의 스펙트럼을 나타낸다.

따라 장파장으로 이동하는 경향성을 보이게 되는 것으로 생각할 수 있다. Figure 3의 정류상태 여기 이방성 스펙트럼 역시 분자의 크기에 따라 값이 늘어나는 경향성을 보이는데, 이는 분자의 크기가 커짐에 따라 수직 전이 쌍극자 모멘트를 가지는 에너지 레벨의 진동자 세기가 상대적으로 강해졌다는 것을 보여준다.

환형 올리고 싸이오펜 1, 2, 3, 4의 분광학적 거동은 비슷한 형태의 환형분자들의 에너지 레벨 모델에서 힌트를 얻을 수 있다. 평면의 완전한 환형 분자들은 Figure 4의 좌측과 같이 첫번째 여기상태에 진동자 세기가 없고 중첩된 두번째, 세번째에만 진동자 세기가 있으며 이들의 전이 쌍극자 모멘트는 서로 직교한다. 하지만 분자 구조의 변화로 인해 환형 대칭성이 깨지게 되면 에너지 중첩이 무너지며 근처의 에너지 레벨로 진동자 세기가 옮겨가게 된다. 본 연구는 환형 올리고싸이오펜의 크기에 따른 대칭성의 붕괴와 엑시톤 거동의 상관관계를 시간분해 분광법으로 자세히 탐구할 계획이다.

이는 작은 환형분자들이 큰 고리 변형 에너지를 가져 구조가 경직되고, 따라서 각 에너지 레벨의 흡수가 뚜렷하게 나타나는 반면 큰 환형분자들은 싸이오펜 단량체 간의 평면각분포가 다양한 형태 이성질체들의 흡수 스펙트럼이 중첩되어 넓고 형태가 없는 흡수 스펙트럼을 보이는 것으로 해석할 수 있다. 온도를 97 K로 낮추게 될 경우 Figure 2 (b)에서와 같이 흡수 스펙트럼에서 모든 분자들의 진동-전자 준위가 뚜렷하게 드러나는 것을 알 수 있다. 이러한 변화는 온도가 낮아져 에너지를 잃은 분자가 가장 안정한 평면 환형 구조체로 수렴하여 공액 길이 길어지고, 따라서 흡수 스펙트럼이 분자 크기가 커짐에

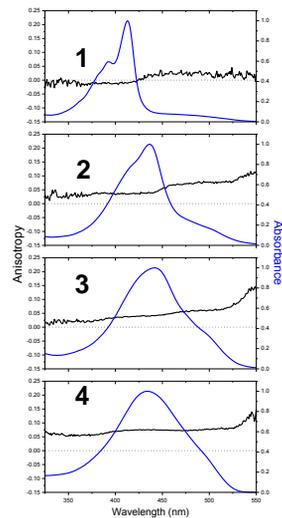


Figure 3. 1, 2, 3, 4의 정류상태 여기 이방성 및 형광 스펙트럼

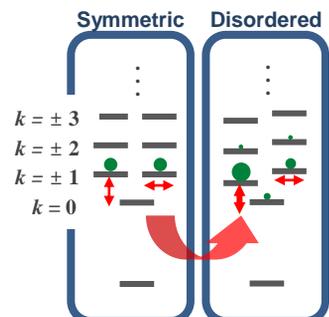


Figure 4. 환형 엑시톤 에너지 레벨 모식도. 점의 크기는 진동자 세기를 나타내고 화살표는 전이 쌍극자 모멘트의 방향을 나타낸다.

# Structure-dependent Electronic Natures of Star-shaped Oligothiophenes Probed by Ensemble and Single-molecule Spectroscopy

싸이오펜을 기본 단위로 하는 파이 공액 ( $\pi$ -conjugation) 이 잘 되어 있는 다양한 형태의 폴리머 및 올리고머가 전 이 금속을 촉매로 사용한 교차 결합 반응을 통해 합성되어 왔다. 최근에는 분자량 분포가 균일하지 않고 공액 경로의 끊어짐 현상이 나타나는 폴리 싸이오펜에서 벗어나, 구조-성질간 관계에 대한 정의가 보다 단순한 올리고 싸이오펜의 연구가 새롭게 각광받고 있다. 본 연구실에서는 이전 연구에서 별 모양의 올리고 싸이오펜 (**S3**, **S6**)의 온도 변화 실험을 통해 파이 공액에 참여하는 싸이오펜 유닛의 개수와 형광 소멸 시간과의 상관관계를 연구한 바 있으며, 이를 바탕으로 단분자 수준에서의 광물리성을 연구하고자 하였다 (Figure 1).

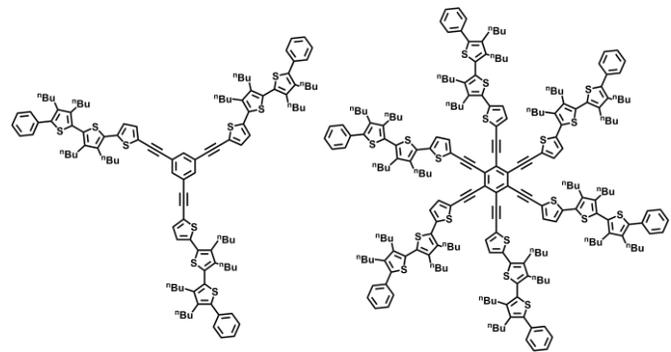


Figure 1. 별 모양 (Star-shaped)의 올리고 싸이오펜 삼량체 (**S3**)와 육량체 (**S6**).

**S3**와 **S6**의 가장 큰 차이점은 세 개의 싸이오펜 (terthiophene)으로 이루어진 가지의 벤젠 고리의 수소와 치환 되었을 때의 치환 위치이다. 벤젠 고리에서의 메타 위치는 파라 위치와는 다르게 직진성에서 매우 벗어나는 구조를 가지고 있기 때문에, 파이 공액을 확장시키는 연결체로서의 역할에 한계가 따른다는 것은 이미 널리 알려진 사실이다. 그러나, 본 연구에서는 단분자 수준에서의 형광 소멸시간과 형광세기 추이를 관찰함으로써 **S3**가 메타 링커를 가지고 있음에도 불구하고 올리고 싸이오펜 가지 사이의 전자 커뮤니케이션 (electronic communication)이 가능하다는 사실을 알아내었다. Figure 2에서와 같이 **S3**의 형광세기 추이를 그렸을 때 70% 이상이 세 개 수준의 세기를 보였으며, 세 개의 형광 세기 수준을 가지는 경우 모든 스텝에서 형광 소멸시간이  $\sim 400$  ps로 동일한 경우와  $\sim 1.4$  ns에서  $\sim 400$  ps으로의 형광소멸 시간의 변화를 보이는 경우, 두 가지가 관찰되었다.

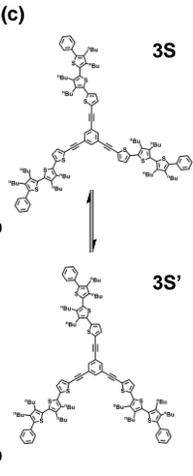
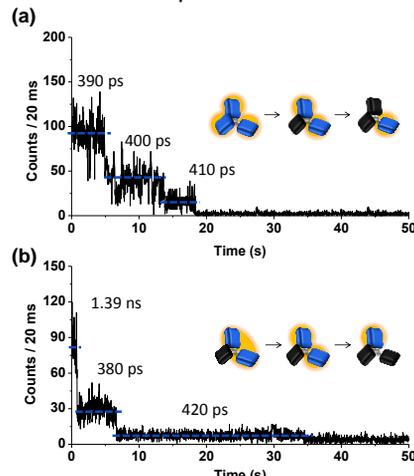


Figure 2. (a, b) **S3**의 대표적인 형광세기 추이, (c) **S3**의 두 가지 형태 이성질체 (conformer).

