

Newsletter

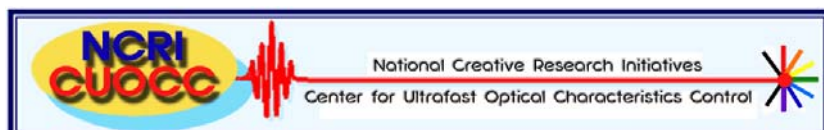
초고속광물성제어연구단

제 8 호

2005년 8월

연세대학교 부설 연구소 초고속광물성제어연구단 서울특별시 서대문구 신촌동 134번지 Tel. (02) 2123-2436, Fax. (02) 2123-2434

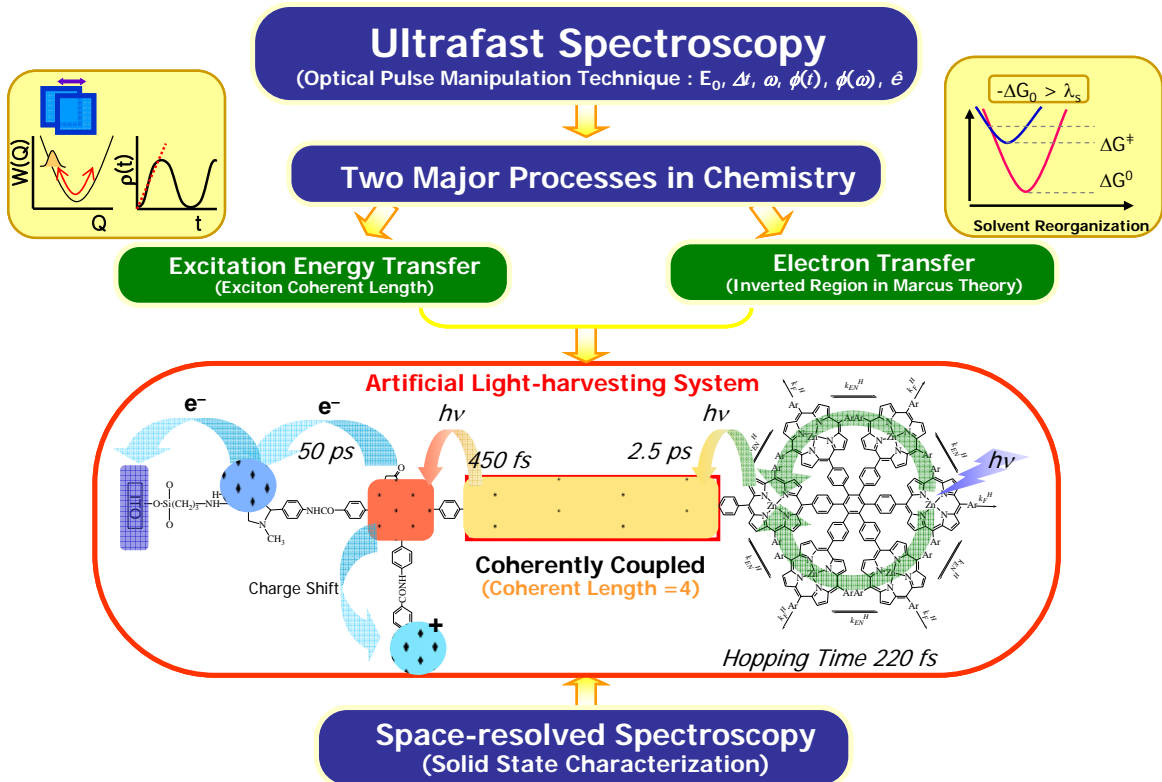
<과학기술부 창의적 연구 진흥 사업단>



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



Main Strategy for Investigation of Molecular Photonic Devices



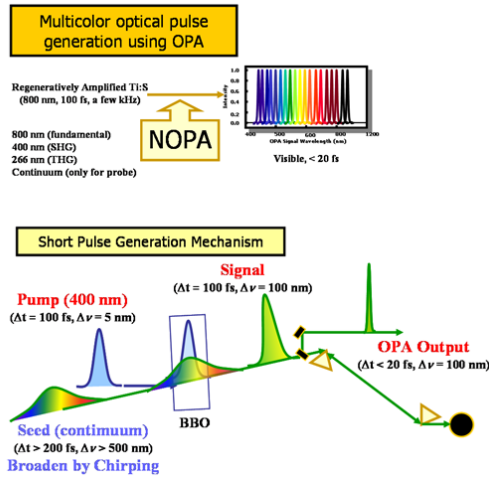
분자 광학 소자를 제작하는데 있어서 주요 전략은 집광, 에너지 전달, 광유도 전자 전달 과정과 같은 단일방향의 연속적인 반응으로 구성된 자연 광합성 시스템 기능의 흉내이다. 이런 점에서, 분자의 들뜬 전자상태의 성질은 들뜬 상태 동역학, 들뜬 에너지 및 광유도 전자 전달 과정과 양자 수율을 제어하기 때문에 들뜬 전자상태에 있는 분자 어레이의 엑시톤의 상호작용을 이해하는 것은 매우 중요하다. 관심있는 초고속 광학 현상을 능동적으로 선택하기 위해서는 에너지, 파장, 파동 벡터, 편광, 펄스 폭, 위상과 같은 변수를 조절해야 한다. 광학 펄스 조절을 이용한 초고속 분광법의 응용은 분자 시스템의 광물성을 밝히는데 이바지하고 광 소자와 광학 조절 기술, 특히 특수한 분자 광소자를 개발하는 기술에 큰 진보를 가져올 것이다.

분자 시스템의 성질을 밝혀내기 위해서 초단파 레이저 펄스의 변수를 조절하는 초고속 결맞음 비선형 분광법을 이용하였다. 초단파 레이저 펄스의 chirping을 제어하는 펄드초 결맞음 분광법으로 바닥 전자상태와 들뜬 전자상태 사이의 population 이동을 알 수 있고 각각 상태들의 진동에 대한 정보를 알 수 있다. 시분해 피코초와 나노초 transient 라만 스펙트라 뿐만 아니라 바닥상태 라만 스펙트라의 비교분석을 통해서 초고속 시간 영역에서 일어나는 구조적인 변화를 밝혀낼 수 있다. 들뜬 전자상태에서 일어나며 dipole orientation의 변화가 수반되는 들뜬 에너지 전달과정은 펄드초 비등방성 형광과 순간흡수감쇠 측정을 이용해서 밝힐 수 있다. 엑시톤 상호작용의 동역학을 조사하기 위해서 구성 monomer간의 연결 길이와 이면각을 변화시킨 여러 dimer로 연구를 시작했다. 이것은 분자간 엑시톤 상호작용을 이해하는데 있어서 1차원, 2차원, 3차원(선형, 원형, 상자등)의 분자 어레이로의 확장이 가능하게 하였다. 이러한 목적을 위하여 환형, 상자, 서로 수직으로 연결된 분자와 완전한 평면 분자의 전기적 특성을 조사하였다. 분자 일렉트로닉스에 실제로 적용하기 위해서 분자 어레이를 통한 전기 전도도를 나노전극을 이용해서 측정하였다. 또한 에너지와 전자 전달의 높은 양자 효율을 위한 potential gradient와 에너지 전달의 방향성을 가진 분자 어셈블리를 연구하였다.

