



연세대학교  
YONSEI UNIVERSITY

기능성 파이전자 시스템 분광학 연구실

Spectroscopy Laboratory for Functional  $\pi$ -Electronic Systems

<http://www.FPIESlab.com>

# FPIES NEWSLETTER

Vol. 19, October, 2016

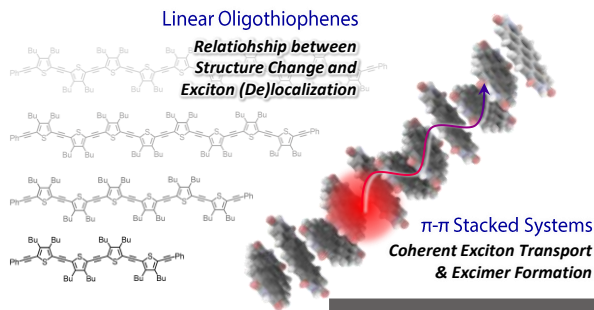


Spectroscopy Laboratory for  
Functional  $\pi$ -Electronic Systems

Copyright © 2016 FPIES. All rights reserved.

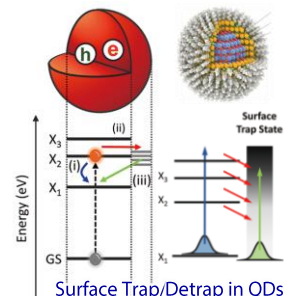
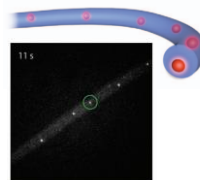
## Strategies for Investigation of Functional Nanostructures

## Exciton Dynamics in Functional Nanostructures



## Quantum dots in Nanofiber

Isolated QD &amp; Enhanced DSSC Efficiency

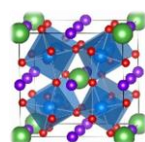
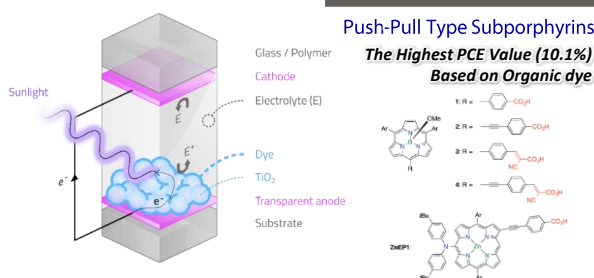


Molecular Arrays/Assemblies

Quantum Dots

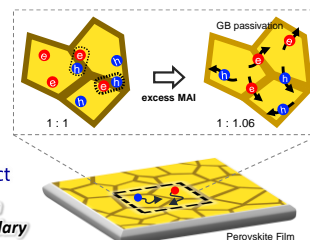
Dye-Sensitized Solar Cells

Perovskites



Grain Boundary Effect

Different PL Lifetime in Grain and Grain Boundary



## Time-Resolved Spectroscopy

## Space-Resolved Spectroscopy

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

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

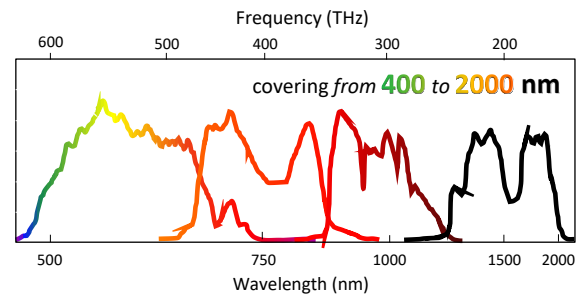
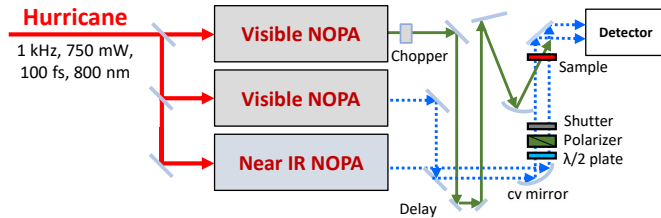
원자 및 분자 수준에서 물질의 미시적 성질을 규명하고, 이러한 성질들을 제어하여 재료, 전자, 기기 등의 거시적 시스템에서 응용하는 나노 과학은 21세기 인류의 생활수준 향상에 큰 이바지를 할 수 있는 핵심적인 기술로 주목받고 있다. 특히 신재생 에너지를 창출할 수 있는 기능성 광전자 분자 소자를 개발하는 것은 국가적 핵심 기술로 평가되고 있지만 이를 위한 지식기반은 현재 부족한 실정이다. 특히 소자의 물성 및 작동 메커니즘에 대한 이해를 위해서는 기능성 분자 소자의 동역학을 빠른 시간에서 미시적으로 관찰할 수 있게 하는 분광학 기술이 요구된다고 말할 수 있다.

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

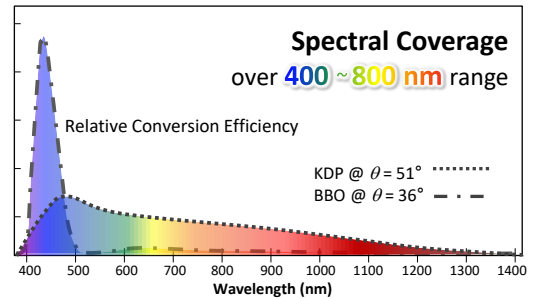
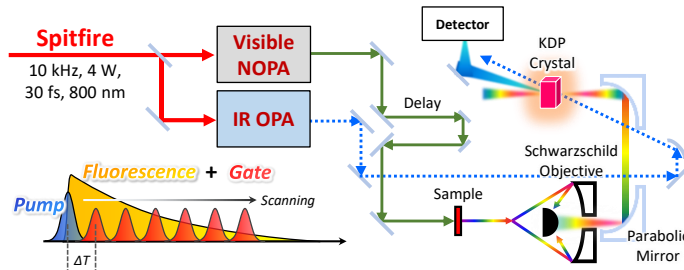
기능성 분자 소자를 이루는 기본 단위 중 유기물질에 속하는 파이 전자 분자체 및 집합체, 무기물질인 양자점 그리고 유기-무기하이브리드 물질인 페로브스카이트들은 이를 이루고 있는 단위체의 종류뿐만 아니라 개수 및 결합 형태에 따라 그 구조가 크게 달라지고, 이에 따라 다양한 광물리/광화학적 특성들이 발현된다. 하지만 이러한 시스템들에 대한 현재까지의 연구 수준은 단순한 합성 또는 구조 분석과 같은 기초 단계에 머물러 있다. 결론적으로, 이를 본 연구진이 도입한 시간 그리고 공간 분해 분광학을 이용하여 보다 체계적, 심층적으로 연구한다면 다양한 유기 및 무기 시스템의 근본적인 물성 발현 메커니즘을 밝힐 수 있을 뿐 아니라 결과적으로 광소자와 광학 조절 기술 및 진일보된 분자 광소자를 개발하는 데에 있어 핵심적인 정보를 제공할 수 있을 것으로 기대하는 바이다.

## Time-Resolved Spectroscopy

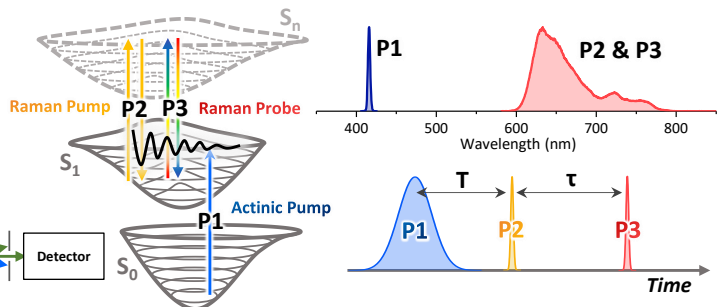
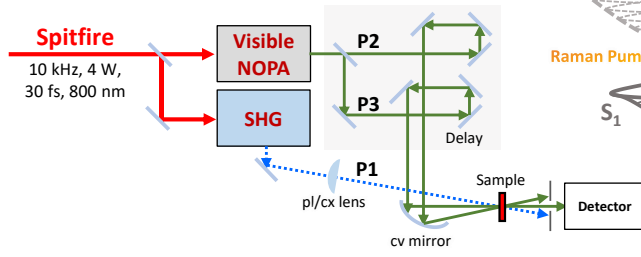
## fs-Broadband Transient Absorption Spectroscopy



## fs-Broadband Fluorescence Up-conversion Spectroscopy



## fs-Impulsive Stimulated Raman Spectroscopy



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

- 순간 흡수 분광법은 들뜬 상태의 엑시톤 동역학을 연구하는 데 있어서 널리 사용되는 가장 강력한 방법이다. 기존에 많이 사용되고 있던 가시광선의 영역의 분광법으로 얻어낸 들뜬 상태 흡수 신호는 유도방출 및 바닥상태 표백 신호와 혼재되어 있기 때문에 엑시톤의 상태변화에 대한 정보를 오롯이 추출하기 어렵다. 하지만 본 연구실에서는 비선형 광학 물질인 PPSLT를 이용한 비선형 광파라메트릭 증폭기로 가측정 파장 영역 1100-1600 nm의 탐침광이 구축되어 있으며, 이는 가시광선 탐침광과 마찬가지로 펄스 압축을 통하여 현재 50-60 펨토초의 시간 분해능으로 최적화 되어 있다.

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

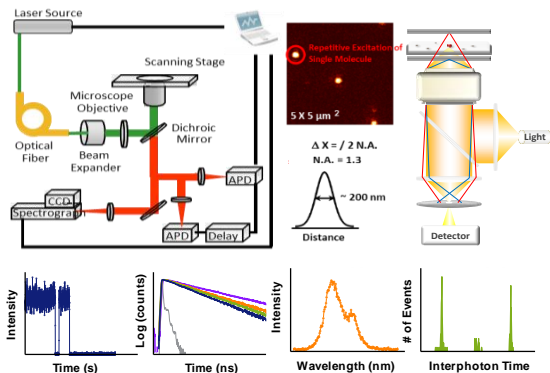
- 분광학적 측면에서, 형광 측정을 기반으로 하는 분광법은 다른 신호의 간섭 없이 순수하게 들뜬 상태의 형광에서 기인한 신호만을 배타적으로 측정 할 수 있기 때문에 그 효용성이 매우 높다. 기존의 시간 분해 형광 상위 측정법은 엄격한 위상 접합 조건으로 인하여 단일 파장의 형광만을 측정할 수 있는 한계가 있다. 이에 비해 본 연구실에 구축된 광대역 형광 상위 전환 분광법은 넓은 파장 영역 대의 형광을 실시간으로 관측할 수 있는 장점이 있다. 현재 비선형 광파라메트릭 증폭기를 이용하여 넓은 범위의 광여기 파장을 자유롭게 선택할 수 있으며 (400 nm, 490-630 nm), 펄스 압축 기술로 최적화된 시간 분해능은 80-120 펨토초 정도이다.

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

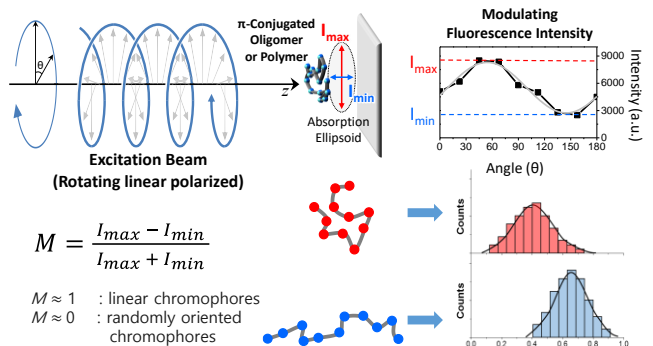
- 흡수 및 형광 분광법은 들뜬상태의 분자체의 전자적 성격에 대한 정보를 제공하기에는 충분하지만, 구조에 대한 직접적인 정보를 제공하지 못한다. 하지만 본 연구실에 구축된 순간 유도 라만 분광법은 들뜬 상태의 분자체의 진동 모드 정보를 직접적으로 관측함으로써 전자-진동 상호작용 뿐만 아니라 들뜬 상태에서의 구조변화 등을 통한 엑시톤의 편재/비편재화 등의 중요한 정보를 제공한다. 현재 비선형 광파라메트릭 증폭기를 기반 520-670 nm의 파장 범위와 반치전 폭 70-80 nm를 지니는 펄스를 생성하여 라만 여기광, 탐침광으로 사용 중이며, 프리즘-회절 격자쌍을 이용한 펄스 압축으로 15-20 펨토초의 시간 분해능 ( $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ 까지의 진동수 가측정 범위)이 확보되어 있으며, 추후에 다른 펄스 압축 기술을 도입하여 10 펨토초 아래로의 성능 개선을 계획 중이다.

## Space-Resolved Spectroscopy

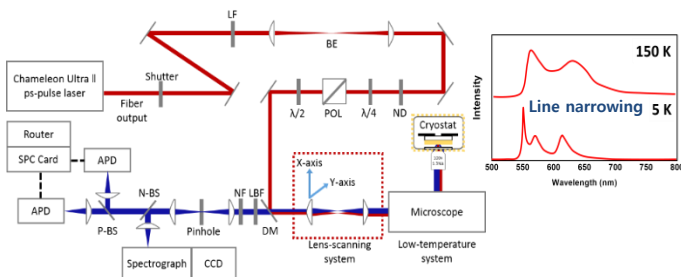
## Confocal Microscopy at Room Temperature



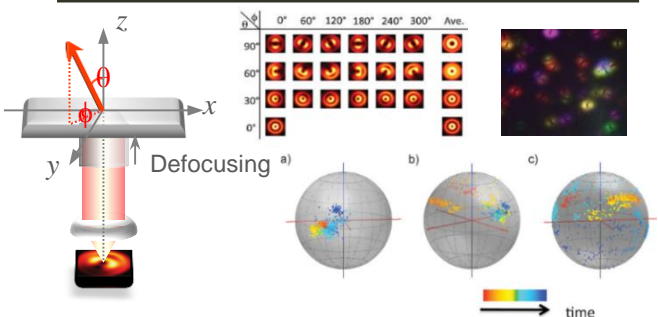
## Wide-field Excitation Polarization Spectroscopy



## Confocal Microscopy at Low Temperature



## Wide-field Defocused Imaging Technique



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

단분자 분광학(single-molecule spectroscopy) 실험은 분자 집단이 내는 형광 신호에 가려진 단분자의 광 특이성을 시간 추이에 따라 관찰할 수 있다는 점에서 양상을 실험과는 다른 실험적 이점을 가진다. 공초점 현미경법(confocal microscopy)은 공초점 원리를 이용하여, 광원인 레이저에서 시료의 초점과 맞지 않는 빛은 제거하고 초점과 일치하는 빛만을 선택적으로 검출하는 레이저 현미경법이다. 본 연구단에서는 이와 같은 공초점 현미경법을 이용하여 단분자 수준에서 형광세기 추이(fluorescence intensity traces: FITs), 형광 소멸 시간(fluorescence lifetime) 및 형광 스펙트럼(fluorescence spectrum)을 동시에 측정할 수 있으며, 편광 빔 분배기(polarized beam splitter)를 사용하면 분자의 형광 편광 정보 또한 동시에 얻을 수 있다. 이와 같은 실험들을 바탕으로 하여, 다양한 파이 전자 시스템 분자들의 시간 추이에 따른 광소멸(photobleaching)과정을 연구하였을 뿐만 아니라, 더 나아가 상대적으로 센 펄스 레이저 광원을 이용하여 복수의 형광체를 가지는 단분자 시스템을 여기 시키는 공초점 동시성 측정법(coincidence measurement) 실험을 수행하여 대상 분자의 여기 에너지 전달 효율을 측정할 수 있다. 또한, 현재 상온 조건의 실험적 한계를 극복하기 위하여 저온에서의 단분자 실험이 가능하도록 새로운 공초점 현미경 시스템을 구축 중에 있다.

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

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

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

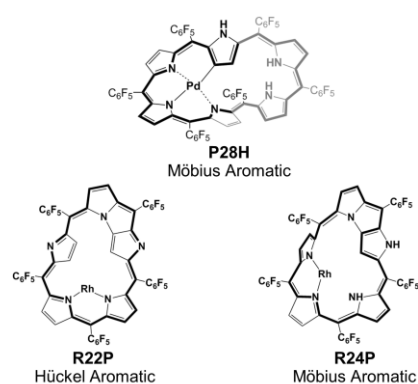
Wide-field 현미경 시스템을 이용하여, 단분자의 발색단에서 나오는 형광의 모양을 관찰함으로써 분자의 구조적 특성을 밝힐 수 있는 단분자 디포커스 이미징 실험(single-molecule defocused imaging experiments)이 활발히 시행되고 있다. 실험을 통하여 관찰된 이미지는 이중극자 모멘트에서 나오는 형광의 방사형 패턴이 xy평면으로 투사된 이미지이며, 이중극자 모멘트의 평면 안( $\phi$ )과 밖( $\theta$ )의 각도에 의하여 달라지게 된다. 여러 개의 발색단을 가진 분자의 경우, 형광을 내는 단량체가 바뀔 때 따라, 보이는 이미지의 모양이 바뀌기 때문에, 이를 통하여 분자 내에서 단량체 사이의 각도 정보를 통한 분자의 입체 구조를 파악할 수 있다.

## Aromaticity Reversal in the Singlet and Triplet Excited State

분자 시스템에서 가장 중요한 성질 중 하나인 방향성 (aromaticity)은 고리형 공액구조 (Cyclic  $\pi$ -conjugation)에 의해 나타나고, 그 구조 및 전자적 특징에 따라 휘켈 (Hückel) 혹은 뫼비우스 (Möbius) 방향성·반방향성 형태로 구현된다. 방향성은 분자의 안정성 및 물리·화학적 성질을 결정 짓는 핵심적인 요소로 작용하기 때문에, 바닥상태 (Ground state) 분자 시스템에서 방향성을 조절하기 위한 연구들이 활발히 진행되어 왔다.

최근에 본 연구팀에 의해 이론적으로만 제시되었던 바닥상태의 평평한 분자 구조에서 발현되는 휘켈 방향성이 들뜬 단일항 (Singlet) 및 삼중항 (Triplet) 상태에서 그 성질이 뒤집히는 현상이 분광학적 방법을 통해 밝혀져 Nature Chemistry에 게재되었다. 이러한 고리형 파이공액 구조에 의해 나타나는 다양한 바닥상태 방향성이 들뜬 전자 상태 (Excited electronic state)에서 뒤집힐 수 있다는 점을 제시했고, 또한 분자의 (반)방향성 조절에 대한 새로운 접근법을 제시하였다.