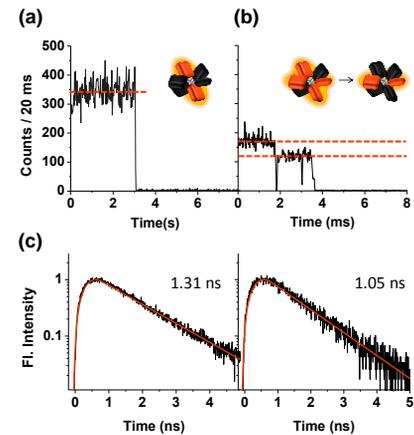


Figure 3. (a, b) **S6**의 대표적인 형광세기 추이, (c) 두 개의 형광세기 수준을 보이는 형광세기 추이 그래프에서의 첫 번째와 두 번째 형광 세기 수준의 형광소멸 시간.

멸시간은 두 개 조색단 사이의 전자적 커뮤니케이션이 일어난다는 것을 뒷받침하는 결과로서 Figure 2c와 같은 형태 이성질체를 통해 설명할 수 있다. 또한 1.4 ns의 소멸 시간을 갖는 형광세기 수준에서의 지속 시간 (duration-time)이 매우 짧으며, Figure 4에서와 같이 두 번째 스텝에서도 긴 형광소멸시간이 관측된다는 사실로부터 특정 형태 이성질체 내에서의 구조 변화에 따라 전자적 커뮤니케이션이 쉽게 깨어질 수 있음을 알 수 있었다.

파라 링커를 통해 연결 고리를 가지는 **S6** 분자의 경우 가지 하나가 아니라 파라 위치의 가지끼리 전자적으로 강하게 커뮤니케이션하여 하나의 조색단으로 작용하기 때문에 분자 내 가지 개수보다 작은 수의 스텝이 대부분 (80% 이상)의 형광세기 추이에서 관측되었다. 뿐만 아니라, 첫 번째 스텝에서 두 번째 스텝으로의 형광소멸 시간의 감소를 관측함으로써 분자 내 형광 소광 과정을 알 수 있었다. 결과적으로, **S3**의 경우 공액 확장에 비효율적으로 알려진 메타 링커로 연결되었음에도 불구하고 구조변화에 의해 특정 구조에서 벤젠고리를 통한 전자의 비편재화가 가능하며, **S6**의 경우 공액 확장에 유리한 파라 링커로 연결된 가지끼리의 전자적 커뮤니케이션이 강하기 때문에 두 개의 가지가 하나의 쿼텀 시스템과 같은 성질을 띤다는 사실을 관찰하였다.

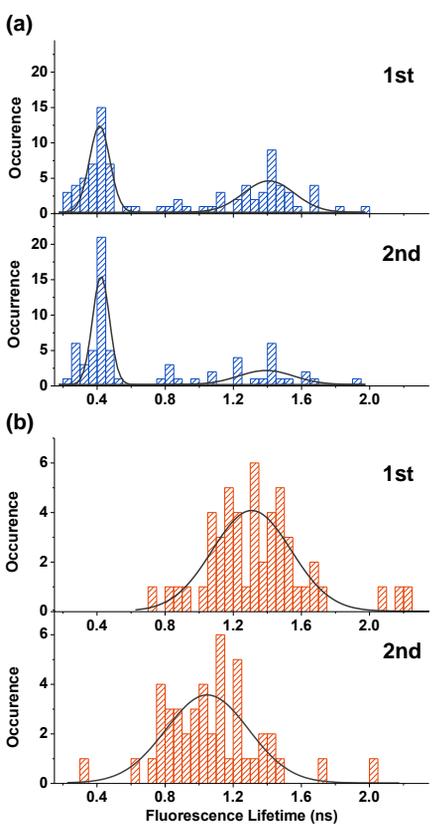
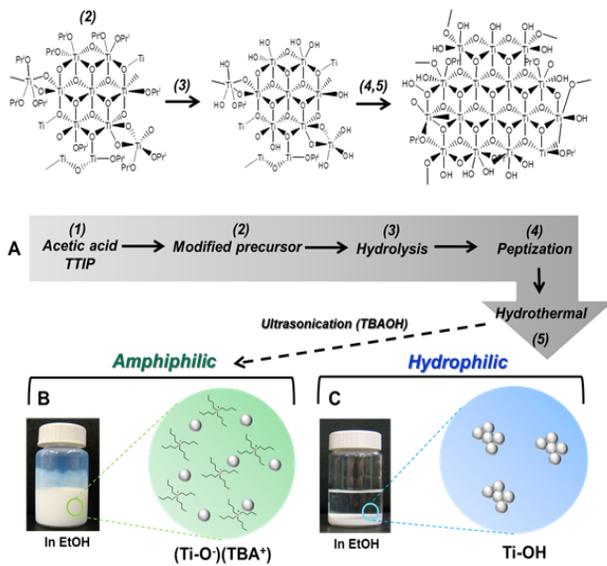


Figure 4. **S3** (a)과 **S6** (b) 분자의 형광세기 추이를 바탕으로 한 첫 번째와 두 번째 형광세기 수준에서의 형광 소멸시간 분포.

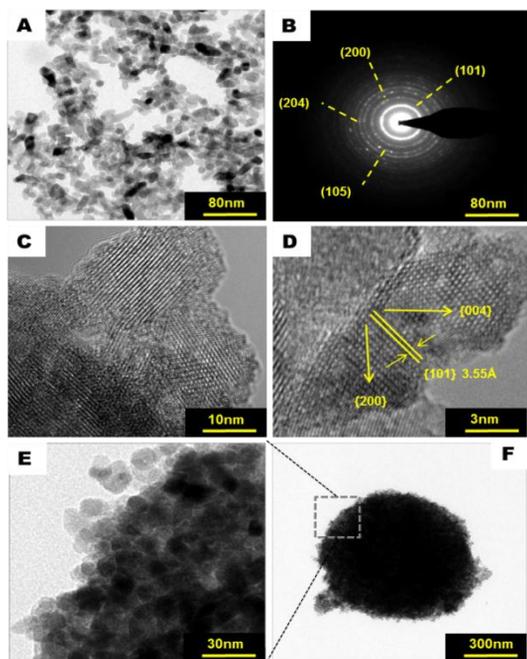
# Superior Photoelectrodes for Solid-state Dye-sensitized Solar Cells Using Amphiphilic $\text{TiO}_2$



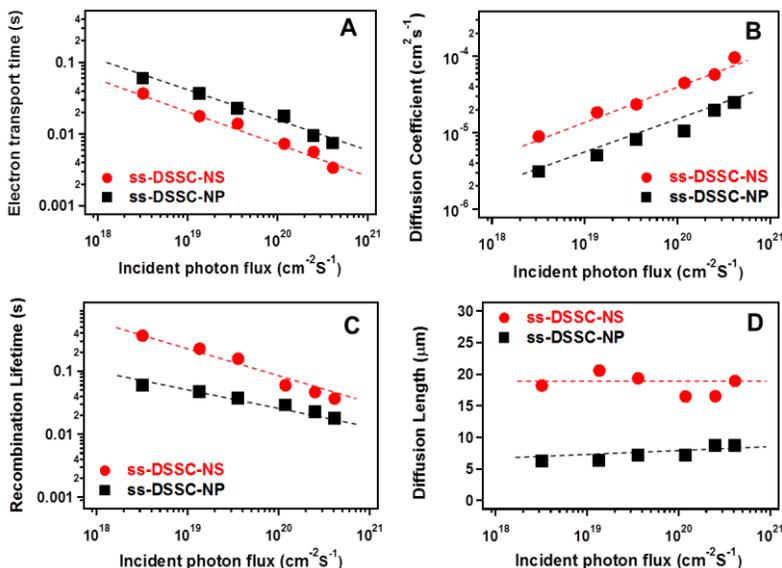
**Figure 1.** 수열합성법을 이용한 이산화 티타늄의 형성과정과 입자 표면의 개질을 통한 분산도의 변화.