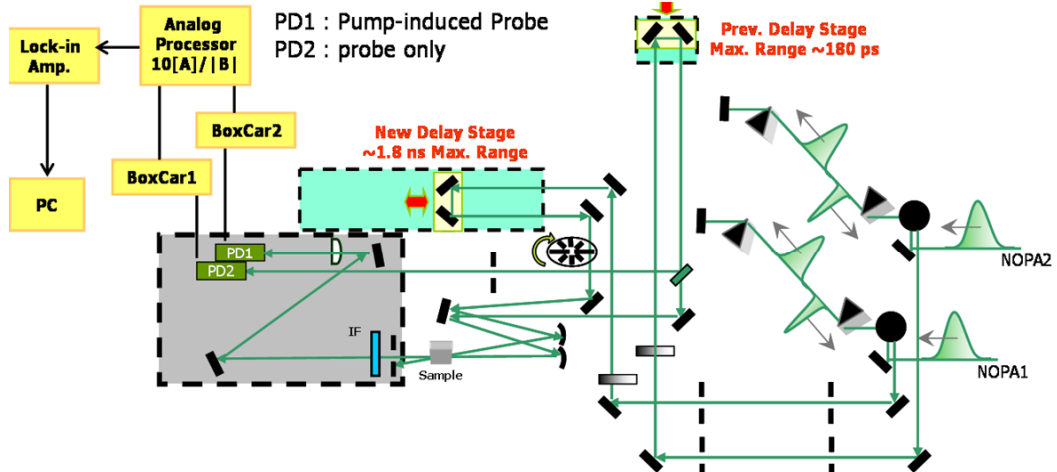
분자 수준의 에너지 전달과 전자 전달 과정의 기본적인 이해를 바탕으로 중합체, 나노입자, 자기조립된 monolayer, Langmuir-Blodgett film, 분자 aggregate, 초분자 dendrimer와 같은 여러 시스템으로의 이해를 확장시켰다. 이러한 여러 시스템에 대한 분자적인 접근은 공간분해 분광학에서 morphology, domain structure, polymer interchain-interaction, size distribution, orientation과 관련된 기본적인 특성을 이해할 수 있도록 해 준다.

Transient Absorption Spectroscopy using Sub-30 fs Dual Vis-OPA

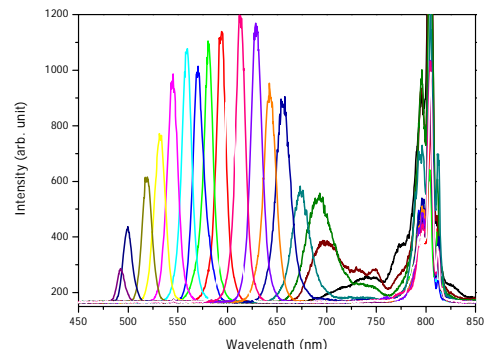
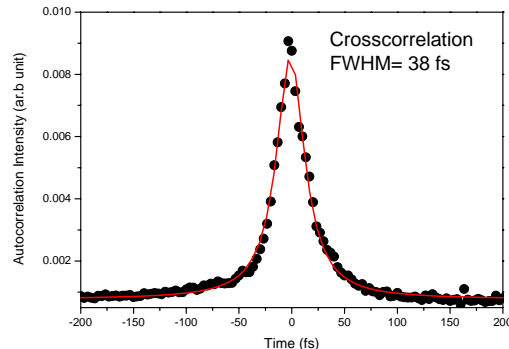
여러 펨토초 레이저펄스의 파장조절 기술 중 가장 널리 쓰이는 것이 바로 optical parametric amplification (OPA)은 수 십 펨토초의 펄스폭과 가시광선에서 적외선까지의 넓은 파장가변성을 동시에 제공한다.



여기광은 800 nm, 5 kHz 의 반복률, 100 펨토초의 펄스 폭을 가진 amplified Ti:sapphire laser system의 고출력 레이저 펄스를 사용하게 된다. Lithium triborate (LBO) 를 이용하여 400 nm 영역의 이차조화파를 생성시키는데 이것은 OPA System의 pump beam이 된다. 그리고 이차조화파를 생성시키고 남은 800 nm 광펄스를 가지고 백색광 (white light continuum)을 만들게 되는데 이것이 seed beam이 된다. pump beam 과 seed beam 은 같은 시간에 두 번째 비선형 광학물질인 beta barium borate (BBO)에 만나도록 시간적으로 조절이 된다. 이러한 seed beam은 pump beam에 의해 BBO와의 광 매개반응 (optical parametric interaction)을 통해 증폭되어 가시광선 영역대의 signal beam (10 mW)과 근적외선영역의 idler beam (8 mW)이 같이 나오게 된다.

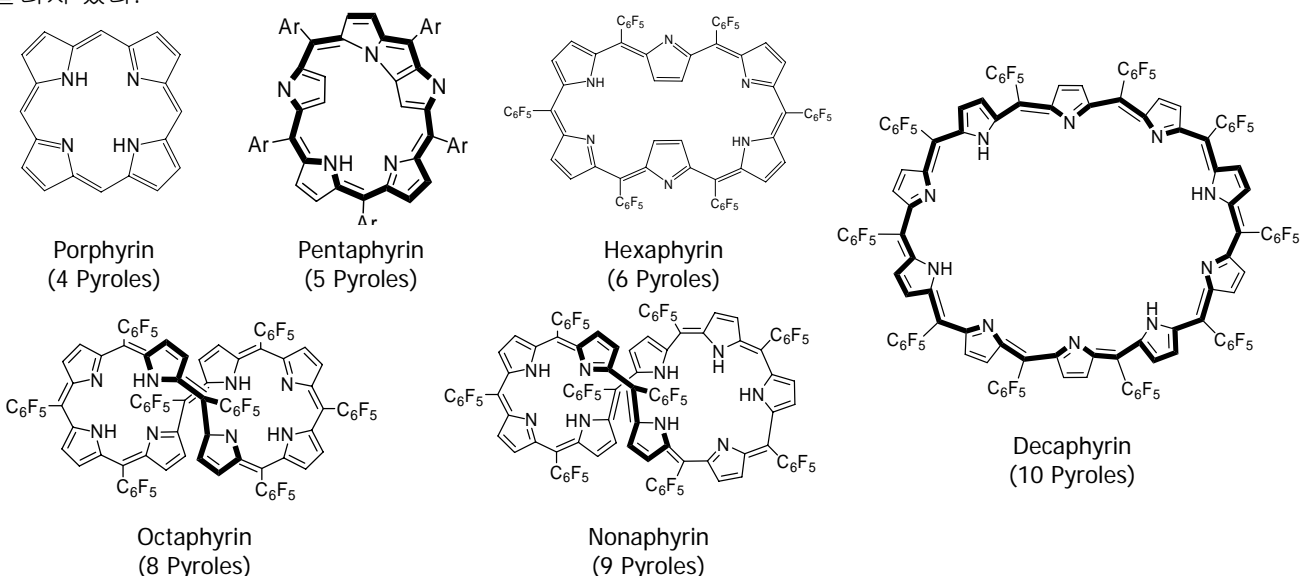


이러한 비선형 물질에서의 매개반응 (parametric interaction)은 원하는 출력의 범위 (450 ~ 1000 nm) 전파장을 모두 생성시킬 수 있도록 입사 각도 및 두 빔간의 각도를 정밀하게 조절하도록 하며, 증폭된 signal beam은 prism pair를 이용하여 압축을 하면 약 30 펨토초 이내의 펄스를 얻어낼 수 있다. 이와같은 방법으로 두 개의 독립적인 파장가변 NOPA를 만들고, 각각 여기, 탐침 펄스로 사용하여 30 펨토초 시분해능을 가지는 순간 흡수 분광학 장비를 완성하였다. 또한 이 장비의 완성으로 인하여 시료의 전이 이중극자에 대한 정보를 주는 시간분해 순간 흡수 비등방성 신호를 높은 신호대잡음비를 가지고 얻는 것이 가능해졌다.

