

FPIES

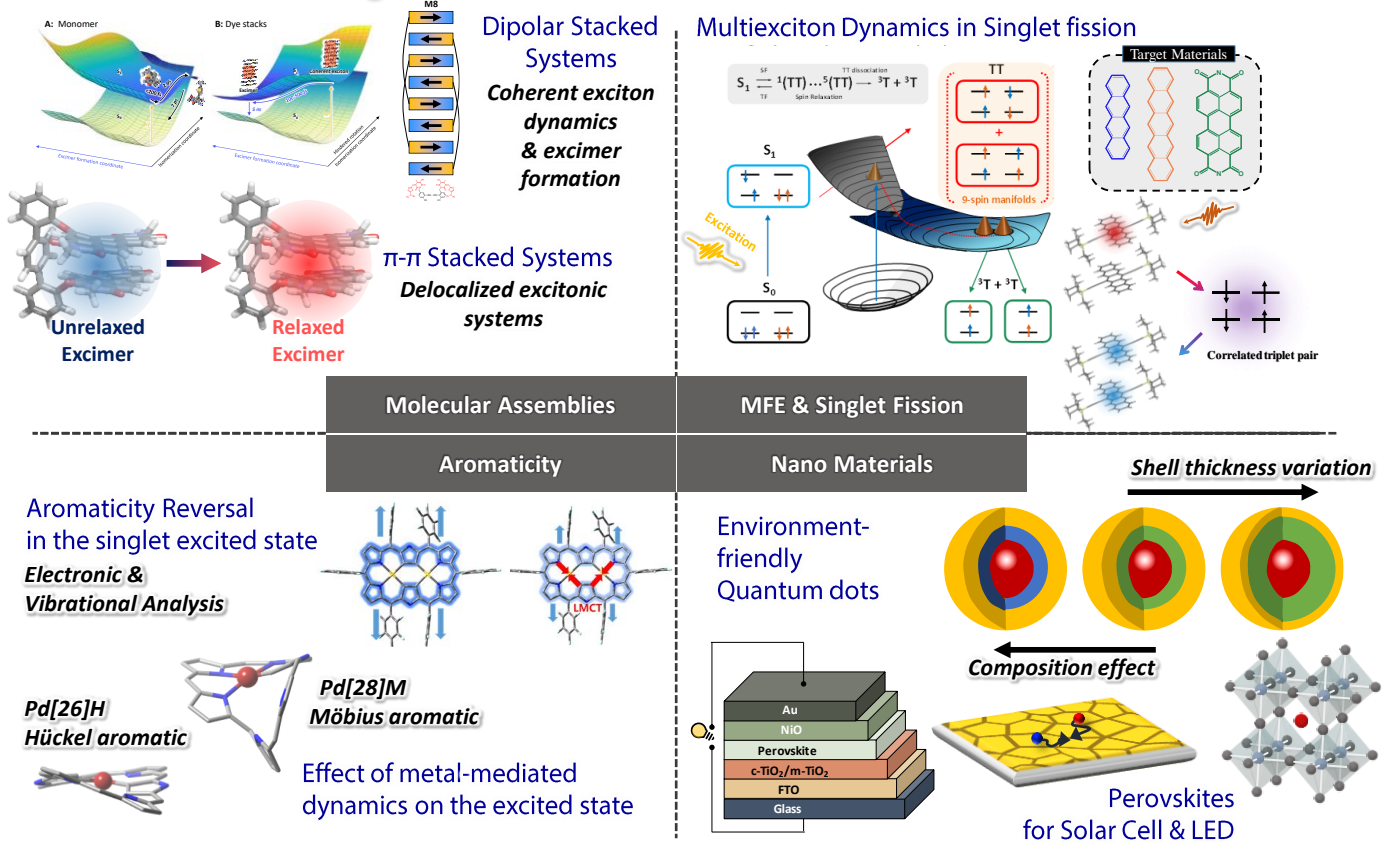
NEWSLETTER

Vol. 24, November 2021



Strategies for Investigation of Functional Nanostructures

Exciton Dynamics in Functional Nanostructures



Time-Resolved Spectroscopy

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

Space-Resolved Spectroscopy

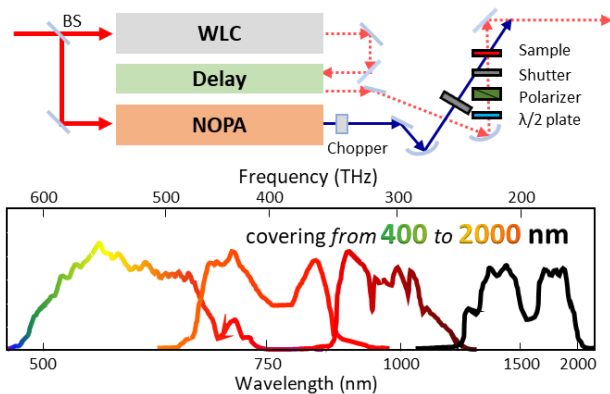
- Wide-field Excitation Polarization Spectroscopy
- Cryogenic Single Molecule Spectroscopy
- Confocal Microscopy / Coincidence Measurement

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

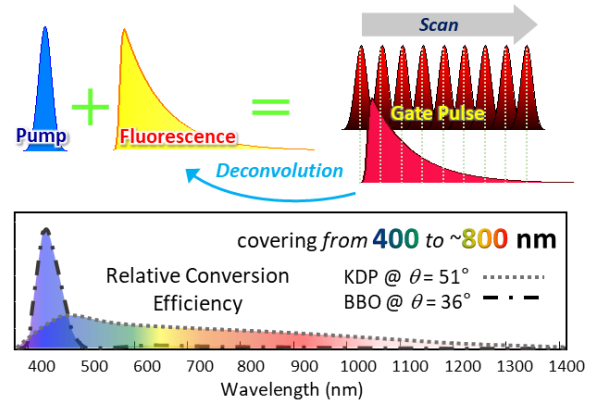
기능성 분자 소자를 이루는 기본 단위 중 유기물질에 속하는 파이 전자 분자체 및 집합체, 무기물질인 양자점 그리고 유기-무기하이브리드 물질인 페로브스카이트들은 이를 이루고 있는 단위체의 종류뿐만 아니라 개수 및 결합 형태에 따라 그 구조가 크게 달라지고, 이에 따라 다양한 광물리/광화학적 특성들이 발현된다. 이를 본 연구진이 도입한 시간 그리고 공간 분해 분광학을 이용하여 다양한 유기 및 무기 시스템의 근본적인 물성 발현 메커니즘을 밝힐 수 있을 뿐 아니라 결과적으로 원자 및 분자 수준에서 물질의 미시적 성질을 규명하고, 이러한 성질들을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

Time-Resolved Spectroscopy

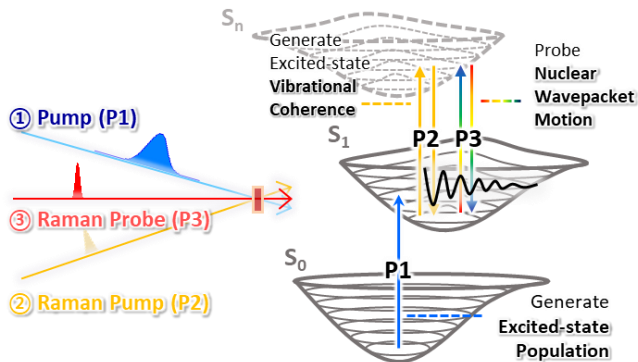
fs-Broadband Transient Absorption Spectroscopy



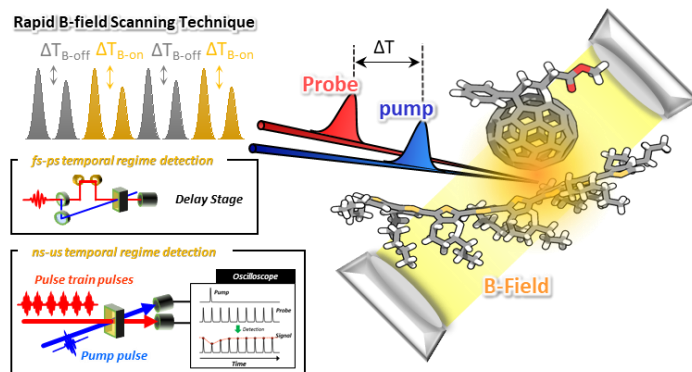
fs-Broadband Fluorescence Up-conversion Spectroscopy



fs-Impulsive Stimulated Raman Spectroscopy



Magneto Transient Absorption Spectroscopy



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

시간 영역 대의 분자 구조의 변화를 관찰하기 어려웠다. 최근 들어서 여러 해외 연구진들에 의해 펨토초 시간 분해 순간 유도 라만 분광법 (Femtosecond time-resolved impulsive stimulated raman spectroscopy) 이 개발/발견되었고, 이에 여러 분자 소자들의 들뜬 상태 구조변화 메커니즘 연구를 위하여 해당 분광법을 본 연구실에 구축하였다. 최근 고안정성 및 고출력의 성능으로 주목받고 있는 1030 nm 기본 파장의 이테르븀 재생 증폭 레이저 시스템 (Pharos)을 새로이 도입하여 이를 기반으로 시간 분해 순간 유도 라만 분광 장치를 구축하였다. 무엇보다도 이전에 만든 근적외선 영역의 700-1000 nm 에 넓게 분포하는 9.5 펨토초의 비선형 광 파라메트릭 증폭 펄스와 최근에 만든 가시광선 영역의 500-700 nm의 7 펨토초 비선형 광 파라메트릭 증폭 펄스를 이용한 라만 pump, probe는 본 연구진이 주로 연구하는 다양한 기능성 나노 구조체들의 들뜬 상태 흡수대의 영역과 잘 공명할 수 있어 실험적 유연성이 높아진다(그림 1). 이를 위해 설계된 자세한 광학 장비 도식은 그림 2에 나타났다. 만들어진 비선형 광 파라메트릭 증폭 펄스의 안정도는 0.3-0.5% 상승평균방근변동으로 매우 안정했으며, 48시간이 지나도 스펙트럼 모양의 변동이 거의 없었다. 이렇게 확보된 안정도와 시간 분해능으로 연구단이 보유하고 있는 여러 시스템들에서 실험을 활발히 진행하고 있다.

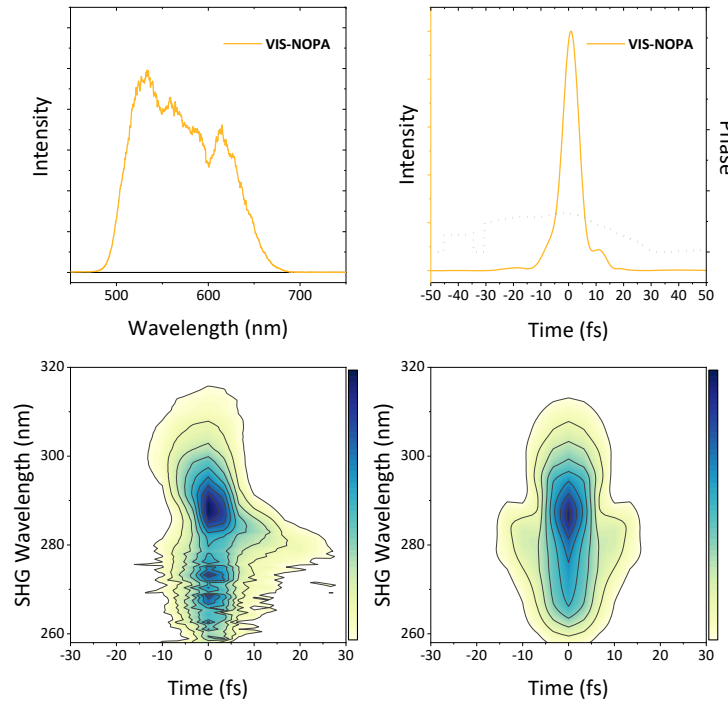


그림 1. 7 펨토초의 비선형 광 파라메트릭 증폭 펄스 스펙트럼(왼쪽 위)와 시간 폭 정보(오른쪽 위) 그리고 측정 SHG-FROG 스펙트럼(왼쪽 아래)과 계산된 SHG-FROG 스펙트럼(오른쪽 아래).

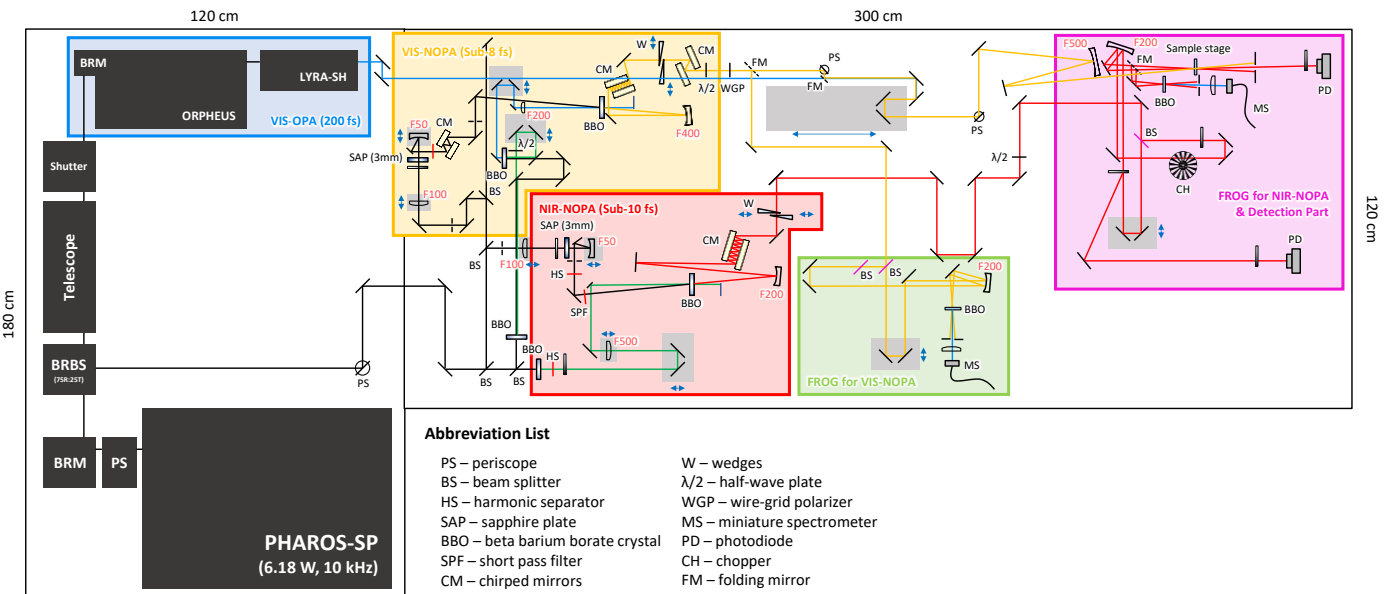


그림 2. 펨토초 시간 분해 순간 유도 라만 분광 측정 구성도.