일 것임을 예측할 수 있다. 수열합성으로 만든 입자의 구조를 이차 구조로 만들기 위하여 amphiphilic 하게 표면을 바꿔주었고, 그 결과 에탄올에서 상당히 분산이 잘 된 용액을 얻을 수 있었다. 전기 분석법을 이용하여 둥근 공모양의 이차구조를 형성하였고, 이것을 고체-염료감응형 태양전지의 전극으로 이용한 결과 효율이 8%에 근접하는 좋은 성과를 얻을 수 있었다. 이차 구조를 가지는 전극은  $93.7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 에 해당하는 넓은 표면적과 전해질의 침투가 유리하도록  $0.93 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ 의 기공의 크기를 가지고 있다. 뿐만 아니라 Figure 3에서 확인할 수 있는 것처럼 일반적으로 사용되고 있는 이산화 티타늄 전극과 비교하여 전자의 수송이 매우 뛰어난 것을 IMPS 방법을 이용하여 확인할 수 있었다. 마지막으로 염료감응형 태양전지는 전해질을 이용하기 때문에 전하를 운반하는 이온 분자가 포함된다. 이러한 이온 분자는 전극표면에서 흐르는 전자를 빼앗는 단점을 가지고 있는데, 이번에 합성에 성공한 이중층 구조의 이산화 티타늄 전극은 이온 분자에 의하여 잃어 버리는 전자의 수를 큰 폭으로 줄이는데 상당한 기여를 하였다. 따라서 전자를 빠르게 이동 시키고, 이온 분자에 의하여 빼앗기는 전자의 수를 줄임으로써 앞으로의 고체-염료감응형 태양전지의 전극으로 상당히 주목되는 연구를 발표하였다.

무기물은 열, 물리, 광학, 화학적인 안정성을 가지고 있기 때문에 기초 과학 뿐만이 아닌 공학 분야에서도 널리 사용되고 있다. 그 종류에는  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  등이 있으며 반도체 성질을 가지기 때문에 전기화학 장치로의 이용이 가능하다. 그 중에서 염료감응형 태양전지에 널리 사용되는 무기물질은 이산화 티타늄 ( $\text{TiO}_2$ )이다. 이 물질이 태양전지에 적용되기 위해서는 표면적, 구조, 결정도 등이 매우 중요하다. 따라서 이러한 조건들을 만족시키기 위한 이산화 티타늄을 만들기 위하여 이번 연구에서는 수열합성 방법을 이용하였다. 먼저 이산화 티타늄 전구체를 산과 반응시켜 전구체의 말단에 변화를 주었다. 그 후 과량의 물을 이용하여 전구체의 크기를 증가시키고, 안정된 구조를 만들었다. 이때 만들어진 전구체의 크기와 결정화도를 증가 시키기 위하여 높은 압력과 온도를 가해주었다. 이러한 수열합성법의 간략한 과정은 Figure 1에 모식도로 나타내었다. 높은 결정성과 표면적을 가지는 이산화 티타늄을 분석하기 위하여 여러 가지 방법을 사용하였고, 대표적으로 TEM 분석을 Figure 2를 통하여 확인할 수 있다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 결정성이 상당히 뛰어난 이산화 티타늄 입자를 확인할 수 있으며, 입자의 크기가 15~20 nm 정도이기 때문에 표면적이 넓어서 염료감응형 태양전지에 매우 효과적



**Figure 3.** 합성된 산화 티타늄과 구조와 결정성을 측정된 TEM 사진.



**Figure 2.** 산화 티타늄 전극에서 전자의 이동 속도와 lifetime을 IMPS/IMVS 전기화학 측정법을 이용한 그래프.

# Dye-Sensitized Solar Cells Combining Thin Amorphous Zinc Stannate ( $Zn_2SnO_4$ ) Nanofibers Network and Organic Dyes

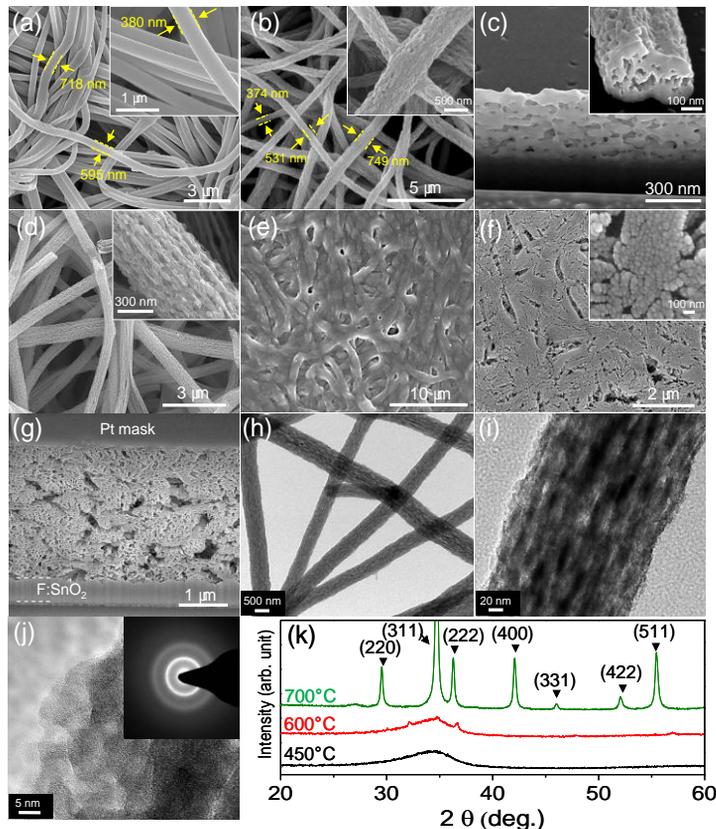


Figure 1. 전기 방사법을 이용한 ZSO 전극 구조에 대한 SEM/TEM 사진.

난 구조체를 만들며, 3) 전해질의 침투가 전극 전체에서 효율적으로 이루어져야 한다는 점, 4) 유기 분자와 전극 사이의 에너지 간격이 너무 크거나 작지 않아야 한다는 점 그리고 5) 전극 전체에 걸쳐 ZSO의 크기가 균일해야 한다는 점 등의 모든 조건을 만족시키기 위하여 전기 방사법을 이용하여 fiber 형태의 구조를 가지는 ZSO를 합성하였다 (Figure 1). 그림에서 볼 수 있는 것과 같이 일차 구조와 이차 구조를 동시에 가지고 있는 ZSO는 전자의 이동과 이온의 침투에 매우 뛰어난 동시에 전체 전극에 걸쳐 상당히 균일한 입자의 크기를 가지는 것을 확인할 수 있다. 이렇게 합성된 유기 분자와 ZSO fiber 형태의 전극을 이용하여 태양전지 실험을 진행하였고, 그 결과는 Figure 2에 나타낸 그래프와 같다. 기준이 되는 N719 염료는 여러 가지 두께에서 1% 미만의 효율 값을 보인 반면에 새롭게 합성된 TA-TV-CA와 TA-St-CA 분자의 경우에는 5~6%의 효율을 보였다. 이것은 ZSO와 유기 분자 사이의 에너지 간격이 매우 잘 맞았기 때문이며, 유기 분자의 흡광도가 N719 염료에 비하여 상당히 크기 때문이다. 또한, 구 형태의 구조를 가지는 N719 염료에 비하여 유기 분자의 경우엔 평면 형태를 가지기 때문에 ZSO 표면에 흡착되는 분자의 양이 2~3배 가량 많았다. 이러한 결과들은 얇은 두께의 전극을 사용할 수 밖에 없는 고체-염료감응형 태양전지에 매우 유용할 것으로 보인다. 뿐만 아니라 이러한 결과들은 염료를 이용한 광촉매나 태양을 이용한 배터리 분야에 널리 이용이 가능할 것이다.