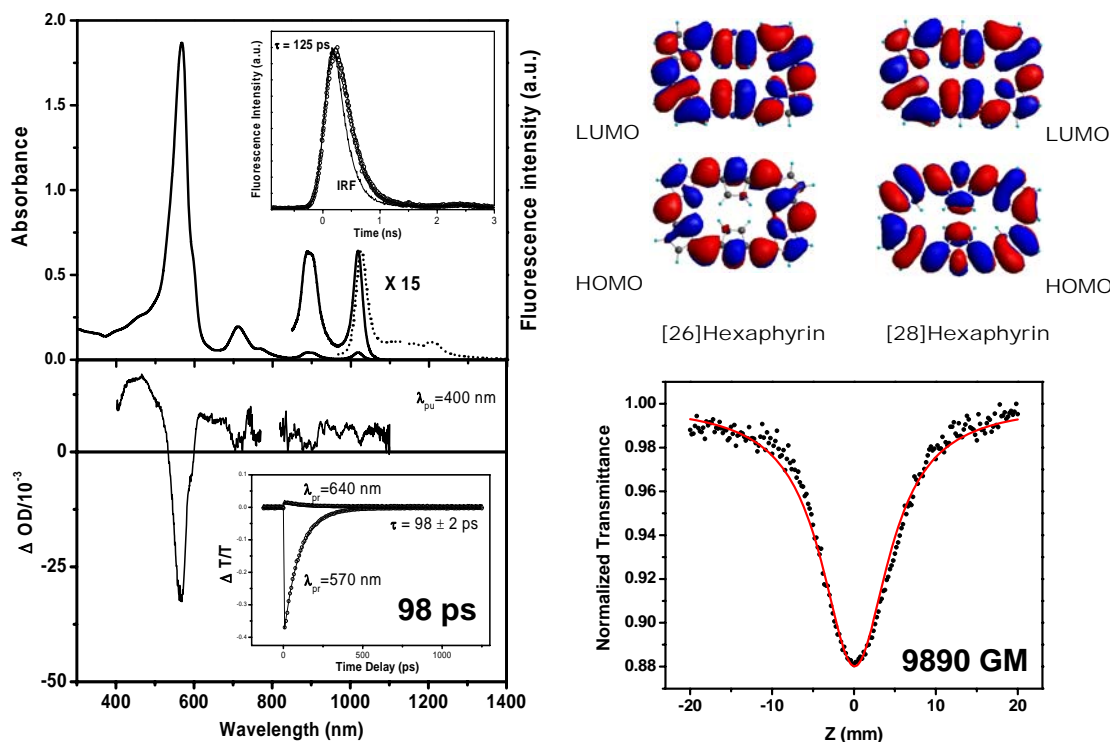


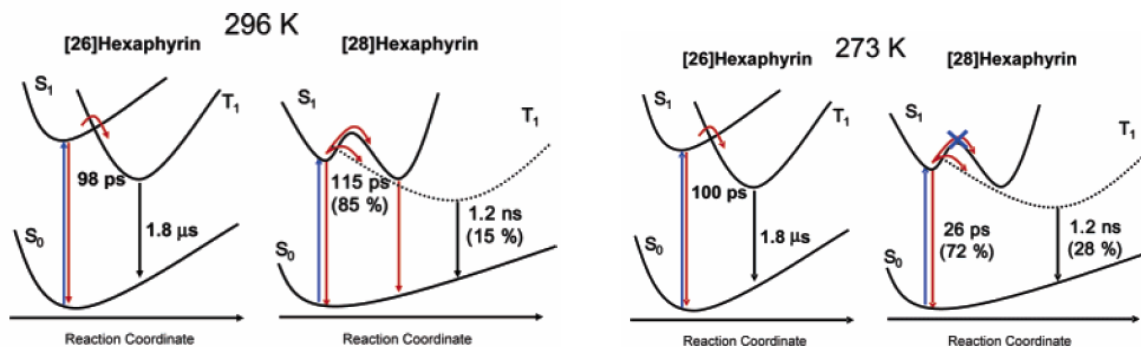
Excited-state Photophysics of Expanded Porphyrin Series

4개의 피롤기로 이루어진 포피린에서 피롤기가 여러 개 추가된 확장 포피린 (expanded porphyrin)이 합성되었고, 그 구조적 성질은 포피린과 매우 다른 양상을 보인다. 피롤의 질소에 수소를 첨가 혹은 제거함에 따라 공액 (conjugation) 하는 π -전자의 개수를 변화시킴으로써 방향성 (aromaticity)을 조절할 수 있는 특징을 가진다. 그럼으로써 확장 포피린의 바닥상태 및 들뜬 상태의 구조의 평면성 (planarity)을 조절할 수 있음이 알려져 있다.



먼저 구조적으로 평면성이 가장 좋은 aromatic [26]hexaphyrin과 non-aromatic [28]hexaphyrin의 연구가 진행되었다. 포피린보다 conjugation이 증가되어 흡수 밴드들이 장파장으로 이동되어 있으며, S_1 state는 NIR 영역에서 나타나게 되며 그 수명은 ~ 100 ps으로 측정되었다. 양자역학적인 계산을 통하여 두 hexaphyrin은 nearly flat한 구조를 가지며 molecular orbital은 포피린과 유사한 형태를 보여주는 것을 확인하였다. 증가된 conjugation 길이와, aromaticity 때문에 삼차 비선형 광학 계수가 ~ 10000 GM의 매우 큰 값을 보여주었다.