### 1. 뫼비우스 확장포피린 분자들의 들뜬상태 방향성 뒤집힘 (Aromaticity Reversal) 현상의 분광학적 규명



공액 고리분자( $\pi$ -conjugated cyclic molecule)의 방향성은 분자의 안정성을 결정짓는 중요한 요소로서 현대 화학에서 근본적인 개념으로 확립되어 있다. 방향성에 대해 가장 기본적인 원리를 제공하는 1931년에 Hückel이 제안한 방향성에 관한 개념 ( $[4n+2]$ :방향성 (aromatic),  $[4n]$ :반방향성 (antiaromatic),  $n$ 은 분자 내 파이 전자 개수)은 바닥 상태 (ground state)에 한정되고, 삼중항 상태에서는 Hückel의 방향성 개념이 역전된다는 것이 ( $[4n]$ :방향성,  $[4n+2]$ :반방향성) Colin Baird에 의해 1972년에 이론적인 가설로 제안되었다. 이 이후로, 방향성 조절에 대한 새로운 접근법으로써 삼중항 상태에서의 방향성 역전현상에 대해서는 평평한 분자구조를 가지는 Hückel 방향성/반방향성 분자들에 대한 다양한 이론적·실험적 규명이 이루어지고 있다.

하지만 뒤틀린 구조를 보이는 Möbius 방향성/반방향성 분자에 대해서 이론적으로만 제안되었을 뿐, 이에 대한 실험적인 규명이 전혀 이뤄지지 않은 상황이다. 현재까지, Baird's rule의 Möbius 방향성/반방향성 분자에 대한 실험적 규명이 어려웠던 이유는 안정한 Möbius 분자의 합성이 어렵고, 이에 대한 반응성 및 중간상태 분석이 어려웠기 때문이다. 삼중항 상태에서 방향성/반방향-

그림 1. 바닥상태에서 방향성을 보이는 헥사피린(상)과 펜타피린(하)

성 화합물에 대한 체계적인 분광학적 분석은 기존의 Möbius 방향성/반방향성 분자에 대한 Baird's rule 규명에 대한 효과적인 돌파구를 제공하였다. 이를 위해, 바닥상태에서 안정한 Hückel/Möbius 방향성을 지니는 28, 22, 24 개의 파이 전자를 갖는 헥사피린과 펜타피린 분자들에 팔라듐(Palladium)과 로듐(Rhodium) 금속을 도입하여, 들뜬 상태의 쉽게 삼중항 상태로 전이되도록 하였다 (그림 1). 흡수분광법 (absorption spectroscopy)과 펄스 레이저를 이용한 순간 흡수 분광법 (transient absorption spectroscopy)을 통한 비교 분석을 통해 얻은 흡수스펙트럼을 보면, 바닥

상태에서는 방향성 분자들이 크기가 크고 좁은 봉우리가 있는 흡수 스펙트럼을 보이지만, 삼중항 상태에서는 넓고 작은 봉우리 형태의 반방향성 확장포피린에서 나타나는 흡수 스펙트럼을 보이는 것을 관측했다 (그림 2). 이 실험 결과는 다양한 양자화학 계산 결과를 통해 팔라듐 헥사피린과 로듐 펜타피린 분자들이 삼중항 상태에서 반방향성으로 변함에 따라 흡수 스펙트럼의 형태가 변화되는 것으로 증명되었다.

이 연구는 현재까지 연구가 힘들었던 Möbius 방향성 분자의 방향성이 바닥 상태에서와 삼중항상태에서 뒤집히는 현상에 대해서 분광학 실험을 이용해 최초로 관측했을 뿐만 아니라 들뜬 상태에서의 방향성 변화에 관한 연구에 대한 시발점으로서 다양한 활용가능성을 제공하기에 관심이 주목되고 있다.

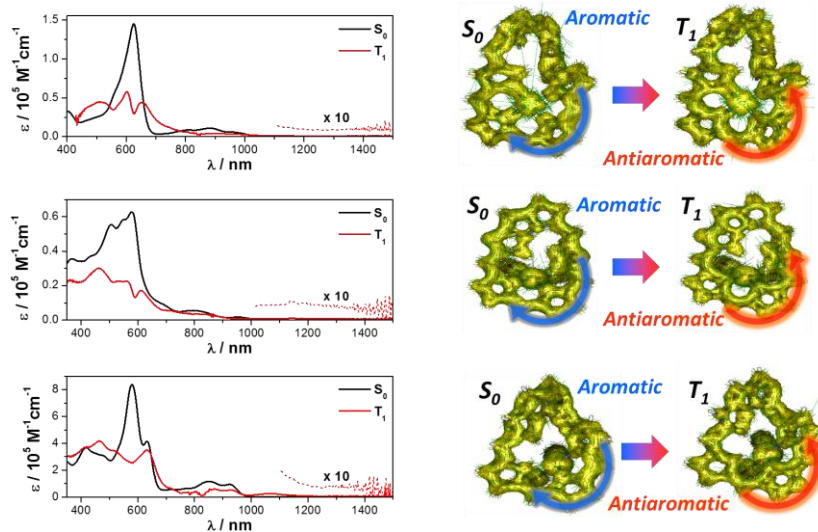


그림 2. P28H (상), R22P (중) 와 R24P (하) 확장포피린 분자들의 바닥상태 (검은색) 및 삼중항상태(빨간색) 흡수 스펙트럼과 들뜬상태에서의 방향성 변화

## 2. 방향성 뒤집힘 (Aromaticity Reversal) 현상과 분자구조 변화의 분광학적 규명

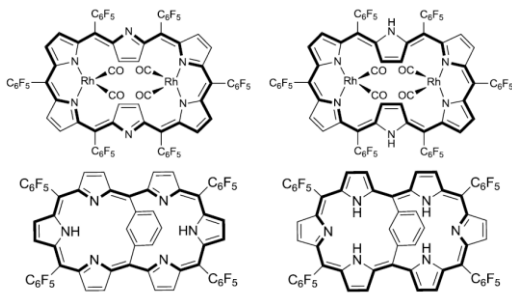


그림 3. 바닥상태에서 방향성과 반방향성을 보이는 헥사피린 분자들(상:로듐헥사피린, 하:페닐로 묶인 헥사피린)

되지 않는다 (IR-forbidden). 반면, 28 파이전자를 갖는 헥사피린들은 바닥상태에서 반방향성을 나타내어 평면에서 뒤틀리고 비대칭적인 구조를 가지므로 적외선에서 파이공액내 분자들의 진동 모드가 적외선에서 관측된다 (IR-allowed). 이러한 바닥상태 적외선 스펙트라의 형태가 삼중항에서는 뒤집어진 형태로 나타나 26 파이전자를 갖는 헥사피린들은 적외선에서 진동 모드가 관측되는 반면, 28파이전자를 갖는 헥사피린들은 적외선에서 관측되지 않는다. 이는 Hückel의 방향성 규칙 ( $4n+2$ : 방향성,  $4n$ : 반방향성) 이 삼중항에서는 반대로 변한다는 Baird's rule ( $4n+2$ : 방향성,  $4n$ : 반방향성) 을 입증하는 또 다른 중요한 실험적 결과이다. 이러한 실험 결과는 계산결과와도 일치하는데, 들뜬상태 단일항·삼중항상태에서의 헥사피린 분자구조 계산결과에서 26 파이전자를 갖는 헥사피린은 비대칭적으로 z축으로 뒤틀린 구조를 갖는 반면, 28 파이전자를 갖는 헥사피린들은 평면에 가깝고 대칭적인 구조를 갖는 것을 확인할 수 있었다.

또한 진동모드에 대한 계산을 했을 때, 바닥상태와 삼중항상태에서의 진동모드 스펙트라가 반대로 나타나는 것을 통해서 위의 실험결과가 이론적인 계산과 잘 일치한다는 것을 알 수 있었으며, 분자구조와 방향성 변화가 긴밀한 관계를 갖고, 적외선 스펙트라가 분자의 방향성을 대표할 수 있는 중요한 실험적 결과가 될 수 있다는 것을 알 수 있었다. 이러한 연구는 들뜬 상태 및 전이 상태 (transition state) 분자의 구조적 특성 규명, 들뜬 상태에서의 반응물의 안정성 예측을 통한 광 선택적 합성법 제안 등과 같은 후속 연구 및 응용에 기반을 마련한 것이라 기대되고 있다.

본 연구팀은 로듐 헥사피린 (Rhodium hexaphyrins) 과 페닐로 묶인 헥사피린 (Phenylene-bridged hexaphyrins) 분자들의 들뜬 단일항·삼중항 상태 (singlet·triplet state)에서 방향성 뒤집힘 현상에 관한 연구를 진행하였는데, 이 연구에서 40여년간 이론으로만 제시되었던 Baird's rule을 실험적으로 증명하여 학계의 관심을 끌었다. 이러한 실험적 결과를 기반으로 본 연구팀은 헥사피린 분자들이 방향성에 따라 구조가 변화된다는 사실에 주목하여, 분자구조에 대한 분광학적 정보를 갖고 있는 방향성/반방향성 헥사피린의 적외선 스펙트라를 분석했다. 적외선 분광법이란 분자의 이중극자 (dipole moment) 를 변화시키는 비대칭 진동모드 (asymmetric vibrational mode) 에 반응해 이에 대한 진동모드만을 관측할 수 있는 분광법이다. 바닥상태 적외선 스펙트라에서는 26 파이전자를 갖는 헥사피린들은 방향성을 나타내어 평평하고 대칭적인 구조를 가지기 때문에 파이공액 ( $\pi$ -conjugation)에 위치한 분자들의 진동 모드가 적외선에서 관측

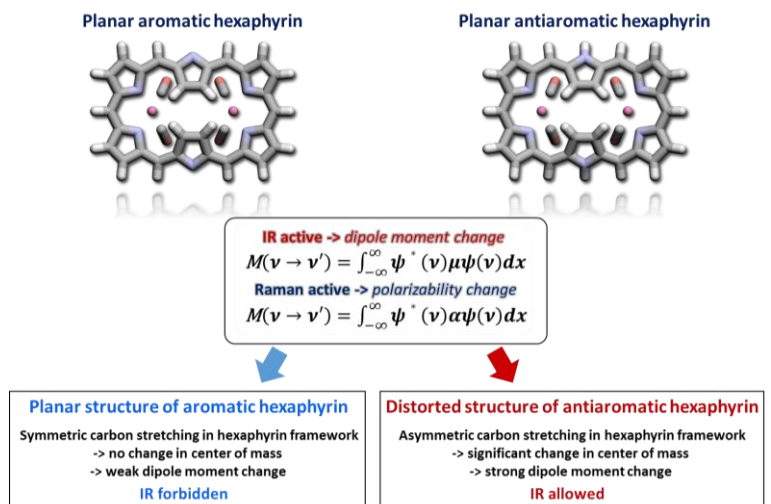


그림 4. 방향성/반방향성 헥사피린 분자들의 적외선 분광학 특성

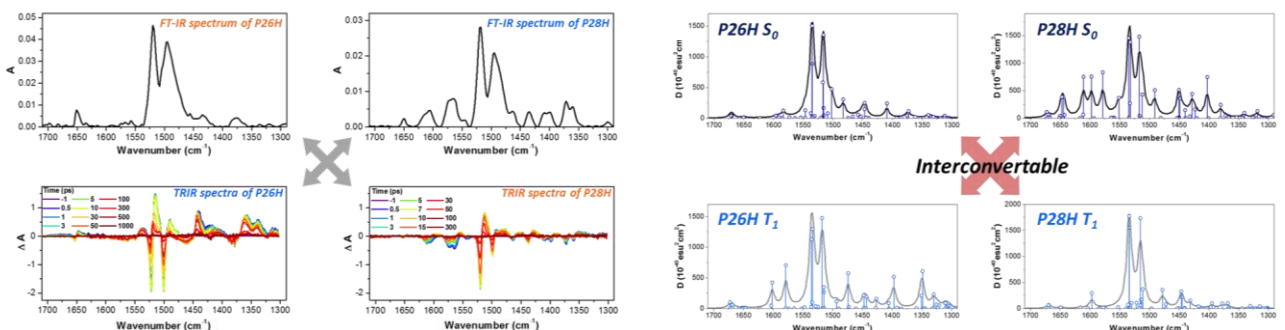
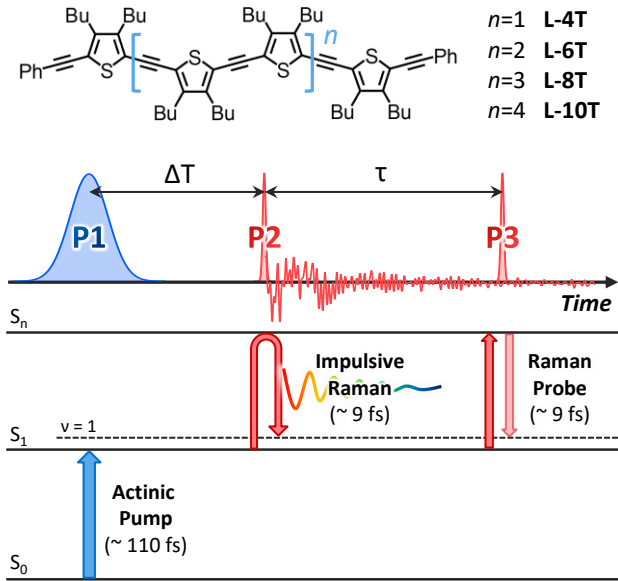


그림 5. 페닐로 묶인 방향성/반방향성 헥사피린들의 FT-IR 흡수 (좌상) 와 적외선 순간 흡수 (좌하) 스펙트럼과 계산을 통해 얻은 바닥상태 (우상)와 삼중항상태 (우하)에서의 적외선 흡수 스펙트라.

## Length-Dependent Exciton Delocalization in Linear Oligothiophenes Revealed by Time-Resolved Impulsive Stimulated Raman Spectroscopy



파이 공액 올리고머 혹은 폴리머와 같은 집합-구조체들은 우수한 형광 특성과 전기 전도성을 지니고 있어 광학, 전자 소자로서의 응용에 지대한 관심을 받고 있다. 특히, 이러한 물질들을 광 여기시켰을 때 극초단 영역 내에서 발생하는 엑시톤 편재/비편재화 현상은 소자 내에서 발생하는 전자 분리의 효율과 관련이 있다는 사실이 보고되었다. 대개의 파이 공액 분자 집합-구조체들의 전자전이에는 강한 전자-진동 상호작용 (Electron-phonon coupling) 이 수반되어 있기 때문에, 들뜬 상태에서의 구조 변화가 엑시톤 동역학을 결정짓게 된다. 따라서 광여기된 시스템들에서 일어나는 빠른 시간 내의 구조 변화를 직접적으로 관찰함으로써 구조변화와 엑시톤 편재/비편재화와의 상관관계를 밝혀내는 것은 매우 중요한 사항이다. 이에 본 연구에서는 시간 분해 순간 유도 라만 분광법을 이용하여 길이가 다른 선형 올리고 싸이오펜들의 (L-nT, n=4,6,8 그리고 10) 들뜬 상태 구조 변화를 추적하고 엑시톤 동역학을 비교 분석하였다 (그림 6).

그림 6. 선형 올리고 싸이오펜 L-nT (상), 시간 분해 순간 유도 라만 분광법의 모식도 (하)

의 세기 비율, 각각의 진동수의 시간에 따른 변화를 통해 L-nT의 들뜬 상태 동적 평면화 과정을 추적하였다. 그림 7의 오른쪽에 보이듯, 세 가지 변수 모두, 시간에 따른 변화는 뚜렷하지 않았다. 이는 시간 분해 전자 분광법들로 동일한 동역학을 측정했을 때 관찰된 뚜렷한 피크 이동과는 다소 상반된 결과이다. 하지만, 0부터 50 피코초까지의 평균값을 비교했을 때, 올리고머 길이에 따른 각 변수들의 추세가 확연히 차이를 관찰할 수 있었다. C-C와 C=C의 진동 모드 세기

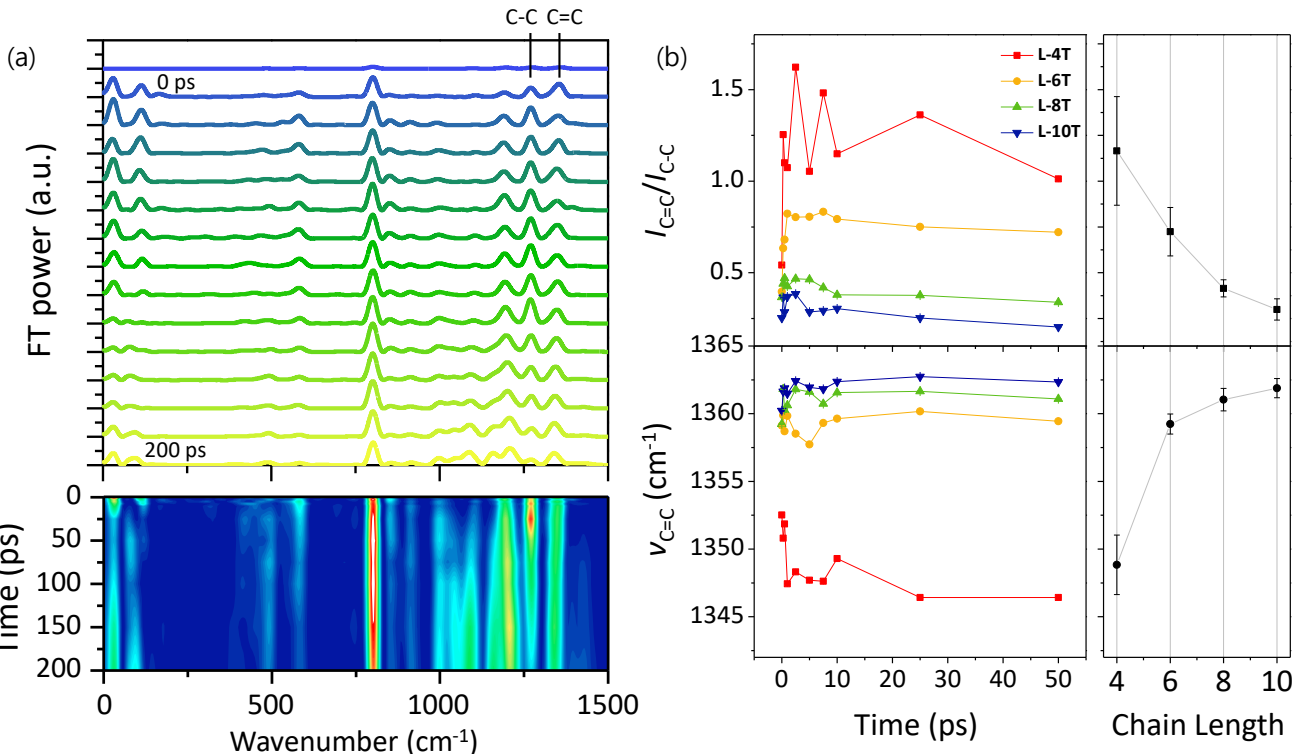


그림 7. (a) L-4T의 시간 분해 라만 스펙트라, (b) 선형 올리고 싸이오펜들의 시간에 따른 C-C와 C=C 진동모드의 세기 비율 및 각 진동모드의 시간에 따른 진동수 변화

비율은 길이가 짧을수록 큰 값을 보였다. 이는 L-4T가 들뜬 상태에서 가장 평평한 구조에 도달할 수 있고, 사슬 전체에 걸친 엑시톤 비편재화가 될 수 있음을 의미한다. L-4T의 C-C와 C=C 진동모드의 진동수가 가장 장파장 쪽에 위치해 있는 것이 위와 같은 설명을 뒷받침 해줄 수 있는 강력한 근거이다. 뿐만 아니라, 위와 같은 추세는 올리고머의 길이가 길어질수록 말단 효과(Chain end-effect)로 인해 엑시톤이 효율적으로 비편재화 되지 못한다는 사실을 보여주는 직접적인 증거라고 할 수 있다.