분자의 가시광선 영역의 흡수는 그 분자를 태양전지로의 응용을 가능하게 한다. 이번 연구에서는 가시광선 영역에서의 흡수가 매우 뛰어난 유기 분자를 합성하였고, 그것을 일반적으로 사용되는 산화 티타늄 전극이 아닌 산화 아연-주석 (ZSO)를 이용하였다. 그 이유는 첫 번째로 루테늄 금속을 이용한 염료는 효율에서 뛰어나지만 얇은 전극에는 이용할 수 없기 때문에 유기 분자를 합성하였고, 두 번째로 산화 티타늄의 경우에는 전자의 이동이 상당히 뛰어나지만 전해질의 침투가 어렵다는 단점을 가지기 때문에 이온의 침투와 이동이 매우 뛰어난 물질인 ZSO를 전극으로 이용하였다.

유기 분자의 경우에는 가시광선의 흡수율을 최대한으로 높이고, 전자 주개와 전자 받개의 위치를 분자의 양끝에 배치 함으로서 HOMO에서 LUMO로 전이된 전자가 ZSO 전극으로 최대한 효율적인 주입이 이루어 지도록 분자의 모형을 설계하였다. 또한 ZSO의 경우에는 1) 유기분자가 많이 흡착할 수 있는 표면적을 넓게 하고, 2) 전자의 흐름이 매우 뛰어

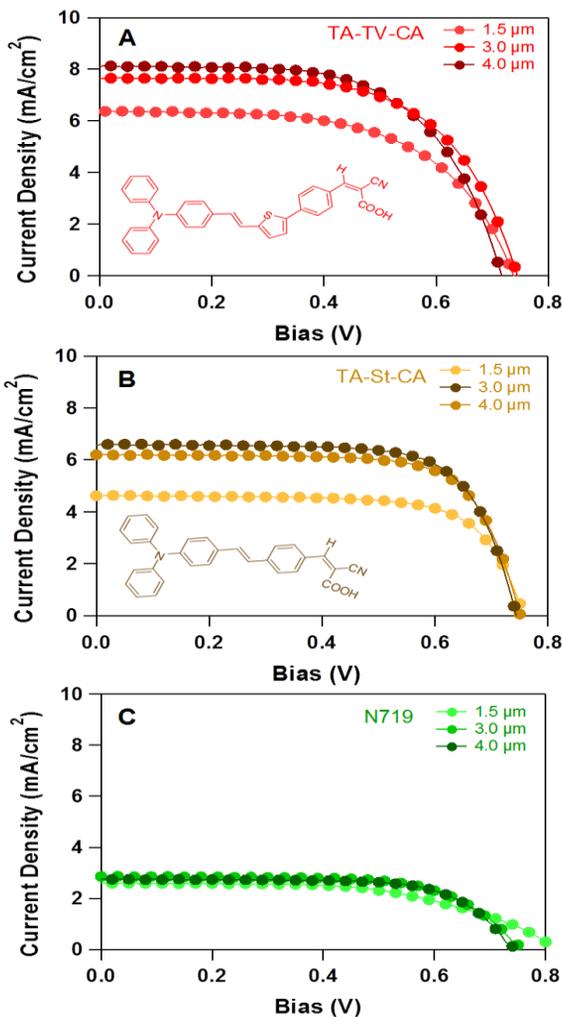


Figure 2. 합성된 유기 분자를 이용한 태양전지의 I-V Curve.

## 연구단 구성

### ▶ 연구단장



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



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

### ▶ 연구원



**Research Professor Min-Chul Yoon**  
femtochem@yonsei.ac.kr



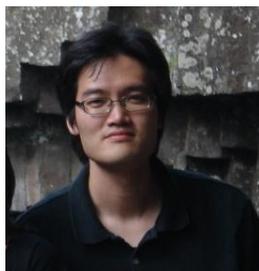
**Ph.D. Jaesung Yang**  
ip8315@yonsei.ac.kr



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



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



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



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



**Ph. D. Candidates Dae Sub Hwang**  
hds5781@yonsei.ac.kr



**Ph. D. Candidates Jooyoung Sung**  
sung85@yonsei.ac.kr



**Ph.D. Candidate Young Mo Sung**  
seongym@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 Sangsu Lee**  
sokura123@yonsei.ac.kr



**Ph.D. Candidate Kyu Hyung Park**  
qpark@yonsei.ac.kr

# 'The Journal of Physical Chemistry B' 지 표지논문으로 선정 및 'Chemical Society Reviews' 지 논문 게재



본 연구실의 "[28]헥사피린의 방향성"에 대한 연구 결과가 물리화학분야 국제저명 학술지인 'The Journal of Physical Chemistry B'지의 2011년 12월호 (115권 50호) 표지 논문으로 선정되었다. 본 논문에서는 유기용매상 [28]헥사피린의 휴켈 반방향적, 뮌비우스 방향적인 두 구조 이성질체의 구조 이성질체의 존재를 확인하였고, 그 두 이성질체 간의 평형상태가 온도, 용매 등의 주변환경에 매우 민감하게 변화하는 과정을 다양한 시간 분해 분광학, 양성자 NMR 분광학, 양자화학적 계산 등을 통해 관찰하였다.

Chem Soc Rev

Cite this: Chem. Soc. Rev., 2012, 41, 4808-4826

www.rsc.org/csr

View Online / Journal Homepage / Table of Contents for this issue / Dynamic Article Links

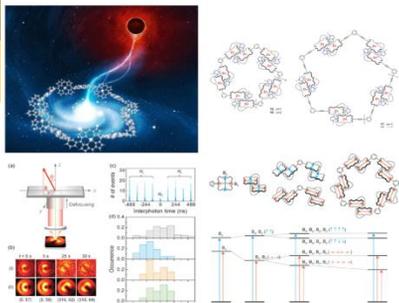
TUTORIAL REVIEW

Excitation energy transfer in multiporphyrin arrays with cyclic architectures: towards artificial light-harvesting antenna complexes

Jae-sang Yang, Min-Chul Yoon, Hyejin Yoo, Pyoung Kim and Dongho Kim\*

Received 26th January 2012

DOI: 10.1039/c2cs35022g



본 연구실에서는 나노 분야에 세계적인 권위 지인 Chemical Society Reviews에 다양한 고리형 포피린 전구체 내에서의 광여기 에너지 이동 현상 메커니즘에 대한 논문을 발표하였다.

Chemical Society Reviews는 Impact Factor가 28.760으로 기초과학 분야에서는 최고 수준의 공신력과 권위를 자랑하는 저명 학술지이며 본 연구실에서는 복합체 내의 에너지 전달 과정과 밀접한 연관이 있는 구조-성질 간 관계에 대한 개념을 정립함으로써 궁극적인 연구 목표인 인공 광포집 구현을 위한 앞으로의 방향을 제시하였다.

## 7th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines ; ICPP-7 의 대한민국 유치

**Chairman:**  
Dongho Kim (Seoul, Korea)

**Co-Chairmen:**  
Chan Sup Shim (Seoul, Korea)  
Changhee Lee (Chuncheon, Korea)  
Jonathan L. Sessler (Texas, USA)

**Registration**  
**Complete Program Schedule for ICPP-7**  
**Frequently Asked Questions**  
**Transportation in Jeju**

본 연구실에서는 화학분야의 저명한 학자들이 대거 참석하는 제7차 포르피린 및 프탈로시아닌 국제학술대회 (ICPP-7; 7th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines)를 지난 7월 1일 ~ 7월 6일 제주국제컨벤션센터로 유치하였다.

ICPP는 전 세계 화학분야 전문가가 참여하는 대규모의 포피린 학회로 이번 회의에는 해리 앤더슨 영국 옥스퍼드대학교 교수, 버나드 크라우틀러 오스트리아 인스브루크대학 교수 등이 기조 연설을 맡아 발표한 바 있다.