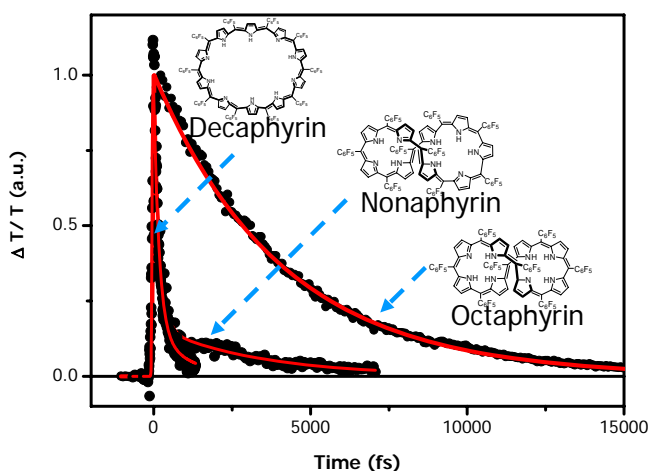
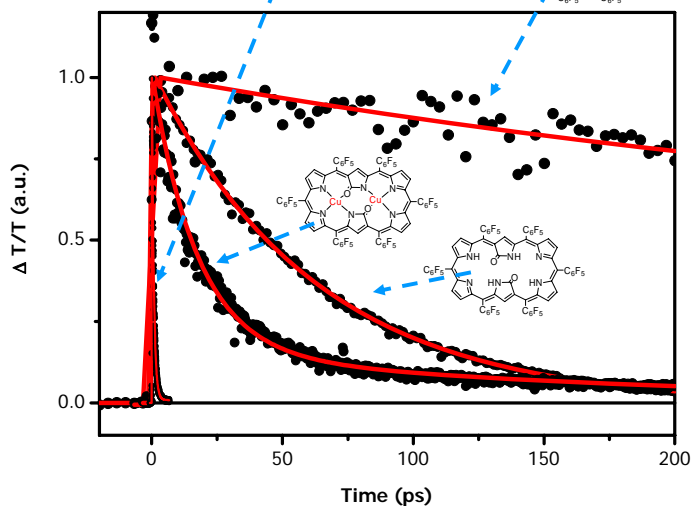
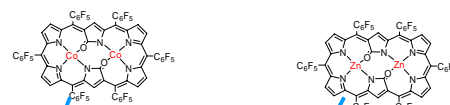




한편 [28]hexaphyrin은 20 ps의 S₁-state 수명, 1.2 ns의 T₁-state 수명, 온도에 따른 형광수명의 변화, 매우 큰 Stokes Shift등으로 인하여 다양한 구조 이성질체가 존재함을 밝혀내었다.

상당히 특이한 광물리적 성질을 가지는 hexaphyrin의 금속 화합물은 hexaphyrin ring의 두개의 피롤기의 구조변화를 이용하여 성공적으로 합성이 되었다. Free base 형태와 Zn, Cu, Co로 metallation된 doubly N-confused hexaphyrin의 S₁-state 수명이 두 개의 NOPA를 이용한 순간 흡수 분광법을 이용하여 다음과 같이 얻을 수 있었다. 포피린 유도체와 비슷하게, FB-hexaphyrin보다 Zn-hexaphyrin의 수명은 62 ps에서 270 ps으로 증가되는 것을 볼 수 있으며, Cu-hexa 9 ps + 29 ps, Co-hexaphyrin은 700 fs로 매우 짧아지게 되는데, Cu의 경우 금속의 d-d, d-π* state등이 관여되고, Co의 경우 금속-리간드 사이에서의 전하이동 (charge transfer) state가 관여되어 S₁-state 수명을 Zn의 경우보다 짧게 만들 것으로 예상되어진다.

확장 포피린에서는 고리의 크기가 커질수록 링 구조의 평면성이 점차 없어지기 때문에 hexaphyrin에 비해서 급격하게 수명이 줄어든다.

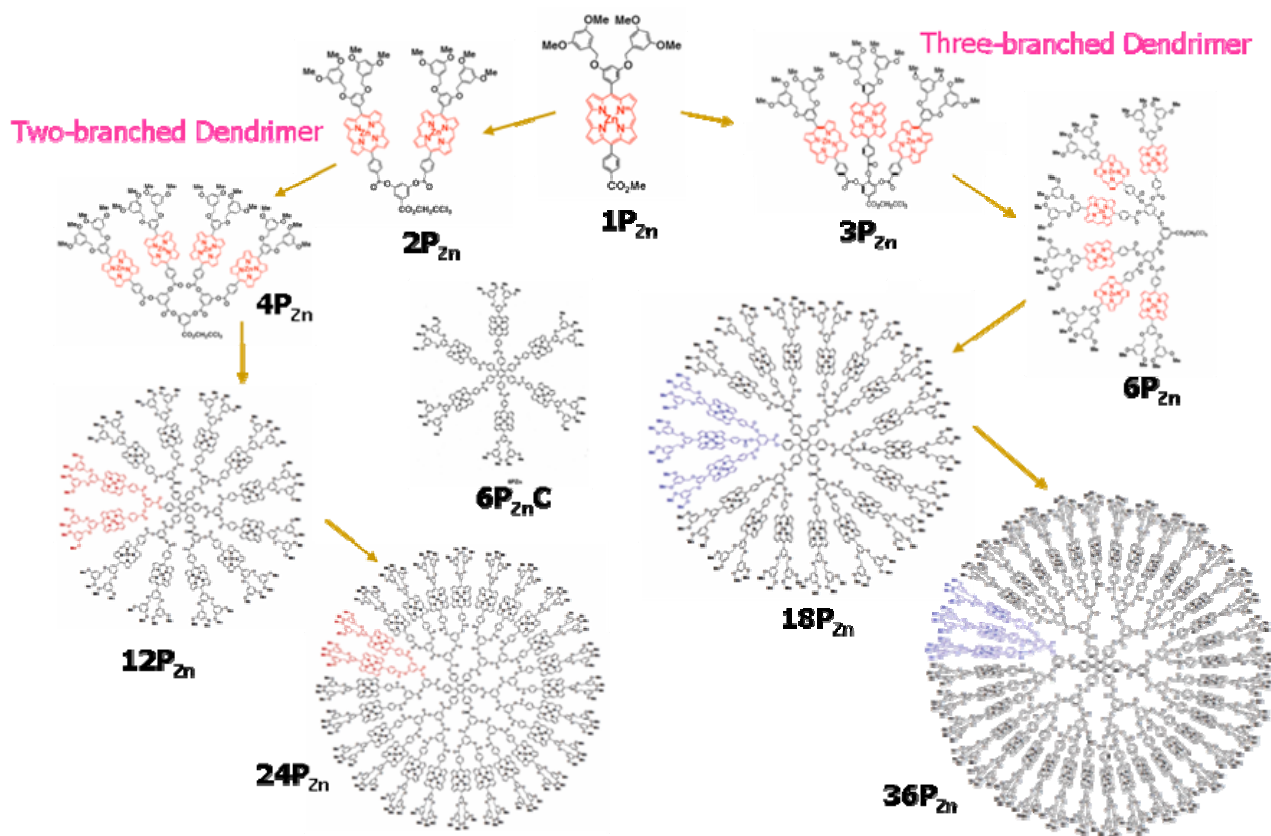


sample	τ_1 /ps	τ_2 /ps	$\lambda_{pump,probe}$
[26]Hexaphyrin	~ 100		570
[38]Octaphyrin	8.1		640
[42]Nonaphyrin	0.22		640
[46]Decaphyrin	~ 0.17 (86%)	~ 1 (14%)	640