광대역 순간흡수 분광법 (Broadband Transient Absorption Spectroscopy)

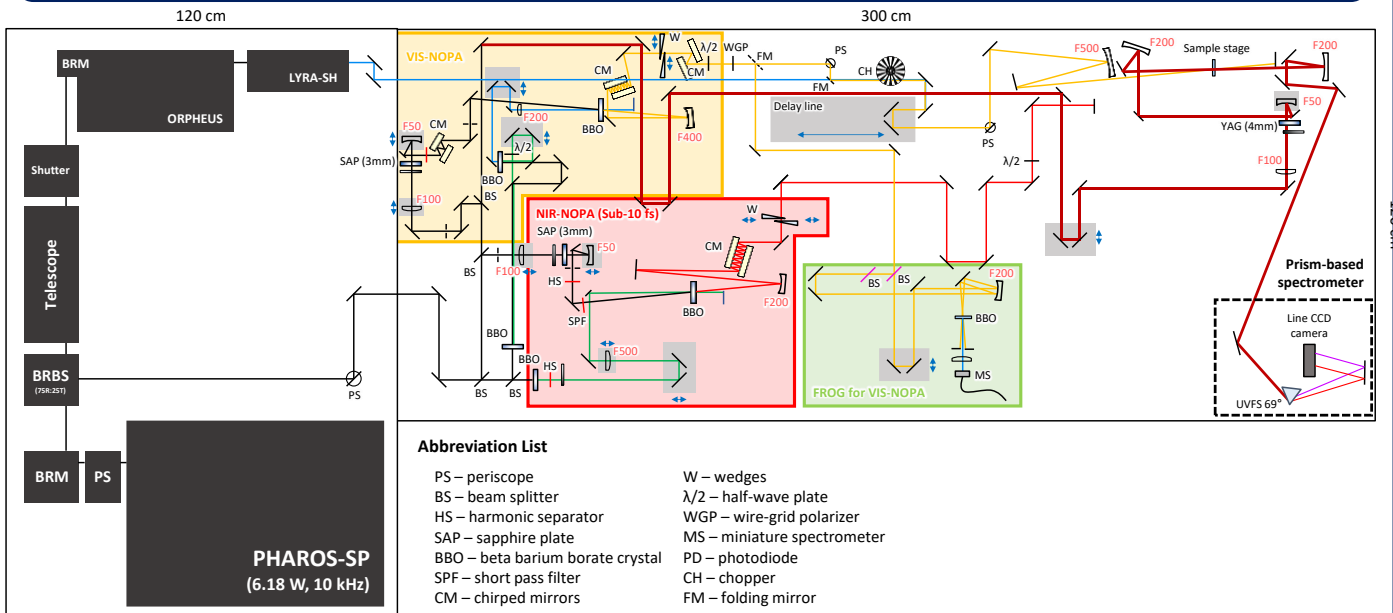


그림 1. 광대역 순간흡수 분광법 측정 구성도.

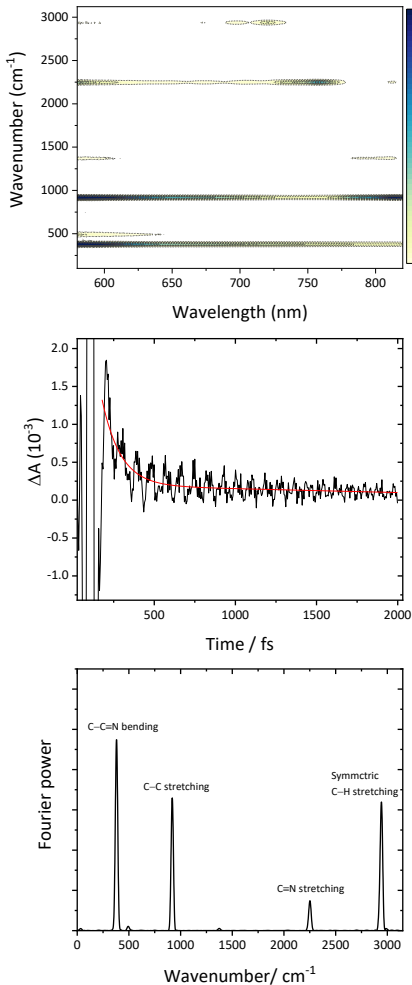


그림 2. 아세토나이트릴 측정 결과.

1030 nm 기본 파장의 이테르븀 재생 증폭 레이저 시스템(Pharos)을 새로이 도입하여 이를 기반으로 광대역 순간흡수 분광 장치를 구축하였다. 최근에 만든 가시광선 영역의 500-700 nm의 7 펨토초 비선형 광 파라메트릭 증폭 펄스를 이용해서 pump 펄스로 사용하고, 백색광연속체를 probe로 사용하였다(그림 1). 연구진이 주로 연구하는 다양한 기능성 나노 구조체들의 들뜬 상태 흡수대의 영역과 잘 공명할 수 있어 실험적 활용도가 높을 것으로 기대하고 실험을 진행중이다. 특히, 펄스압축 과정이 제대로 이루어 졌는지 확인하기 위해 아세토나이트릴 용액을 측정 한 뒤 이를 각각의 파장대에서 푸리에 변환(Fourier transform)을 하였을 때 C-H 신축 진동인 2900 cm^{-1} 이 잘 관찰되었다(그림 2). 또한 프로브 안정도를 테스트 하였을 때 30000 펄스의 평균으로 RMS fluctuation을 측정해 봤을 때 실제 실험에서 $2 \times 10^5 \Delta A$ 정도의 시그널을 구분해낼 수 있는 것으로 판명됐다(그림 3). 프로브 스펙트럼이 상대적으로 블루 쪽이 약하게 CCD로 들어가는 문제가 발견됐었는데, 이는 직사각형의 점진적으로 변화하는 ND 필터를 통해 블루에 있는 빛은 강하게, 레드 쪽 빛은 약하게 넣어주면서 밸런스를 맞출 수 있었다.

가시광선 영역의 비선형 광 파라메트릭 증폭 펄스의 안정도를 더욱 극대화 하는 방향으로 광학기기들을 조정 중에 있으며, 이 광대역 순간흡수 분광법을 공명이 맞는 다양한 분자시스템에 적용하여 연구를 할 계획에 있다. 특히, 초기에 생긴 파속이 특정 동역학에 따라 어떻게 변화하는지를 분석하면 구조변화와 특정 동역학의 상관관계를 면밀히 밝혀낼 수 있을거라 기대하고 있다.

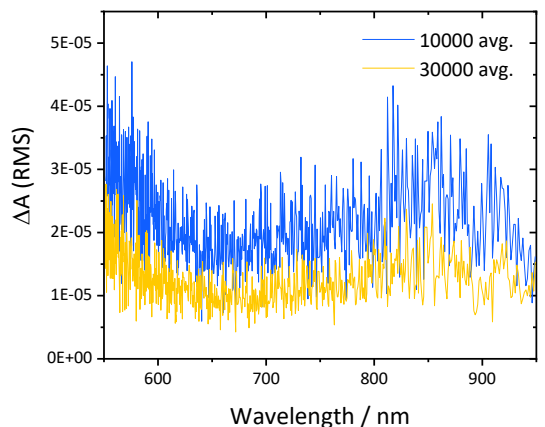
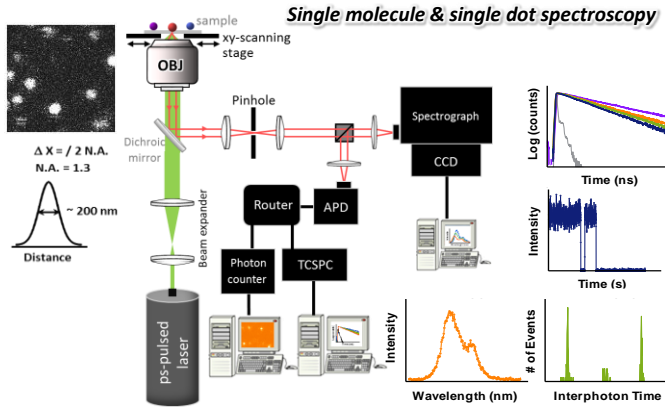


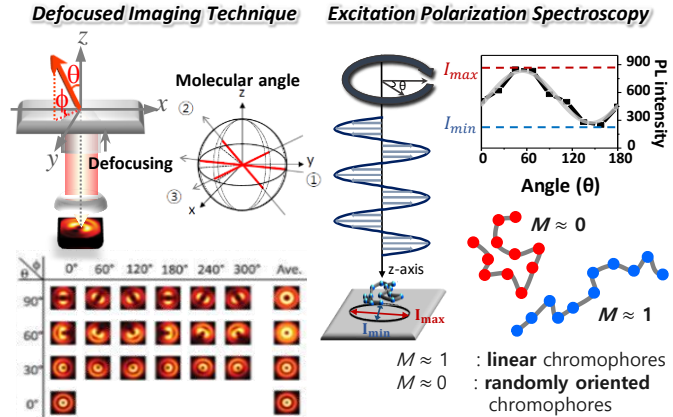
그림 3. 프로브 안정도 테스트 결과.

Space-Resolved Spectroscopy

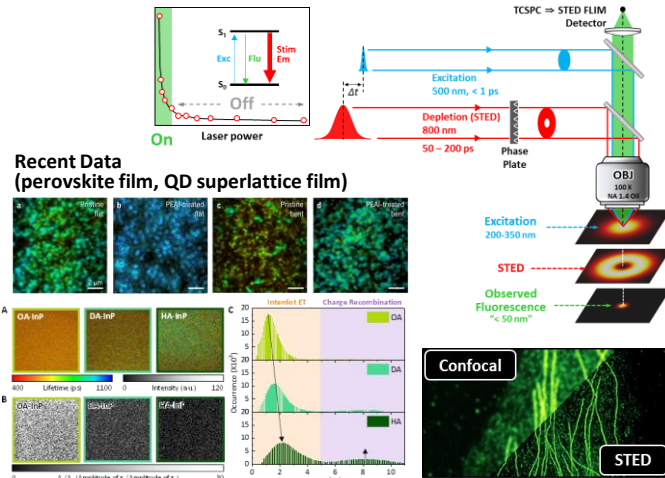
Confocal Laser Scanning Microscopy



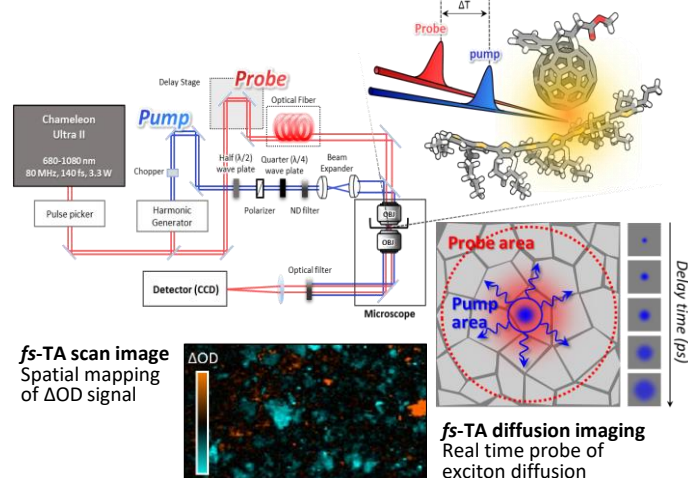
Wide-field Microscopy



Stimulated Emission Depletion Fluorescence Lifetime Imaging (STED FLIM)



Transient Absorption Microscopy (TAM)



1. 공초점 현미경법 (Confocal Microscopy) for single molecule & single dot spectroscopy

공초점 현미경법은 공초점 원리를 이용하여 초점과 일치하는 빛만을 선택적으로 검출하는 레이저 현미경법이다. 이를 이용하면 단분자, 단일 입자 수준에서 형광세기 추이, 형광 스펙트럼, 형광 소멸 시간을 측정할 수 있으며, 분자의 형광 편광 정보 또한 동시에 얻을 수 있다. 공초점 방식의 공간 분해능은 회절 한계인 $\lambda/2 \approx 200 \text{ nm}$, single photon counting 시스템의 시간 분해능은 200 ps 이다.

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

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

3. 유도 방출 감소 형광 수명 이미징 (Stimulated Emission Depletion Fluorescence Lifetime Imaging, STED FLIM)

형광 현미경의 공간 분해능을 회절 한계 너머로 향상시키는 방법 중 가장 직접적이고 효과적인 방법은 유도 방출 감소(stimulated emission depletion, STED) 기술을 이용하는 것이다. 도넛 모양의 STED 광의 파장, 세기, 여기광과의 지연 시간에 따라 얻어지는 형광 이미지의 공간 분해능은 50 나노미터 혹은 그 이하로 조절할 수 있다. 이러한 초고분해능 형광 현미경을 이용하면 기존에는 분해될 수 없던 밀접한 부위에서의 형광 소멸 동역학 정보를 구분하여 얻을 수 있다. 최근 다양한 박막 시료의 FLIM 이미징 분석을 활발히 진행하며 시공간 분해 전하 동역학 연구의 폭을 넓혀가고 있다.

4. 순간 흡수 현미경법 (Transient Absorption Microscopy)

다양한 유/무기 소재가 응용되는 형태인 고체 박막 상태의 물성을 파악하는 것은 중요하다. 공간적 불균일성을 갖는 박막 내에서 물질 단위체 배열 형태에 따른 들뜬 상태 동역학을 조사하기 위해 시간과 공간 분해능을 동시에 갖는 순간 흡수 현미경 시스템을 구축하고 있다. 들뜬 상태의 공간적 분포, 박막 내 엑시톤/전하의 확산 및 전달 과정을 관찰하고자 한다.

Real-time Observation of Structural Dynamics Triggering Excimer Formation in a Perylene Bisimide Folda-dimer

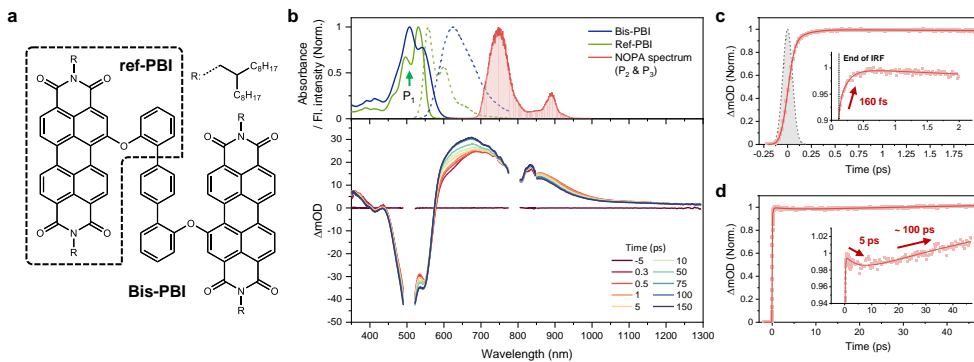


그림 1. 연구 물질의 분자 구조 (a). 정류 및 들뜬 상태 흡수 스펙트럼 (b). 들뜬 상태 동역학 (c and d)

지난 수년 간 본 연구팀은 퍼릴렌 비스이마이드 (Perylene Bisimide, PBI) 쌍임체 내의 다양한 동역학에 대해 규명한 바 있다. 그 중에서도 대면 쌍임 구조 (face-to-face stacking) 에서 엑시머(excimer)는 가장 흔히 관측되는 현상이다. 엑시머는 흔히 에너지의 이동을 방해하는 트랩 상태로 알려져 있기 때문에, 엑시머의 특성을 밝히기 위한 노력을 계속해왔다. 지금까지의

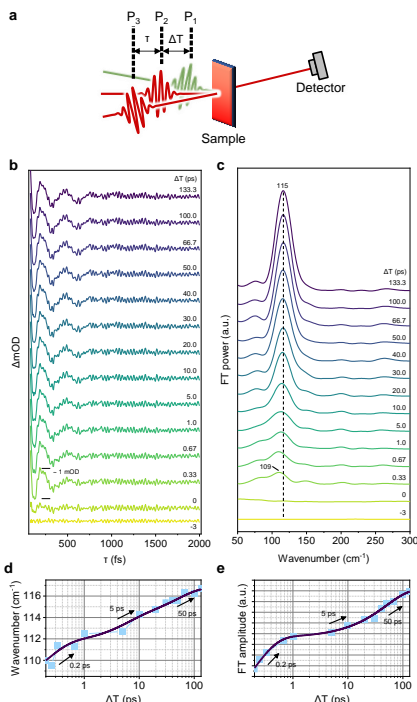
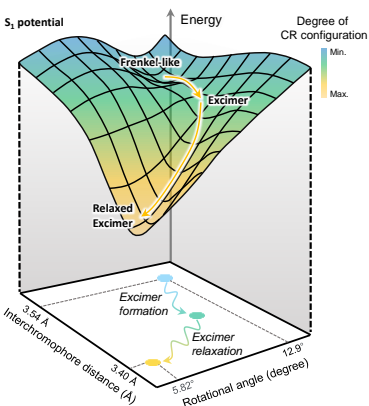


그림 2. 순간 흡수 라만 분광법 모식도 (a). 들뜬 상태에서의 진동 파속 운동 신호 (b). 톨루엔에서의 시간 분해 라만 스펙트라 (c). 주요 모드의 파수-시간 곡선 (d), 주요 모드의 세기-시간 곡선 (e)

연구들을 통해 엑시머가 단순히 트랩 상태가 아닌 용매 등의 주변 환경의 변화 속에서 전하 분리 상태 (Charge transfer state) 나 멀티엑시톤 상태 (Multiexciton state)로 전이가 될 수 있는 중간체의 역할을 할 수 있음이 이론 및 실험들을 통해 제시되었다. 또한, 더불어 퍼릴렌 비스이마이드는 쌍임 구조에 따른 분자간 상호작용이 굉장히 민감하게 조절될 수 있기 때문에 엑시머 형성과 정 뿐만 아니라, 엑시머가 다른 상태로 전이되는 과정 속에서의 구조 변화를 직접 관측하는 것은 엑시머의 성질을 보다 근본적으로 이해할 수 있을 것이라 예측된다. 이에, 본 연구팀은 구조 변화를 보기 용이한 퍼릴렌 비스이마이드 이합체 (그림 1)의 시간 분해 라만 스펙트럼을 관측하여 실제 엑시머가 발현되고 안정화됨에 따라 동반되는 구조 변화를 관측하고자 하였다. 엑시머의 구조 동역학 관측을 위해 sub-10 fs의 라만 펌프는 엑시머 상태로 알려진 넓은 영역의 들뜬 상태 흡수 밴드에 맞추었다 (그림 1 b). 또한 그림 1-c는 구조 변화에 따른 들뜬 상태의 흡수 변화의 정도를 보여준다. 관측된 라만 스펙트럼은 시간 분해 흡수 실험을 통해 관측된 엑시머 형성과정 (200 fs) 및 안정화 과정 (5 and 50 ps)과 동일한 시간에 맞추어 116cm⁻¹에 해당하는 라만 모드의 청색편이를 관측하였다.