본 연구는 올리고머의 길이를 체계적으로 조절하여 들뜬 상태에서의 구조 변화를 시간 분해 진동 분광법으로 관찰한 최초의 연구임에 그 의미가 있으며, 폴리머 또는 파이-파이 쌓임체와 같은 복잡한 구조체의 엑시톤 동역학을 진동 분광법으로 분석하는 데 있어 좋은 기초자료가 될 것으로 사료된다.

## Excimer-State Mediated Symmetry Breaking Charge Separation in Cofacially-Stacked Perylene Bisimide Pair

자연 광포집체(Natural light harvesting systems) 내부에는 'The special pair'라 불리는 두 박테리오클로로필(Bacteriochlorophyll)이 파이-파이 적층 쌓을 이루어 단백질 속에 단단히 고정되어 있다. 이러한 박테리오클로로필 이합체는 빛을 받으면 동일한 분자 사이에서 전하 분리 현상이 일어나며, 이는 전자가 반응 중심(reaction center)으로 가는데 아주 중요한 메커니즘으로 작용한다는 것이 알려져 있다. 하지만 인공적으로 합성된 적층 이합체를 여기시키게 되면 대개의 경우 엑사이머(Excimer)를 형성하게 되며, 이는 여기 에너지를 손실시키는 주된 원인이라는 것이 통념이다. 하지만 최근 들어, 단일항 분열(Singlet fission) 현상에 엑사이머가 중간 상태로 작용한다는 연구 결과가 발표됨에 따라, 실제 엑사이머가 에너지를 손실시키는지 아니면 다른 단위체로의 에너지 전달에 도움이 되는 역할을 하는지에 대한 연구가 주요 관심사로 대두되었다. 이에 본 연구에서는 동일한 두 개의 퍼릴렌 비스이미이드(Perylene bisimide, PBI)가 사이클로판(Cyclophane)으로 연결되어 마주보고 적층되어 있는 이합체에서의 엑사이머 준위의 역할에 대해 알아보려고 하였다.

$\text{CHCl}_3$ , DCM, 그리고 THF 용매 조건 하에서 PBI-CP는 동일한 흡광 스펙트라를 나타냈지만, 형광 스펙트라는 다소 차이를 확인하였다. PBI사이의 응집을 유도하는 용매인 THF에서는 오로지 엑사이머

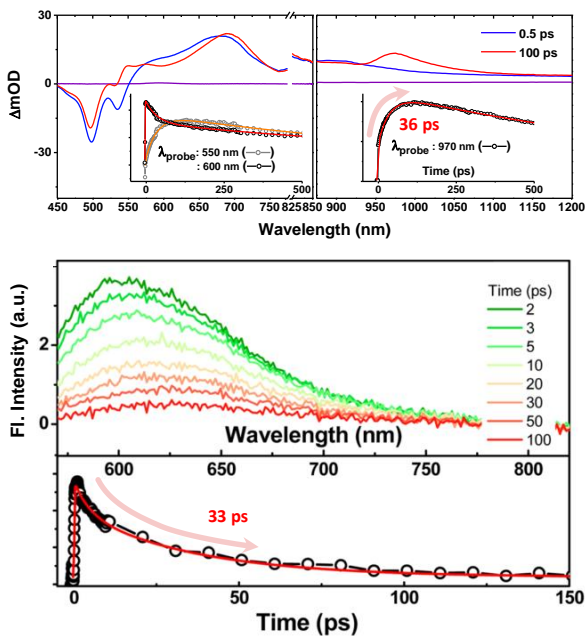


그림 9.  $\text{CHCl}_3$  용매 상에서의 PBI-CP의 시간 분해 흡광 (상) 그리고 시간 분해 형광 스펙트라 및 감쇠곡선 (하)

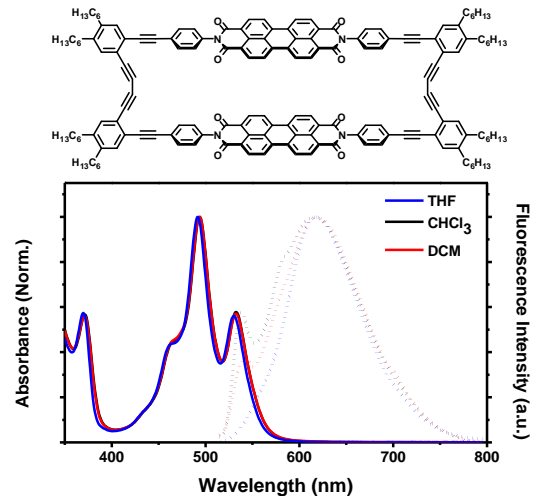


그림 8. 사이클로판으로 묶여있는 퍼릴렌 비스이미이드 이합체(PBI-CP)의 분자구조(상) 및 용매 의존 정류상태 흡광, 형광 스펙트라 (하)

(excimer)의 형광만 관찰되었지만, PBI를 매우 잘 용해시키는 용매인  $\text{CHCl}_3$  그리고 DCM의 경우에는 단량체의 형광도 같이 관측되었을 뿐 아니라, 형광 양자 수율 또한 0.006 정도로 THF를 용매로 사용했을 때보다 10배 이상 낮아진 값을 보였다. 이는 용매에 의해 PBI-CP의 들뜬 상태 동역학이 달라졌음을 암시한다.

$\text{CHCl}_3$  용매에서의 PBI-CP의 시간 분해 흡광 스펙트라에서는 시간 변화에 따른 뚜렷한 스펙트라의 변화가 관측되었다. 36 피코초의 시간 상수를 가지고 548, 575 nm, 그리고 710, 800, 960 nm의 들뜬 상태 흡수 신호가 새로이 생성됨을 알 수 있었는데, 전자는 PBI의 라디칼 양이온, 후자는 PBI의 라디칼 음이온의 붕우리에 해당한다. 이 결과는 PBI사이에서의 대칭 분열 전하 분리(Symmetry breaking charge separation) 현상이 일어났음을 말해준다. 하지만 더욱 흥미로운 점은, 시간 분해 광대역 형광 상위 전환 분광법으로 동일한 조건에서 시간 분해 형광 스펙트라를 측정할 결과, 엑사이머의 형광이 33 피코초의 시간 상수를 가지고 소멸하는 것을 관찰할 수 있었고, 이는 보통의 엑사이머 형광은 십여 나노초의 시간 상수를 가지고 소멸하는 것과 아주 다른 동역학이라 할 수 있다. 하지만 THF에서는 시간 분해 흡수 및 형광 스펙트라의 변화가 관찰되지 않았다. 이를 종합하면 PBI를 잘 용해시키는 염소 원자가 포함되어 있는 용매의 경우, 본 연구에서 디자인된 PBI 이량체는 엑사이머 준위를 거쳐 전하가 분리될 수 있다는 것을 보여준다. 따라서 본 연구는 엑사이머 준위의 역할에 관한 새로운 시각을 열어준 연구이며, 분자 집합체를 이용한 분자 소자 내에서의 전하 분리 현상을 다루는 데 큰 도움을 줄 것으로 사료된다.



## Structure/Property Relationship in Various Porphyrin Arrays

## 1. 벤조포피린 배열체들의 구조/성질 상관관계에 관한 연구

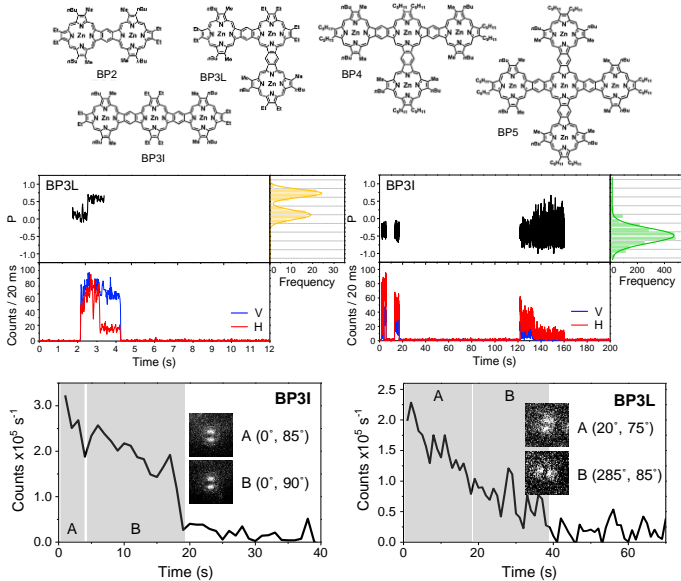


그림 10. 벤조포피린 올리고머의 분자 구조(상), BP3L과 BP3I의 구조에 따른 선형 이색성 차이(중), BP3I와 BP3L의 형광세기 추이와 형광소광에 따른 디포커스 이미지의 변화(하).

이러한 각도 정보 및 구조적 다양성에 대한 정보는 앙상블 수준의 실험으로는 관찰할 수 없었던 내용이며, 분광학적 특성을 단분자 수준에서 조절하고 분석하여 전기/광학 기기의 소형화에 따른 새로운 분석 방법으로 사용될 수 있는 청사진을 제시할 것으로 기대된다.

## 2. 삼중결합으로 연결된 포피린 배열체들의 구조/성질 상관관계에 관한 연구

단분자 형광 분광학을 이용하여, ethyne으로 연결된 포피린 이합체 Z2E, 삼합체 Z3E 그리고 오합체 Z5E의 구조에 따른 전자적 상호작용 연구하였다 (그림 11). 공초점 현미경법을 이용하여 대부분의 분자들이 스펙트럼 변화 없이 한 단계의 형광 소광을 보이는 것을 확인 하였다. 이는 분자들이 하나의 양자 시스템을 가진다는 것을 의미한다.

그리고 분자의 흡광 및 형광을 하는 이중극자들의 방향을 연구하고자 여기 편광 분광학(Excitation polarization spectroscopy) 실험과 디포커스 이미징 실험을 하였다. 여기 편광 분광학 실험 결과(그림 11)에서 선형의 Z2E 그리고 Z3E 분자에서 M값이 1에 가까운 값을 보였다. 이는 이 분자들이 선형의 흡광 유닛을 갖는다는 결과라고 할 수 있다. 반면, 십자가 형태의 Z5E 분자에서는 M값이 0에 가까운 작은 분포와 1에 가까운 큰 분포 모두 보였다. 이는 많은 수의 Z5E 분자들이 5개의 포피린 전체가 흡수하는 유닛으로 작용하지만, 일부의 Z5E분자는 3개의 일렬로 나열된 포피린으로 이루어진 삼합체 유닛이 흡수하는 유닛으로 작용했다고 보여진다.

또한, 디포커스 이미징 실험에서는 3개의 분자 시스템에서 95% 이상의 분자들이 한 방향의 이중극자 모멘트의 방향을 보이는 것을 확인 하였다. 이러한 결과를 바탕으로 선형분자인 Z2E, Z3E는 선형의 흡광 및 형광 유닛을 갖는다는 것을 관찰하였고, 반면에 십자가 모양의 Z5E는 십자가형태 전체 또는 선형의 삼합체가 흡광유닛으로 작용하며, 선형의 삼합체가 주로 형광을 낸다는 것을 알 수 있었다.

본 연구는 포피린 분자체에서 전자적 결합이 어떻게 일어나는 지에 대한 정보를 주어 분자기반 소자의 응용에 있어서 좋은 지표가 될 것이다.

본 연구실에서는 선형, 굽은형, 방사형 포피린 배열체 (그림 10)를 대상으로 단분자 분광학 실험을 진행하여 구조적 다양성에 따라 달라지는 분자간 상호작용을 규명하고, 특히 전자 비편재와 구조적 상관관계를 밝히는 연구를 수행했다. 먼저 공초점 현미경법으로 실험을 진행하여, 형광 세기가 달라짐에 따른 형광 소멸 시간 및 형광 스펙트럼의 위치 변화를 파악할 수 있었고, 이를 통해, 포피린 올리고머 내의 포피린 서브유닛의 형광 소광 현상을 관찰할 수 있었다. 포피린 서브 유닛의 형광 소광에 따라 각 단계에서 시간 순서에 따라 형광 스펙트럼이 단파장으로 이동하고 형광 소멸시간이 증가하는 경향을 보였다. 또한 선형 이색성 (Linear dichroism) 실험을 통해 같은 서브유닛 수를 가지고 있음에도 불구하고, 구조에 따라 다른 특징을 보이는 것을 관찰할 수 있었다 (그림 10). 이를 가시적으로 확인하고자 단분자 디포커스 이미징 (Defocused imaging) 실험을 진행하였다. 그 결과, 같은 서브유닛 수를 가지고 있음에도 불구하고, 선형 분자(BP3I)의 경우에는 각도의 변화가 관찰되지 않는데 반면, 굽은형 분자(BP3L)에서는 이중극자 모멘트가  $90^\circ$  차이로 변하는 것을 관찰할 수 있었다 (그림 10).

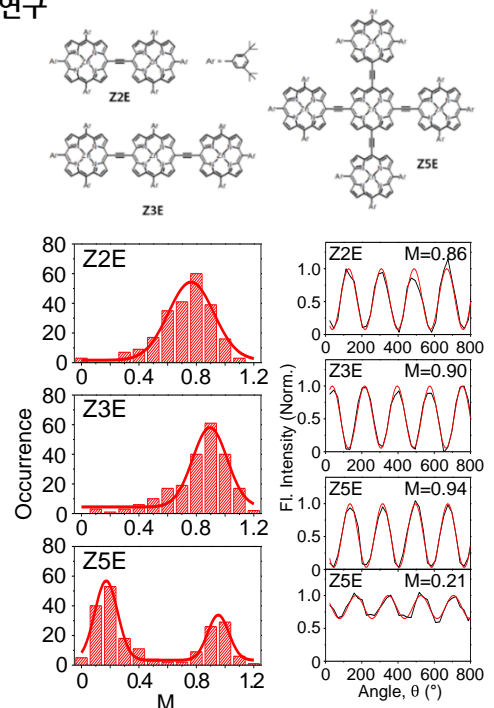


그림 11. 삼중결합으로 연결된 포피린 배열체 (상), 여기 편광 분광법으로 얻어낸 Z2E, Z3E, Z5E 분자의 변조 깊이 실험결과 (하).

## Exciton Dynamics in Photovoltaic Devices and their Performances

석유 에너지원의 고갈 문제 및 환경오염 문제로 미래 신재생 에너지의 개발 및 상용화에 대한 연구가 활발하다. 이러한 신재생 에너지 중 무한한 태양빛을 에너지원으로 하는 태양전지가 각광받고 있다. 상용화 되었지만 제조단가가 높은 1세대 실리콘 태양전지를 이어, 높은 효율과 동시에 전지의 제조단가를 낮출 수 있는 염료감응형 태양전지(Dye-Sensitized Solar Cell)와 유·무기 할라이드 페로브스카이트 태양전지(Perovskite Solar Cell)가 차세대 태양전지로 주목 받고 있다. 특히 페로브스카이트는 높은 흡광 계수(Extinction coefficient), 손쉬운 밴드갭(Band gap)의 조절, 높은 광에너지 전환 효율(Power conversion efficiency), 적은 생산 비용 등의 장점으로 인해 그 관심이 점차 증가하고 있는 상황임. 본 연구실에서는 다양한 유기 분자를 이용한 염료감응형 태양전지 그리고 유·무기 할라이드 페로브스카이트 태양전지 내에서의 엑시톤 및 자유 전하의 거동을 극초단 시공간 분해 분광학을 이용하여 관찰하고 있다. 위 연구들을 통해 소자에 사용되는 물질의 종류, 조성, 구조, 배열 등 다양한 요인이 어떠한 메커니즘을 통해 전지의 효율에 영향을 주는지 기초적, 근본적으로 접근하고, 차세대 태양전지의 개발 방향을 보여줄 것이다.

### 1. 서브포피린 기반의 염료감응태양전지(Dye-Sensitized Solar Cells) 개발과 효율의 극대화

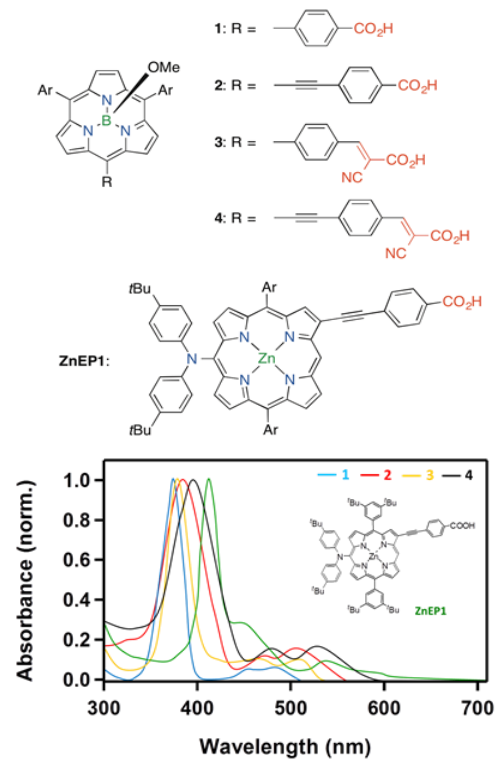


그림 12. 염료감응 태양전지의 유기염료로 사용한 서브포피린 1-4와 대조군 ZnEP1의 분자구조(상)와 정규상태 흡수 스펙트라(하).