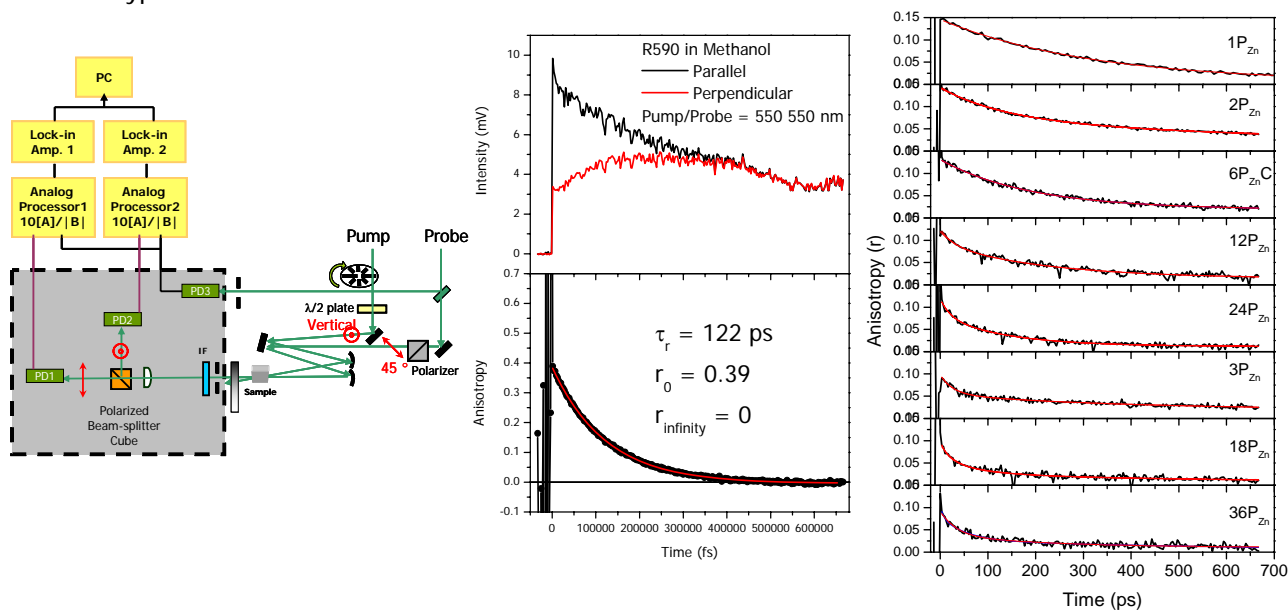
	$\Phi_{fl, S1}$	τ_1	τ_2	λ_{pump}	λ_{probe}
[26]Hexaphyrin	1	100 ps (100 %)			
ZnO2Hexa	5.46	273 ps (76 %)	>10 ns (24 %)	610	510
FBO2Hexa	0.61	62 ps (100 %)		570	570
CuO2Hexa	NA	9 ps (85 %)	29 ps (15 %)	620	620
CoO2Hexa	NA	700 fs (100 %)		620	620

Octaphyrin, Nonaphyrin, Decaphyrin으로 갈수록 8 ps, 220 fs, 170 fs으로 S₁-state 수명이 점차 짧아진다. 현재 본 연구단에서는 TFA acid를 첨가함으로써 일어나게 되는 양성자 추가 (protonation) 반응을 통한 고리의 평면성을 증가시키고 그에 따른 들뜬 상태 수명의 변화를 관측하려는 실험을 수행중에 있다.

Excitation Energy Hopping Process in Dendrimer System



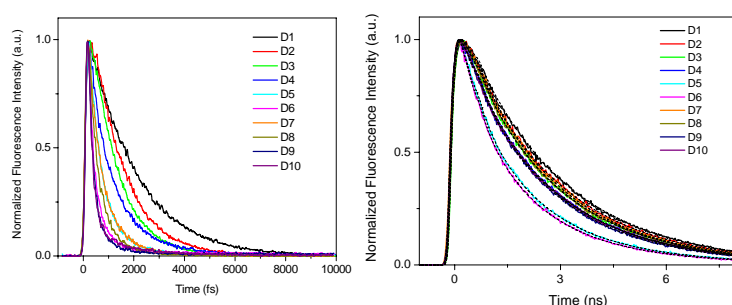
자연계에 존재하는 분자 광합성 시스템을 모방하여 인공광합성 분자소자를 합성하기 위해 수십년 전부터 많은 노력이 되어왔다. 본연구단에서는 최근까지 10여년간 공유결합을 통해 합성된 다양한 포피린 배열을 이용하여 들뜬상태에서의 에너지 이동에 관련한 많은 연구를 수행해왔다. 최근에는 Dendrimer 시스템을 이용하여 그 크기를 세밀하게 조절할 수 있는 분자에 대한 연구가 진행중이다. 벤젠 고리를 중심으로하여 phenyl ester spacer를 generation시킨 후 말단에 Zn 포피린 dendron을 붙인 dendrimer에서의 들뜬 에너지 전달 (excitation energy hopping) 속도를 측정하였다. Dendrimer는 가지가 각각 2, 3개인 2-branched, 3-branched type으로 나누어 비교를 할 수 있게 된다.



동일한 흡수단을 여러 개 가진 시스템에서의 에너지 전달 속도는 시간분해 비등방성 소멸시간을 이용하여 측정할 수 있다. 순간흡수 분광장치에서 여기 펄스와 탐침 펄스의 polarization을 변화시킴으로써 그 시간에 따른 소멸시간을 얻을 수 있다. 본 연구단에서는 비등방성 소멸시간 ($r(t) = (I_{//} - I_{\perp}) / (I_{//} + 2I_{\perp})$)을 측정하는데 있어서 두 편광 신호 $I_{//}$, I_{\perp} 를 동시에 얻는 장치를 고안하였다. 데이터 취득 시간을 줄일 뿐 아니라 신호대 잡음비를 기존 실험에 비해 10배 이상 증가시키는 장점을 가진다. 기준시료인 R590 dye 분자에 대한 실험을 통해 122 ps의 회전확산속도를 얻을 수 있었다. 얻어진 비편극 (depolarization) 시간은 분자의 용매내 확산에 의한 회전 (rotational diffusion time)과 들뜬 에너지 전달 (EET)에 의해서만 소멸되어진다.