DFT 계산을 통해 노말 모드를 분석해 본 결과, 116 cm⁻¹에 해당하는 모드는 분자간 거리를 크게 조절해주며 동시에 약간의 오비탈 상호작용을 조절해줄 수 있는 모드 (out-of-plane, OOP mode)임을 알 수 있었다. 진동수 영역에서 라만 모드 분석에 더불어, 시간 영역에서의 라만 분석을 진행하였다 (그림 3). 진동수 영역에서의 분석과 동일하게 OOP 모드가 엑시머 형성과정 (200 fs) 및 안정화 과정 (5 and 50 ps)에 맞추어 청색편이를 보여 진동수 영역에서의 분석을 확인할 수 있었다. 또한, 해당 분석을 통하여



엑시머가 형성되는 시간 영역에서 OOP mode에 해당하는 진동 파속의 감폭이 엑시머 형성시간 (200 fs)에 상응하는 결과를 관측하였다. 이는, 해당 진동 운동이 엑시머 형성과정에 직접적으로 관여한다는 증거로 여겨질 수 있다. 위 결과는 이론적으로만 제시되었던 분자간 거리가 빠르게 (~ 200 fs) 바뀌며 엑시머가 형성되고, 추가적인 거리조절에 의해 엑시머가 안정화되는 (~ 1 and 50ps) 구조변화를 실험적으로 최초로 보여주었다.

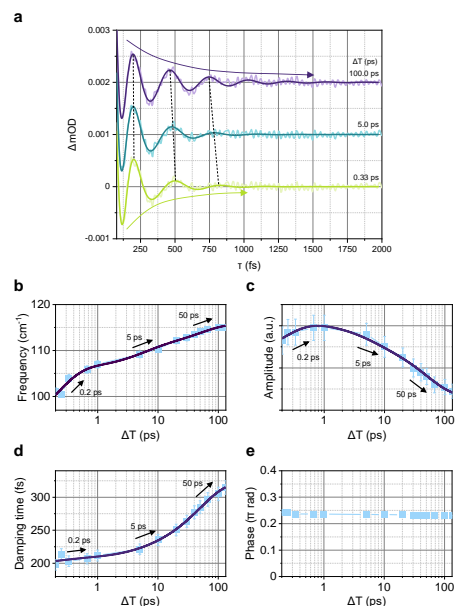


그림 3. 시간 영역에서의 진동 파속 운동 신호 분석 (a). 진동 파속 운동 신호 (b). 진동 세기 운동 신호 (c). 감폭 운동 신호 (d), 주기 운동 신호 (e)

Steering the Multiexciton Generation in Slip-Stacked Perylene Bisimide Oligomer via Exciton Coupling

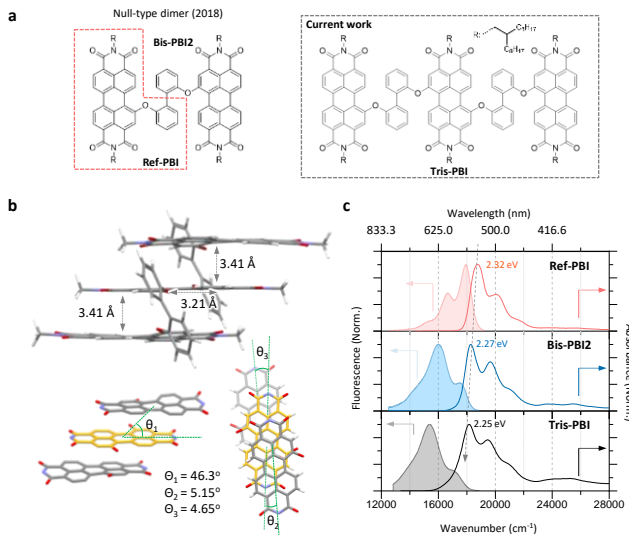


그림 1. 연구 물질의 분자 구조 (a), X-선 단결정 구조 (b), 정류 상태 흡수 및 발광 스펙트라 (c)

X-선 단결정 구조를 통하여 합성된 삼합체의 구조를 면밀히 분석하여, 본 연구에서 이용한 삼합체가 이론적으로 제시된 단일항 분열 현상이 굉장히 효율적으로 일어날 수 있는 분자 구조에 속한다는 사실을 밝혔다 (그림 1b). 또한, 단량체 및 이합체와 비교하였을 때 삼합체의 정류 상태 흡수 스펙트럼(그림 1c)은 강한 낮은 에너지 흡수 밴드 (red-edge band, CT band)와 에너지 안정화를 보인다. 이는 삼합체가 바닥상태에서 강한 분자간 상호작용을 하고 있음을 나타낸다. 흥미롭게도, 삼합체의 경우 560 nm의 여기 파장을 기준으로 형광의 형태가 바뀔을 관측하였다. 이는 낮은 에너지 흡수 밴드를 여기 할 때, 들뜬 상태 동역학이 달라짐을 암시한다. 따라서, 두 가지 여기 파장 (550 nm, HP; 600 nm, LP)을 이용하여 들뜬 상태 동역학을 조사하였다 (그림 2). 들뜬 상태 흡수 분광법은 두 여기 파장에 따른 극명한 차이를 보여준다. HP를 사용한 경우에 초기에 강한 유도 방출 (stimulated emission)이 500 fs로 줄어들며 넓은 형태의 들뜬 상태 흡수 밴드가 형성되는데, 이는 엑시머와 유사한 상태 (FE-Ex.)로의 전이를 나타낸다. 이후에, 구조 변화를 거치며 삼중항 쌍을 나타내는 600 nm 부근의 밴드가 700 ps로 증가한다. 이는 700 ps의 비효율적인 멀티엑시톤 (multiexciton generation, MEG) 형성을 나타낸다. 이와는 대조적으로, LP의 여기 파장을 사용한 경우는 500 fs의 굉장히 효율적인 MEG 현상이 관측되었다. 또한 초기 스펙트럼 상에서 유도 방출의 세기가 약하게 관측되는 것을 통하여 초기 들뜬 상태의 강한 전하 분리 특성을 유추할 수 있다. 순간 형광 분광법은 순간 흡수 분광법으로 규명한 멀티엑시톤 상태를 보다 명확히 보여준다 (그림 2g). 또한, 500 fs의 형광의 에너지와 전자-진동의 형태는 초기의 비편재화 정도 (HP - 이합체, LP - 삼합체)를 보여주며, 이는 HP의 여기 파장이 엑시머 중간 상태를 유도하는 데 초기 상태의 비편재화가 영향을 줄 수 있음을 나타낸다. 위 결과는 분자 레벨에서 엑시톤 비편재화, 엑시머 상태, 전하 전이 상태, 오비탈 상호작용 등이 단일항 분열에 미치는 영향을 최초로 규명하였다.

단일항 분열 현상 (singlet exciton fission)은 하나의 단일항 (singlet exciton)이 두 개의 삼중항 (triplet exciton)으로 분열되는 에너지 증폭 과정 (exciton multiplication process)으로 지난 십년 동안 많은 주목을 받고 있다. 실제 소자에 응용하기 위해 단일항 분열 현상에 대한 메커니즘 이해는 필수적이기 때문에, 다양한 발색단으로 구성된 이합체들을 이용하여 단일항 분열 현상에 대한 메커니즘을 분석해오고 있다. 이합체 내의 분자 구조 조절을 통한 분자간 상호작용을 조절하거나, 용매 등의 외부 조건을 변화시켜 단일항 분열 현상이 직접 형성 메커니즘 (direct mechanism) 혹은 전하 분리 상태 메커니즘 (indirect mechanism, charge-transfer mediated mechanism)을 통해 발생된다는 것을 증명하였다. 하지만, 초고속 단일항 분열 (ultrafast singlet exciton fission) 혹은 트랩 상태 (trap state)를 통한 단일항 분열 등의 현상은 이합체 내에서 재현되지 못하였다. 본 연구단은 합체와 고체상의 다리 역할을 할 수 있는 엇갈려 쌓인 삼합체 (slip-stacked trimer)를 합성하였고, 이를 통해 직접 형성 메커니즘과 엑시머의 역할 등 단일항 분열 현상 메커니즘을 보다 실질적인 단계에서 증명하였다.

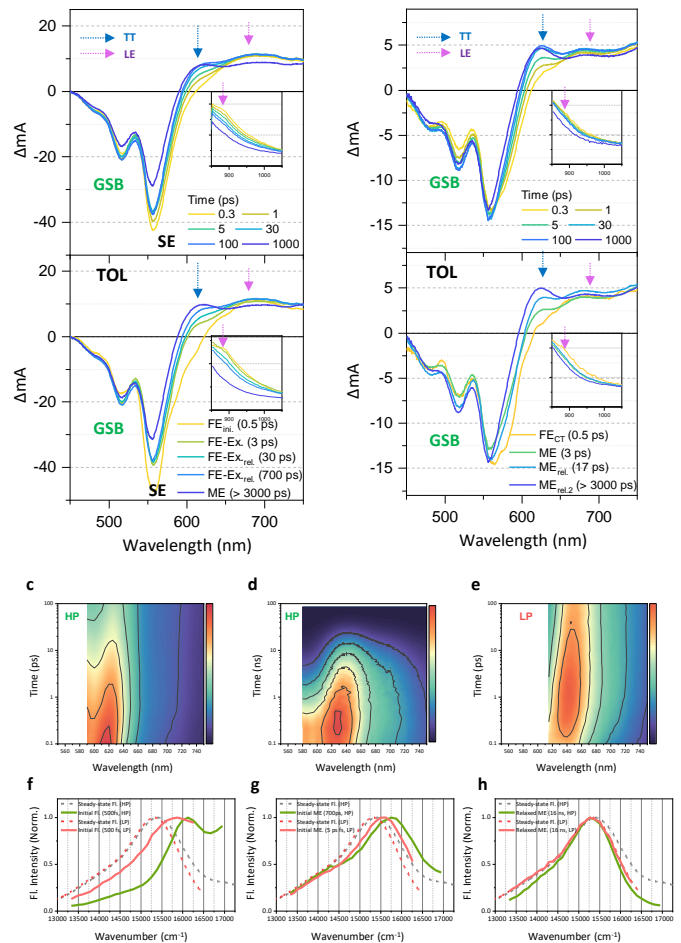


그림 2. 톨루엔에서의 시간 흡수 스펙트라 (a-b), 들뜬 상태 형광 스펙트라 (c-e), 대표 형광 스펙트라 (f-h).

Singlet Exciton Fission via Multiconfigurational Excited State

단일항 엑시톤 분열 (singlet exciton fission) 현상이란 빛에 의하여 형성된 하나의 단일항 엑시톤이 두 개의 삼중항 엑시톤으로 분열되는 것을 말한다. 최근 MIT 대학의 마크 발도 (Prof. M. Baldo) 그룹의 연구 결과에 따르면 실리콘 기반의 태양전지에 테트라센 분자체를 효과적으로 활용할 수 있음이 보고 되었다 (*Nature*, 2019, 571, 90-94). 광전자 소자로의 응용성을 주목 받게 됨에 따라, 단일항 분열 현상을

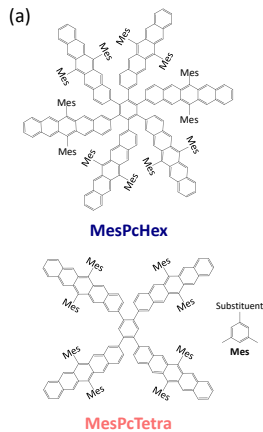
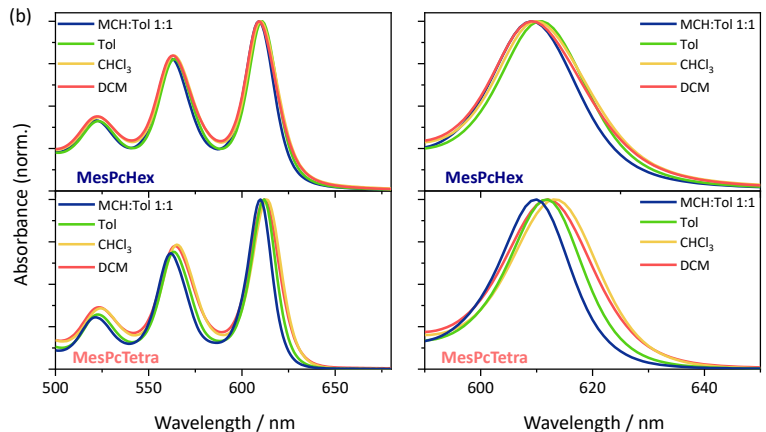


그림 1. (a) 본 연구에 사용된 두 분자체들의 구조 (MesPcHex & MesPcTetra) (b) 용매 극성에 따른 정류 상태 흡수 스펙트라와 확대된 0-0 에너지 밴드.