게다가 광에너지 전환 효율 측정 결과 서브포피린 치환체들이 포피린 치환체보다 더 높은 효율을 가지고 있는 것이 확인 되었으며 특히 치환체 4의 경우 10.1% 높은 효율을 가지는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 유기 분자만으로 10%의 효율을 넘는 세계 최초의 염료 감응형 태양전지이다. 본 연구는 투과성, 휘어짐 등의 다양한 장점에도 불구하고 낮은 효율성으로 인해 연구에 한계를 보였던 유기분자를 이용한 염료감응형 태양전지의 연구에서 새로운 돌파구를 제시하였을 뿐만 아니라 서브포피린이라는 새로운 물질의 태양전지 적용 가능성을 보여줌으로서 그동안 답보상태에 있던 유기분자만으로 구성된 친환경 태양전지 개발에 단초를 제공하는 기반연구가 될 높은 가능성을 갖고 있다.

3개의 피롤 고리로 이루어진 서브포피린(Subporphyrin)은 자연계에 존재하는 광포집 소자(Light-harvesting material)의 구성 단위체에 해당하는 포피린(Porphyrin)의 이성질체인 축약형 포피린(Contracted porphyrin)이다. 본 연구단에서는 2006년 서브포피린이 합성된 이래로 다양한 광기능성 소자로의 응용을 위해서 그들의 분광학적 연구를 통해 그 성질을 규명해 오고 있다. 기존 연구들을 통해서 서브포피린은 단일항 준위(Singlet-state)가 포피린과 유사하고, 높은 형광수율(Fluorescence quantum yield)과 수 나노초에 이르는 상당히 긴 엑시톤 수명(Exciton lifetime)을 가지며, 견고한 구조로 인한 높은 안정성 등의 특징들을 보인다. 뿐만 아니라 평면 구조를 가지고 있는 포피린과는 다르게 서브포피린은 돔(Dome) 형태의 분자 구조로 인하여 소자로의 응용에 있어서 효율 감소의 원인이 되는 전극 표면에서의 응집(Aggregation)을 방지 할 수 있다는 장점으로 인해서 광전자 소자(Photovoltaic device)로의 높은 응용 가능성을 가지고 있다. 이러한 장점들은 최근 심각한 환경오염 문제와 화석 에너지 자원의 고갈로 인하여 관심이 지속적으로 증대되고 있는 차세대 전력원인 태양전지로의 적용에 매우 적합하기 때문에 본 연구단에서는 염료감응 태양전지(Dye-sensitized solar cell) 내 염료로서 서브포피린을 적용하고자 하였다. 이러한 서브포피린의 염료감응 태양전지로의 가능성을 확인하기 위해서 이 연구를 공동으로 수행하고 있는 해외 연구 학자 연구팀은 전자 이동 현상, 입체 효과 그리고 파이공액 확장 등의 효과를 노리고자 강한 전자주개(Electron donor) 단위체인 터셔리부틸페닐 치환체(tert-butylphenyl substituent)가 부착된 서브포피린을 새롭게 합성하는데 성공하였다. 합성된 서브포피린 치환체들은 가시광선 영역에서  $80,000\text{-}100,000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  정도의 높은 흡광 능력(extinction coefficient)을 가지고 있다.

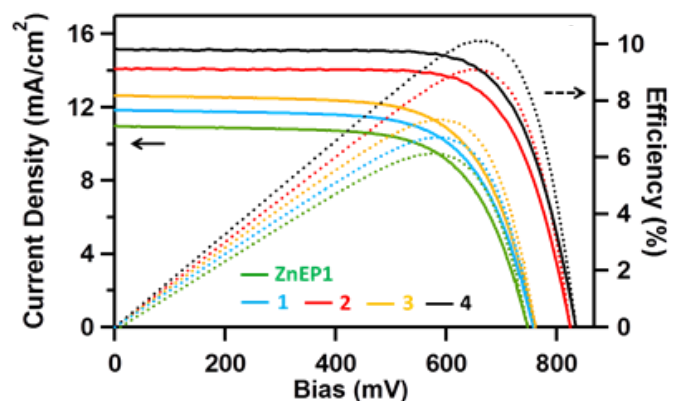


그림 13. 서브포피린 1-4와 대조군 ZnEP1의 전류-전압 특성 곡선

## 2. 단일항 분열 현상을 이용한 페로브스카이트 태양전지의 효율 증가

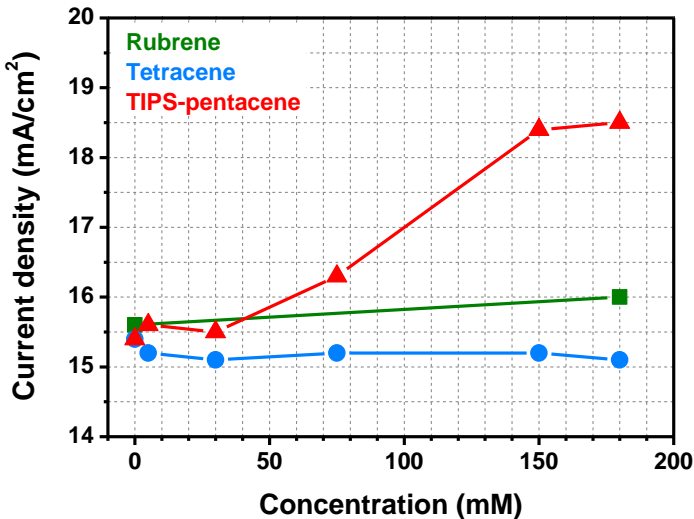
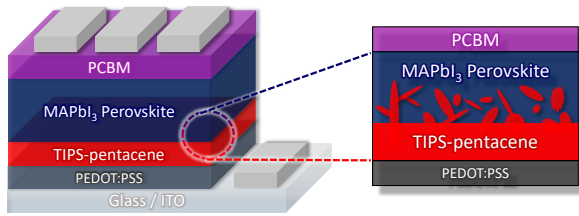


그림 14. 틱스-펜타센이 첨가된 페로브스카이트 태양전지 구조(상), 농도에 따른 르브렌, 테트라센 그리고 틱스-펜타센이 첨가된 페로브스카이트 태양전지의 광에너지 전환 효율(하).

광대역 순간 흡수 분광법(Broadband transient absorption spectroscopy)을 이용하여 여기상태 동역학을 관측하였다. 틱스-펜타센으로만 이루어진 필름의 경우 530 nm 부근에서 삼중항에서의 여기상태 흡광이 보이게 된다. 이 여기상태 흡광의 크기가 시간이 지남에 따라 점차 증가하는 것을 통해 단일항 분열 현상이 일어남을 확인하였다. 틱스-펜타센과 페로브스카이트를 섞은 필름에서도 똑같이 시간에 따른 여기상태 흡광의 증가를 530 nm 에서 확인 할 수 있었다. 이는 두 물질을 섞은 필름에서도 단일항 분열 현상이 일어난다는 것을 의미하며, 전자기동현상은 틱스-펜타센의 삼중항 상태에서 일어난다고 생각할 수 있다. 뿐만 아니라 삼중항 상태에서의 들뜬 상태 동역학의 감쇠곡선(decay profile)을 비교해보면 틱스-펜타센만 있을 때 보다 페로브스카이트와 틱스-펜타센을 섞은 경우의 감쇠속도가 더 빠른 것을 확인 할 수 있다. 이는 단일항 분열 현상이 일어난 후 추가적인 들뜬상태의 동역학이 존재한다는 것을 의미하며, 이는 곧 틱스-펜타센의 삼중항에서 페로브스카이트로의 전도대로 전자기동이 일어났음을

본 연구진은 페로브스카이트의 광에너지 전환 효율을 좀 더 높이기 위해 단일항 분열 현상(Singlet fission)을 이용하고자 하였다. 단일항 분열 현상은 하나의 단일항 상태(Singlet state)가 두 개의 삼중항 상태(Triplet state)로 분열되는 현상으로, 하나의 광자에 의해서 두 개의 전자를 생성할 수 있기 때문에 광에너지 전환 효율을 증가시킬 수 있다. 단일항 분열 현상에 의한 페로브스카이트 태양전지의 광에너지 전환 효율 증가를 직접적으로 비교 분석하기 위해서 LUMO의 에너지는 비슷하지만 단일항 분열 현상 효율이 다른 르브렌(Rubrene), 테트라센(Tetracene), 틱스-펜타센(TIPS-Pentacene)을 이용하여 태양전지를 제작하였다.

농도를 변화시켜가면서 태양전지를 제작한 후 광에너지 전환 효율을 측정해 본 결과 틱스-펜타센의 경우에서만 10.8% 에서 13.5% 로 광에너지 전환 효율이 크게 증가하였다. 이러한 증가 원인이 틱스-펜타센의 LUMO에서 페로브스카이트의 전도대(Conduction band)로의 단순한 전자기동 때문이라면 틱스-펜타센 뿐만 아니라 르브렌과 테트라센에서도 광에너지 전환 효율의 증가를 확인 할 수 있어야 한다. 따라서 틱스-펜타센에서만 광에너지 전환 효율이 증가한 것은 삼중항 상태에서 페로브스카이트의 전도대로 전자가 이동한 것으로 생각할 수 있으며 광에너지 전환 효율의 차이는 단일항 분열 현상의 효율 차이에 기반하는 것으로 생각 할 수 있다. 틱스-펜타센의 삼중항에서 페로브스카이트의 전도대로의 전자기동 현상을 직접적으로 확인하기 위해서 극초단

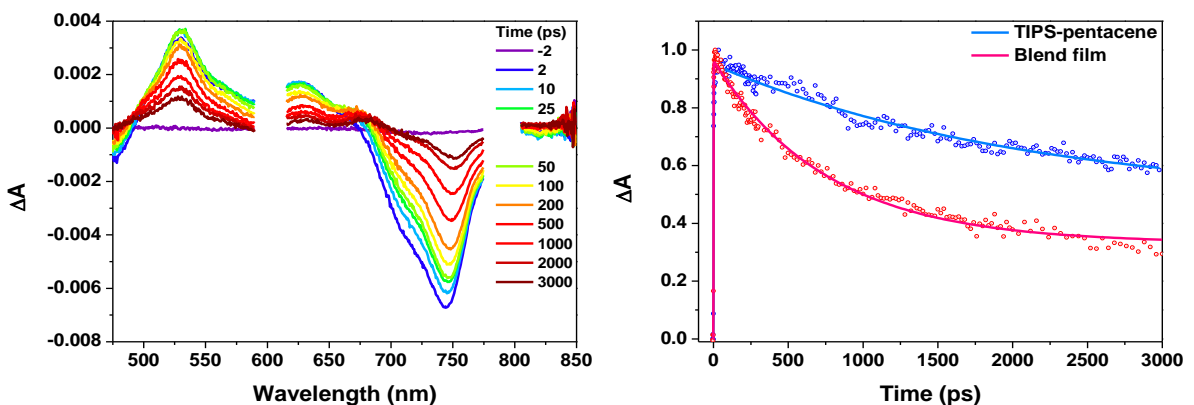


그림 15. 틱스-펜타센과 페로브스카이트가 섞인 필름의 순간 흡수 스펙트라(좌) 및 순수한 틱스-펜타센, 틱스-펜타센과 페로브스카이트가 섞인 필름의 정규화된 감쇠곡선(우).

직접적으로 알 수 있다. 결과적으로 본 연구는 전기화학적 그리고 분광학적 증거를 바탕으로 틱스-펜타센의 단일항 분열 현상에 의해서 페로브스카이트의 광에너지 전환 효율이 10.8 %에서 13.5 %로 증가하는 것을 확인한 연구이다. 이는 페로브스카이트에 단일항 분열 현상을 접목시킨 최초의 연구이며 앞으로의 페로브스카이트 태양전지 제작과 연구에 있어서 새로운 방향성을 제시해 줄 수 있을 것이라고 사료된다. 이 연구는 극초단 광대역 순간 흡수 분광 장비의 구축으로 가능케 되었으며, 유기분자와 무기물질 사이의 엑시톤 거동에 대한 근본적인 연구를 넘어서 실제 소자로의 적용을 했다는 점에서 매우 큰 의미가 있다.

### 3. 고효율의 비화학양론적 페로브스카이트 태양전지의 개발

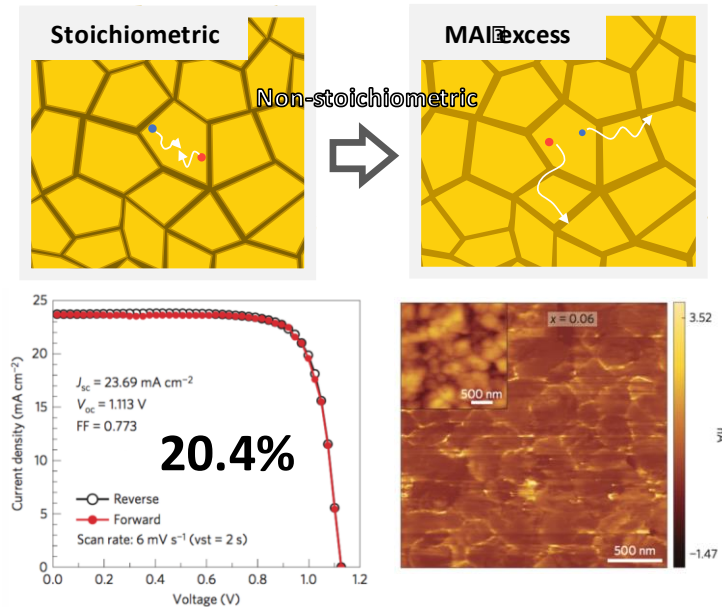


그림 16. 페로브스카이트의 비화학양론적 합성을 통하여 만들어진 결정립계 성질이 크게 개선된 태양전지.

인 요오드화메틸암모늄 ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ )을 과량으로 넣게 되면, 크게 개선시킬 수 있다는 사실이 이번 연구에 의해 밝혀졌다. 본 연구진과 성균관대 박남규 교수 공동 연구팀은 이 결과를 이용하여, 20% 이상의 세계 최고 수준 효율을 갖는 페로브스카이트 태양전지 개발에 성공하였다.

요오드화메틸암모늄을 요오드화납 ( $\text{PbI}_2$ )에 비해 과량 넣게 되면, 페로브스카이트 박막 내 결정립계 위치에 요오드화메틸암모늄 층이 형성된다는 사실이 투과전자현미경 (Transmission Electron Microscope) 단면 촬영을 통해 밝혀졌다. 특히, 과량의 요오드화메틸암모늄을 사용한 페로브스카이트 박막 (비화학양론적 페로브스카이트, Non-stoichiometric Perovskite Thin Film)에서의 전하수송체 수명은 과량을 사용하지 않았을 때에 비해 비약적으로 증가되었고, 전하전달물질 층으로의 전하수송체 전달 속도 또한 크게 향상된다는 것을 초극단 시분해 분광법 (Ultrafast Time-resolved Spectroscopy)을 이용하여 밝혀내었다. 이온 전도성 (Ionic Conductivity)을 띄는 물질인 요오드화메틸암모늄이 결정립계를 이루면서, 기존 박막 내 결정립계에 다량 존재하던 표면결함이 감소하고, 이웃한 결정 간 전자 전달이 향상 되는 것을 전도성 원자력 현미경 (Conducting Atomic Force Microscopy)을 이용하여 관찰하였다. 공동 연구팀은 이 결과를 바탕으로 비화학양론적 페로브스카이트 태양전지를 제작하였고, 소자 효율이 극대화 되는 최적의 농도비 ( $\text{MAI}:\text{PbI}_2=1.06:1$ )를 찾았다. 그 결과 최고 광전환 효율 20.4% (평균 20.1%)에 달하고, 이력현상 (Hysteresis) 또한 크게 감소한 태양전지를 개발하는데 성공하였다.

이 연구를 통해 재현성 있게 높은 효율을 갖는 페로브스카이트 태양전지 합성하는 법을 개발하였을 뿐 아니라, 고효율의 원인을 기초 연구 관점에서 분석하여 앞으로의 페로브스카이트 상용화를 앞당기기 위해 근간이 되는 방법론을 제시하였다. 이 연구를 기반으로 결정립계에서 나타나는 전하수송체 결함 현상을 줄이기 위한 논의가 더욱 활발해질 것이고, 이에 대한 심도있는 연구로서 본 공동 연구팀은 공간분해능을 갖는 시·공간분해 분광법 (Temporally and Spatially Resolved Spectroscopy)을 이용하여 결정과 결정립계 각각에서의 전하수송체 전달 메커니즘 차이에 관한 연구를 진행할 것이다.

유·무기 할라이드 페로브스카이트 (Organic Inorganic Halide Perovskite) 물질은 이를 이용한 태양전지 연구가 시작된지 5년만에 급격한 효율 향상이 이뤄지면서, 친환경 태양전지의 차세대 물질로서 각광 받고 있다. 페로브스카이트 기반 태양전지는 만드는 과정이 비교적 간단하고, 경제적이다. 이에 더하여, 최근 개발된 태양전지 효율이 20%를 넘어서면서, 현재 널리 사용되고 있는 실리콘 기반 태양전지를 대체할 기대주로 주목 받고 있다. 페로브스카이트 태양전지는 얇은 막 (박막) 형태인 페로브스카이트 다결정질 (Polycrystalline)을 사용한다. 이 박막 형성시 만들어지는 결정 간 경계를 결정립계 (Grain Boundary)라고 부르는데, 이 결정립계는 일종의 부정합면이어서 결함 (Surface Trap)을 많이 갖고 있는 것으로 알려져 있다. 문제는 이 결함이 태양 빛으로 인해 생성된 전하수송체 (Carrier Carrier)를 가두어 수명 (Lifetime)을 감소시킨다는 것이다. 전하수송체는 태양 에너지를 전기에너지로 바꾸어주는 주체이기 때문에 결정립계에 의한 전하수송체 수명 감소는 태양전지의 효율에 치명적인 영향을 미친다. 이러한 박막 내 결정립계의 성질을 페로브스카이트 박막을 만들 때 사용되는 재료 (전구체, Precursor)

## 4. 유·무기 할라이드 페로브스카이트의 조성비에 따른 결정 및 결정립계에서의 전하 수송체 동역학 연구

최근 유·무기 할라이드 결정 크기 및 조성비 조절에 따른 페로브스카이트 기반 태양전지의 효율 향상이 발표된 이래로, 이 물질의 크기 및 조성비 조절에 따른 전하 수송체 동역학 연구가 크게 각광받고 있다. 본 연구실에서는 유·무기 할라이드 페로브스카이트의 조성비에 따른 전하 수송체 동역학 변화를 관찰하였다. 그 결과 극초단 순간 흡수 스펙트럼 및 전하수송체의 재결합에 의한 형광 소멸 시간 그래프로부터 메틸암모늄 이온과 아이오다이드 이온의 성분비가 화학 양론적으로 맞지 않을 때 ( $x=0.06$ ) 전하 수송체의 소멸 시간이 가장 길고 태양전지의 효율도 가장 높음을 확인하였다. 이는 광여기에 의해 생성된 전하 수송체의 소멸 시간을 길게 하면, 페로브스카이트 박막 내 전하 수송체의 확산길이를 높임으로써 이웃한 전자 및 정공 이동 물질로의 전하 전달 효율성을 극대화 할 수 있음을 의미한다. 이는 페로브스카이트

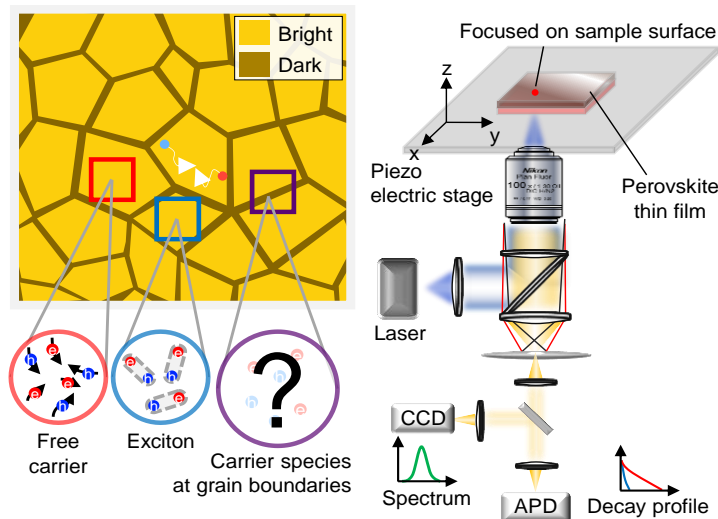


그림 17. 페로브스카이트 박막의 결정 내부 및 결정립계에서의 광여기에 따른 엑시톤/전하 수송체 동역학(좌) 및 공초점 현미경법의 모식도(우).