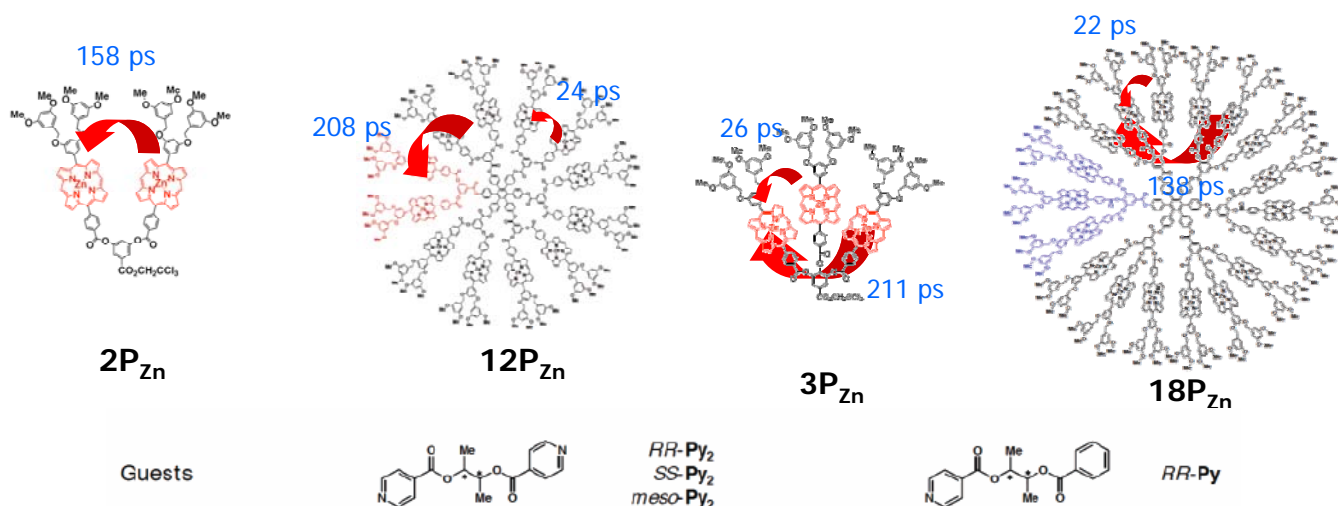
나머지 dendrimer에 대한 순간흡수 비등방성 소멸실험에서 빠른 시간대에서 일어나는 에너지전달 속도를 얻은 결과 옆 표에 잘 나타나 있다. Dendrimer의 크기가 커질 수록 에너지 전달 속도는 증가하며, 가까운 거리, 먼거리에서 일어나는 에너지 전달이 두 개의 시간상수로 관측이 됨을 알 수 있다. 총괄적으로 보면, generation이 증가될 수록 적은 부피의 shell 안에 많은 포피린 단위체가 많아질 수밖에 없으며 그로 인하여 단위체 사이의 거리가 가까워지며 에너지 전달 속도가 빨라지게 되며, 거리에 따른 에너지 전달 속도를 기술하는 Förster's energy transfer theory에 매우 잘 따르는 것을 확인할 수 있다.

Name	τ_1	τ_2	τ_3 (Rot. Diff.)
R590/MeOH	-	-	122
1P _{Zn}	-	-	316.4
2P _{Zn}	158.2	-	1600
6P _{Zn} C	180.7	-	2980
12P _{Zn}	24.2	207.8	3340
24P _{Zn}	18.9	130.7	3690
3P _{Zn}	26.0	211.5	1560
18P _{Zn}	21.9	137.7	~ 3300
36P _{Zn}	37.4	306.2	~ 3700



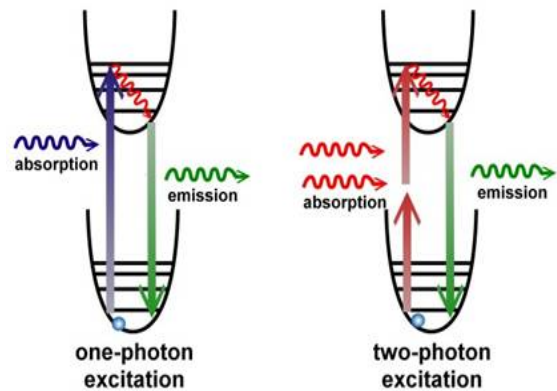
이러한 에너지 전달 현상은 형광 합주파수법을 이용한 시간분해 형광 분광을 이용한 S_1 , S_2 -state에서의 population decay에서도 관측할 수 있는데, dendrimer의 크기가 증가할 수록 에너지 전달이 과정에 의한 효과로 인하여 state의 수명시간이 빨라짐을 확인하였다.

비등방성 소멸로부터 측정된 비편광 시간으로부터 각 단위체들간의 에너지 전달 시간이 다음그림에 도식되어 있다. 하지만 dendrimer의 특성상 rigid한 구조가 정의 되지 않으며, 그로 인한 구조의 약자역학적 계산이 힘들기 때문에 더 명확한 정도를 얻기 위해, 본 연구단에서는 이중으로 배위결합이 가능한 guest 분자를 제안하여 이것을 dendrimer에 적용함으로써 잘 정렬된 구조를 만들 수 있으며, 구조적인 뒤틀림을 효과적으로 배제시킨 거대분자를 만들 수 있으리라 예상하였고, 현재 자세한 연구를 수행 중에 있다.



Nonlinear Optical Property Measurement of Various Porphyrin Arrays using Z-Scan Method

강한 전기장이 매질에 가해지게 되면 원자에 구속되어 있는 전자가 탄성 한계를 넘어 외부 전기장에 대해 비선형적으로 반응하게 되고 이로 인해 서로 다른 파장의 빛들 사이로 에너지 전환, 주파수 혼합, 주파수배가와 같은 현상들이 발생하게 된다. 이와 같은 물질을 매개로 하여 파장이 다른 빛과 빛이 서로 상호작용하여 위상, 세기, 주파수 등이 변하는 현상을 비선형 광학 현상(nonlinear optical phenomena)이라 부른다. 이러한 비선형 광학 현상은 다시 2차 비선형 과 3차 비선형으로 나누어 지고 또한 그 가운데 3차 비선형 광학 현상 중 하나인 이광자 흡수(two photon absorption) 현상을 측정 방법 중 하나인 Z-scan method를 이용하여 다양한 포피린 어레이에 관한 3차 비선형 광학적 성질을 측정하고 규명하였다. 이광자 흡수현상이란, 대부분의 물질에서 관찰되는 단일광자흡수 현상에서와 같이 집광된 강한 빛을 물질에 조사할 때 바닥상태



(Ground State)에서 한 개의 광자를 흡수하여 여기상태(Excited State)가 되고 다시 같은 파장의 빛을 내며 바닥 상태로 되돌아 오는 것과는 달리 두 개의 광자를 동시에 흡수하여 여기상태가 되고 약간의 에너지를 잃은 후에 흡수될 때의 에너지보다도 높은 에너지의 광자를 방출하며 바닥상태로 되돌아 오는 현상을 말한다. (Fig 1.) 이러한 이광자 흡수현상은 3차원 나노 미세물 제작, 광 세기 제한, 광 역학치료, 3차원 정보저장, 공 초점 현미경 등 많은 응용분야의 잠재력이 밝혀 지면서 현재 세계 각국에서 다양한 시료와 기기로 활발히 연구 되고 있다. 본 연구단은 현재 밝혀진 이광자 흡수효율을 높이기 위한 여러 가지 분자설계 전략을 중심으로 한 다양한 포피린 (Expanded Porphyrins, Helical Porphyrin Arrays, Strapped Porphyrins, Fused Porphyrin Arrays)분자들을 이용하여 포피린에 관한 3차 비선형 광학적 특성을 밝히는데 중점을 두어 새로운 연구분야를 개척하였다

Data Fitting Equation

$$T(z) = 1 - \frac{\beta_0(1 - e^{-\alpha_0 l})}{2\alpha_0(1 + (z/z_0)^2)}$$

l : sample length, α_0 : linear absorption coefficient
 z : distance of the sample from the focal point