일으키는 다양한 분자체들에 대한 관심이 높아지게 되었으며 또한, 단일항 분열 현상을 효율적으로 유도하는 분자체 간의 커플링을 밝히는 것이 중요하게 인식되었다. 단일항 엑시톤 분열 현상을 메커니즘은 단일항과 삼중항 쌍 다중 엑시톤 상태 간의 다이렉트 커플링 (direct coupling mechanism) 혹은 전하 이동 상태의 도움을 받는 메커니즘이 (charge-transfer mediation) 제시되어 왔다. 이러한 메커니즘들에 대하여 단일항 엑시톤의 비편재화 (exciton delocalization) 정도, 결맞음 진동 모드 (vibronic coupling) 그리고 무질서도 변화 (entropy enhancement) 등이 영향을 줄 것으로 제시되어 왔다. 지금까지 합성된 분자 이량체 및 다량체들은 J타입의 선형 구조를 가지는 형태들로 다수 합성되어 왔고 이에 따라 단일항과 삼중항 쌍 다중 엑시톤 상태간의 다이렉트 커플링이 주되게 영향을 미치는 것으로 밝혀졌다. 하지만 실제 고체상의 테트라센 혹은 펜타센 박막들은 헤링본 (herringbone structure) 형태의 쌓임 구조를 가지고 있으며 발색단 간의 오비탈 상호작용이 충분히 작용하는 것으로 알려져 있다. 이에 따라 선형 구조에서 주되게 작용하는 공유 결합을 통한 (through-bond coupling) 상호작용 이외에, 공간적 오비탈 중첩에 의한 상호작용이 (through-space coupling) 단일항 엑시톤 분열 동역학에 미치는 영향을 연구하는 것이 여전한 숙제로 남아 있다. 따라서 본 연구진은 공간적 상호작용이 충

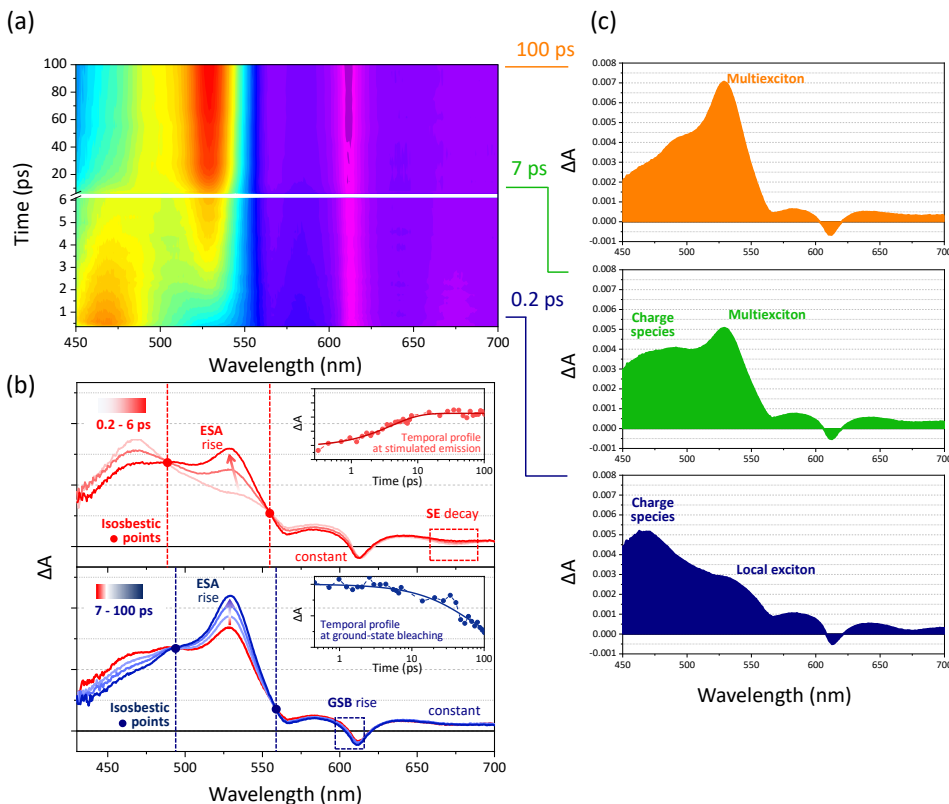


그림 2. (a) MesPcHex 분자체의 펌프초 순간 흡수 2D 맵 (b) 순간 흡수 스펙트라의 시간에 따른 변화 (c) 특정 시간에서의 순간 흡수 스펙트라 (0.2, 7 & 100 피코초)

분히 작용할 것으로 생각되는 타이트 패킹 형태의 덴드리머 구조를 도입하였다. 사전 연구에서 이용된 덴드리머 구조체들의 치환기인 틱스 그룹을 (TIPS) 메시틸 (Mesityl) 그룹으로 치환함으로써 타이트하게 패킹되어 있는 육량체를 합성하였다. 메시틸 그룹의 작은 입체 장애로 (steric hindrance) 인하여 여섯 개의 펜타센 발색단이 중앙의 페닐 유닛에 다이렉트하게 연결되었다. 본 구조체의 대조군으로 오비탈 중첩이 작게 나타날 것으로 고려되는 사랑체도 함께 합성하였으며, 두 덴드리머 구조체에 대하여 단일항 엑시톤 분열 현상을 연구하였다. 본 연구를 위하여 정류상태 분광 분석, 시간 분해 분광 측정 그리고 양자 화학 계산이 함께 진행되었다.

시간 분해 분광 측정에 앞서 용매의 극성에 따른 정류상태 흡광 및 형광 스펙트라가 측정되었다. 사랑체 형태의 덴드리머와 비교하였을 때, 육량체의 경우에는 상대적으로 넓은 흡광 밴드 형태

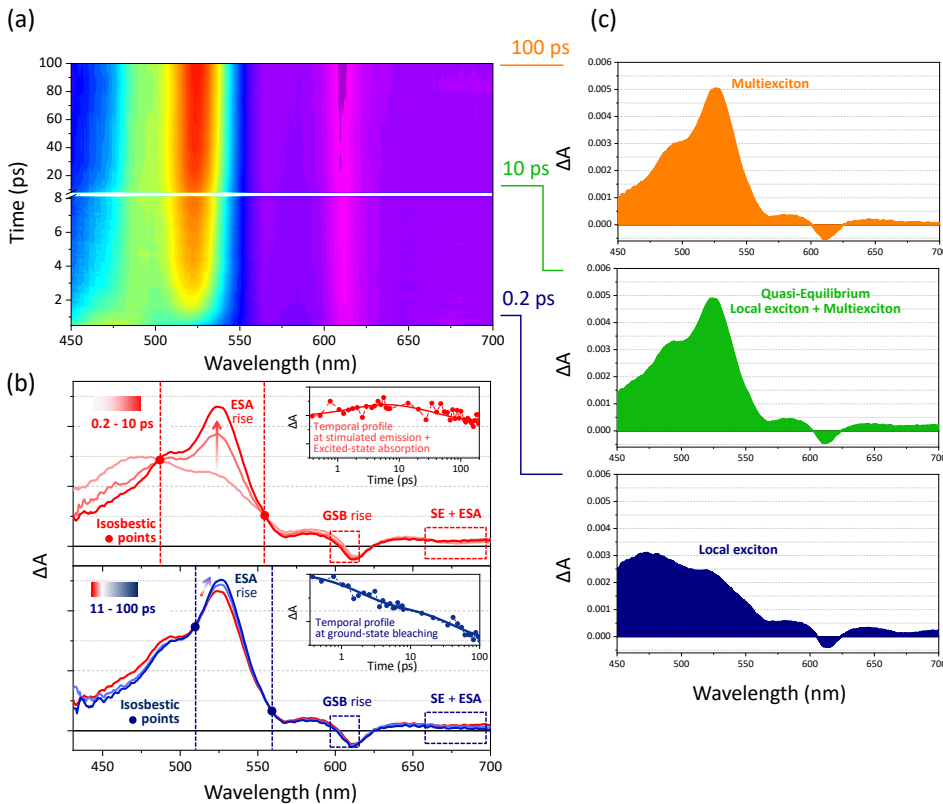


그림 3. (a) MesPcTetra 분자체의 펨토초 순간 흡수 2D 맵 (b) 순간 흡수 스펙트라의 시간에 따른 변화 (c) 특정 시간에서의 순간 흡수 스펙트라 (0.2, 10 & 100 피코초)

보이는 것으로 관측되었다. 단일항 분열 현상이 두 개의 주된 채널을 통하여 일어나고 본 동역학을 따라 삼중항 쌍 다중 엑시톤 상태가 형성되었다. 이것은 두 번에 걸쳐 일어나는 삼중항 쌍 상태의 흡광 밴드 증가와 바닥상태 블리칭 밴드의 증가로 설명된다. 또한 본 동역학이 용매 극성에 영향을 받지 않는 것과 순간 흡수 스펙트라 또한 용매 극성에 영향을 받지 않는 것을 바탕으로 사랑체 덴드리머에서 일어나는 단일항 엑시톤 분열 현상은 다이렉트 커플링 메커니즘에 의한 것으로 평가된다. 이것은 공간적 오비탈 중첩에 의한 상호작용 및 전하 이동 상호작용이 미약하게 발현되는 기존의 선형 형태의 분자 이중체 및 다중체에서의 결과와 상응하는 결과로 사료된다.

반면, 정류 상태 흡광 및 형광 스펙트라로부터 전하 이동 상호작용이 충분히 작용할 수 있을 것으로 평가되는 타이트 패킹 육량체의 경우 뚜렷한 용매 극성에 따른 단일항 분열 동역학을 보였다. 용매의 극성이 증가함에 따라 단일항 엑시톤 분열 현상의 동역학이 보다 빠르게 일어났으며, 순간 흡수 스펙트라의 밴드 형태가 용매의 극성에 따라 명확하게 변화하는 것을 관측할 수 있었다. 특히 450-500 나노미터 영역에 해당하는 들뜬 상태 흡수 밴드가 극성이 큰 용매에서 강하게 나타났으며, 본 에너지 영역은 메시틸 펜타신의 양이온 및 음이온의 흡광 밴드들이 나타나는 영역으로 알려져 있다. 따라서 육량체 덴드리머의 경우 들뜬 상태에 관측되는 양자 상태들이 전하 분리 상태와 중첩된 상태로 평가된다. 순간 흡수 스펙트라의 분석을 바탕으로 들뜬 상태의 초기에는 프렌켈 엑시톤과 전하 이동 상태의 중첩 상태가 관측되고 수 피코초에 해당하는 속도 상수를 가지고 삼중항 쌍 다중 엑시톤과 전하이동 상태의 중첩 상태와 형성되게 되는 것으로 평가된다. 이후의 동

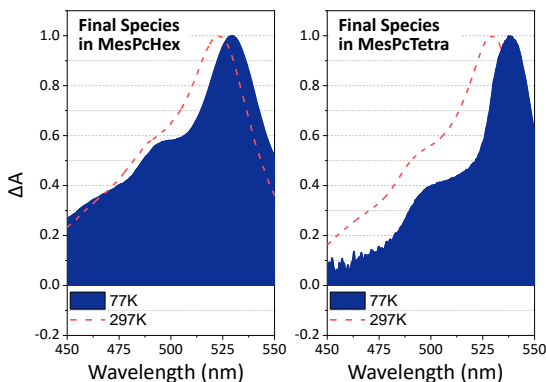


그림 4. 저온 (77 K) 및 상온에서의 삼중항 쌍 멀티 엑시톤 상태의 순간 흡수 스펙트라 비교 (좌) MesPcHex (우) MesPcTetra.

와 0-0 밴드의 갈라짐이 관측되었다. 특히 0-0 밴드의 갈라짐 정도는 더 큰 극성을 가지는 용매에서 보다 큰 형태로 관측되었고, 주되게 관측되는 0-0 밴드를 기준으로 낮은 에너지 영역의 흡광 세기가 증가하였다. 이는 육량체 덴드리머 내에 존재하는 펜타신 간의 오비탈 중첩으로부터 기인하는 전하 이동 상호작용에 (short range charge-transfer interaction) 의한 것으로 평가된다. 또한 형광 스펙트라 역시 더 극성이 큰 용매에서 더 넓은 밴드 형태로 발현되며 보다 단파장 영역에서 관측되는 것을 볼 수 있었다. 이러한 정류 상태 흡광 및 형광 스펙트라를 바탕으로 용매 극성에 따른 순간 흡수 스펙트라가 측정되었다.

펨토초 순간 흡수 분광 측정을 바탕으로 단일항 엑시톤 분열 현상의 동역학을 조사하였다. 타이트 패킹 구조체의 대조군인 사랑체 덴드리머의 경우 사전 연구에서 조사되었던 팁스 그룹으로 치환된 사랑체와 정성적으로 동일한 단일항 엑시톤 분열 동역학을

역학에 따라 순수한 삼중항 쌍 다중 엑시톤이 수십 피코초의 속도 상수를 가지고 형성되는 것을 관측할 수 있었다. 즉 본 전하 이동 상호작용이 발현되는 육량체 덴드리머의 경우, 전하 이동 상태와 중첩된 양자 상태들을 경유하여 단일항 엑시톤 분열 현상이 일어나는 것으로 사료된다.

전하 이동 상태와의 중첩을 통해 일어나는 본 단일항 분열 현상의 에너지틱스를 조사하기 위해 저온에서의 순간 흡수 스펙트라가 측정되었다. 사랑체 덴드리머와 비교하였을 때 육량체의 경우 명확하게 다른 저온에서의 순간 흡수 스펙트럼 형태가 관측되었다. 사랑체 덴드리머의 좁아진 흡수 밴드와 비교하였을 때 육량체의 경우 여전히 넓은 밴드 형태를 보임과 함께, 전하들의 흡광이 나타나는 450-500나노미터의 흡수 밴드들이 증가하는 것을 볼 수 있었다. 육량체의 경우 삼중항 쌍 다중 엑시톤에서 순수한 삼중항 다중 엑시톤으로의 전이가 흡열 과정일 것으로 예측되며 덴드리머 구조에서 기인한 엔트로피 향상으로 비교적 자발적으로 단일항 분열 현상이 일어날 것으로 평가된다. 엔트로피 및 엔탈피 변화의 기여도가 서로 상응하게 되는 보다 낮은 온도에서의 (액체 질소 이하의 온도) 시간 분해 측정을 통해 보다 명확히 밝혀질 것으로 기대한다.

Ultrafast Charge Transfer in Donor–Pyrene–Acceptor Systems

파이 전자를 갖는 유기 분자 시스템 중 하나인 파이렌 (pyrene) 은 매우 큰 흡광 계수를 가지고 있기 때문에 유기발광소자 및 염료 감응형 태양전지 등의 응용을 위한 흡광 물질로서 사용하기에 매우 적합하다. 용액상 및 고체상의 실제소자로 쓰이기 위해서는 실제 소자 상태에서의 엑시톤 및 전하이동자들의 동역학적인 정보가 반드시 필요하다. 빛에 의해 유발된 전자 이동이나 전하 이동 현상 (photoinduced electron transfer or charge transfer) 은 피코초 이하 매우 빠른 시간에 일어나기 때문에 극초단 분광학적 기술들을 필요로 한다.

우리 그룹의 선행 연구에서는 형광 상위 전환 기술 (fluorescence up-conversion technique) 을 이용한 시간 분해 형광 스펙트라 관측을 통해 전자 주개-파이렌-전자 주개 물질에서의 방출 현상이 주개의 국소 여기 상태 (locally-excited state) 의 방출에서 초기 전하 이동 상태 (charge transfer state) 방출로 뚜렷한 형광 스펙트럼 변화가 ~ 400 fs로 관측되었고 이를 통해 전하 이동 메커니즘을 밝힌 바 있다 (*J. Phys. Chem. Lett.* 2011, 2 (7), 818-823).