## 연구원 동정

석사 과정인 방희원 연구원은 올해 2월 27일 석사학위를 취득하였다. 곧이어 3월에 석·박사 통합과정으로 이상수, 박규형 연구원이 입학하였고 박사과정으로 황대섭 연구원이 입학, 그리고 9월에 성주영 연구원이 박사과정으로 입학하였다. 현재 이상수 연구원은  $\beta$  위치에 부타디엔 다리로 연결한 포피린 dimer와 trimer의 분광학적 특성 연구를, 박규형 연구원은 사이오펜-플러렌으로 이루어진 dyad와 사이오펜-포피린-플러렌으로 이루어진 triad의 전자 전달에 대한 연구를, 황대섭 연구원은 그래핀 단분자막 위 파이렌 분자의 소광을 조절하는 소광 매커니즘에 대한 연구를, 성주영 연구원은 서브포피린의  $S_2$  형광에 대한 연구를 수행하고 있다.

석·박사 통합과정인 김표상 연구원은 올해 초 포항 공대 주태하 교수님의 지도로 형광상이전환분광법과 3펄스 광메아리 피크이동 측정실험에 대한 이론과 장치에 대한 자세한 내용을 교육받았다. 석·박사 통합과정에 있는 유혜진 연구원은 일본에 있는 prof. Vacha 그룹에서의 연수를 통하여 단분자 수준에서의 형광 스펙트럼 측정과 디포커스 이미징 기술을 배운 바 있다. 뿐만 아니라 석·박사 통합과정에 있는 이지은 연구원은 스웨덴의 Lund university에서 3개월 간 연수를 하며, 2D polarization 실험에 대한 자세한 내용을 교육받았다. 석·박사 통합과정인 성영모 연구원 또한 올해 초 일본의 분광학회 호프미팅에 참가하여 분광학의 동향과 미래에 대한 학제적 토론의 기회를 가졌다.

## 연구실 활동

올해 본 연구실의 가장 큰 행사는 바로 제주도에서의 성공적인 International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines 7(ICPP7) 개최이다. 7월 1일부터 닷새간 제주도 서귀포시 국제 컨벤션 센터에서 세계 석학들이 모여 포피린, 프탈로싸이아닌 그리고 이와 관련된 거대분자에 대해 합성부터 응용까지의 모든 부분의 학술적 토론이 이루어졌으며, 의장 김동호 교수님의 조직과 많은 봉사자들의 도움으로 참가자들로부터 큰 호평을 받았다.

이 외에도 본 연구실은 동계 워크샵 (2월)과 하계 워크샵 (9월)을 각각 실시하여 연구원들의 성과를 보고하고 미래 연구에 대한 토론과 의견 교류의 장을 열었고, 더불어 선후배간에 미뤄두었던 이야기를 하며 서로의 마음을 알아가는 돈독한 시간을 가졌다. 또한 5월 12일 스승의 날을 기념하여 지도교수님이신 김동호 교수님과 연구실 연구원과 본 연구실을 거쳐간 많은 선배님들이 모여 제 6회 기능성 파이전자 시스템 분광학 연구실 토크미팅을 개최하였다. 이 행사로 현 연구원과 서울대학교 정대홍 교수님, 경희대학교 송재규 교수님, 성균관대학교 안태규 교수님, 기초과학연구소 하정현 박사님, 신코에 권정호 선배님 등 본연구실을 거쳐간 많은 선배님들이 추억과 덕담을 나눌 수 있었고 사제지간의 깊은 정을 확인할 수 있는 시간을 가졌다.

## 국내 외 연구논문 발표 (2011. 10 ~ 2012. 09)

1. Masatoshi Ishida, Sun Woo Park, Daesub Hwang, Young Bean Koo, Jonathan L. Sessler, Dong Young Kim, Dongho Kim

**“Donor-Substituted  $\beta$ -Functionalized Porphyrin Dyes on Hierarchically-Structured Mesoporous  $TiO_2$  Spheres. Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells”**

*J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115(39), 19343-19354.

2. Masatoshi Ishida, Jae-Yoon Shin, 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 Photo physical Properties”**

*J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133(39), 15533-15544.

3. 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  $Li^+@C60$ ”**

*J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133(40), 15938-15941.

4. Vladimir V. Roznyatovskiy, Jong Min Lim, Vincent M. Lynch, Byung Sun Lee, Dongho Kim, Jonathan L. Sessler

**“ $\pi$ -Extension in Expanded Porphyrins: Cyclo[4]naphthobipyrrole”**

*Org. Lett.*, **2011**, 13(20), 5620-5623.

5. Young Mo Sung, Jong Min Lim, Zhaoli Xue, Zhen Shen, Dongho Kim

**“Comparative Photophysical Properties between Bicyclo[2.2.2]octadiene (BCOD)- and Benzo-Fused Free-Base Triphyrins (2.1.1)”**

*Chem. Commun.*, **2011**, 47(47), 12616-12618.

6. Min-Chul Yoon, Pyosang Kim, Hyejin Yoo, Soji Shimizu, Taro Koide, Sumito Tokuji, Shohei Saito, Atsuhiko Osuka, Dongho Kim

**“Solvent- and Temperature-Dependent Conformational Changes between Hückel Anti aromatic and Möbius Aromatic Species in meso-Trifluoromethyl-Substituted [28]Hexaphyrins”**

*J. Phys. Chem. B*, **2011**, 115(50), 14928-14937.

7. Takayuki Tanaka, Byung Sun Lee, Naoki Aratani, Min-Chul Yoon, Dongho Kim, Atsuhiko Osuka

**“Synthesis and Properties of Hybrid Porphyrin Tapes”**

*Chem. Eur. J.*, **2011**, 17(51), 14400-14412.

8. Seong-Jun Yoon, Jong H. Kim, Kil Suk Kim, Jong Won Chung, Benoît Heinrich, Fabrice Mathevet, Pyosang Kim, Bertrand Donnio, André-Jean Attias, Dongho Kim, Soo Young Park

**“Mesomorphic Organization and Thermo-chromic Luminescence of Dicyanodistyrylbenzene-8Based Phasmidic Molecular Disks: Uniaxially Aligned Hexagonal Columnar Liquid Crystals at Room Temperature with Enhanced Fluorescence Emission and Semiconductivity”**

*Adv. Funct. Mater.*, **2012**, 22(1), 61–69.

9. Ji-Eun Lee, Jaesung Yang, Dongho Kim

**“Single-Molecule Fluorescence Dynamics of Butadiyne-Linked Porphyrin Dimer: Effect of Conformational Flexibility in Host Polymers”**

*Faraday Discuss.*, **2012**, 155(1), 277-288.

10. Hyejin Yoo, Hee Won Bahng, Michael R. Wasielewski, Dongho Kim

**“Polymer Matrix Dependence of Conformational Dynamics within a  $\pi$ -Stacked Perylene-dimide Dimer and Trimer Revealed by Single Molecule Fluorescence Spectroscopy”**

*Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, 14(6), 2001-2007.

11. Hee Won Bahng, Min-Chul Yoon, Ji-Eun Lee, Yuichi Murase, Tomoki Yoneda, Hiroshi Shinokubo, Atsuhiko Osuka, Dongho Kim

**“Ensemble and Single-Molecule Spectroscopic Study on Excitation Energy Transfer Processes in 1,3-Phenylene-Linked Perylenebisimide Oligomers”**

*J. Phys. Chem. B*, **2012**, 116(4), 1244–1255.

12. Zhan Zhang, Jong Min Lim, Masatoshi Ishida, Vladimir V. Roznyatovskiy, Vincent M. Lynch, Han-Yuan Gong, Xiaoping Yang, Dongho Kim, Jonathan L. Sessler

**“Cyclo[m]pyridine[n]pyrroles: Hybrid Macrocycles That Display Expanded  $\pi$ -Conjugation upon Protonation”**

*J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134(9), 4076-4079.