서로 다른 두 개의 박막에 대한 각각의 형광 이미지를 얻은 후, 형광 세기와 형광 소멸 시간의 산점도 (Scatter plot)를 구하여 밝은 형광 세기를 보일 때, 메틸암모늄의 성분비와 상관없이 두 종류의 페로브스카이트 박막 모두에서 평균적으로 형광 소멸시간이 더 길게 나타남을 확인할 수 있었다 (그림 18). 이는 페로브스카이트 박막의 형광 이미징에서 상대적으로 어두운 부분이 페로브스카이트의 결정립계를 의미함을 알 수 있는 중요한 정보이다.

본 실험으로부터 메틸암모늄의 조성비가 높을 때 페로브스카이트 박막 결정립계에서의 형광 소멸시간이 크게 증가하는 것을 확인함으로써 과량의 메틸암모늄이 부동태화 효과를 가지는 것을 직접적으로 관찰하였다. 더 나아가, 메틸암모늄의 조성비가 높을 때 결정 내부에서의 형광 소멸 시간 또한 크게 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 페로브스카이트 기반 태양전지에서 페로브스카이트 박막의 결정 크기가 소자 효율에 매우 중요함을 시사하는 결과이다.

구조 박막 합성 시 메틸암모늄 이온을 과량으로 넣었을 때, 태양전지가 최고 효율을 보이는 이유를 뒷받침하는 주요 근거이다. 본 연구로부터 메틸암모늄의 성분비를 높였을 때 형광 소멸 시간이 증가하는 이유를 메틸암모늄 이온에 의한 결정립계의 부동태화 (Passivation)로 유추할 수 있다. 하지만, 페로브스카이트 합성 시 메틸암모늄의 성분비를 높이면 동시에 평균적인 결정의 크기도 증가하기 때문에, 형광 소멸 시간의 증가를 결정립계에서의 메틸암모늄에 의한 부동태화에 의한 현상으로 설명하기에는 어려움이 있다. 이를 확실하게 하기 위하여, 본 연구실에서는 공초점 현미경법을 이용하여 결정 내부와 결정립계에서의 형광 소멸시간을 각각 측정하여 결정립계에서의 메틸암모늄 이온에 의한 부동태화 효과를 직접적으로 관찰하였다.

페로브스카이트 박막의 결정 내부보다 결정립계 근처에 분포한 결함이 많기 때문에, 형광 이미지로부터 결정과 결정립계의 경계를 판단할 수 있다. 메틸암모늄의 성분비가

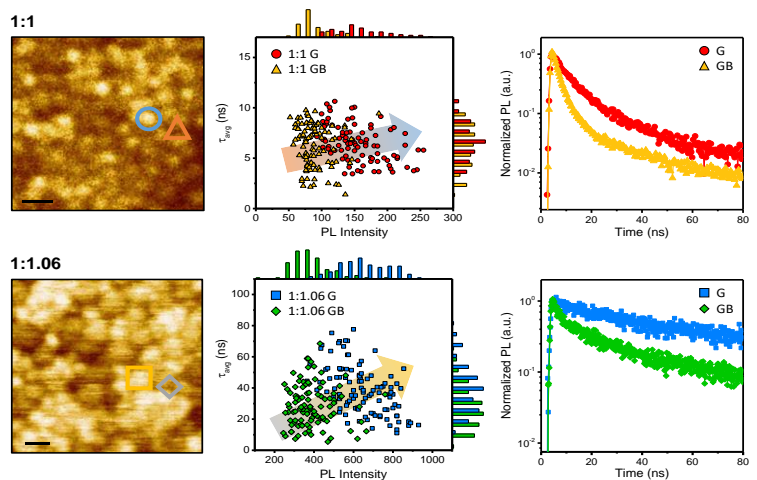


그림 18. 메틸 암모늄의 성분비 별 페로브스카이트 박막의 형광 이미지(좌), 형광 세기와 형광 소멸 시간 사이의 상관관계(중), 그리고 결정 내부 및 결정립계에서의 형광소멸시간 그래프(우).

## 연구실 구성원



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



**Secretary Suk-Young Yun**  
wcu-nanobio@yonsei.ac.kr



**Post.Doctor Young Mo Sung**  
seongym@yonsei.ac.kr



**Ph.D. Course Heejae Chung**  
chjhjhj@yonsei.ac.kr



**Ph.D. Course Won-Young Cha**  
chawonyoung@yonsei.ac.kr



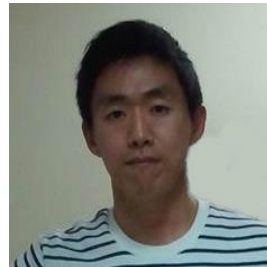
**Ph.D. Course Sangsu Lee**  
sokura123@yonsei.ac.kr



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



**Ph.D. Course Yung Ji Choi**  
yungdi@yonsei.ac.kr



**Ph.D. Course Juwon Oh**  
oreoz613@yonsei.ac.kr



**Ph.D. Course Sujin Ham**  
realfn@yonsei.ac.kr



**Ph.D. Course Sang Hyeon Lee**  
lsh6677@yonsei.ac.kr



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



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



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



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



**Ph.D. Course Seok Il Jung**  
sij92@yonsei.ac.kr



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



**Ph.D. Course Yun Hee Koo**  
yhkoo@yonsei.ac.kr

## 연구원 동정

석·박사 통합과정이었던 황대섭 연구원은 2016년 2월 졸업하여 박사학위를 받은 후 2016년 8월부터 미국 뉴욕 주 이타카에 위치한 코넬 대학교에서 박사 후 연구원으로 활동을 시작하였다. 아울러 성주영 연구원도 2016년 2월 졸업하여 박사학위를 받은 후 2016년 8월부터 영국 옥스포드에 위치한 옥스포드 대학교의 Phillip Kukura 교수 연구실에서 박사 후 연구원으로 활동을 시작하였다. 그리고 석사과정이었던 이승규 연구원은 2016년 8월 졸업하여 석사학위를 받은 후 현재 석사 전문연구요원으로의 편입을 준비 중이다.

2016년 9월 구윤희 연구원이 우리 연구실의 석·박사 통합과정으로 입학하였다. 학부 시절에 쌓았던 다양한 양자계산에 대한 지식을 기반으로 현재 구윤희 연구원은 다양한 확장 포피린 중 하나인 스마라그디린(smaragdyrin)의 들뜬 상태에서의 방향성 역전 현상에 대해 주도적으로 연구를 진행해나가고 있다.

석·박사 통합과정인 홍용석 연구원은 지난 2016년 2월 15일부터 22일까지 일본 Kyoto University의 Atsuhiko Osuka 교수 연구실을 방문하였다. 이번 방문을 통해 기본적인 핵사피린 분자의 합성을 수행하였고, 자가조립이 가능한 핵사피린을 합성하기 위한 후보 시료들의 합성 계획에 대한 논의를 진행하였다. 추후 방향성을 갖는 분자의 자가조립현상을 유도하여 이를 통해 변화하는 광물리/화학적 성질에 대해 규명할 예정이다. 또한 석·박사 통합과정인 함수진 그리고 이상현 연구원은 2016년 2월 15일부터 26일까지 독일의 Regensburg University의 John M. Lupton 교수 연구실을 방문하였다. 연수기관에서 단분자 여기 편광 분광법의 작동원리와 기기 장비에 대해 수학하였으며, 이를 본 연구실에 도입하여 선형 및 고리형 분자의 크기에 따른 구조적 특성을 연구할 계획이다. 박사 후 연구원인 성주영 연구원과 석·박사 통합과정인 김우재 연구원은 2016년 5월 9일부터 5월 29일까지 일본 이화학연구소의 Tahei Tahara 교수 연구실을 방문하여 시간 분해 순간 유도 라만 분광 기술 및 데이터 분석 방법에 대한 노하우를 습득하였다. 이후에 개선된 본 연구실의 라만 분광 장비를 통해 다양한 기능성 나노 분자체의 구조-성질 상관관계를 직접적으로 밝혀낼 수 있을 것으로 기대된다. 박사 후 연구원인 성영모 연구원과 석·박사 통합과정인 오주원 연구원은 2016년 8월 1일부터 8월 31일까지 스웨덴 Uppsala University의 Henrik Ottosson 교수 연구실을 방문하였다. MOLCAS라는 프로그램을 이용하여 들뜬 상태의 양자계산을 수행하는 법을 배웠으며, 이는 특히 현재 본 연구실에서 활발히 연구를 진행하고 있는 분야인 들뜬 상태에서의 방향성 역전 현상 연구에 큰 도움이 될 것으로 예상된다.

올해는 총 4명의 연구원들이 우수한 연구 결과를 바탕으로 학회 포스터상 및 우수 논문상을 수상하였다 (자세한 사항은 15, 16 페이지 참조). 석·박사 통합과정인 김태연 연구원은 2016년 4월 IUPAC에서 주관한 제 26회 IUPAC International Symposium on Photochemistry에서 The Journal of Physical Chemistry Student Poster Award를 수상하였다. 박사 후 연구원인 성영모 연구원은 총 네 개의 상을 수상하였다. 2015년 10월 대한화학회로부터 우수박사학위논문상을 수상하고, 11월 에스-오일 과학문화재단이 주관한 제 5회 올해의 우수학위 논문상에서 화학

분야 우수상을 수상, 12월에는 본교에서 대학원생 우수학위 논문상 (자연부문), 그리고 2016년 4월 제 117회 춘계 대한화학회 학술발표회에서 ㈜다우케미칼에서 주관하는 2016 한국다우케미칼 우수논문상 최우수상을 수상하였다. 마찬가지로 같은 학회에서 석·박사 통합과정인 박규형 연구원은 동우화인켐(주)에서 주관하는 동우화인켐(주) 대학원생 선정 포스터상을 수상하였고, 또한 삼성전자에서 주관하는 제 22회 휴먼테크논문대상에서 장려상을 수상하였다. 박사 후 연구원인 성주영 연구원은 2016년 7월 본교에서 대학원생 우수 학위 논문상 (자연부문)을 수상하였다.

## 연구실 활동

올해 역시 본 연구실은 동계 워크샵과 하계 워크샵을 각각 2016년 2월 그리고 8월에 실시하여 연구원들의 연구 진행 상황에 대해 보고하고, 앞으로의 연구 방향에 대한 심도 깊은 토론과 의견 교류의 장을 열었다.

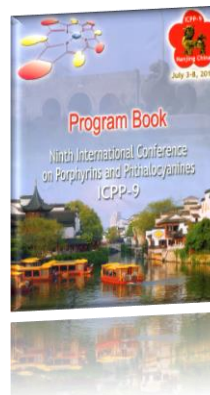


동계 워크샵은 강원도 평창, 하계 워크샵은 연세대학교 내에서 실시하였으며, 세미나를 통해 2015년 하반기 및 2016년 상반기에 진행하였던 연구 내용 및 향후 계획에 대하여 발표 및 토론을 하였다.

5월 21일 스승의 날을 기념하여 김동호 지도교수님을 비롯하여 본 연구실을 거쳐가신 많은 선배님들이 모여 제 10회 기능성 파이전자 시스템 분광학 연구실 홈커밍데이를 빛내주셨다. 이 행사로 선배님들 그리고 지도 교수님과 함께 많은 추억과 덕담을 나누었고, 사제시간의 깊은 정을 확인 할 수 있는 뜻깊은 시간을 보냈다.

우리 연구실은 지난 2005년부터 2015년까지 도약연구 지원사업 (Star Faculty)의 지원을 받아 여러 시/공간 분해 분광학을 통해 포피린 및 확장포피린과 같은 광 포집 복합체의 모방체들에 대한 엑시톤 동역학 연구를 성공적으로 마쳤으며, 최종적으로 후속 광학적 연구를 위한 중요한 중간단계를 달성했다는 평가 함께 S등급의 우수한 평가를 받았다. 또한 우리 연구실은 2013년부터 일본 Kyoto University의 Atsuhiko Osuka 교수 연구실과 공동으로 수행하고 있는 글로벌 연구실사업 (Global Research Laboratory)의 중간단계평가를 우수한 성과를 바탕으로 통과하였으며, 향후 3년 간 파이-파이 쌓임체에서의 엑시톤 확산 및 전하 분리 메커니즘, 페로브스카이트 양자점 나노소자에서의 엑시톤 및 전하 수송체 전달 동역학과 표면 방출과의 상관관계 등의 주제로 통해 후속 연구를 진행할 계획이다.

## 국제 학술 회의에서의 기조 강연 및 초청 강연



### The 18th Raman Workshop on Nanophotonics and Nanospectroscopy

26-27 May, 2016  
13:00-18:00  
ICONS Room,  
Yonsei-Samsung Library  
Yonsei Univ.



Organized by  
FPES, Yonsei Univ.  
Dept. of Chem., Kangwon Natl. Univ.  
Yonsei ICONS  
Sponsored by  
KOS, Inc.

연세대학교 화학과의 김동호 교수는 수년간의 연구 성과를 인정 받아 국제 규모의 학술 회의에 두 차례에 걸쳐 기조 강연(Plenary talk)과 아홉 차례에 걸쳐 초청 강연(Invited talk)을 펼쳤다. 이는 김동호 교수 연구진의 연구가 분광학 분야에서 세계적으로 크게 각광받고 있음을 의미한다.

특히, 올 해 7월과 한국에서 개최된 ISMSC-2016과 8월 브라질에서 개최된 ICORS 2016는 세계적으로 저명한 과학자들이 참석하는 국제적 규모의 학술회의로서 두 학회에서의 기조강연이 시사하는 바는 매우 크다.

이 외에도 올 해 2월에 필리핀에서 개최된 ACUP2016, 4월 일본에서 개최된 26th IUPAC Photochemistry 그리고 7월에 중국에서 개최된 ICPP-9 등과 같은 여러 세계적 규모의 학회에 초청받아 강연을 펼쳤다.

또한, 올 해 5월에 세계 화학 분야의 전문가들을 연세대학교에 초청하여 18th Raman Workshop을 개최하였다.

### 기조강연

#### • 11<sup>th</sup> The International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry

(10 – 14 July, 2016, K Hotel, Seoul, Korea)

: Characterization of  $\pi$ -Electron Localization/ Delocalization Processes in Various Macrocyclic Molecules and Molecular Assemblies

#### • 25<sup>th</sup> The International Conference on Raman Spectroscopy (14 - 19 August, 2016, "Fábrica de Negócios" Conference Center, Fortaleza, Brazil)

: Characterization of  $\pi$ -Electron Localization/ Delocalization Processes in Various Macrocyclic Molecules and Molecular Assemblies

### 초청강연

• **IBS Symposium: Molecular Imaging and Spectroscopy** (29 October, 2015, IBS Institute for Basic Science, Korea University, Korea)

• **2015 Joint US-Korea NBIT-Taiwan Nanoscience Program Review and Technical Exchange** (26 - 30 October, 2015, Palace Hotel, Seoul, Korea)

• **9<sup>th</sup> Asian Conference on Ultrafast Phenomena** (21 – 26 February, 2016, National Institute of Physics in the University of the Philippines, Diliman, Philippines)

• **Pre-Symposium of IUPAC Photochemistry 2016 in Hiroshima** (01 – 02 April, 2016, Hiroshima University, Hiroshima, Japan)

• **26<sup>th</sup> IUPAC International Symposium on Photochemistry** (03 – 08 April, 2016, Osaka City Central Public Hall, Osaka, Japan)

• **Symposium of Functional Porphyrinoids** (09 April, 2016, Kyoto University, Kyoto, Japan)

• **10<sup>th</sup> Poland-Korea Joint Organic Chemistry Conference** (08 - 14 May, 2016, Polish Academy of Science, Warsaw, Poland)

• **2016 International Symposium for Metal Porphyrins and Phthalocyanines** (01 – 03 July, 2016, Peking University, Beijing, China)

• **9<sup>th</sup> International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines** (03-08 July, 2016, Jiangsu University, Nanjing, China)

### 국제 학술 회의 개최

• **18<sup>th</sup> Raman Workshop on Nanophotonics and Nanospectroscopy** (26 – 27 May, 2016, Yonsei University, Seoul, Korea)

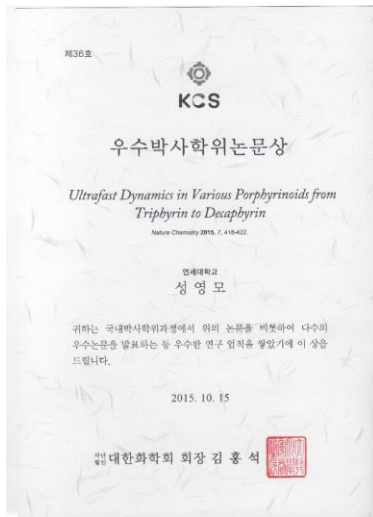


## 연구원 수상 실적

### 성영모 연구원

2015년 10월  
"우수박사학위논문상"  
- 대한화학회

"Ultrafast Dynamics in Various Porphyrinoids from Triphyrin to Decaphyrin"