상위 전환 기술을 사용하는 시간 분해 형광 분광법은 전하 이동 역학을 설명하기 위해 널리 이용되어 왔으나, 국소 여기 상태와 초기 전하 이동 상태가 등에너지 관계를 가질 때에는 국소 여기 상태 및 전하 이동 상태의 방출을 구별하기 어렵다는 한계가 있다. 파이렌 분자가 다리리 이어진 전자 주개-파이렌-전자 받개 시스템 (그림 1) 은 국소 여기 상태의 방출과 초기 전하 이동 상태 방출이 동일한 에너지 범위에서 일어나는 것으로 짐작되었다. 따라서 본 연구에서는 전자 주개-파이렌-전자 받개 시스템에 대해서 전하 이동 역학을 조사하기 위해 시간 분해 형광 이방성 기술을 도입하였다. 그 결과로 ~ 200 fs의 용매 독립적인 초고속 전하 이동 프로세스를 관측할 수 있었다 (그림 2). 전자 주개-파이렌-전자 주개 분자는 비단열 표면을 통해 ~ 400 fs의 속도로 전하 이동이 일어난다는 점을 보였지만 (그림 3, 왼쪽), 전자 수용체를 도입한 전자 주개-파이렌-전자 받개 분자에서는 국소 여기 상태와 전하 이동 상태 간 파이렌(다리)을 매개로 한 강력한 전자 결합을 통해 단일 표면으로 초고속으로 전하 이동이 발생한다는 사실을 밝혔다 (그림 3, 오른쪽). 따라서 전자 받개의 도입은 전하 이동으로의 추진력이 감소하여 전하 이동 특성을 향상시킨다는 점을 새롭게 확인할 수 있었다. 본 연구 결과는 파이렌 기반의 전자 주개-파이렌-전자 받개 분자를 감광제의 재료로서 효율적으로 이용하도록 설계하는 데 새로운 길을 열어줄 것으로 인정받아 *J. Phys. Chem. Lett.* 에 게재되었다.

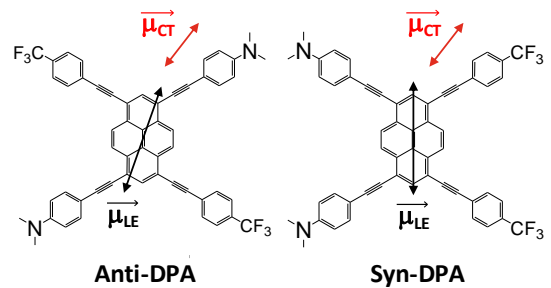
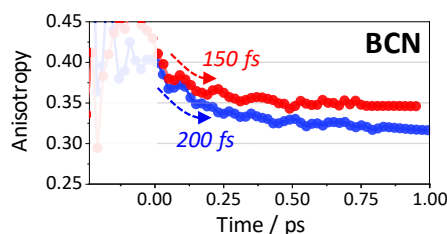
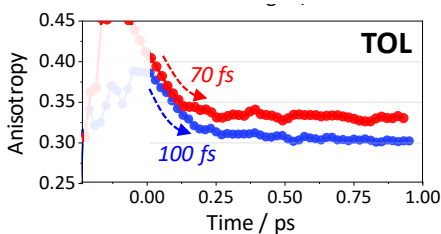


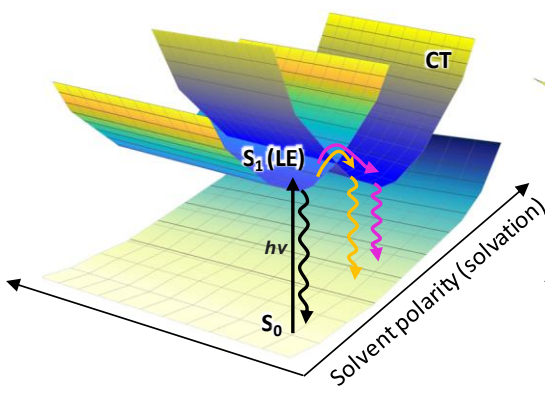
그림 1. 주개 및 받개의 위치에 따른 파이렌 유도체.



Anti-DPA
Syn-DPA

그림 2. 톨루엔과 벤조나이트릴에서의 펨토초 시간 분해 형광 이방성 감쇠 곡선.

Donor–Pyrene–Donor
non-adiabatic surface



Donor–Pyrene–Acceptor
adiabatic surface

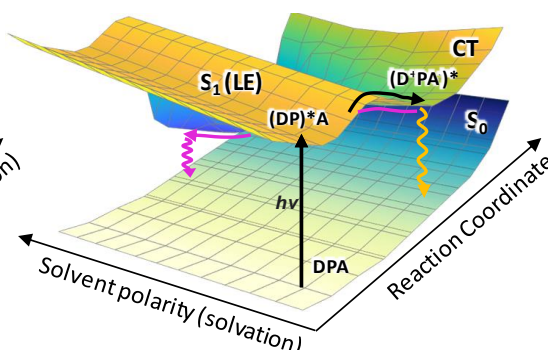


그림 3. 톨루엔 (분홍색 화살표) 및 벤조나이트릴 (노랑색 화살표)에서의 (왼쪽) 전자 주개-파이렌-전자 주개 물질 및 (오른쪽) 전자 주개-파이렌-전자 받개 물질에서의 전하 이동 동역학. D는 전자 주개, P는 파이렌, A는 전자 받개를 나타냄.

Modulations of Metal-Ligand Interaction by Hückel-Möbius Switching

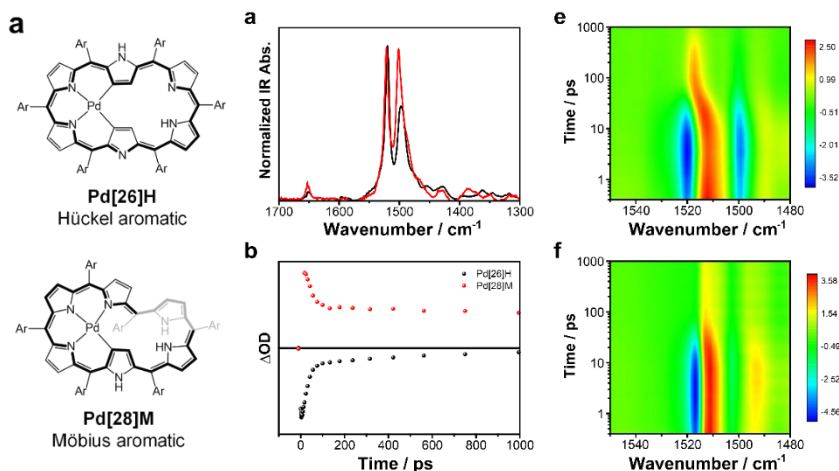


그림 1. 팔라듐 헥사피린의 분자구조와 시간분해 적외선 스펙트럼

다른 방향성 변환 현상을 금속포피린의 분자 성질을 조절하는데 이용하고자 하였다. 이를 위해 우리는 같은 방향성을 가지며 각각 휴켈과 뫼비우스 구조를 가지고있는 팔라듐 헥사피린 Pd[26]H와 Pd[28]M에 주목했다. 두 팔라듐 헥사피린은 서로 산화환원 작용에 의해 얻어지는데 이때 파이전자 개수에 따라 방향성을 가질 수 있는 휴켈, 뫼비우스 구조를 선택하여 피롤기의 이동이 일어나는 특수한 시스템이다. 두 분자의 흡수 스펙트럼을 보면 모두 강한 Soret밴드와 NIR영역에 Q 밴드 구조를 가지며 기존의 방향성을 가지는 포피린 유도체의 공통된 특징을 나타내고 있지만 Pd[26]H의 흡수 스펙트럼이 소멸계수가 작고 더 넓은 특징을 보이고 있다.

순간흡수 스펙트럼에선 두 분자 사이에 극명한 들뜬상태 동력학 차이가 관측됐다. Pd[28]M의 경우는 금속에 의한 중원자 효과 (heavy-atom effect)에 의해 삼중항 상태로의 계간전이가 보였지만 Pd[26]H는 710 ps의 수명시간을 가지고 바닥상태로 떨어지는 감쇠곡선을 보였다. 시간분해 적외선 스펙트럼에선 소멸시간에 따른 Pd[26]H의 meso-치환기의 밴드가 이동하는 것이 관측이 되어 금속의 중원자효과에 의한 계간전이가 아닌 금속-리간드 전하이동(MLCT) 현상이 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 양자 계산을 통해 얻은 수직전이 분포에서 Pd[26]H는 기존 방향성 포피린 유도체에서 나타나는 Soret, Q Band 사이에 금속의 기여도가 큰 H-3, H-4 등의 낮은 HOMO들이 참여하는 전이들이 추가적으로 관측되었다. 이러한 극명한 차이가 보이는 것은 구조에 따른 금속-리간드 상호작용 차이에 의해 파이전자구조에 금속의 영향으로 섭동이 일어난 것으로 해석할 수 있다. 평평한 구조를 가지는 휴켈 시스템에선 금속 오비탈과 헥사피린의 파이 오비탈 사이의 겹침이 효과적으로 일어나 파이 전자구조의 변화에 의해 금속의 영향에 의한 들뜬상태 동력학이 일어나지만, 뒤틀린 구조를 가지는 뫼비우스 시스템에선 오비탈 겹침이 작고 파이전자 구조에 대한 영향이 없이 중원자 효과만 작용하기 때문에 삼중항 상태로의 효과적인 전이가 이뤄지는 것을 밝혔다.

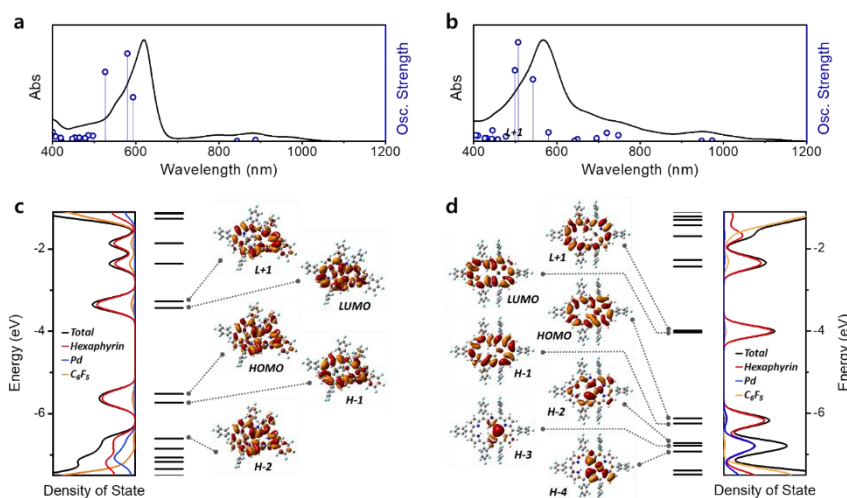


그림 2. 팔라듐 헥사피린의 TD-DFT 결과와 MO 분포 다이어그램

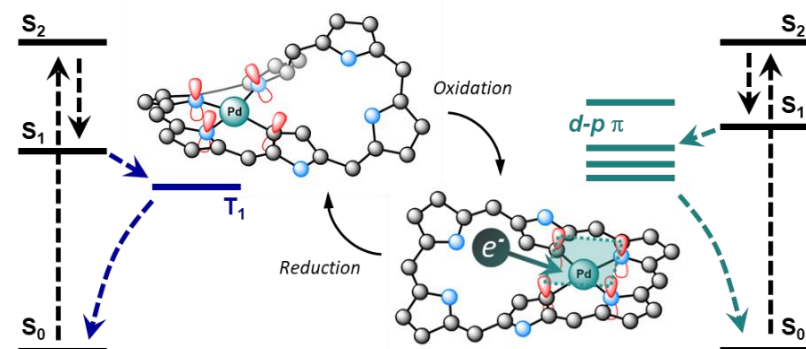
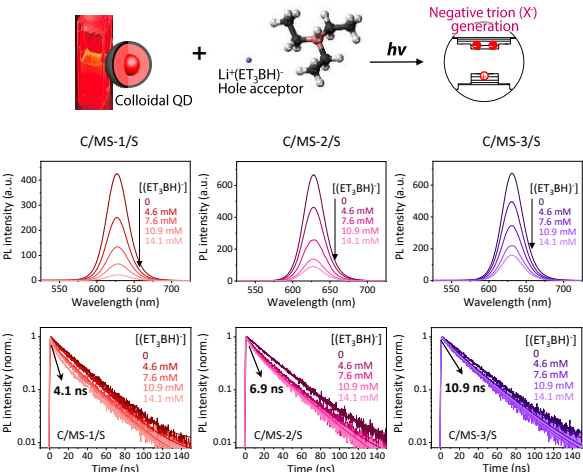


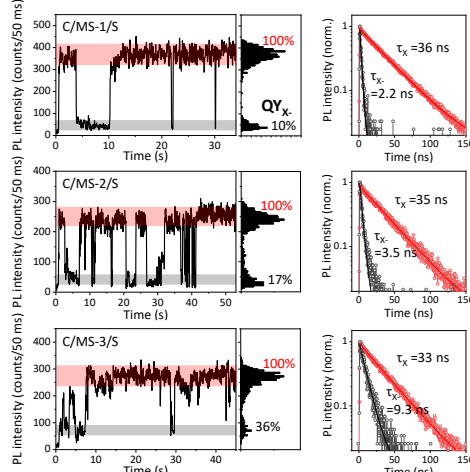
그림 3. 팔라듐 헥사피린의 들뜬 상태 동력학과 전자구조 모식도

Negative Trion Auger Recombination in Highly Luminescent InP/ZnSe/ZnS Quantum Dots

1. Photochemical electron doping



2. Single-dot PL blinking analysis



3. Negative trion QY & k_{Auger}

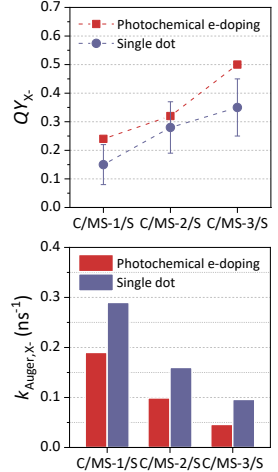


그림 1 중간 셸 두께 별 InP/ZnSe/ZnS 양자점의 음전하 트라이온 형성. 1) 광화학적 전자 주입에 따른 형광 소멸 추이의 변화. 2) 단일점 형광 깜빡임 분석. 3) ZnSe 중간 셸 두께에 따른 음전하 트라이온의 양자 효율 및 오제 재결합 속도 상수

반도체 양자점은 특정 파장에서 밝게 발광하는 특성으로 최근 차세대 디스플레이 물질로 많은 주목을 받고 있다. 하지만 백라이트를 이용하는 기존 디스플레이 방식의 한계를 돌파하기 위해서는 고효율과 안정성을 갖는 자발광 양자점을 개발하는 것이 필수적이다. 자발광 양자점 발광 소자 (QD-LED, QLED)의 구동에 있어 빠르게 일어나는 비발광 과정인 오제 재결합은 소자 효율을 감소시키는 요인 중 하나이다. 본 연구에서는 상용화 수준의 고효율을 보이며 비독성 조성을 갖는 코어/셸/셸 구조의 InP/ZnSe/ZnS 양자점에서 ZnSe 중간 셸 두께에 따른 오제 재결합 과정을 비교 분석하였다. 여기 광 세기에 따른 시간 분해 형광 스펙트럼 측정을 통해 엑시톤-엑시톤 결합 에너지가 중간 셸 두께에 의존하는 것을 관찰하였다. 단일 엑시톤 특성은 중간 셸 두께 변화에 무관하게 일정한 것과 비교해서, 추가 전하가 발생했을 때에는 전하 간 상호작용이 중간 셸 두께의 영향권에 들어오는 것을 알 수 있다.

추가 전하의 영향을 정확하게 파악하기 위해 단일 엑시톤에 추가 전자 하나가 존재할 때의 광학 특성 변화를 살펴보고자 하였다 (그림 1). 광화학적 전자 주입에 따른 나노초 형광 측정과 시간 분해 단일 입자 분광법을 통해 전자 두 개와 정공 하나로 이루어진 음전하 트라이온의 오제 재결합 속도 (k_{Auger})가 중간 셸 두께와 특히 큰 상관관계를 갖는 것을 밝혀냈다. 특히, 단일 양자점의 발광 세기-수명 상관관계를 분석하여 오제 재결합이 느려지는 현상이 추가 전자의 존재로 발생하는 전자 간 반발력에 의한 것이며, 전하 간 정전기적 상호작용을 중간 셸 구조로 조절할 수 있음을 밝혔다.