13. Hee Won Bahng, Pyosang Kim, Young Mo Sung, Chihiro Maeda, Atsuhiko Osuka, Dongho Kim

**“Molecular Engineering and Solvent Dependence of Excitation Energy Hopping in Self-Assembled Porphyrin Boxes”**

*Chem. Commun.*, **2012**, 48(35), 4181-4183.

14. Shun Sugawara, Yusuke Hirata, Satoshi Kojima, Yohsuke Yamamoto, Eigo Miyazaki, Kazuo Takimiya, Shiro Matsukawa, Daisuke Hashizume, John Mack, Nagao Kobayashi, Zhen Fu, Karl M. Kadish, Young Mo Sung, Kil Suk Kim, Dongho Kim

**“Synthesis, Characterization, and Spectroscopic Analysis of Antiaromatic Benzofused Metalloporphyrins”**

*Chem. Eur. J.*, **2012**, 18(12), 3566–3581.

15. Thanh-Tuan Bui, Adriana Iordache, Zhongrui Chen, Vladimir V. Roznyatovskiy, Eric Saint-Aman, Jong Min Lim, Byung Sun Lee, Sudip Ghosh, Jean-Claude Moutet, Jonathan L. Sessler, Dongho Kim, Christophe Bucher

**“Electrochemical Synthesis of a Thiophene-Containing Cyclo[9]pyrrole”**

*Chem. Eur. J.*, **2012**, 18(19), 5853-5859.

16. Eui-Jong Kim, Pyosang Kim, Chi-Hwa Lee, Jooyoung Sung, Hongsik Yoon, Dongho Kim, Woo-Dong Jang

**“Synthesis of Stable Monoporphyrinate Lanthanide(III) Complexes without Ancillary Ligand”**

*Chem. Commun.*, **2012**, 48(45), 5611-5613.

17. Horim Lee, Daesub Hwang, Seong Mu Jo, Dongho Kim, Yongsok Seo, Dong Young Kim

**“Low-Temperature Fabrication of TiO<sub>2</sub> Electrodes for Flexible Dye-Sensitized Solar Cells Using an Electro-spray Process”**

*ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2012**, 4(6), 3308-3315.

18. Tomoki Yoneda, Hirotaka Mori, Byung Sun Lee, Min-Chul Yoon, Dongho Kim, Atsuhiko Osuka

**“A Non-Fused Mono-Meso-Free Pentaphyrin and Its Rhodium(I) Complex”**

*Chem. Commun.*, **2012**, 48(54), 6785-6787.

19. Jaesung Yang, Min-Chul Yoon, Hyejin Yoo, Pyosang Kim, Dongho Kim

**“Excitation Energy Transfer in Multiporphyrin Arrays with Cyclic Architectures: Towards Artificial Light-Harvesting Antenna Complexes”**

*Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41(14), 4808-4826.

20. Jaesung Yang, Dongho Kim

**“Excitation Energy Migration Processes in Various Multi-Porphyrin Assemblies”**

*Phil. Trans. R. Soc. A* **2012**, 370(1972), 3802-3818.

21. Wangdong Zeng, Byung Sun Lee, Young Mo Sung, Kuo-Wei Huang, Yuan Li, Dongho Kim, Jishan Wu

**“Tetrakis(4-tert-butylphenyl) substituted and fused quinoidal porphyrins”**

*Chem. Commun.*, **2012**, 48(62), 7684-7686.

22. Hirotaka Mori, Takayuki Tanaka, Naoki Aratani, Byung Sun Lee, Pyosang Kim, Dongho Kim, Atsuhiko Osuka

**“An Electron-Deficient Porphyrin Tape”**

*Chem. Asian J.*, **2012**, 7(8), 1811-1816.

23. Felix Schlosser, Jooyoung Sung, Pyosang Kim, Dongho Kim, Frank Würthner

**“Excitation Energy Migration in Covalently Linked Perylene Bisimide Macrocycles”**

*Chem. Sci.*, **2012**, 3(9), 2778-2785.

24. Jung Su Park, Christopher Bejger, Karina R. Larsen, Kent A. Nielsen, Atanu Jana, Vincent M.

Lynch, Jan O. Jeppesen, Dongho Kim, Jonathan L. Sessler  
**“Synthesis and Recognition Properties of Higher Order Tetrathiafulvalene (TTF) Calix[n]pyrroles (n = 4-6)”**  
*Chem. Sci.*, **2012**, 3(9), 2685-2689.

25. Young Mo Sung, Ewa Pacholska-Dudziak, Lechosław Latos-Grażyński, Dongho Kim

**“The Role of Nitrogen Bridges Perturbing the Photophysical Properties in the Porphyrin Framework”**  
*Chem. Commun.*, **2012**, 48(69), 8643-8645.

26. Koji Naoda, Hirotaka Mori, Naoki Aratani, Byung Sun Lee, Dongho Kim, Atsuhiro Osuka

**“Hexaphyrin Fused to Two Anthracenes”**  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51(39), 9856-9859.

27. Zebing Zeng, Young Mo Sung, Nina Bao, Davin Tan, Richmond Lee, José L. Zafra, Byung Sun Lee, Masatoshi Ishida, Jun Ding, Juan T. López Navarrete, Yuan Li, Wangdong Zeng, Dongho Kim, Kuo-Wei Huang, Richard D. Webster, Juan Casado, Jishan Wu

**“Stable Tetrabenzo-Chichibabin’s Hydrocarbons: Tunable Ground State and Unusual Transition between Their Closed-Shell and Open-Shell Resonance Forms”**  
*J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134(35), 14513-14525.

28. Yuan Li, Wee-Kuan Heng, Byung Sun Lee, Naoki Aratani, Jose L. Zafra, Nina Bao, Richmond Lee, Young Mo Sung, Zhe Sun, Kuo-Wei Huang, Richard D. Webster, Juan T. Lopez Navarrete, Dongho Kim, Atsuhiro Osuka, Juan Casado, Jun Ding, Jishan Wu

**“Kinetically Blocked Stable Heptazethrene and Octazethrene: Closed-Shell or Open-Shell in the Ground State”**  
*J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134(36), 14913-14922.

29. Yusuke Mitsushige, Shigeru Yamaguchi, Byung Sun Lee, Young Mo Sung, Susanne Kuhri, Christoph A. Schierl, Dirk M. Guldi, Dongho Kim, Yutaka Matsuo

**“Synthesis of Thieno-Bridged Porphyrins: Changing Antiaromatic Contribution by Direction of the Thiophene Ring”**  
*J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *In press*.

30. Masatoshi Ishida, Jong Min Lim, Byung Sun Lee, Fumito Tani, Jonathan L. Sessler, Dongho Kim

**“Photophysical Analyses of 1,10-Phenanthroline-Embedded Porphyrin Analogues and Their Magnesium(II) Complexes”**  
*Chem. Eur. J.*, **2012**, *In press*.

31. Hyejin Yoo, Shu Furumaki, Jaesung Yang, Ji-Eun Lee, Heejae Chung, Tatsuya Oba, Hiroyuki Kobayashi, Boris Rybtchinski, Thea Wilson, Michael Wasielewski, Martin Vacha, Dongho Kim

**“Excitonic Coupling in Linear and Trefoil Trimer Perylene-diimide Molecules Probed by Single-Molecule Spectroscopy”**  
*J. Phys. Chem. B*, **2012**, *Accepted*.

32. Masatoshi Ishida, Soo-Jin Kim, Christian Preihs, Kei Ohkubo, Jong Min Lim, Byung Sun Lee, Jung Su Park, Vincent M. Lynch, Vladimir V. Roznyatovskiy, Tridib Sarma, Pradeepta K. Panda, Chang-Hee Lee, Shunichi Fukuzumi, Dongho Kim, Jonathan L. Sessler

**“Protonation-coupled Redox Reactions in Planar Antiaromatic meso-Pentafluorophenyl-substituted o-Phenylene Bridged Annulated Rosarins”**  
*Nature Chemistry*, **2012**, *Accepted*.