2015년 12월  
"우수학위 논문상"  
- 연세대학교



2015년 11월  
"제 5회 올해의 우수학위 논문상"  
- 에쓰-오일 과학문화재단



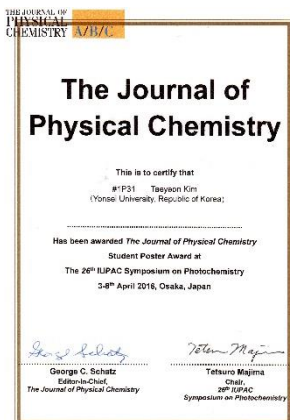
2016년 4월  
"한국다우케미칼  
우수논문상 - 최우수상"  
- 대한화학회



"Reversal of Hückel (anti)aromaticity in the lowest triplet states of hexaphyrins and spectroscopic evidence for Baird's rule"

### 김태연 연구원

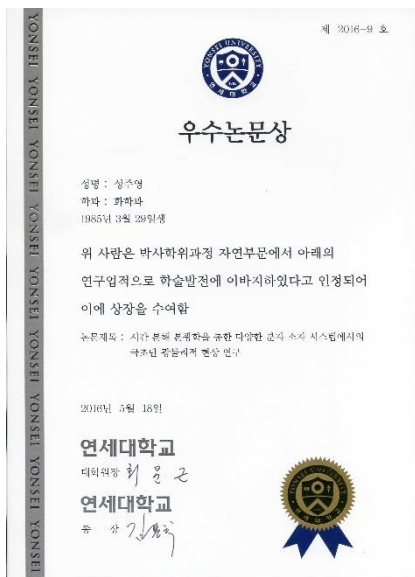
2016년 4월  
"JPC Student Poster Award"  
- 2016 IUPAC Photochemistry



"The Linking Position Dependent Excitonic Coupling in Two Types of  $\beta$ ,  $\beta$  Linked Linear Porphyrins"

### 성주영 연구원

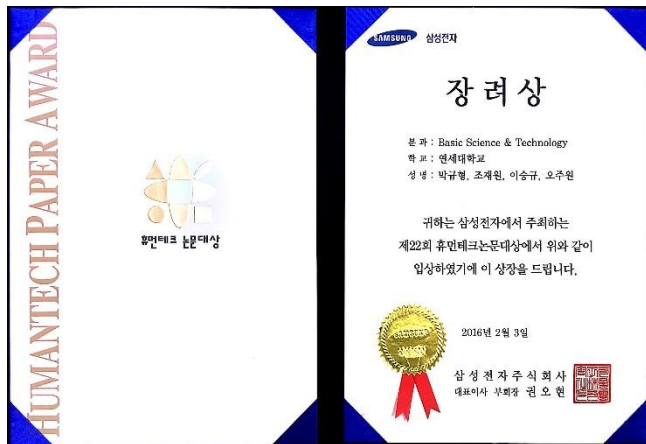
2016년 5월  
"우수학위 논문상"  
- 연세대학교



"Ultrafast Photophysical Phenomena in Various Molecular Photonic Systems Revealed by Time-resolved Spectroscopy"

## 박규형 연구원

2016년 2월

"제 22회 휴먼테크논문대상 - 장려상"  
- 삼성전자

"Size-Dependent Exciton Behaviors of Cyclic Oligothiophenes Probed by Single-Molecule Spectroscopy"

2016년 4월

"동우화인켄(주) 대학원생 선정 포스터상"  
- 대한화학회

"Demonstration of Asymmetric Electronic Structure of Corrole: Photophysical Properties of 5,5'-Linked and 10,10'-Linked Corrole Dimers"



## 탈 양성자화를 통한 [36]옥타피린의 방향성 조절 연구 - RSC Chemistry World 뉴스에 보도

### CHEMISTRY WORLD

HOME NEWS OPINION MATTER ENERGY EARTH LIFE CULTURE CAREERS PODCASTS WEBINARS

NEWS

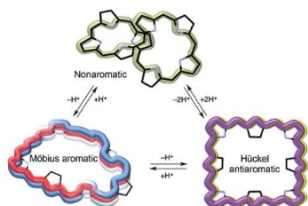
## Macrocyle aromaticity switch is all about that base

BY HEATHER POWELL | 7 APRIL 2016



Deprotonation triggers rare conformation change in expanded porphyrin

Researchers have discovered a macrocyle that they can render aromatic, non-aromatic or anti-aromatic by altering the amount of base they add.



(left) or a dianionic anti-aromatic structure (bottom right)  
Deprotonating the non-aromatic [36]octaphyrin (top) with a strong base can create a monoanionic aromatic species (bottom

Meso-aryl expanded porphyrins are usually exceedingly twisted structures due to strong hydrogen bonds within them. Even though they contain many conjugated bonds, this twisted structure means that most of these porphyrins are non-aromatic (to be aromatic, a molecule not only needs conjugation, but must also be flat). Previously scientists had added hydrogen ions to disturb hydrogen bonding in porphyrins, causing them to untwist and become aromatic. Here, a team

led by Dongho Kim from Yonsei University, Korea, have flattened a porphyrin by removing hydrogen ions.

**jmp**  
Statistical Discovery™ From SAS.  
Teach design of experiments with state-of-the-art resources.  
Get the info kit.

MOST POPULAR MOST COMMENTED

Nucleic acid instability challenges RNA world hypothesis

Antimony latest element to join 2D materials family

Slimmer synthesis

What is a molecule?

Merrifield's resin

"Heather Powell writes about a hot ChemComm article for Chemistry World"

영국왕립화학회(Royal Society of Chemistry)가 발간하는 국제적인 학술지 '케미스트리 월드 (Chemistry World)'는 최근, 본 연구실에서 2016년 3월 호 "Chemical Communications"에 게재된 '바닥상태에서 비방향성 (nonaromatic) / 뫼비우스 방향성 (Möbius aromatic) / 뫼비우스 반방향성 (Hückel antiaromatic)의 성질을 모두 가질 수 있는 분자의 합성과, 그 성질을 조절하는 방법'을 소개하여 세계 학계의 큰 관심을 받았다. 이 연구에서는, 잠재적으로 4n개의 파이전자를 갖는 비방향성 분자인 옥타피린(octaphyrin)의 탈 양성자화 (Deprotonation)를 이용하여 구조적으로 뒤들린 뫼비우스 방향성, 평평한 뫼비우스 반방향성 분자로의 순차적인 변화를 엑스레이 단 결정 분석법, 핵자기 공명 분광법, 펄스 레이저 분광법 등으로 밝혀내었다.

# 네이처 자매지 'Nature Energy' 및 'Nature Communications' 논문 게재

### 김동호 교수 연구팀 Nature 자매지 「Nature Communications」 논문 게재

원료도 광대역 선폴 흡수 광전소자 구현에 기여한 나노입자 쌓임 구조체에서 순간적인 결맞음 결합 크기 결정에 대한 연구



김동호 교수 연구팀이 나노입자 쌓임 구조체에서 순간적인 결맞음 결합 크기를 조절하여 광전소자의 효율을 크게 향상시켰다. 이 연구 결과는 'Nature Communications'에 게재되었다.

### 김동호 교수 공동 연구팀, 고효율 페로브스카이트 태양전지 개발

평균 효율을 20%로 세계 최고 수준 달성

세계 최고 학술지 '네이처 에너지'에 결과 발표




본 연구팀이 고효율 페로브스카이트 태양전지를 개발했다. 이 연구 결과는 'Nature Energy'에 게재되었다.

### 자연계에서 고효율 광전소자 구현을 위한 나노입자 쌓임 구조체

자연계에서 고효율 광전소자 구현을 위한 나노입자 쌓임 구조체를 개발했다. 이 연구 결과는 'Nature Energy'에 게재되었다.



The graph shows the efficiency of the solar cell across different wavelengths. The efficiency is notably high in the visible light spectrum, reaching up to 20.4%.



본 연구실의 1) 평균 효율을 20%의 고효율 페로브스카이트 태양전지 개발, 2) 펨토 초 광대역 형광 측정 장치를 이용한 파이전자 쌓임 구조체에서 순간적인 결맞음 결합 크기 결정에 대한 결과들이 세계 저명 학술지 Nature의 자매지인 "Nature Energy" (IF 미정), 그리고 "Nature Communications" (IF 11.470)에 각각 게재 되었다.

1) 페로브스카이트 태양전지를 제조할 때 수백 나노미터 크기의 작은 페로브스카이트 결정들로 구성된 얇은 박막을 사용한다. 이 작은 결정들 간의 경계를 결정립계 (Grain Boundary)라고 부르는데, 이 결정립계는 결함 (Surface Trap)이라고 불리는 일종의 '덫'을 이용하여 전하수송체를 가둔다. 전하수송체는 태양에너지를 전기에너지로 바꾸어주는 주체이기 때문에 결정에서 이웃한 결정으로 자유롭게 전달되어야 하는데, 이 전달 과정에서 결정립계가 이를 방해하는 '바리케이드' 역할을 하면서 태양전지의 효율에 치명적인 영향을 미친다. 이번 연구에서 바로 이 결정립계의 성질을 크게 개선시킬 수 있는 방법을 밝혀냈다. 페로브스카이트 박막을 만들 때 사용되는 재료인 요오드화메틸암모늄이라는 물질을 요오드화납에 비해 과량으로 넣어주게 되면 결정립계의 성질이 크게 개선된다. 이 연구 결과를 토대로 태양전지를 제작한 결과, 20% 이상의 세계 최고 수준 효율을 갖는 페로브스카이트 태양전지 개발에 성공할 수 있었다. 본 연구는 재현성 있게 높은 효율을 갖는 페로브스카이트 태양전지를 제작할 수 있는 원천기술을 개발했을 뿐 아니라, 고효율의 원인을 기초 연구 관점에서 분석하여 페로브스카이트 상용화를 앞당기기 위한 기초방법론을 제시하였다.

2) 자연계에 존재하며 고효율의 에너지 전달을 구현한다고 알려진 대다수의 물질들은 하나의 분자로 존재하기 보다는 분자 집합체로서 발견되며 그 형태가 매우 다양하다. 횡렬식으로 정렬된 구조를 갖는 인공 분자 소자의 기본 집합체와는 다르게 자연계의 광집합체는 층층이 쌓인 구조를 가지며 에너지 구조가 매우 복잡해 본질적인 에너지 전달 메커니즘을 파악하고 연구하는데 한계가 있다. 본 연구에서는 쌓임 구조 분자 집합체의 프렌켈 (Frenkel) 상태에서 매우 짧은 시간만 존재하는 형광을 최초로 확인하고 에너지 전달 메커니즘을 체계적으로 밝혀냈다. 이 연구는 처음으로 쌓임 구조 분자체 내의 프렌켈 상태에서 발현되는 형광을 확인했을 뿐만 아니라 그 특성을 이용해 수십 펨토 초 내의 에너지 전달 현상을 직접적으로 관찰했기 때문에 주목을 받는다. 상대적으로 미진한 쌓임 구조의 근본적인 연구의 시발점으로서 차세대 물질 개발의 단초를 제시할 수 있어 앞으로의 활용성에 더욱 관심이 주목되고 있다.

# 앙게반테 케미 'Angewandte Chemie' 학술지에 네 편의 표지논문 게재

연세 RESEARCH 연구 프론티어



**연세 RESEARCH 연구 프론티어**

**김동호 교수 연구팀, 방향성과 분자구조의 변화를 분광학으로 규명**

지난해 화학과 김동호 교수 연구팀은 '핵사 케미스트리'를 통해 로듐 핵사피린(Rhodium hexaphyrins) 분자들의 삼중항 상태(triplet state)에서 방향성 역전 현상(directionality reversal) 실험적으로 보였다. 이와 후속 연구로 김동호 연구팀이 1차와 2차 광역 핵사피린을 개발한 핵사피린 분자의 방향성에 따른 분자구조 변화에 대한 연구가 세계 저명 학술지인 '앙게반테 케미(Angewandte Chemie International Edition)'에 표지 논문으로 소개됐다. 본 학술지는 특히 핵사피린 분자의 방향성에 따른 분자구조 변화를 실험적으로 관측한 것에 대한 연구성과를 4월호의 중요 연구로 선정했다.

이전 연구에서 연구팀은 로듐 핵사피린(Rhodium hexaphyrins) 분자들의 삼중항 상태(triplet state)에서 방향성 역전 현상에 관한 연구를 진행해, 40여 년간 이론으로만 제시되어 온 삼중항 상태에서의 방향성 역전 현상을 실험적으로 증명해 학계의 관심을 끌었다. 이번 앙게반테 케미에 실린 후속 연구에서 연구팀은 핵사피린 분자의 방향성에 따라 구조가 변한다는 사실에 주목해 분자구조에 대한 분광학적 정보를 갖고 있는 방향성/반방향성 핵사피린의 적외선 스펙트라를 분석했다. 적외선 분광법이란 분자의 이중극자(dipole moment)를 변화시키는 진동모드(vibrational mode)에 반응해 이에 대한 진동모드만을 관측할 수 있는 분광법이다.

본 연구결과는 방향성 변화에 따른 분자구조의 변화를 실험적으로 관측한 것으로 향후 이러한 결과를 토대로 들뜬 상태 전이상태(transition state) 분자의 구조적 특성을 규명하는 데 기여할 것으로 기대된다. 또한 들뜬 상태에서의 반응물의 안정성 예측을 통한 광 선택적 합성법 제안, 레이저 및 비선형 광스위치의 중요 물질인 NIR 영역에서의 과포화 흡수체(fast saturable absorber) 합성 등과 같은 후속 연구 및 응용에 기반을 마련한 것으로 평가된다.

본 연구는 연구원들의 공적에만 '상상'이 기술혁신'에 내 게 초점을 본야의 독립적인 연구(비상용) 상태에서의 방향성 역전 및 분광학적 규명'의 제정적 지원이 반영되었다. VS



2월호 김동호 교수 연구팀의 '방향성 역전 현상' 연구 결과  
2월호 김동호 교수 연구팀의 '방향성 역전 현상' 연구 결과

Vol.400 37

**김동호 교수 연구팀, 화학 분야 최고 학술지 앙게반테 케미에서 집중 보도**



김동호 교수(화학과) 연구팀의 세 개의 연구가 세계 저명 학술지인 '앙게반테 케미(Angewandte Chemie International Edition)'의 표지 논문으로 소개됐다. 본 학술지는 연구팀의 삼중항 상태에서의 로듐 핵사피린 분자의 방향성 역전 현상(Comes) 및 포피린(Porphyrin) 유도체에서의 들뜬 상태 동역학(Excited state dynamics) 분석 등의 연구 성과를 4월 22호의 중요 핵심 연구로 선정해 주목했다.

연구 물질의 성질을 결정하는 로듐 핵사피린 분자에서 파이 공액구조( $\pi$ -conjugation)와 방향성(directionality)은 분자의 안정성 및 물리 화학적 성질을 결정 짓는 핵심적인 요소로 작용하기 때문에 매우 중요한 연구 대상이 되어왔다. 김동호 교수 연구팀은 시간분해 분광학 기법을 이용하여 이러한 분자 시스템을 실험적으로 연구해오고 있다.

이러한 연구의 일환으로 김 교수와 오주희 학생(제1저자, 석사과정)은 2015년 12월 '분자 구조의 확장 포피린 유도체의 방향성 역전 현상에 대한 연구 결과'를 발표했다. 분자 시스템에서 평평한 구조의 경우에는 화학 방향성(Chiral Anisotropy), 뒤틀린 구조의 경우에는 뒤틀림 방향성이 형성된다. 김 교수 연구팀은 이번 연구에서 구별하기 힘들다고 알려진 뒤틀림 방향성 분자를 합성하고, 이를 분광학적으로 실험과 양자역학 계산을 결합시켜 비선형 광스위치의 로듐 핵사피린 분자의 방향성 방향성이 삼중항 상태에서 로듐 핵사피린 분자에서 방향성으로 형성되는 현상을 실험적으로 최초로 확인했다. 이를 통해 분자에서의 근본적인 광물리 화학적 성질을 이해하는 연구용 플랫폼과 분자의 (반)방향성 조절에 대한 새로운 접근법을 제시했다.

이와 더불어 김동호 교수와 박구형, 김재현 학생(박사후임)은 5월 22일호에 '과포화 흡수체 이합체와 확장 포피린 유도체를 합성하고 이 분자들의 방향성 변화 및 엑시톤 동역학을 연구한 논문'을 게재했다. 본 연구들에서 세 개의 탄소다리로 평면성이 유지되는 코롤 이합체와 확장포피린 유도체를 합성하는 데 성공했을 뿐만 아니라 이 분자의 산화-환원 반응을 통해 방향성이 바뀌는 현상을 시간분해 분광학 실험을 통해 밝혔다. 위의 세가지 연구들은 그 우수성과 중요성을 인정받아 '앙게반테 케미'에 동시에 표지논문들로 게재되었다. 연구팀은 지속적인 연구를 통해 태양광 에너지 변환, 광 동역학 치료, 차세대 디스플레이 등의 다양한 기술 적용 가능성을 보여줄 것으로 기대된다.





3편의 연구 논문을 '표지 논문'으로 동시 게재

Vol.408 39



본 연구실의 1) 핵사피린 분자들의 방향성과 분자구조의 변화에 관한 연구, 2) 삼중항 상태에서의 뒤틀림 방향성 역전 현상, 코롤 및 포피린 유도체에서의 물성, 들뜬 상태 동역학 분석에 대한 결과들이 세계 저명 학술지 "Angewandte Chemie" (IF 11.709) 에 표지논문으로 게재 되었다.

1) 이전 연구에서 연구팀은 로듐 핵사피린 (Rhodium hexaphyrins) 분자들의 삼중항 상태 (triplet state)에서 방향성 역전 현상에 관한 연구를 진행해, 40여 년간 이론으로만 제시되어 온 삼중항 상태에서의 방향성 역전 현상을 실험적으로 증명해 학계의 관심을 끌었다. 이번 앙게반테 케미에 실린 후속 연구에서 연구팀은 핵사피린 분자가 방향성에 따라 구조가 변화 된다는 사실에 주목해 분자구조에 대한 분광학적 정보를 갖고 있는 방향성/반방향성 핵사피린의 적외선 스펙트라를 분석했다. 적외선 분광법이란 이중극자 (dipole moment)를 변화시키는 진동모드 (vibrational mode)에 반응해 이에 대한 진동모드만을 관측할 수 있는 분광법이다.