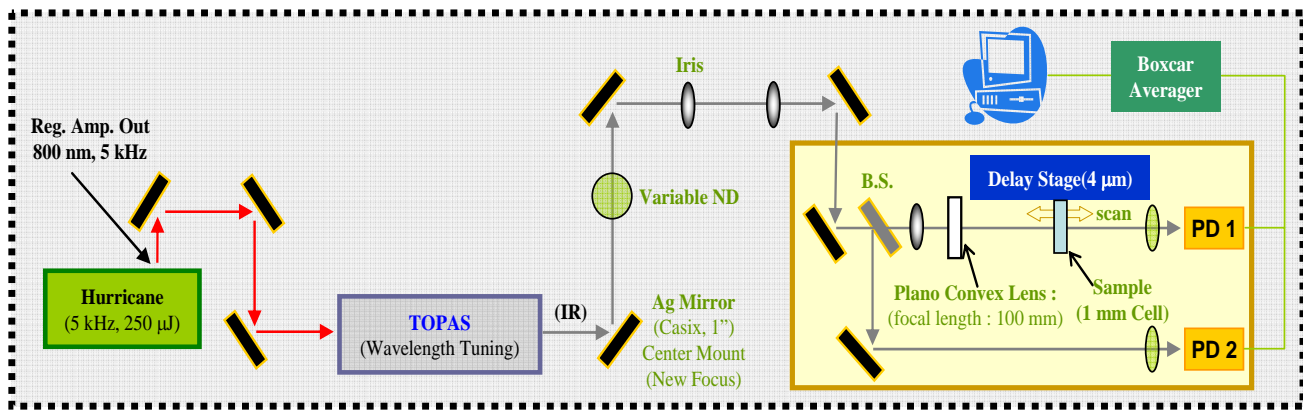
TPA Cross-Section

$$\sigma^{(2)} = \frac{10^3 h\nu \beta}{N_A C}$$

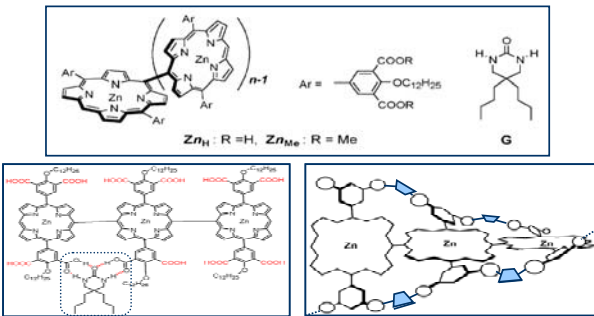
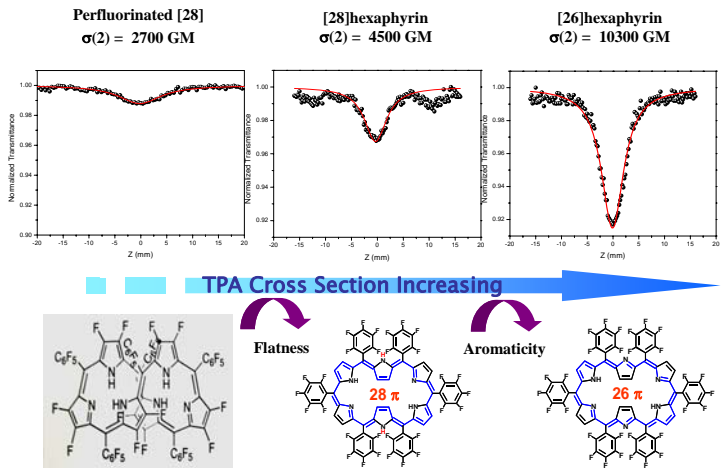
$\sigma^{(2)}$ = TPA cross section
 C = Concentration
 N_A = Avogadro Number

1 GM = 10^{-50} cm⁴ s photon⁻¹ molecule⁻¹

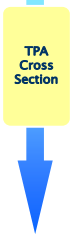
Femtosecond Open Aperture Z-scan Setup



Expanded porphyrins 을 중심으로 구조적인 차원에서 같은 28π conjugation pathway를 가진 8자 형태로 twist된 perfluorinated hexaphyrin[28]과 그보다 더 평면성이 좋은 [28]Hexaphyrin을 비교해 보았을 때 평면성이 TPA 값에 기인함을 알 수 있었고, aromaticity를 갖고 있는 분자가 구조적으로 더 안정하다는 Hückel's Rule($4n+2$)에 의거하여 [26]hexaphyrin를 측정하였을 때, flat한 분자일지라도 aromaticity의 조건을 갖추고 있다면 이광자 흡수효율이 더 뛰어나다는 것을 알 수 있었다. 이 연구를 시초로 다양한 확장 포피린을 중심으로 이광자 흡수현상과 planarity, aromaticity 의 상관관계를 좀 더 명확히 밝히기 위해 계속 연구를 수행 중이다.



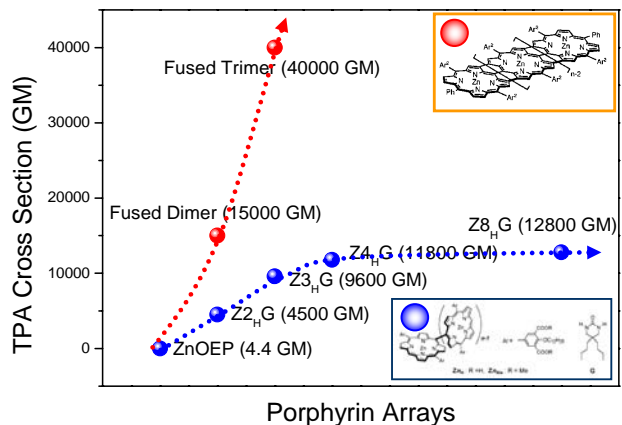
Sample	Con. (mM)	β (10^{-5} cm/GW)	$\sigma^{(2)}$ (GM)
Z2	0.110	1.2	4500
Z3	0.043	1.0	9500
Z4	0.061	1.8	11800
Z8	0.058	1.8	12800



다양한 광물리적 연구 결과로 주목을 받았던 메조-메조 직접 연결된 Zn 포피린 어레이에 guest 분자를 첨가하여 수소결합 영향에 의한 이면각을 조절하면서 π -공액길이를 변화시켜가며 그에 따른 이광자 흡수효율을 관찰하였다. 그 결과 Z2(dimer)에서 Z3(trimer)로 갈 때 TPA 값이 약 두 배정도 증가하는 것을 볼 수 있었으나 Z4, Z8로 갈 수록 그 값이 점차 포화되는 것을 확인했다 그 이유는 guest 분자로 인하여 분자간의 평면성과 π -공액길이가 증가하지만 Z8정도 되면 약 8개의 분자가 한 단위체로 관여되는 것으로 해석할 수 있었다. 이러한 흥미로운 결과로 인해 orthogonal Z2(dimer)에서 포피린 단위체간의 메조 위치를 마치 끈으로 묶은 듯 알킬기로 연결하여 그 길이를 변화시켜가며 이면각을 조절하는 strapped Zn 포피린과 1,7-diaminoheptane으로 포피린 단위체 중심에 있는 Zn를 배워시킨 메조-메조 직접연결된 Zn 포피린 어레이 (Z2, Z3, Z4, Z8)를 바탕으로 좀 더 세부적으로 이면각을 조절하며 그에 따른 π -공액길이의 상관관계를 밝히고 있다.