33. Atanu Jana, Masatoshi Ishida, Kyuju Kwak, Young Mo Sung, Dong Sub Kim, Vincent M. Lynch, Dongil Lee, Dongho Kim, Jonathan L. Sessler

**“Comparative Electrochemical and Photophysical Studies of Tetrathiafulvalene Annulated Porphyrins and their ZnII-Complexes: The Effect of Metallation and Structural Variation”**  
*Chem. Eur. J.*, **2012**, *Accepted*.

34. Won-Young Cha, Jong Min Lim, Min-Chul Yoon, Young Mo Sung, Byung Sun Lee, Sho Katsumata, Masaaki Suzuki, Hirotaka Mori, Yoshiya Ikawa, Hiroyuki Furuta, Atsuhiro Osuka, Dongho Kim

**“Deprotonation-Induced Aromaticity Enhancement and New Conjugated Networks in meso-Hexakis(pentafluorophenyl)[26]Hexaphyrin”**  
*Chem. Eur. J.*, **2012**, *Accepted*.

학술회의 개최 (2011. 09 ~ 2012. 09)

**2011. 10. 28 – 2011. 10. 31**

**Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience (FJFP-2011)**, Konkuk Univ., Seoul, Korea.

**2011. 11. 27 – 2011. 11. 29**

**Yonsei International Symposium on Nano-Bio Molecular Assembly**, Yonsei Univ., Seoul, Korea.

**2012. 02. 12 – 2012. 02. 15**

**7th Asian Conference on Ultrafast Phenomena**, Haeundae Grand Hotel, Busan, Korea.

**2012. 05. 17 – 2012. 05. 19**

**Advanced Lasers and Their Applications** Seogwipo Kal Hotel, Jeju, Korea.

2012. 07. 01 – 2012. 07. 06

7th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP7), International Convention Center, Jeju, Korea.

국내 외 학술회의 발표 (2011. 09 ~ 2012. 09)

#### 국제 학술회의 초청 강연

**Dongho Kim** “The Role of Electronic Couplings in Photophysical Properties of Various Molecular Assemblies” **Faraday Discussion 155: Artificial Photosynthesis**, September 05-07, 2011, University of Edinburgh, Scotland, UK.

**Dongho Kim** “Excitation Energy Transfer Processes in Various Porphyrin Molecular Assemblies”, **Post Faraday Meeting**, Artificial Photosynthesis, September 08-09, 2011, University of Edinburgh, Scotland, UK.

**Dongho Kim** “Möbius Aromatic Expanded Porphyrins”, **The 15<sup>th</sup> Korea-Japan Seminar on Organic Chemistry**, September 30-October 03, 2011, Gyeongju KyoYuk MunHwa HoeKwan, Gyeongju, Korea.

**Dongho Kim** “Structure-Property Relationship of Covalent Perylene Bisimide Macrocycles: Self-Assembly on Surfaces and Photophysical Properties”, **Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience (FJFP-2011)**, October 28-31, 2011, Konkuk Univ., Seoul, Korea.

**Dongho Kim** “Structure-Property Relationship of Covalent Perylene Bisimide Macrocycles: Self-Assembly on Surfaces and Photophysical Properties”, **The 3rd Taiwan-Korea Bilateral Symposium on Materials Chemistry**, November 04-08, 2011, National Dong Hwa Univ., Hualien, Taiwan.

**Dongho Kim** “Excitation Energy Migration Processes in Various Molecular Assemblies”, **Artificial Photosynthesis: CO<sub>2</sub> Storage and Conversion for Sustainable Fuels: KAIST EEWS Workshop 2011**, November 09, 2011, KAIST, Daejeon, Korea.

**Dongho Kim** “Möbius Aromatic Expanded Porphyrins”, **The 6<sup>th</sup> International Conference on Cutting-edge Organic Chemistry in Asia and The 2<sup>nd</sup> New Phase International Conference on Cutting-edge Organic Chemistry in Asia (ICCEOCA-6/NICCEOCA-2)**, December 11-15, 2011, The Chinese University of Hong Kong, Shatin, New Territories, Hong Kong.

**Dongho Kim** “Excited-state Dynamics of Various PBI Molecular Assemblies Probed by Ensemble and Single Molecule Spectroscopy”, **XXIV<sup>th</sup> IUPAC Symposium on Photochemistry**, July 15-20, 2012, Coimbra Univ., Coimbra, Portugal.

**Dongho Kim** “The Role of Electronic Coupling in Various Porphyrin Arrays Probed by Raman and Single Molecule Fluorescence Spectroscopy”, **23<sup>rd</sup> International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS)**, August 12-17, 2012, Indian Institute of Science, Bangalore, India.

#### 해외 초청 강연

**Min-Chul Yoon** “Nonlinear Optical Properties in Expanded Porphyrin Systems : The Role of Molecular Aromaticity”, **Annual Review Meeting for Multidisciplinary University Research Initiative (MURI)**, October 27, 2011, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA, USA.

**Dongho Kim** “The Role of Electronic Couplings in Photophysical Properties of Various Molecular Assemblies”, **Molecular Spectroscopy Laboratory**, January 31-February 04, 2012, RIKEN, Wako, Japan.

#### 국내 초청 강연

**Dongho Kim** “찰나의 화학반응 들여다 보기”, **Focus on Science**, May 23, 2012, 전남대학교 기초과학연구소, Gwangju, Korea.

#### 국제 학술회의 발표

[구두발표]

**Young Mo Sung** “Comparative Photophysical Properties between Bicyclo[2.2.2]octadiene (BCOD)- and Benzo-Fused Free-Base Triphyrins (2.1.1)”, **Yonsei International Symposium on Nano-Bio Molecular Assembly**, November 27-29, 2011, Yonsei Univ., Seoul, Korea.

**Won Young Cha** “Enhanced Aromaticity of Meso-Hexakis(fluorophenyl)[26]hexaphyrin by Deprotonation”, **Yonsei International Symposium on Nano-Bio Molecular Assembly**, November 27-29, 2011, Yonsei Univ., Seoul, Korea.

**Pyosang Kim** “Investigation on Ultrafast Photophysical Phenomena in Subporphyrins Bearing B-C Bond”, **Yonsei International Symposium on Nano-Bio Molecular Assembly**, November 27-29, 2011, Yonsei Univ., Seoul, Korea.

**Jong Min Lim** "Photophysical Properties of Carbazole-Containing Porphyrinoids System", **Yonsei International Symposium on Nano-Bio Molecular Assembly**, November 27-29, 2011, Yonsei Univ., Seoul, Korea.

**Byung Sun Lee** "TPA Properties of Hybrid Porphyrin Tapes", **Yonsei International Symposium on Nano-Bio Molecular Assembly**, November 27-29, 2011, Yonsei Univ., Seoul, Korea.

**Min-Chul Yoon** "Photophysical Characterization of Relationship among Aromaticity, Electronic Structure, and Energy Relaxation Dynamics in Topology-controlled Hexaphyrins", **7th Asian Conference on Ultrafast Phenomena**, February 12-15, 2012, Haeundae Grand Hotel, Busan, Korea.

**Min-Chul Yoon** "Reversal of Antiaromaticity in the Excited State of Expanded Porphyrins", **7th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP7)**, July 1-6, 2012, Korea.

[포스터 발표]

**Hyejin Yoo** "Polymer Matrix Dependence of Conformational Dynamics within  $\pi$ -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, University of Strasbourg, Strasbourg, 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, University of Strasbourg, Strasbourg, France.

**Young Mo Sung** "Comparative Photophysical Properties between Bicyclo[2.2.2]octadiene (BCOD)- and Benzo-fused Free-base Triphyrins (2.1.1)", **7th Asian Conference on Ultrafast Phenomena**, February 12-15, 2012, Haeundae Grand Hotel, Busan, Korea.