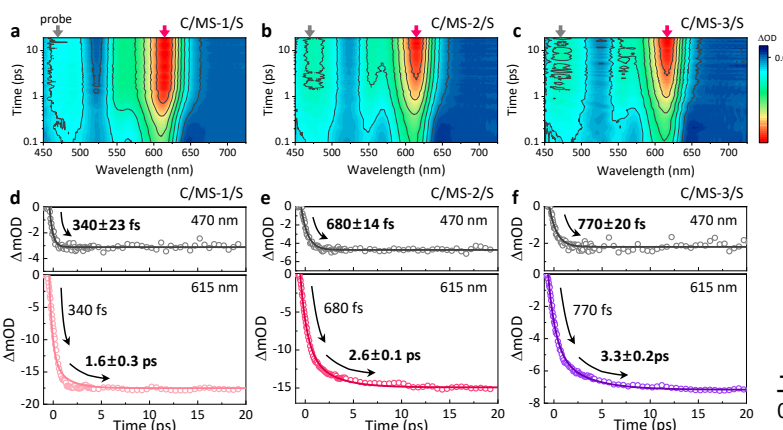


그림 2 (a-c) 높은 에너지 여기 순간 흡수 스펙트럼. (d-f) 밴드 내 이완 동역학.

또한 순간 흡수 분광법을 이용해 높은 여기광 에너지로 ZnSe 중간 셸에 전자를 생성했을 때 밴드 내 이완 동역학 또한 중간 셸 두께로 조절되는 것을 통해 양자점에 높은 에너지의 추가 전자가 존재할 때의 전하 동역학을 중간 셸 두께 제어로 조절할 수 있음을 밝혔다 (그림 2). 이러한 결과는 QLED 소자 성능을 결정하는데 있어 주입되는 초과 전자의 역할과 셸 구조 제어의 효과를 밝혀 차세대 디스플레이 개발에 중요한 지표를 제공하는 점을 인정받아 세계적인 나노 분야 우수 학술지인 *Nano Letters*에 게재되었다.

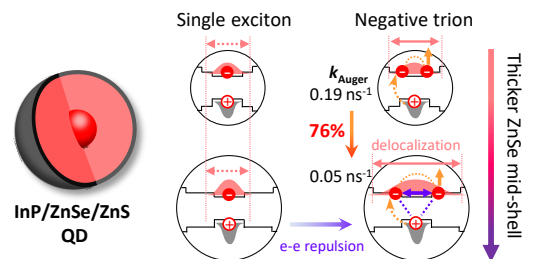


그림 3 InP/ZnSe/ZnS 친환경 양자점의 나노 구조 제어에 따른 전하 간 상호작용 및 오제 재결합 효율 변화

Interacting multiple excitons in single-crystalline InP nanotetrapods

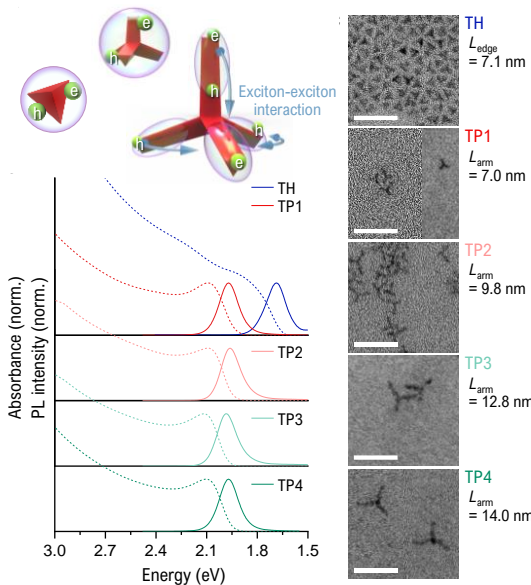


그림 1 단결정 InP 나노 입자의 모양 제어와 이에 따른 광학 특성 변화.

반도체 나노 물질의 물성을 제어할 때 가장 중요한 것은 엑시톤의 거동을 조절하는 것이다. 입자의 크기로 엑시톤의 양자 제한 효과를 조절하려는 초기 연구는 눈부신 발전을 거듭하여 최근에는 반도체 양자점이 디스플레이 재료로 출시되기에 이르렀다. 이러한 연구 성과는 양자 제한된 엑시톤 간의 상호작용에 대한 연구로 확장되어야 하는데, 기존의 나노 입자 및 양자점의 다중 엑시톤 상태는 오제 재결합 등을 통해 빠르게 소멸되어 그 특성의 관찰이 용이하지 않은 한계가 있다. 이에 본 연구에서는 엑시톤 거동을 조율하기 위한 모델 시스템으로 모양을 달리하는 단결정 InP 나노 입자 시리즈를 구상하였고, 테트라포드의 특이한 기하학적 구조로 다중 엑시톤 간의 상호작용을 조절하였다.

입자의 모양에 따른 밴드갭 에너지를 통해 양자 제한 효과가 크게 달라지는 것을 확인하였다 (그림 1). 전체 부피가 더 작음에도 불구하고 4면체 (테트라헤드론, TH) 입자의 엑시톤이 테트라포드 (TP1-4) 입자의 엑시톤 보다 양자 제한 효과를 약하게 받는다. 동일한 두께와 점차 길어지는 팔의 테트라포드 입자는 팔 길이에 상관 없이 엑시톤에 주요 제한을 가하는 팔 두께 방향이 물질의 흡수와 발광 에너지를 결정함을 알 수 있었다. 전하의 파동함수 분포 계산을 통해 InP 테트라포드 나노 입자의 팔 길이를 조절함에 따라 엑시톤의 편재화를 조절할 수 있음이 예측되었다 (그림 2). 순간 흡수 분광법과 단일 광자 계수법에서 여기광의 편광과 탐침광/발광 신호의 편광을 조절하여 들뜬 상태의 이방성(anisotropy)을 비교하였고

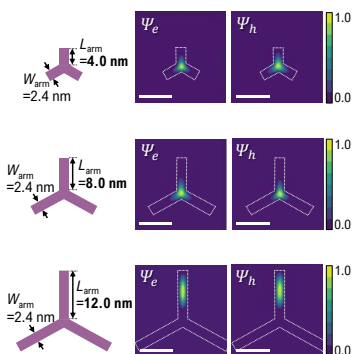


그림 2 InP 나노 테트라포드의 팔 길이에 따른 전하 분포 계산 결과.

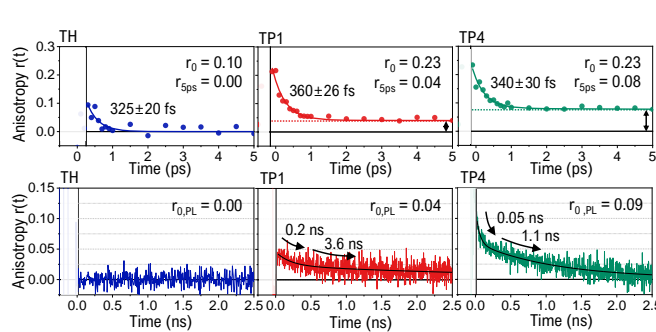


그림 3 나노 입자의 모양에 따른 들뜬 상태 편광 반응 동역학. 편광 조절 순간 흡수 분광법 (위), 편광 조절 단일 광자 계수법 (아래) 측정 결과.

(그림 3), 팔이 긴 TP에서 엑시톤에 가해지는 제한 방향이 rod와 유사한 2차원 성질이 커지는 것을 확인하였다. 반면 TH 입자의 엑시톤은 초기의 핫 캐리어 이완 이후 등방성을 보이며 나노 입자의 모양 구조 영향을 직접적으로 보여준다. 팔 길이가 긴 TP 나노 입자의 엑시톤이 팔 하나에 편재화되는 현상은 물질의 편광 반응을 향상시킬 뿐만 아니라 흡수 단면적도 증가하게 했다. 이

는 테트라포드의 팔이 각각 엑시톤 수용체로 작용할 수 있음을 제시한다. 흥미롭게도 TH, TP의 단일 입자 발광을 측정했을 때 TH와 팔이 짧은 TP는 일반적인 단일 발광체의 성질을 보인 반면, TP 입자의 팔이 길어질수록 다중 광자 방출 성질을 보이는 입자의 비율이 늘어났다 (그림 4). TP 단일 입자에서 팔 길이로 발광체의 개수를 조절할 수 있음을 밝혔고, 이에 따른 엑시톤 간 상호작용은 나노 입자의 메모리 효과를 향상시킨다는 사실을 밝혔다 (그림 5).

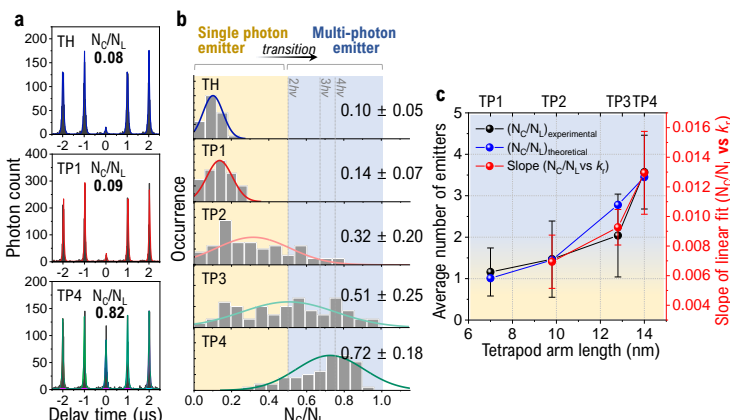


그림 4 단일 입자 발광의 (a) 이차 관계 통계 ($g^{(2)}$)와 (b) 그 분포. (c) TP 팔 길이에 따른 발광체의 평균 개수.

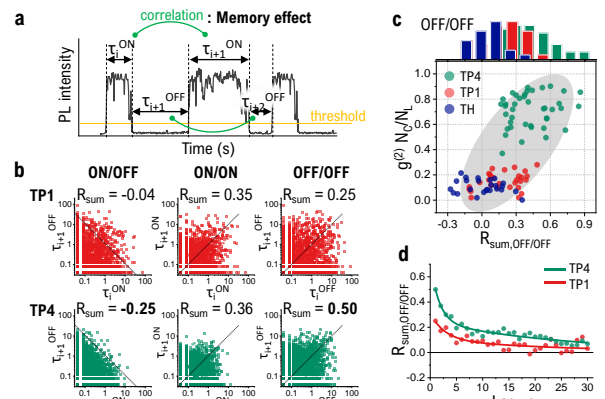


그림 5 (a) 단일 나노 입자의 메모리 효과와 (b) TP 입자의 메모리 효과 비교. (c) 다중 광자 발광과 메모리 효과의 상관관계. (d) 메모리 효과의 지속 시간 비교.

2D-Passivated Perovskite with Reduced Halide Segregation for Deformable Intelligent Photodetector

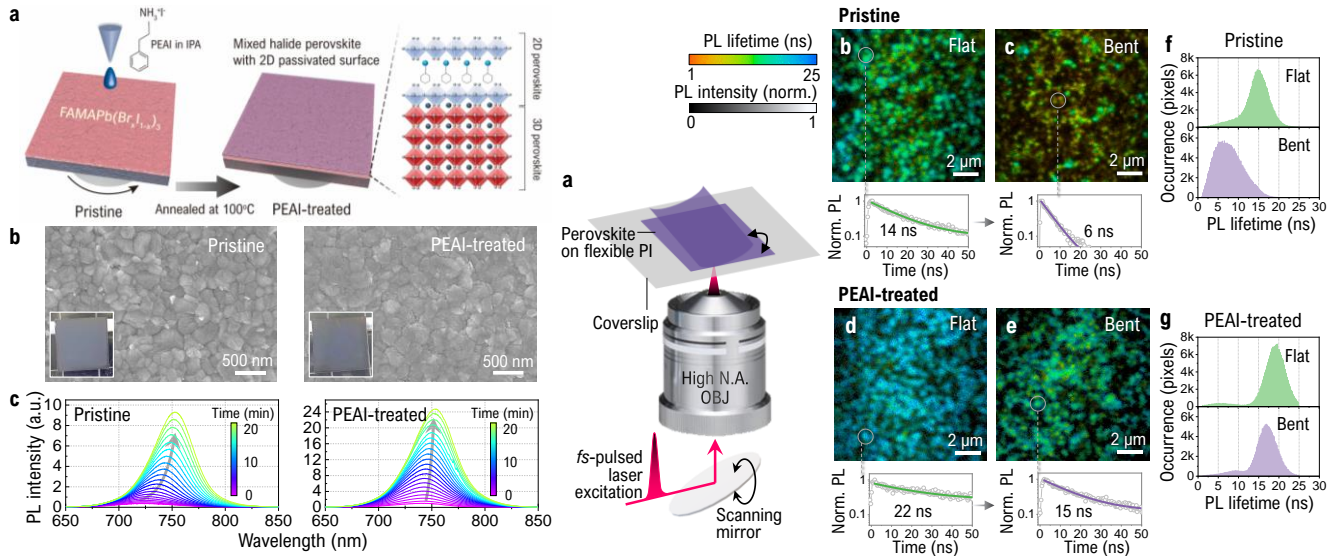


그림 1 (a) PEAI 후처리를 통한 2D 페로브스카이트 층 형성. (b) 페로브스카이트 필름의 SEM 이미지. (c) CW 여기 하 20 분 간의 형광 스펙트럼 변화.

그림 2 (a) 페로브스카이트-PI 필름의 평면과 구부러진 표면의 FLIM 이미징. (b-e) 페로브스카이트 표면의 FLIM 이미지와 특정 영역의 형광 소멸 곡선. (f,g) FLIM 이미지의 형광 소멸 시간 분포.

뛰어난 광학 특성으로 광전자 소자의 광활성층 물질로 각광받는 페로브스카이트는 태양전지 및 광검출기 등 그 활용 범위가 다양하다. 특히 넓은 파장 범위에서 나타나는 큰 흡광 계수는 1 마이크로미터 이내의 얇은 페로브스카이트 두께만으로도 완전한 흡수가 가능하고, 이는 소자 내 전하 이동 거리를 최소화하여 광반응 속도를 향상시키는 등 페로브스카이트 물질의 광검출기 활용을 유리하게 한다. 또한 웨어러블 기기 등 차세대 광전자 소자로의 활용을 위해서는 연성 광활성 재료의 개발이 필요한데, 페로브스카이트 물질은 신축성 기판에 간편하게 용액 공정이 가능하여 페로브스카이트 기반 광검출기의 개발은 유망하게 비춰진다. 이에 본 연구에서는 구부릴 수 있는 연성 광검출기를 구현하였고, 조성 비율 조절로 광학 특성 조절이 용이한 혼합 조성 페로브스카이트를 사용했다. 혼합 조성 페로브스카이트는 특성 조절이 용이하다는 장점에 불구하고 할라이드 분리로 인한 광전기적 안정성이 떨어지는 이슈가 있는데, 본 연구에서는 광전기적 안정성을 확보하기 위해 페로브스카이트 표면의 후처리 기법을 통해 할라이드 분리 현상을 완화시키고자 하였다. 상대적으로 몸집이 큰 유기 양이온인 phenylethylamine iodide (PEAI) 분자를 이용하여 페로브스카이트 표면에 2차원 페로브스카이트 층을 형성하였고, 이는 SEM 이미지로 확인되듯 박막 표면의 균일도를 향상시키고 표면 결함을 완화시켰다 (그림 1). 이는 페로브스카이트 박막에 빛이 장시간 조사되었을 때 할라이드 분리로 인해 형광 신호가 장파장 (낮은 에너지) 로 이동하는 현상을 억제하는 효과를 보였다. 페로브스카이트를 구부릴 수 있는 기판인 polyimide (PI) 필름에 형성하고, 그 표면의 평면 상태와 구부러진 상태를 형광 수명 이미징 현미경법 (fluorescence lifetime imaging microscopy, FLIM) 으로 관찰했다

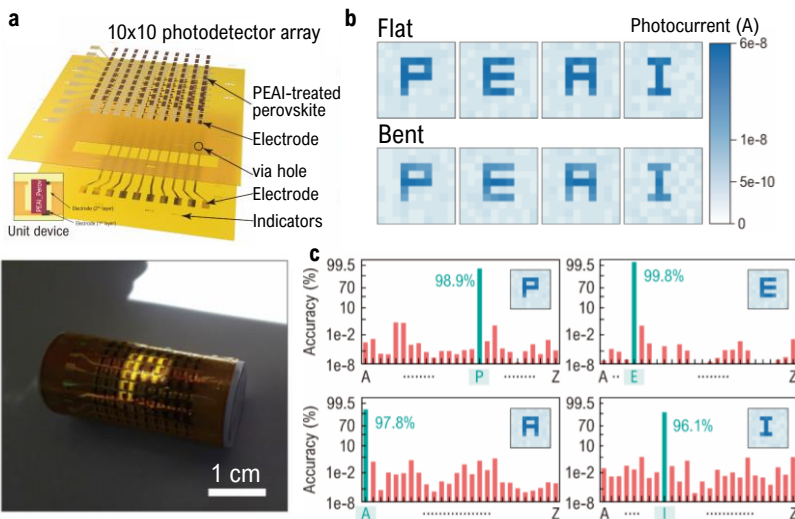


그림 3 (a) 변형 가능한 광검출기 소자의 제작과 (b) 광전류 매핑 이미지 구현. (c) 딥러닝 알고리즘을 이용한 문자 인식 정확도 분포.