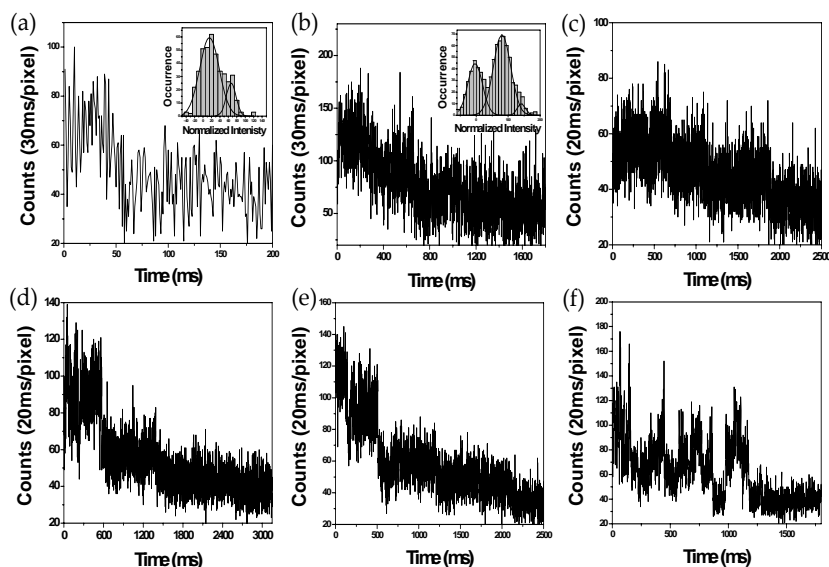
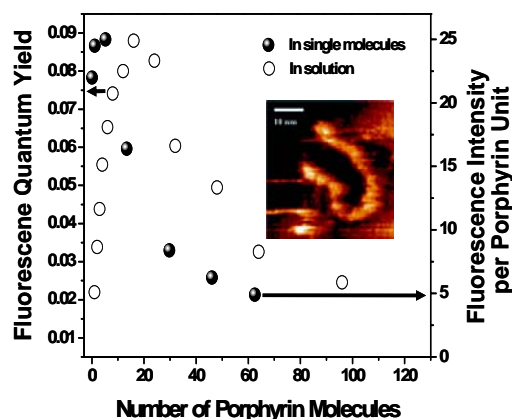
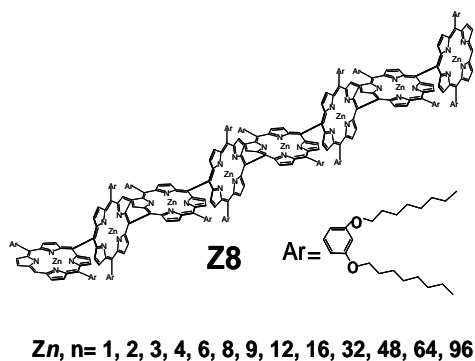
2000년대 초반에 완전평면 porphyrin arrays를 합성하며 이미 많은 관심 속에 있던 triply linked fused porphyrin arrays 는 처음부터 이광자 흡수 현상을 실험하는데 있어 큰 기대를 불러모았다.

이 어레이는 π -공액 네트워크가 그 어떤 분자보다 안정하게 잘 연결되어 있으며 또한 완벽한 π -전자 delocalization을 갖추고 있어 비선형 광학적 특성을 관찰하기에 이상적인 조건을 갖추고 있음을 예측할 수 있었다. 그 결과 fused dimer 에서 15000 GM 이란 큰 TPA 값을 얻을 수 있었고 어레이가 늘어남에 따라 그 값 또한 선형적으로 증가함을 볼 수 있었다. 본 연구단은 이러한 다양한 porphyrin 배열을 통한 비선형 광학적 특성을 연구함으로써 비선형 광학 연구에 관하여 유기화학적으로는 이상적인 분자모델을 제시하고 이광자 흡수현상의 정확한 물리화학적 메커니즘을 밝히는데 초점을 맞추므로 다양한 응용분야에 한걸음 더 다가서고 있다.



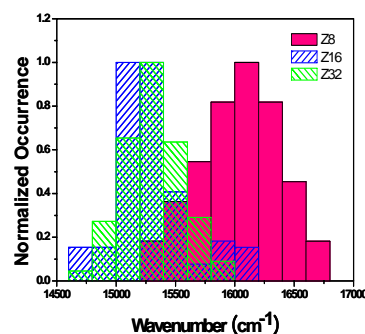
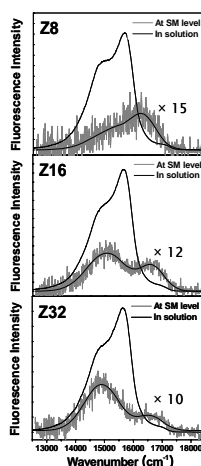
Single Molecule Spectroscopic Investigation on Conformational Heterogeneity of Directly Linked Zn(II) Porphyrin Arrays

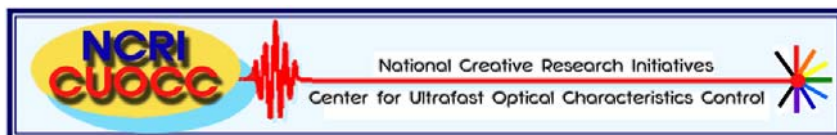
본 연구는 laser scanning confocal microscopy를 이용하여 단분자 수준의 포피린 어레이에서 나타나는 광물리 현상을 관찰하는 것을 목적으로 한다. 포피린 어레이를 이용하여 분자 전자 소자의 nanowire 개발의 궁극적 목적에 근접하고자 단분자 수준의 관찰은 크게 요구되고 있다. 따라서 본 실험에서는 포피린 분자를 링커없이 직접 연결시킴으로써 분자의 선형성을 최대화할 수 있도록 디자인하였다.



Fluorescence intensity trajectories 은 단분자가 photobleaching 될 때까지 분자 주변의 환경적인 요인과 분자의 특성을 관찰하기 위해 기본적으로 연구되어야 한다. 포피린 어레이 내의 각분자가 형광체가 되어 Z1부터 포피린 갯수가 증가함에 따라 개수만큼의 stepwise photobleaching을 보인다. 그러나 Z16부터는 off-state를 수반했다. Z32로 길어지면 많은 off-state를 수반하여 복잡한 trajectories를 보이거나 stepwise photo-bleaching 현상으로 구분되어졌다.

두 현상에 대한 분자의 survival time 비교시에도 차이점을 관찰할 수 있었다. 이는 분자 각기 다른 구조의 형광 특성의 관찰은 포피린 어레이의 선형성 혹은 굽은형의 다양한 구조의 가능성으로 설명되어질 수 있다. 이는 STM topology 관찰로도 뒷받침 될 수 있었다. 단분자의 형광 스펙트럼은 앙상블의 것과 비슷하지만 어레이가 짧아 선형성을 유지하는 Z8까지는 high energy에서 Z16는 low energy와 high energy 모두에서 peak를 보였으며 Z32는 low energy에서 peak를 관찰할 수 있었다. 이는 가장 낮은 에너지 state로 energy transfer 때문으로 설명될 수 있다.





서울특별시 서대문구 신촌동 134번지
연세대학교 부설 연구소 초고속광물성제어연구단
Tel. (02) 2123-2436, Fax. (02) 2123-2434, <http://chem.yonsei.ac.kr/~CUOCC>