본 연구결과는 방향성 변화에 따른 분자구조의 변화를 실험적으로 관측한 것으로 향후 이러한 결과를 토대로 들뜬 상태 및 전이상태 (transition state) 분자의 구조적 특성을 규명하는 데 기여할 것으로 기대된다. 또한 들뜬 상태에서의 반응물의 안정성 예측을 통한 광 선택적 합성법 제안, 레이저 및 비선형 광스위치의 중요 물질인 NIR 영역에서의 과포화 흡수체 (fast saturable absorber) 합성 등과 같은 후속 연구 및 응용에 기반을 마련한 것으로 평가된다. 이러한 연구의 중요성을 인정받아 교내 소식지인 연세소식에 보도되었다.

2) 뒤틀린 구조의 방향성 역전 현상에 대한 연구에서 분자 시스템에서 평평한 구조의 경우 휘켈 방향성, 뒤틀린 구조의 분자의 경우 뒤틀림 방향성이 형성된다. 뒤틀림 방향성 분자를 합성하고, 이를 분광학적 실험과 양자역학 계산을 접목시켜 바닥상태에서 분자의 뒤틀림 방향성이 삼중항 상태에서 뒤틀림 반방향성으로 역전되는 현상을 실험적으로 최초로 확인했다. 이와 더불어 판형 코롤 이합체와 확장 포피린 유도체를 합성하고 이 분자들의 방향성 변화 및 엑시톤 동역학을 연구한 논문을 게재했다. 본 연구들에서 세 개의 탄소다리로 평면성이 유지되는 코롤 이합체와 확장포피린 유도체를 합성하는 데 성공했을 뿐만 아니라 이 분자의 산화-환원 반응을 통해 방향성이 바뀌는 현상을 시간분해 분광학 실험을 통해 밝혔다. 위의 세가지 연구들은 그 우수성과 중요성을 인정받아 '앙게반테 케미'에 동시에 표지논문들로 게재되었다. 연구팀은 지속적인 연구를 통해 태양광 에너지 변환, 광 동역학 치료, 차세대 디스플레이 등의 다양한 기술 적용 가능성을 보여줄 것으로 기대된다.

국내 외 연구논문 발표 (2015.10 ~ 2016. 09)

1. Weiming Huang, Seung-Kyu Lee, Young Mo Sung, Fulei Peng, Bangshao Yin, Ming Ma, Bo Chen, Shubin Liu, Steven Robert Kirk, Dongho Kim and Jianxin Song  
**"Azobenzene-Bridged Porphyrin Nanorings: Syntheses, Structures, and Photophysical Properties"**  
*Chem. Eur. J.*, **2015**, 21(43), 15328-15338.
2. Kyu Hyung Park, Pyosang Kim, Woojae Kim, Hideyuki Shimizu, Minwoo Han, Eunji Sim, Masahiko Iyoda, and Dongho Kim  
**"Excited-state Dynamic Planarization of Cyclic Oligothiophenes in the Vicinity of Ring-to-Linear Behavioral Turning Point"**  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54(43), 12711-12715.
3. Jooyoung Sung, Pyosang Kim, Benjamin Fimmel, Frank Würthner, and Dongho Kim  
**"Direct observation of ultrafast coherent exciton dynamics in helical  $\pi$ -stacks of self-assembled perylene bisimides"**  
*Nat. Commun.*, **2015**, 6, 8646.
4. Woojae Kim, Jooyoung Sung, Kyu Hyung Park, Hideyuki Shimizu, Mika Imamura, Minwoo Han, Eunji Sim, Masahiko Iyoda, and Dongho Kim  
**"The Role of Linkers in the Excited-State Dynamic Planarization Processes of Macrocyclic Oligothiophene 12-Mers"**  
*J. Phys. Chem. Lett.*, **2015**, 6(21), 4444-4450.
5. David Schmidt, Minjung Son, Jong Min Lim, Mei-Jin Lin, Ivo Krummenacher, Holger Braunschweig, Dongho Kim and Frank Würthner  
**"Perylene Bisimide Radicals and Biradicals: Synthesis and Molecular Properties"**  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54(47), 13980-13984.
6. Agnieszka Nowak-Król, Benjamin Fimmel, Minjung Son, Dongho Kim and Frank Würthner  
**"Photoinduced electron transfer (PET) versus excimer formation in supramolecular p/n-heterojunctions of perylene bisimide dyes and implications for organic photovoltaics"**  
*Faraday Discuss*, **2015**, 185, 507-527.
7. Koji Naoda, Hirotaka Mori, Juwon Oh, Kyu Hyung Park, Dongho Kim, and Atsuhiko Osuka  
**"5,20-Di(pyridin-2-yl)-[28]Hexaphyrin(1.1.1.1.1.1): A Stable Hückel Antiaromatic Hexaphyrin Stabilized by Intramolecular Hydrogen Bonding and Protonation Induced Conformational Twist to Gain Möbius Aromaticity"**  
*J. Org. Chem.*, **2015**, 80(23), 11726-11733.
8. Hua-Wei Jiang, Takayuki Tanaka, Taeyeon Kim, Young Mo Sung, Hirotaka Mori, Dongho Kim and Atsuhiko Osuka  
**"Synthesis of [n]Cyclo-5,15-porphyrinylene-4,4'-biphenylenes Displaying Size-Dependent Excitation-Energy Hopping"**  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54(50), 15197-15201.
9. Daiki Shimizu, Juwon Oh, Ko Furukawa, Dongho Kim, and Atsuhiko Osuka  
**"Triarylporphyrin meso-Oxy Radicals: Remarkable Chemical Stabilities and Oxidation to Oxophlorin  $\pi$ -Cations"**  
*J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137(49), 15584-15594.
10. Hua-Wei Jiang, Taeyeon Kim, Takayuki Tanaka, Dongho Kim, and Atsuhiko Osuka  
**"Directly 2,12- and 2,8-Linked ZnII Porphyrin Oligomers: Synthesis, Optical Properties, and Coherence Lengths"**  
*Chem. Eur. J.*, **2016**, 22(1), 83-87.
11. Graeme Copley, Juwon Oh, Kota Yoshida, Daiki Shimizu, Dongho Kim, and Atsuhiko Osuka  
**"Intramolecular electron transfer reactions in meso-(4-nitrophenyl)-substituted subporphyrins"**  
*Chem. Commun.*, **2016**, 52(7), 1424-1427.
12. Pan Hu, Sangsu Lee, Tun Seng Heng, Naoki Aratani, Théo P. Gonçalves, Qingbiao Qi, Xueliang Shi, Hiroko Yamada, Kuo-Wei Huang, Jun Ding, Dongho Kim, and Jishan Wu  
**"Towards Tetraradicaloid: The Effect of Fusion Mode on Radical Character and Chemical Reactivity"**  
*J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138(3), 1065-1077.
13. Sangsu Lee, Hirotaka Mori, Taegon Lee, Manho Lim, Atsuhiko Osuka, and Dongho Kim  
**"A very rapid electronic relaxation process in a highly conjugated Zn(II)porphyrin-[26]hexaphyrin-Zn(II)porphyrin hybrid tape"**  
*Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, 18(4), 3244-3249.
14. Tae-Woo Kim, Woojae Kim, Kyu Hyung Park, Pyosang Kim, Jae-Won Cho, Hideyuki Shimizu, Masahiko Iyoda, and Dongho Kim  
**"Chain-Length-Dependent Exciton Dynamics in Linear Oligothiophenes Probed Using Ensemble and Single-Molecule Spectroscopy"**  
*J. Phys. Chem. Lett.*, **2016**, 7(3), 452-458.
15. Sujin Ham, Ji-Eun Lee, Suhwan Song, Xiaobin Peng, Takaaki Hori, Naoki Aratani, Atsuhiko Osuka, Eunji Sim, and Dongho Kim  
**"Direct Observation of Structural Properties and Fluorescent Trapping Sites in Macrocyclic Porphyrin Arrays at the Single-Molecule Level"**  
*Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, 18(5), 3871-3877.

16. Eiji Tsurumaki, Jooyoung Sung, Donho Kim, and Atsuhiko Osuka  
**"Stable Boron Peroxides with a Subporphyrinato Ligand"**  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55(7), 2596-2599.
17. Yong Ni, Sangsu Lee, Minjung Son, Naoki Aratani, Masatoshi Ishida, Animesh Samanta, Hiroko Yamada, Young-Tae Chang, Hiroyuki Furuta, Dongho Kim, and Jishan Wu  
**"A Diradical Approach towards BODIPY-Based Dyes with Intense Near-Infrared Absorption around  $\lambda=1100$  nm"**  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55(8), 2815-2819.
18. Keisuke Fujimoto, Juwon Oh, Hideki Yorimitsu, Dongho Kim, and Atsuhiko Osuka  
**"Directly Diphenylborane-Fused Porphyrins"**  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55(9), 3196-3199.
19. Sung Cho, Jong Min Lim, Jung-Min You, Seungwon Jeon, and Dongho Kim  
**"Efficient Electron Transfer Processes and Enhanced Electrocatalytic Activity of Cobalt(II) Porphyrin Anchored on Graphene Oxide"**  
*Isr. J. Chem.*, **2016**, 56(2-3), 169-174.
20. Juwon Oh, Hirotaka Mori, Young Mo Sung, Woojae Kim, Atsuhiko Osuka, and Dongho Kim  
**"Switchable  $\pi$ -electronic network of bis( $\alpha$ -oligothienyl)-substituted hexaphyrins between helical versus rectangular circuit"**  
*Chem. Sci.*, **2016**, 7(3), 2239-3345.
21. Sujin Ham, Sang Hyeon Lee, Heejae Chung, and Dongho Kim  
**"Structure-property relationships in two-dimensionally extended benzoporphyrin molecules probed using single-molecule fluorescence spectroscopy"**  
*Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, 18(10), 7521-7526.
22. Tomoki Yoneda, Taeyeon Kim, Takanori Soya, Saburo Neya, Juwon Oh, Dongho Kim, and Atsuhiko Osuka  
**"Conformational Fixation of A Rectangular Antiaromatic [28]Hexaphyrin Using Rationally Installed Peripheral Straps"**  
*Chem. Eur. J.*, **2016**, 22(13), 4413-4417.
23. Yuehong Zhang, Juwon Oh, Kang Wang, Chao Chen, Wei Cao, Kyu Hyung Park, Dongho Kim, and Jianzhuang Jiang  
**"Heteroleptic Tetrapyrrole-Fused Dimeric and Trimeric Skeletons with Unusual Non-Frustrated Fluorescence"**  
*Chem. Eur. J.*, **2016**, 22(13), 4492-4499.
24. Zhan Zhang, Won-Young Cha, Vincent M. Lynch, Dongho Kim, and Jonathan L. Sessler  
**"Boron complexes of cyclo[m]pyridine[n]pyrroles"**  
*J. Porphy. Phthalocya.*, **2016**, 20(01n04), 407-412.
25. Graeme Copley, Daiki Shimizu, Juwon Oh, Jooyoung Sung, Ko Furukawa, Dongho Kim, and Atsuhiko Osuka  
**"meso-to-meso Sulfide- and Disulfide-Bridged Subporphyrin Dimers"**  
*Eur. J. Org. Chem.*, **2016**(11), 1977-1981.
26. Pan Hu, Sangsu Lee, Kyu Hyung Park, Soumyajit Das, Tun Seng Herng, Théo P. Gonçalves, Kuo-Wei Huang, Jun Ding, Dongho Kim, and Jishan Wu  
**"Octazethrene and Its Isomer with Different Diradical Characters and Chemical Reactivity: The Role of the Bridge Structure"**  
*J. Org. Chem.*, **2016**, 81(7), 2911-2919.
27. Kyu Hyung Park, Jae-Won Cho, Tae-Woo Kim, Hideyuki Shimizu, Kazumi Nakao, Masahiko Iyoda, and Dongho Kim  
**"Defining Cyclic-Acyclic Exciton Transition at the Single-Molecule Level: Size-Dependent Conformational Heterogeneity and Exciton Delocalization in Ethynylene-Bridged Cyclic Oligothiophenes"**  
*J. Phys. Chem. Lett.*, **2016**, 7(7), 1260-1266.
28. Abhijit Mallick, Juwon Oh, Dongho Kim, Masatoshi Ishida, Hiroyuki Furuta, and Harapriya Rath  
**"Induced Correspondence of a Local  $\pi$ -Aromatic Sextet in Heteroannulenes: Synthesis and Characterization"**  
*Chem. Eur. J.*, **2016**, 22(16), 5504-5508.
29. Xueliang Shi, Estefanía Quintero, Sangsu Lee, Linzhi Jing, Tun Seng Herng, Bin Zheng, Kuo-Wei Huang, Juan T. López Navarrete, Jun Ding, Dongho Kim, Juan Casado, and Chunyan Chi  
**"Benzo-thia-fused [n]Thienoacenequinodimethanes with Small to Moderate Diradical Characters: The Role of Pro-aromaticity versus Anti-aromaticity"**  
*Chem. Sci.*, **2016**, 7(5), 3036-3046.
30. Won-Young Cha, Takanori Soya, Takayuki Tanaka, Hirotaka Mori, Yongseok Hong, Sangsu Lee, Kyu Hyung Park, Atsuhiko Osuka, and Dongho Kim  
**"Multifaceted [36]octaphyrin (1.1.1.1.1.1.1.1): deprotonation-induced switching among nonaromatic, Möbius aromatic, and Hückel antiaromatic species"**  
*Chem. Comm.*, **2016**, 52(36), 6076-6078.
31. Ganesan Karthik, Won-Young Cha, Arindam Ghosh, Taeyeon Kim, A. Srinivasan, Dongho Kim, and Tavarekere K. Chandrashekar  
**"Phenylene Bridged Core-Modified Planar Aromatic Octaphyrin: Aromaticity, Photophysical and Anion Receptor Properties"**  
*Chem. Asian. J.*, **2016**, 11(9), 1447-1453.
32. Hirotaka Mori, Taeyeon Kim, Dongho Kim, and Atsuhiko Osuka  
**"Trimeric and Tetrameric Electron-Deficient Porphyrin Tapes"**  
*Chem. Asian. J.*, **2016**, 11(9), 1454-1463.

33. Masataka Umetani, Koji Naoda, Takayuki Tanaka, Seung-Kyu Lee, Juwon Oh, Dongho Kim, and Atsuhiko Osuka  
**"Synthesis of Di-peri-dinaphthoporphyrins by PtCl<sub>2</sub>-Mediated Cyclization of Quinodimethane-type Porphyrins"**  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55(21), 6305-6309.
34. Kenichi Kato, Woojae Kim, Dongho Kim, Hideki Yorimitsu, and Atsuhiko Osuka  
**"Porphyrin Analogues of Trityl Cation and Anion"**  
*Chem. Eur. J.*, **2016**, 22(21), 7041-7045.
35. Juwon Oh, Young Mo Sung, Woojae Kim, Shigeki Mori, Atsuhiko Osuka, and Dongho Kim  
**"Aromaticity Reversal in the Lowest Excited Triplet State of Archetypical Möbius Heteroannulenic Systems"**  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55(22), 6487-6491.
36. Yutao Rao, Taeyeon Kim, Kyu Hyung Park, Fulei Peng, Lei Liu, Yunmei Liu, Bin Wen, Shubin Liu, Steven Robert Kirk, Licheng Wu, Bo Chen, Ming Ma, Mingbo Zhou, Bangshao Yin, Yuxing Zhang, Dongho Kim, and Jianxin Song  
**" $\pi$ -Extended "Earring" Porphyrins with Multiple Cavities and Near-Infrared Absorption"**  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55(22), 6438-6442.
37. Shota Ooi, Takayuki Tanaka, Kyu Hyung Park, Dongho Kim, and Atsuhiko Osuka  
**"Triply Linked Corrole Dimers"**  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55(22), 6535-6539.
38. Abhijit Mallick, Juwon Oh, Dongho Kim, and Harapriya Rath  
**"Aromatic Fused [30] Heteroannulenes with NIR Absorption and NIR Emission: Synthesis, Characterization, and Excited-State Dynamics"**  
*Chem. Eur. J.*, **2016**, 22(24), 8026-8031.
39. Kenichi Kato, Jun Oh Kim, Hideki Yorimitsu, Dongho Kim, and Atsuhiko Osuka  
**"Triphenylsilane-fused Porphyrins"**  
*Chem. Asian. J.*, **2016**, 11(11), 1738-1746.
40. Yutao Rao, Jun Oh Kim, Woojae Kim, Guangming Zhong, Bangshao Yin, Mingbo Zhou, Hiroshi Shinokubo, Naoki Aratani, Takayuki Tanaka, Shubin Liu, Atsuhiko Osuka, Dongho Kim, and Jianxin Song  
**" $\beta$ -to- $\beta$  2,5-Pyrrolylene Linked Cyclic Porphyrin Oligomers"**  
*Chem. Eur. J.*, **2016**, 22(26), 8801-8804.
41. Dae-Yong Son, Jin-Wook Lee, Yung Ji Choi, In-Hyuk Jang, Seonhee Lee, Pil J. Yoo, Hyunjung Shin, Namyoungh Ahn, Mansoo Choi, Dongho Kim, and Nam-Gyu Park  
**"Self-formed grain boundary healing layer for highly efficient CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cells"**  
*Nat. Energy*, **2016**, 1, 16081.
42. Norihito Fukui, Seung-Kyu Lee, Kenichi Kato, Daiki Shimizu, Takayuki Tanaka, Sangsu Lee, Hideki Yorimitsu, Dongho Kim, and Atsuhiko Osuka  
**"Regioselective phenylene-fusion reactions of Ni(II)-porphyrins controlled by an electron-withdrawing meso-substituent"**  
*Chem. Sci.*, **2016**, 7(7), 4059-4066.
43. Masataka Umetani, Takayuki Tanaka, Taeyeon Kim, Dongho Kim, and Atsuhiko Osuka  
**"Double Ring Expansion from an Aromatic [18]Porphyrin(1.1.1.1) to an Antiaromatic [20]Porphyrin(2.1.2.1)"**  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55(28), 8095-8099.
44. Kenichi Kato, Wonhee Cha, Juwon Oh, Ko Furukawa, Hideki Yorimitsu, Dongho Kim, and Atsuhiko Osuka  
**"Spontaneous Formation of an Air-Stable Radical upon the Direct Fusion of Diphenylmethane to a Triarylporphyrin"**  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55(30), 8711-8714.
45. Fengkun Chen, Takayuki Tanaka, Yongseok Hong, Woojae Kim, Dongho Kim, and Atsuhiko Osuka  
**"Ortho-Phenylene-Bridged Cyclic Oligopyrroles: Conformational Flexibilities and Optical Properties"**  
*Chem. Eur. J.*, **2016**, 22(30), 10597-10606.
46. Jooyoung Sung, Agnieszka Nowak-Król, Felix Schlosser, Benjamin Fimmel, Woojae Kim, Dongho Kim, and Frank Würthner  
**"Direct Observation of Excimer-Mediated Intramolecular Electron Transfer in a Cofacially Stacked Perylene Bisimide Pair"**  
*J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138(29), 9029-9032.
47. Yasuhiro Okuda, Eiji Tsurumaki, Juwon Oh, Jooyoung Sung, Dongho Kim, and Atsuhiko Osuka  
**"A Directly Fused Subporphyrin Dimer with a Wavelike Structure"**  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55(32), 9212-9215.
48. Woojae Kim, Jooyoung Sung, Marek Grzybowski, Daniel T. Gryko, and Dongho Kim  
**"Modulation of Symmetry-Breaking Intramolecular Charge-Transfer Dynamics Assisted by Pendant Side Chains in  $\pi$ -Linkers in Quadrupolar Diketopyrrolopyrrole Derivatives"**  
*J. Phys. Chem. Lett.*, **2016**, 7(15), 3060-3066.
49. Heejae Chung, Kyung Sang Cho, Weon-kyu Koh, Dongho Kim, and Jiwon Kim  
**"Composition-dependent Trap Distributions in CdSe and InP Quantum Dots Probed Using Photoluminescence Blinking Dynamics"**  
*Nanoscale*, **2016**, 8(29), 14109-14116.