(그림 2). FLIM 이미지를 통해 나노초 시간 분해 정보와 나노-마이크로미터 공간 분해 정보를 확보할 수 있었고, 이를 통해 페로브스카이트 박막이 구부러질 때 발생하는 구조 변형으로 인해 대부분의 전하가 결함 자리에 편재화 되어 전하 수명이 짧아지고 형광이 줄어든다는 것을 알 수 있었다. PEAI 후처리 박막의 경우 이러한 구조 변형으로 인한 발광 손실이 현저하게 줄어든 것이 확인되었다. 이는 페로브스카이트가 구부러져도 박막 내 전하의 거동이 많은 부분 유지된다는 것을 암시한다. 이를 바탕으로 구부러지는 광검출기 배열 소자를 제작하였고, 알파벳 모양의 빛을 조사하여 얻은 광전류 매핑 이미지가 구부러진 소자에서도 우수한 수준으로 구현되었다 (그림 3). 딥러닝 알고리즘을 이용하여 광전류 이미지의 문자 인식을 진행했고, 평면일 때와 구부러졌을 때 모두 90% 이상의 높은 문자 인식 정확도를 달성해 차세대 페로브스카이트 광검출기 개발에 의미 있는 결과를 제시했다.

Control of Charge Injection and Energy Transfer in InP/ZnSe/ZnS Quantum Dots by Surface Ligands

환경 친화적인 InP 기반의 양자점은 독성의 Cd 기반 양자점을 대체하여 대면적 디스플레이 개발의 주요 물질로서 주목받고 있다. 세계적인 연구진의 폭넓은 연구와 노력으로, 최근 InP 기반 양자점의 광발광 효율, 색순도 및 안정성은 Cd 기반의 양자점에 준하는 수준으로 향상되었다. 그럼에도 불구하고 InP 양자점 발광 다이오드의 성능은 아직 Cd 기반의 양자점 발광 다이오드에 뒤처지고 있다. 전하 주입 효율, 전하 이동성, 오제 재결합을 포함한 다양한 요인들이 양자점 발광 다이오드의 성능을 결정짓는다. 한편 양자점 표면 산화로 인한 표면 결함은 양자점 발광 효율에 치명적이기 때문에 유기 리간드는 양자점 표면을 부동태화하기 위해서 사용되어 왔다. 그러나 최근의 연구 결과들은 양자점을 둘러싸고 있는 유기 리간드의 종류가 양자점 발광 다이오드의 성능에 영향을 미친다고 보고했다. 한 문헌은 지방족 체인 길이가 짧은 리간드로 표면 리간드를 치환했을 때, 양자점 발광 다이오드의 효율과 수명이 상당히 증가하였다고 발표했다. (*Nature* 2019, 575, 634).

본 연구실에서는 지방족 체인 길이가 짧은 리간드가 양자점 소자 성능을 향상시키는 메커니즘을 전하 주입 및 에너지 전달의 두 가지 관점에서 조사하였다. 올레산 (C_{18}), 데칸산 (C_{10}) 및 헥산산 (C_6) 으로 둘러싸인 InP/ZnSe/ZnS 양자점 3종에 대해 시간대 전류법을 측정하였다 (그림 1). 전기화학적 대전에 의한 전류밀도는 유기 리간드가 전하 주입에 있어 에너지 장벽 역할을 하며, 상대적으로 짧은 리간드로 둘러싸인 양자점에 대해 전하 주입이 용이하다는 점을 보여준다.

한편, 양자점 소자는 고체상으로 그 발광 특성이 양자점 개개의 특징 뿐만 아니라 주변 양자점 간의 상호작용에 의해서도 결정된다. 즉, 잘 정렬된 양자점 박막에서 양자점 간 상호작용은 형광 공명 에너지 전달을 유도할 수 있다. 이는 양자점의 광발광 양자 수율을 낮추고, 양자점 소자의 발광 효율을 저하시킨다. 우리는 형광 수명 이미징법을 이용하여 리간드 길이에 따른 양자점 3종에 대해 형광 공명 에너지 전달 현상을 조사하였다 (그림 2). 이러한 시간 및 공간 분해 분광학적인 접근은 짧은 리간드를 이용한 양자점 표면 부동태화가 양자점 간의 에너지 전달을 효과적으로 억제한다는 점을 보여주었다. X선 회절법은 짧은 리간드를 갖는 양자점은 리간드 길이가 긴 양자점에 비해서 약한 리간드 간 상호작용을 하기 때문에 근접한 양자점 간의 에너지 전달을 효과적으로 감소시킬 수 있었다는 점을 밝혔다. 본 연구실의 전기화학적, 광물리적 결과는 리간드 교환이 양자점 발광 다이오드 성능의 향상을 도래한 원인을 발견하였다.

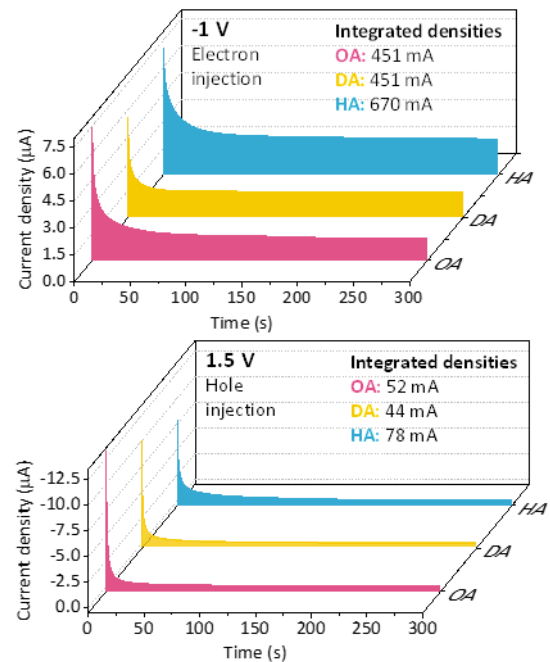


그림 1. (위) -1 V (아래) $+1.5$ V 전위 하에서 리간드 길이에 따른 InP기반 양자점의 시간대 전류법.

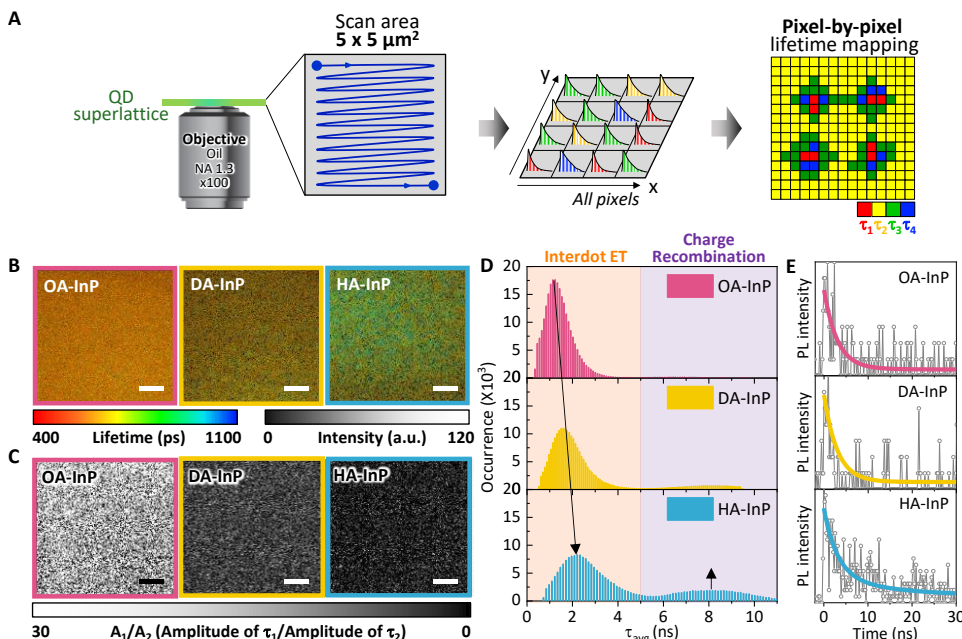


그림 2. 리간드 길이에 따른 InP기반 양자점 박막의 형광 수명 이미징 및 해당 수명 히스토그램.

Effectual interface engineering for suppression of Auger recombination in bright InP/ZnSeS/ZnS quantum dots

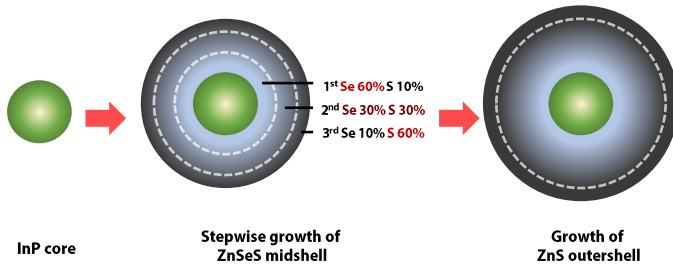


그림 1 InP/ZnSe/ZnS 양자점의 합성 단계와 다양한 구조의 조절.

양자점에서 쉘의 구조에 농도 구배 (gradient)를 주었을 때 격자 불일치도가 완화되고 효율이 높아지는 효과가 ZnSeS 중간쉘의 조성의 영향을 받는 것으로 확인되었다. 농도구배를 준 양자점 간에 중간쉘의 조성에 따라 효율이 달라졌는데, ZnSe의 비율이 높을수록 효율이 높은 것으로 나타났다. 이는 격자불일치도와 관련이 있는 것으로 나타났는데, 농도구배를 주었을 때 ZnSe 중간쉘과 ZnS 외곽쉘 간의 격자불일치도를 완화할 수 있는 것으로 나타났고, 중간쉘의 조성에서 ZnSe의 비율이 높을 때 코어와 쉘 간의 격자 불일치도까지 완화되고 결함 형성이 억제되어 높은 효율을 얻을 수 있었다. 최적의 조성으로 농도 구배를 해, 양자점 성능을 개선했을 때 오제 재결합이 거의 억제되었고, 그에 따라 소멸시간 깜박임 (Lifetime blinking) 현상이 관찰되었다. 전하 도핑 실험 (그림2) 과 단일양자점 형광특성 비교 (그림3) 를 통해 불연속적인 (Discrete) 조성의 쉘을 갖는 양자점과 ZnSe의 비율이 높은 농도 구배한 쉘을 갖는 양자점의 트라이온의 성질을 비교했을 때, 농도구배를 효과적으로 주었을 때 오제 재결합이 상당 부분 억제되고 트라이온의 발광효율이 상당부분 개선 되어 단일 엑시톤 상태일 때와 비슷한 밝기로 빛을 내는 것으로 밝혀졌다. 양자점의 깜박임 성질 분석을 통해 결함자리의 에너지 위치를 유추해봤을 때, 농도구배를 했을 때 결함자리의 에너지와 단일 엑시톤 상태의 에너지의 차이가 벌어진다는 것을 확인했으나, 농도구배 되는 중간쉘의 조성 중 ZnS의 비율이 커지면 에너지 차이가 다시 좁혀지는 것을 확인했다. (그림4)

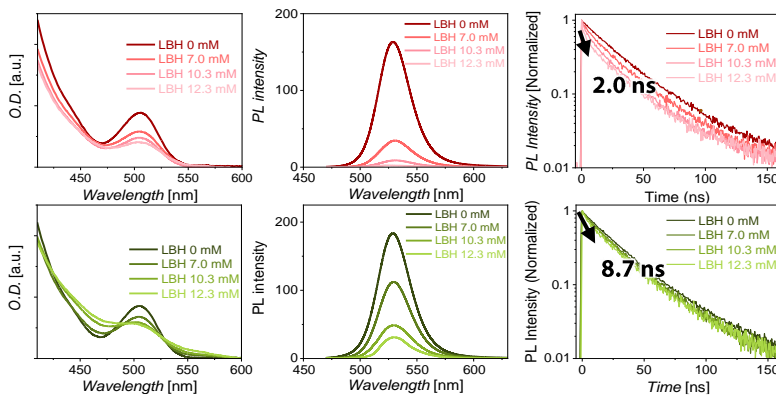


그림 2 전하 도핑을 통한 불연속쉘 양자점과 ZnSe의 비율이 높은 농도구배한 쉘 양자점의 트라이온 형광 성질 비교.

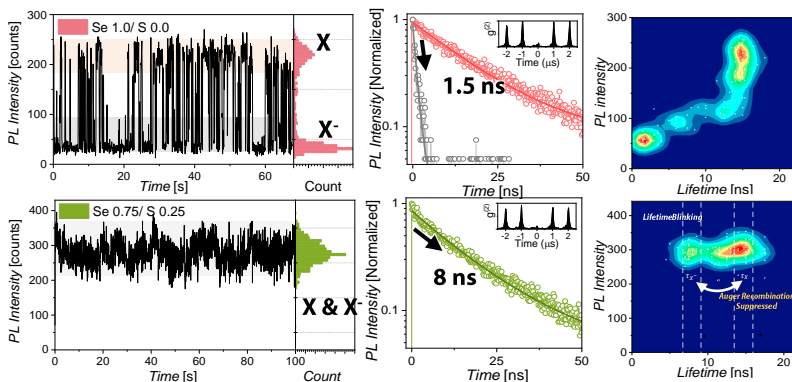


그림 3 불연속쉘 양자점과 ZnSe의 비율이 높은 농도구배한 쉘의 단일 양자점 상태의 형광 특성 비교.