**Won Young Cha** "Deprotonation-Induced Aromaticity Enhancement in meso-Hexakis(pentafluorophenyl) [26]Hexaphyrin(1.1.1.1.1.1)", **7th Asian Conference on Ultrafast Phenomena**, February 12-15, 2012, Haeundae Grand Hotel, Busan, Korea.

**Jong Min Lim** "Photophysical Properties of Self-assembled  $\pi$ - $\pi$  Stacks: The Dynamics and Localization of Exciton in Helical Aggregates of Perylene Bisimide", **7th Asian Conference on Ultrafast Phenomena**, February 12-15, 2012, Haeundae Grand Hotel, Busan, Korea.

**Pyosang Kim** "The Relationship between Exciton Delocalization and Excited-State Conformational Dynamics in Linear and Cyclic  $\pi$ -Conjugated Oligothiophenes", **7th Asian Conference on Ultrafast Phenomena**, February 12-15, 2012, Haeundae Grand Hotel, Busan, Korea.

**Pyosang Kim** "Ultrafast Intramolecular Energy Relaxation Dynamics of Benzoporphyrins: Influence of Fused Benzo Rings on Singlet Excited States", **7th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP7)**, July 01-06, 2012, International Convention Center, Jeju, Korea.

**Young Mo Sung** "Comparative Photophysical Properties between Bicyclo[2.2.2]octadiene (BCOD)- and Benzo-fused Free-base Triphyrins (2.1.1)", **7th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP7)**, July 1-6, 2012, International Convention Center, Jeju, Korea.

**Young Mo Sung** "The Roles of the Nitrogens Perturbing the Photophysical Properties in Porphyrin System", **7th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP7)**, July 1-6, 2012, International Convention Center, Jeju, Korea.

**Min-Chul Yoon** "Environment-sensitive Conformational Equilibrium Dynamics between Hückel Antiaromatic and Möbius Aromatic Species in meso-Alkyl [28]Hexaphyrins", **7th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP7)**, July 1-6, 2012, International Convention Center, Jeju, Korea.

**Min-Chul Yoon** "Ground- and Excited-state Aromaticity in Planar trans-Vinylene Bridged [26]- and [28]Hexaphyrins", **7th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP7)**, July 1-6, 2012, International Convention Center, Jeju, Korea.

**Jong Min Lim** "Cyclo[m]pyridine[n]pyrroles: Hybrid Macrocycles That Display Expanded p-Conjugation upon Protonation", **7th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP7)**, July 1-6, 2012, International Convention Center, Jeju, Korea.

**Won Young Cha** "Deprotonation-induced Aromaticity Enhancement in meso-Hexakis(pentafluorophenyl) [26]Hexaphyrin(1.1.1.1.1.1)", **7th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP7)**, July 1-6, 2012, International Convention Center, Jeju, Korea.

**Sangsu Lee** "Ultrafast Exciton Coupling Dynamics in Zn(II) Porphyrin Dimers", **XXIV IUPAC Symposium on Photochemistry**, July 15-20, 2012, Coimbra Univ., Coimbra, Portugal.

**Kyu Hyung Park** “Spectroscopic Study of Size-dependent Ring-symmetry Manifestation on Acetylene-bridged Macrocyclic Oligothiophenes”, **XXIV IUPAC Symposium on Photochemistry**, July 15-20, **2012**, Coimbra Univ., Coimbra, Portugal.

**Dae Sub Hwang** “A convenient Route to Formulate Size-tunable and Hierarchically-structured TiO<sub>2</sub> Beads for Low-volatile Photoelectrochemical Cells”, **19th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-19)**, July 29- August 03, **2012**, California Institute of Technology, Pasadena, USA.

**Dae Sub Hwang** “Donor-substituted  $\beta$ -functionalized Porphyrin Dyes on Hierarchically Structured Mesoporous TiO<sub>2</sub> Sphere. Highly Efficient Dye-sensitized Solar Cells”, **19th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-19)**, July 29- August 03, **2012**, California Institute of Technology, Pasadena, USA.

#### 국내 학술회의 발표

[포스터 발표]

**Jong Min Lim** “Photophysical properties of perylene bisimide helical aggregates: the exciton dynamics and localization process” **109th General meeting of the Korean chemistry society**, April 26-28, **2012**, Kintex, Goyang, Korea.

**Pyosang Kim** “Ultrafast Intramolecular Energy Relaxation Dynamics of Benzoporphyrins Probed by Femtosecond Fluorescence Upconversion”, **109th General meeting of the Korean chemistry society**, April 26-28, **2012**, Kintex, Goyang, Korea.

**Young Mo Sung** “Comparative Photophysical Properties between Bicyclo[2.2.2]octadiene (BCOD)- and Benzo-fused Free-base Triphyrins (2.1.1)”, **109th General meeting of the Korean chemistry society**, April 26-28, **2012**, Kintex, Goyang, Korea.

**Young bin Koo** “Donor Substituted  $\beta$ -ethynylphenyl Bridged Porphyrin based Sensitizers for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells” **109th General meeting of the Korean chemistry society**, April 26-28, **2012**, Kintex, Goyang, Korea.

**Byung Sun Lee** “Synthesis and Properties of Hybrid Porphyrin Tapes” **109th General meeting of the Korean chemistry society**, April 26-28, **2012**, Kintex, Goyang, Korea.

**Won Young Cha** “Deprotonation-Induced Aromaticity Enhancement in meso-Hexakis(pentafluorophenyl) [26]Hexaphyrin(1.1.1.1.1.1)” **109th General meeting of the Korean chemistry society**, April 26-28, **2012**, Kintex, Goyang, Korea.

**Heejae Chung** “Thermochromic Properties of Star-shaped Oligothiophenes with Conformational change and Planarization Process” **109th General meeting of the Korean chemistry society**, April 26-28, **2012**, Kintex, Goyang, Korea.

**Hyejin Yoo** “Coherent Coupling of Perylene-diimide Linear and Trefoil Trimer Probed by Single-molecule Spectroscopy” **109th General meeting of the Korean chemistry society**, April 26-28, **2012**, Kintex, Goyang, Korea.

**Jaesung Yang** “Tracing Down the Excitation Relaxation Dynamics in Macrocyclic Oligothiophenes” **109th General meeting of the Korean chemistry society**, April 26-28, **2012**, Kintex, Goyang, Korea.

**Seohee Kim** “Photophysical Properties of Dithienothiophene (DTT) Core-modified Expanded Porphyrins: Doubly Fused Rubyrin and Doubly Fused Octaphyrin” **109th General meeting of the Korean chemistry society**, April 26-28, **2012**, Kintex, Goyang, Korea.

**Young Mo Sung** “Triphyrin 분자들에서 관측된 광물리학적 특징들 변화”, **Advanced Lasers and Their Applications 2012**, May 17-19, **2012**, Seogwipo Kal Hotel, Jeju, Korea.

**Won Young Cha** “Deprotonation-Induced Aromaticity Enhancement and New Conjugated Networks in meso-Hexakis(pentafluorophenyl) [26]Hexaphyrin”, **Advanced Lasers and Their Applications 2012**, May 17-19, **2012**, Seogwipo Kal Hotel, Jeju, Korea.

**Sangsu Lee** “벤젠고리로 연결된 Perylenebisimide(PBI) Arrays 에서의 여기 에너지 전달 과정”, **Advanced Lasers and Their Applications 2012**, May 17-19, **2012**, Seogwipo Kal Hotel, Jeju, Korea.

**Kyu Hyung Park** “공유결합 Perylene Bisimide 거대고리 분자의 여기 에너지 전달 과정”, **Advanced Lasers and Their Applications 2012**, May 17-19, **2012**, Seogwipo Kal Hotel, Jeju, Korea.

# FPIES

기능성 파이전자 시스템 분광학 연구실

Spectroscopy Laboratory for Functional  $\pi$ -Electronic Systems

서울 특별시 서대문구 신촌동 134번지

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



YONSEI  
UNIVERSITY