50. Graeme Copley, Daesub Hwang, Dongho Kim, and Atsuhiko Osuka  
**"First-Generation Subporphyrinatoboron(III) Sensitizers Surpass the 10 % Power Conversion Efficiency Threshold"**  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55(35), 10287-10291.

51. Taeyeon Kim, Juwon Oh, Hua-Wei Jiang, Takayuki Tanaka, Atsuhiko Osuka and Dongho Kim  
**"Exciton coupling dynamics in syn- and anti-type  $\beta$ - $\beta$  linked Zn(II) porphyrin linear arrays"**  
*Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, 18(33), 23105-23110.

52. Kyu Hyung Park, Ooi Shota, Taeyeon Kim, Takayuki Tanaka, Atsuhiko Osuka and Dongho Kim  
**"Excited-state torsional relaxation dynamics of meso-meso directly linked corrole dimers: importance of linking position"**  
*Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, 18(33), 23374-23382.

53. Yuehong Zhang, Juwon Oh, Kang Wang, Dongju Shin, Xiaopeng Zhan, Yingting Zheng, Dongho Kim, and Jianzhuang Jiang  
**"The first porphyrin-subphthalocyaninatoboron(III)-fused hybrid with unique conformation and intramolecular charge transfer behavior"**  
*Chem. Commun.*, **2016**, 52(69), 10517-10520.

54. Sang Hyeon Lee, Jaesung Yang, and Dongho Kim  
**"Structure-Dependent Electronic Interactions in Ethyne-Bridged Porphyrin Arrays Investigated by Single-Molecule Fluorescence Spectroscopy"**  
*J. Phys. Chem. Lett.*, **2016**, 7(18), 3676-3682.

55. Young Mo Sung, Juwon Oh, Koji Naoda, Taegon Lee, Woojae Kim, Manho Lim, Atsuhiko Osuka, and Dongho Kim  
**"The description of vibrational modes in hexaphyrins providing for the comprehension of aromaticity reversal in the lowest triplet state"**  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55(39), 11930-11934.

56. Masatoshi Ishida, Toshihiro Omagari, Ryuji Hirosawa, Keisuke Jono, Young Mo Sung, Yuhsuke Yasutake, Hidemitsu Uno, Motoki Toganoh, Hajime Nakanotani, Susumu Fukatsu, Dongho Kim, and Hiroyuki Furuta  
**"Boron Difluoride Complexes of Expanded N-Confused Calix[n]phyrins That Demonstrate Unique Luminescent and Lasing Properties"**  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55(39), 12045-12049.

## 국내 외 학술회의 발표 (2015.10 ~ 2016. 09)

### 국제 학술회의 강연

[기초 강연]

**Dongho Kim** "Characterization of  $\pi$ -Electron Localization/Delocalization Processes in Various Macrocyclic Molecules and Molecular Assemblies" **International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry (ISMSC)**, July 10-14, **2016**, K Hotel, Seoul, Korea.

**Dongho Kim** "Characterization of  $\pi$ -Electron Localization/Delocalization Processes in Various Macrocyclic Molecules and Molecular Assemblies" **The XXV International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS2016)**, August 14-19, **2016**, "Fábrica de Negócios" Conference Center, Fortaleza, Brazil.

[초청 강연]

**Dongho Kim** "The Role of Electronic Coupling in Modulating the Photophysical Properties of Molecular Assemblies" **IBS Symposium: Molecular Imaging and Spectroscopy**, October 29, **2015**, IBS Institute for Basic Science, Korea University, Korea.

**Dongho Kim** "Spectroscopic Evidence for Baird's Rule: Janus-Faced Hexaphyrins" **2015 Joint US-Korea NBIT-Taiwan Nanoscience Program Review and Technical Exchange**, October 26-30, **2015**, Air Force Office of Scientific Research, Palace Hotel, Seoul, Korea.

**Dongho Kim** "Ultrafast Coherent Exciton Dynamics in Helical  $\pi$ -Stacks of Self-assembled Perylene Bisimides" **9th Asian Conference on Ultrafast Phenomena (ACUP2016 Philippines)**, February 21-26, **2016**, National Institute of Physics in the University of the Philippines, Diliman, Philippines.

**Dongho Kim** "Reversal of Huckel (Anti)Aromaticity in the Lowest Excited-states of Hexaphyrins and Spectroscopic Evidence for Baird's rule" **Pre-Symposium of IUPAC Photochemistry 2016 in Hiroshima**, April 01-02, **2016**, Hiroshima University, Hiroshima, Japan.

**Dongho Kim** "Characterization of Exciton Dynamics in Functional  $\pi$ -Electronic Systems" **26th IUPAC International Symposium on Photochemistry**, April 03-08, **2016**, IUPAC, Osaka City Central Public Hall, Osaka, Japan.

**Dongho Kim** "Aromaticity Reversal in the Excited-state of Various Expanded Porphyrinoids" **Symposium of Functional Porphyrinoids**, April 09, **2016**, Kyoto University, Kyoto, Japan.



**Dongho Kim** "Time-Resolved Spectroscopy and Single-Molecule Spectroscopy" **10th Poland-Korea Joint Organic Chemistry Conference**, May 08-14, **2016**, Polish Academy of Science, Warsaw, Poland.

**Dongho Kim** "Reversal of Hückel (Anti)Aromaticity in the Excited-States of Hexaphyrins" **2016 International Symposium for Metal Porphyrins and Phthalocyanines (2016-ISMP)**, July 01-03, **2016**, Peking University, Beijing, China.

**Dongho Kim** "Spectroscopic Evidence for Baird's Rule: Janus-faced Hexaphyrins" **International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-9)**, July 03-08, **2016**, Society of Porphyrins and Phthalocyanines, Jiangsu University, Nanjing, China.

#### 국내 초청 강연

**Dongho Kim** "The Role of Electronic Couplings in Modulating the Photophysical Properties of Various Molecular Assemblies" **부산대 화학과 정기 세미나**, June 02, **2016**, Pusan National University, Busan, Korea.

#### 국제 학술회의 발표

[구두발표]

**Dongho Kim** "Structure-property relationship of macrocyclic porphyrin arrays probed by single-molecule defocused wide-field imaging", **2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies**, December 15-20, **2015**, The American Chemical Society, Hawaii, U.S.A.

**Young Mo Sung** "Reversal of Hückel (anti)Aromaticity in the Excited-states of Hexaphyrins", **Symposium of Functional Porphyrinoids**, April 09, **2016**, Kyoto University, Kyoto, Japan.

**Won-Young Cha** "S2 Fluorescence in Deprotonated Meso-hexakis (pentafluorophenyl) [26]Hexaphyrin", **Symposium of Functional Porphyrinoids**, April 09, **2016**, Kyoto University, Kyoto, Japan.

**Juwon Oh** "Modulation of Conformation and  $\pi$ -Electronic Network in 5,20-bis(Oligothiophenyl)-substituted hexaphyrins", **Symposium of Functional Porphyrinoids**, April 09, **2016**, Kyoto University, Kyoto, Japan.

**Woojae Kim** "Aromaticity Reversal in the Lowest Singlet Excited State of Möbius Aromatic/Antiaromatic Complexes", **Symposium of Functional Porphyrinoids**, April 09, **2016**, Kyoto University, Kyoto, Japan.

**Taeyeon Kim** "Distinct Photophysics in Two Linkage Types of  $\beta$ ,  $\beta'$  Linked Zn(II) Porphyrin Linear Arrays", **Symposium of Functional Porphyrinoids**, April 09, **2016**, Kyoto University, Kyoto, Japan.

[포스터 발표]

**Dongho Kim** "Spectroscopic Evidence for Baird's Rule: Janus-Faced Hexaphyrins", **International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM 2015): Global Research Laboratory -Nano Technology**, October 25-29, **2015**, Jeju ICC, Jeju, Korea.

**Young Mo Sung** "Reversal of Hückel (anti)Aromaticity in the Excited-states of Hexaphyrins", **26th IUPAC International Symposium on Photochemistry**, April 03-08, **2016**, Osaka City Central Public Hall, Osaka, Japan.

**Won-Young Cha** "Realization of Three-dimensional Aromaticity in Bridged Core-modified [34]Octaphyrin", **26th IUPAC International Symposium on Photochemistry**, April 03-08, **2016**, Osaka City Central Public Hall, Osaka, Japan.

**Juwon Oh** "Switchable Conformation and  $\pi$ -Electronic Networks in 5,20-bis(oligothienyl)-substituted Hexaphyrins", **26th IUPAC International Symposium on Photochemistry**, April 03-08, **2016**, Osaka City Central Public Hall, Osaka, Japan.

**Woojae Kim** "The Effect of  $\pi$ -linkers in the Excited-state Dynamic Planarization Processes of Cyclic Oligothiophene 12-mers", **26th IUPAC International Symposium on Photochemistry**, April 03-08, **2016**, Osaka City Central Public Hall, Osaka, Japan.

**Taeyeon Kim** "The Linkage Position Dependent Excitonic Coupling through Two Types of  $\beta$ ,  $\beta'$  linked Linear Porphyrins", **26th IUPAC International Symposium on Photochemistry**, April 03-08, **2016**, Osaka City Central Public Hall, Osaka, Japan.

**Young Mo Sung** "Reversal of Hückel (anti)aromaticity in the excited-states of hexaphyrins", **International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry (ISMCS)**, July 10-14, **2016**, K Hotel, Seoul, Korea.

**Won-Young Cha** "Three-dimensional Aromaticity in bridged core-modified octaphyrin", **International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry (ISMCS)**, July 10-14, **2016**, K Hotel, Seoul, Korea.

**Juwon Oh** "Switchable pi-electronic structures with conformational change in 5,20-bis(oligothienyl)-substituted hexaphyrins", **International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry (ISMCS)**, July 10-14, **2016**, K Hotel, Seoul, Korea.

**Yongseok Hong** "The excitonic coupling depending on linking position through two types of beta,beta directly linked linear porphyrins", **International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry (ISMCS)**, July 10-14, **2016**, K Hotel, Seoul, Korea.

## 국내 학술회의 발표

[구두 발표]

**Young Mo Sung** "Reversal of Hückel (anti)aromaticity in the lowest triplet states of hexaphyrins and spectroscopic evidence for Baird's rule", **117th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 20-22, **2016**, Kintex, Goyang, Gyeonggi-do, Korea.

[포스터 발표]

**Young Mo Sung** "Reversal of Hückel (anti)Aromaticity in the Excited states of Hexaphyrins", **117th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 20-22, **2016**, Kintex, Goyang, Gyeonggi-do, Korea.

**Heejae Chung** "Composition-dependent Trap Distributions in CdSe and InP Quantum Dots Probed Using Photoluminescence Blinking Dynamics", **117th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 20-22, **2016**, Kintex, Goyang, Gyeonggi-do, Korea.

**Won-Young Cha** "Realization of Three-Dimensional Aromaticity in Bridged Core-Modified Octaphyrin", **117th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 20-22, **2016**, Kintex, Goyang, Gyeonggi-do, Korea.

**Sangsu Lee** "Intramolecular Charge Transfer dynamics of Pyrene derivatives by Two-photon excitation", **117th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 20-22, **2016**, Kintex, Goyang, Gyeonggi-do, Korea.

**Kyu Hyung Park** "Demonstration of Asymmetric Electronic Structure of Corrole: Photophysical Properties of 5,5'-Linked and 10,10'-Linked Corrole Dimers", **117th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 20-22, **2016**, Kintex, Goyang, Gyeonggi-do, Korea.

**Yung Ji Choi** "Controlling the spatial distribution of CdSe quantum dots in nanofiber to improve light-harvesting devices", **117th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 20-22, **2016**, Kintex, Goyang, Gyeonggi-do, Korea.

**Juwon Oh** "Modulation of Conformation and  $\pi$ -Electronic Network in 5,20-bis(Oligothieryl)-substituted hexaphyrins", **117th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 20-22, **2016**, Kintex, Goyang, Gyeonggi-do, Korea.

**Sujin Ham** "Efficient Excitation Energy Transfer of a 1,3-Phenylene-Bridged Porphyrin Arrays", **117th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 20-22, **2016**, Kintex, Goyang, Gyeonggi-do, Korea.

**Wonhee Cha** "Organometallic halide perovskite nanocrystals composites with PDMS polymer", **117th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 20-22, **2016**, Kintex, Goyang, Gyeonggi-do, Korea.

**Sang Hyeon Lee** "Revealing Electronic Structure of Ethyne-Bridged Porphyrin Arrays by Single-Molecule Fluorescence Spectroscopy", **117th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 20-22, **2016**, Kintex, Goyang, Gyeonggi-do, Korea.

**Woojae Kim** "Linker effects on the excited-state dynamic planarization processes of cyclic oligothiophene 12-mers", **117th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 20-22, **2016**, Kintex, Goyang, Gyeonggi-do, Korea.

**Seung Kyu Lee** "Reduced photoinduced twisted intramolecular charge transfer in meso-diaryl amino subporphyrins", **117th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 20-22, **2016**, Kintex, Goyang, Gyeonggi-do, Korea.

**Seok Il Jung** "Single-Molecule Fluorescence Study on Electronic Couplings through the Bridge in Alkynylene-Linked Zn(II) Porphyrin Dimers", **117th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 20-22, **2016**, Kintex, Goyang, Gyeonggi-do, Korea.

**Taeyeon Kim** "Different Origin in the Lowest-State between Two Linkage Types of  $\beta$ - $\beta'$  Linked Zn(II) Porphyrin Linear Arrays", **117th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 20-22, **2016**, Kintex, Goyang, Gyeonggi-do, Korea.

**Yongseok Hong** "The excited state dynamics of copper(i) trimer aggregate", **117th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 20-22, **2016**, Kintex, Goyang, Gyeonggi-do, Korea.

**Juno Kim** "Defining Cyclic-Acyclic Exciton Transition at Single-Molecule Level: Size-Dependent Conformational Heterogeneity and Exciton Delocalization in Ethynylene-Bridged Cyclic Oligothiophenes", **117th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 20-22, **2016**, Kintex, Goyang, Gyeonggi-do, Korea.

학술회의 개최 및 연사 초청  
(2015.10 ~ 2016. 09)

학술회의 개최

2016. 05. 26 ~ 2016. 05. 27

The 18th Raman Workshop on Nanophotonics and Nanospectroscopy, Yonsei University, Korea.

## 연사 초청

**Prof. Taiha Joo (POSTECH, Korea)** "Vibrational Spectra by Time Domain Spectroscopies and Their Applications", 연세대학교 화학과 세미나, March 10, 2016, Yonsei University, Seoul, Korea.

**Prof. Bin Ren (Xiamen University, China)** "Surface-Enhanced and Tip-Enhanced Raman Spectroscopy: from Mechanism to in situ Characterization", **The 18th Raman Workshop on Nanophotonics and Nanospectroscopy**, May 26-27, 2016, Yonsei University, Seoul, Korea.

**Prof. Tahei Tahara (RIKEN, Japan)** "Ultrafast Dynamics at Water Interfaces Studied by Novel Interface-Selective Femtosecond Vibrational Spectroscopy", **The 18th Raman Workshop on Nanophotonics and Nanospectroscopy**, May 26-27, 2016, Yonsei University, Seoul, Korea.

**Prof. Kei Marakoshi (Hokkaido University, Japan)** "Effect of Highly Localized Plasmonic Field on Molecule Polarization", **The 18th Raman Workshop on Nanophotonics and Nanospectroscopy**, May 26-27, 2016, Yonsei University, Seoul, Korea.

**Prof. Bing Zhao (Jilin University, China)** "A Rapid and Ultrasensitive Quantitative Assay for Amino Acids and Peptides Based on Surface-Enhanced Resonance Scattering and Azo Coupling Reaction", **The 18th Raman Workshop on Nanophotonics and Nanospectroscopy**, May 26-27, 2016, Yonsei University, Seoul, Korea.

**Prof. Zee Hwan Kim (Seoul National University, Korea)** "Plasmon-Activation of Molecules on Metallic Surfaces", **The 18th Raman Workshop on Nanophotonics and Nanospectroscopy**, May 26-27, 2016, Yonsei University, Seoul, Korea.

**Prof. Yukihio Ozaki (Kwansei Gakuin University, Japan)** "Development of 3D SERS Imaging Based on Chemically-Synthesized Highly-Symmetric Nanoporous Silver Microparticles", **The 18th Raman Workshop on Nanophotonics and Nanospectroscopy**, May 26-27, 2016, Yonsei University, Seoul, Korea.

**Prof. Yoonsoo Pang (GIST, Korea)** "Ultrafast Excited-State Proton Transfer Investigated by Time Resolved Electronic and Vibrational Spectroscopy", 연세대학교 화학과 세미나, June 09, 2016, Yonsei University, Seoul, Korea.

**Prof. Henrik Ottosson (Uppsala University, Sweden)** "Putting Baird's Rule on Excited State Aromaticity and Antiaromaticity into Action", 연세대학교 화학과 세미나, July 28, 2016, Yonsei University, Seoul, Korea.



Spectroscopy Laboratory for  
Functional  $\pi$ -Electronic Systems

## 기능성 파이전자 시스템 분광학 연구실

**Spectroscopy Laboratory for Functional  $\pi$ -Electronic Systems**

서울특별시 서대문구 연세로 50 연세대학교 과학관 지하 115호 / 첨단관 607호

TEL: (02)2123-2436, 7620

FAX: (02)2123-2434

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



YONSEI  
UNIVERSITY