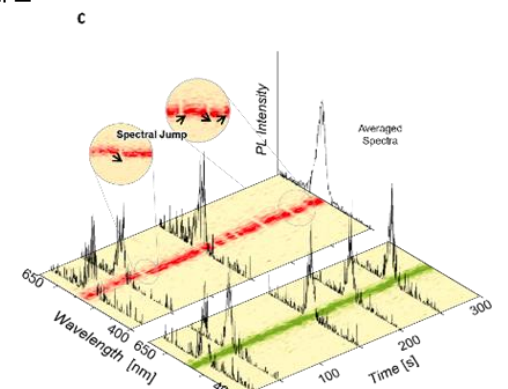
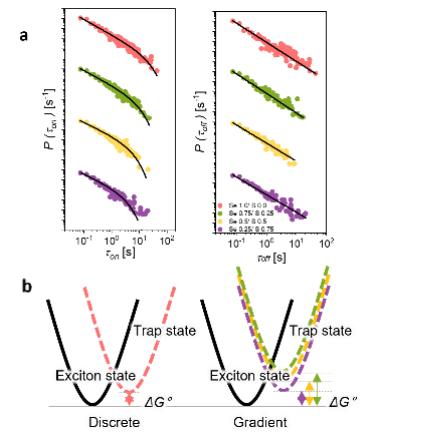


그림 4 InP/ZnSe/ZnS 양자점의 결함자리 분석과 스펙트럼 확산 현상 비교

연구실 구성원



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



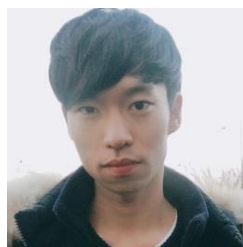
Secretary Hyunyoung Yoo
wcu-nanobio@yonsei.ac.kr



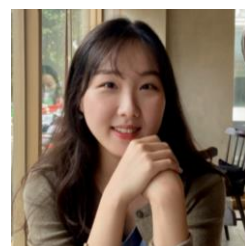
Post Doc. Yongseok Hong
yshong@yonsei.ac.kr



Post Doc. Juno Kim
kevinkjo@yonsei.ac.kr



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



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



Ph.D. Course Seongsoo Kang
rkdtjdt12@yonsei.ac.kr



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



Ph.D. Course Yu Jin Lee
lyj_1018@yonsei.ac.kr



Masters Course Seokwon Lee
lsls94@yonsei.ac.kr

Cell 자매지 'Chem' 논문 개제

이과대학 화학과 김동호 교수 연구팀(공동 제1저자 김태연 박사, 강성수)은 펨토초 레이저를 기반으로 한 시간분해 분광법을 이용해 구조적으로 잘 정의된 메로사이아닌 쌓임체(merocyanine stacks)에서 안과 밖의 공명구조가 뒤바뀌며 이로 인해 들뜬상태 동역학이 달라진다는 것을 밝혔다. 본 연구는 그 중요성과 우수성을 인정받아 Cell 자매지 중 유일한 화학 저널인 'Chem' (IF=19.735)에 12월 31일 온라인 게재됐다.

김동호 교수 연구팀은 최초로 이합체부터 팔합체까지 잘 정의된 메로사이아닌 쌓임체의 광학적 특성과 들뜬상태 동역학을 보고했다. 시간분해 형광과 순간흡수 측정을 사용해 결맞음 엑시톤(exciton)과 엑시머(excimer) 형광 측면에서 연구를 집중했다. 연구결과는 7fs(펨토초)의 펄스 펄스를 통한 초고속 순간흡수 측정과 메로사이아닌 유닛들의 공명 구조와 관련한 양자 계산, 그리고 파속 분석으로 뒷받침됐다. 특히, 그들의 특징적인 엑시머 유사 상태와 일관적인 여기상태 역학이 각각의 메로사이아닌 유닛의 공명 구조와 강하게 연관돼 있으며, 안쪽 유닛은 바닥상태에서 쌍성이온 특성을 갖는 역전된 공명 구조를 갖는다는 것을 밝혔다.

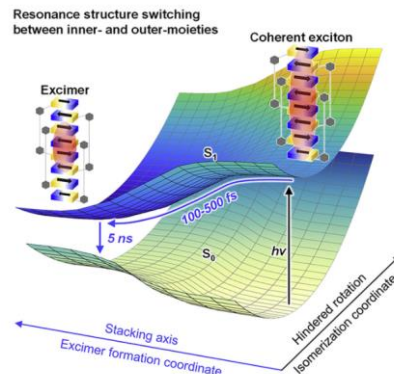
쌓임체에 있는 메로사이아닌 유닛의 공명 구조는 이웃한 주변 유닛의 수(1개 또는 2개)에 따라 크게 좌우된다는 것으로 규명됐다. 다이머(주변 유닛 1개)의 유닛은 기준 모노머 대비 메타인 브리지의 쌍극자 모멘트가 약간 증가하고 본드 길이 교대(BLA) 값이 감소한다. 이합체의 공명 구조는 여전히 정상 부위($N > Z$)에 놓여 있다. 대조적으로 사합체와 더 큰 쌓임체의 내부 유닛(주변 유닛 2개)은 BLA 패턴과 쌍극자모멘트 분석으로 드러난 역전된 공명구조($N < Z$)를 나타내고, 바깥쪽 유닛은 이합체 경우와 유사하다. 김동호 교수팀은 사합체와 더 큰 쌓임체에서 내부 유닛들의 이러한 공명구조 전환 현상은 더 강한 엑시머의 흡수 및 형광 수명 증가를 초래한다는 것을 밝혔다.

또한, 메로사이아닌 염료 스택의 초기 비편재화된 엑시톤(전체 유닛에 걸친 완전한 공간적 결맞음)이 발생하고, 100fs(사합체)와 540fs(팔합체)로 급속한 엑시머 유사 상태 형성(편재화)이 뒤따르는 것으로 밝혀졌다. 유사한 시간 상수로 적층 축을 따라 스트레칭하는 진동 모드에서 블루시프트(blueshift)를 관찰했으므로 이 국소화 프로세스는 축을 따라 구조 수축(이웃 분자간 거리 단축)을 동반하며, 따라서 김동호 교수 연구팀은 이러한 구조적 변화는 엑시머 상태에서 전하 공명 상호작용을 강화한다고 제안했다.

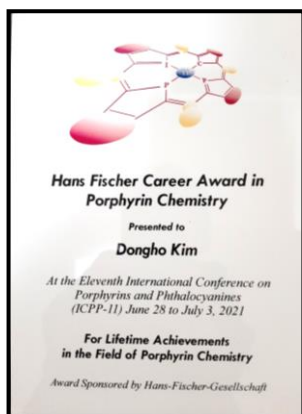
이러한 연구는 구조적으로 잘 정의된, 체계적으로 크기가 조절된 메로사이아닌 쌓임체를 이용해 밝혀졌기 때문에 이와 유사한 전하 주개-받개 쌓임체를 이용한 응용 물질에서의 공명 구조 전환 현상과 이에 기인하는 성질 변화들에 적용할 수 있으리라 기대된다.

Chem

Volume 7, Issue 3, 11 March 2021, Pages 715-725



Lifetime Achievement Award: 2020 Hans Fischer Career Award



ICPP-11 BUFFALO
11th INTERNATIONAL CONFERENCE ON PORPHYRINS & PHTHALOCYANINES
& NIAGARA FALLS NEW YORK USA
28 JUNE - 3 JULY 2021



김동호 교수님께서 화학의 기본 원리인 분자의 방향성 및 반방향성에 대한 연구를 획기적으로 진보시킨 업적을 인정받아, 제11회 국제 포피린 & 프탈로시아닌 컨퍼런스에서 2020 Hans Fischer Career Award in Porphyrin Chemistry 평생공로상을 수여 하시고 수상 기념 강연을 하셨습니다. 수상 강연은 'Hückel, Möbius, Baird and 3-dimensional aromaticity in various expanded porphyrins' 을 주제로 이루어졌다. 평생공로상은 Society of Porphyrins & Phthalocyanines 에서 수여 하는 가장 명예로운 상이다. 이 중 Hans Fischer Career Award in Porphyrin Chemistry 상은 독일 유기화학자인 Hans Fischer의 이름을 따왔으며, 포피린 관련 연구에 몸담고 있는 수석 과학자 2년마다 1명을 선정하여 수여 된다.

2020 Hans Fischer Career Award paper :
<https://doi.org/10.1142/S1088424620300074>

128회 대한화학회 학술발표회 기조 강연



김동호 교수님께서 올 해 부산 벡스코에서 열린 128회 대한화학회에서 “A Journey to Molecular Excitonic World” 라는 발표제목으로 기조 강연을 했다. 이번 대한화학회는 코로나 19로 인해 1년 반 간의 비대면 학회 끝에 오랜만에 개최된 대규모의 대면 학회로 더욱 큰 의미가 있었다. 특히, 김동호 교수님의 기조강연 내용 중 ‘앞으로 연구자들이 논문 개수에 연연하는 연구보다 질적으로 의미가 있는 연구를 하는 방향으로 갔으면 좋겠다’고 말씀하여 많은 연구자들에게 큰 울림을 주었다.

아시아 광화학 국제 학술대회 APC 2021
(October 31 - November 4), Online Conference 개최

본 연구실에서는 광화학 분야의 국제적으로 저명한 학자들이 대거 참석하는 제 11회 아시아 광화학 국제 학술대회(APC 2021; the 11th Asian Photochemistry Conference)를 지난 10월 31일 ~ 11월 4일 온라인으로 유치하였다. Prof. Li-Zhu wu, Prof. Chihaya Adachi 등 저명한 학자들이 기조 연설을 하는 등 성황리에 마무리 되었다. 이번 학술회의에서 세계적으로 저명한 과학자들의 강연을 듣고, 함께 미래 연구에 대한 토론과 심도 있는 의견 교류의 장을 여는 시간을 가졌다.

학생 수상 실적

홍용석 연구원

우수논문상 장려상

2020년 12월, 연세대학교 대학원

JON HOUGEN PRIZE for
promising young spectroscopists
2021년 3월, UNIST



강성수 연구원

우수 포스터상

2021년 4월, 대한화학회

김태희 연구원

우수 포스터상

2021년 11월, 11th Asian Photochemistry Conference

연구원 동정



2021년 2월, 석·박사 통합과정 **김태연** 연구원이 졸업하였다. 김태연 연구원은 2021년 7월까지 본 연구단에서 박사 후 연구원으로 활동하였으며, 그 후 Northwestern University에서 커리어를 시작하였다. 2021년 8월, 석사과정 **신운섭** 연구원과 세 명의 석·박사 통합과정 **김준오**, **차원희**, **홍용석** 연구원이 학위를 받았다. 신운섭 연구원은 졸업 후 삼성전자에 입사하였으며, 차원희 연구원은 삼성전기에 입사하였다. 김준오, 홍용석 연구원은 현재 본 연구단에서 박사 후 연구원으로 연구 중이다. 2021년 3월, **이석원** 연구원이 석사 과정으로 우리 연구실에 합류하였다. 이석원 연구원은 삼중항상태의 외부자기장에 대한 반응에 의한 에너지레벨 분열과 역계간전이 효율 간의 상관관계를 밝히는 연구를 수행하고 있다.

16년 8월에 본 연구실을 졸업하신 **성주영** 선배님은 University of Oxford와 University of Cambridge에서 박사 후 연구원으로 연구를 마친 후, 올해 DGIST에 임용되어 교수로 재직 중이시다. **김우재** 선배님은 20년 2월 본 연구실을 졸업한 후 현재 Cornell University에서 박사 후 연구원으로 활동하고 있다. 김우재 박사는 본교 교수로 임용되어 2022년 부임 예정이다.

올해는 본 연구실의 **홍용석** 연구원이 우수한 연구 결과를 바탕으로 20년 12월 연세대학교 대학원에서 수상하는 우수논문상 장려상과 21년 3월 UNIST에서 주최하는 제26회 JON HOUGEN PRIZE for promising young spectroscopists 상을 받았다. **강성수** 연구원은 올해 4월에 개최된 대한화학회에서 우수 포스터상을 수상했으며, **김태희** 연구원은 11월에 개최된 11th Asian Photochemistry Conference 에서 우수 포스터상을 수상하였다.

금년부터 본 연구실은 한국연구재단에서 진행하는 중견연구과제에 새로 참여하게 되었다. 이합체 등의 분자 수준에서 구조에 따른 광물리적 특성에 대한 이해를 선행한 후, 나아가 집합체를 이루었을 때 분자간 상호작용과 에너지 수송체의 거동을 규명하고, 최종적으로 실제 소자 구동 조건에서 에너지 수송체의 생성 및 전달과정을 파악하는 연구를 시공간 분해 분광법을 이용하여 진행하고 있다.

연구실 활동

올해 본 연구실은 동계와 하계 biannual 워크숍을 각각 2021년 2월 그리고 8월에 실시하여 연구원들의 연구 진행 상황 그리고 연구원들의 성과에 대해 보고하고, 미래 연구 방향에 대한 토론과 의견 교류의 장을 열었다. 워크숍 세미나는 코로나19로 인해 Zoom을 이용하여 진행되었으며 세미나를 진행함으로써 2020년 하반기 및 2021년 상반기에 진행하였던 연구 내용 및 향후 계획에 대하여 발표 및 토론을 하였다.

5월 14일에는 스승의 날을 맞이하여 연구실 구성원들이 모여 지도교수님인 김동호 교수님께 꽃다발과 케이크를 전달하는 시간을 가졌다. 제자들은 교수님께 감사사를 전했고, 교수님께서 제자들에게 덕담을 해주셨다.



11월 1일에는 교수님 생신을 맞아 제자들이 작은 깜짝 생일파티를 준비했다. 제자들의 정성이 담긴 카드와 작은 선물을 전달했다.

인원 제한으로 식사 자리를 갖기 어려웠던 약 1년 반의 시간이 지나고, 거리두기가 완화된 11월 12일, 오랜만에 연구실 회식 자리를 가졌다. 지도 교수님과 함께 많은 추억과 덕담을 나누었고, 사제 간의 깊은 정을 확인 할 수 있는 뜻깊은 시간을 보냈다.



국내 외 학술회의 발표 (2020.10 ~ 2021. 11)

학술회의 강연 [기조강연]

Dongho Kim "Ultrafast Structural Dynamics in Various - Conjugated Molecular Systems Probed by Time-resolved Electronic and Vibrational Spectroscopy" **Asian Spectroscopy Conference 2020 (ASC 2020)**, December 08-10, 2020, Web conference, Nanyang Technological University, Singapore

Dongho Kim "My journey to molecular excitonic world" **제 20회 첨단레이저 및 레이저 응용 워크샵 (ALTA 2021)**, December 08-10, 2020, 한국광학회 양자전자 분과, 서귀포 KAL 호텔, 제주, 대한민국

Dongho Kim "My journey to molecular excitonic world" **제 128회 대한화학회 학술발표회 총회 및 기기전시회**, October 13-15, 2021, 대한화학회, 부산 벡스코, 대한민국

[초청강연]

Dongho Kim "Tracking Structural Dynamics during Charge Separation Processes with Time-Resolved Impulsive Stimulated Raman Spectroscopy" **The 22nd International Conference on Ultrafast Phenomena (UP 2020)**, November 16-19, 2020, Web conference, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, CAS, China

Dongho Kim "Structural Control toward Efficient Multiexciton and Charge Generation in Organic Semiconducting Materials" **The 5th Korea-Taiwan Joint Symposium on Chemistry for Sustainable Developments**, February 09-11, 2020, Sogang University, Korea

Dongho Kim "Direct Observation of Exciton Dynamics Manipulating the Fate of the Excited States of PDI Oligomers and Aggregates" **TSRC workshop (Spatio-Temporal Dynamics of Excitons: Bridging the Gap Between Quantum Mechanics and Applications)**, June 12-16, 2021, Web conference, Telluride Science Research Center

Dongho Kim "Switching resonance character within merocyanine stacks and its impact on excited-state dynamics" **The 30th International Conference on Photochemistry (ICP2021)**, July 19-23, 2021, Web conference, University of Geneva, Switzerland

Dongho Kim "Excited-state Aromaticity in Expanded Porphyrinoids: Electronic Structures and Conformations upon Aromaticity Reversal" **Lechosław Latos-Grażyński 70th Birthday Symposium**, September 17-18, 2021, Web conference, University of Wrocław, Poland

[수상강연]

Dongho Kim "Hans Fischer Career Award in Porphyrin Chemistry" **11th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-11)**, June 28-July 3, 2020, Web conference, Society of Porphyrins & Phthalocyanines

[국내 학회]

Dongho Kim "A Journey to Molecular Excitonic World" **경기대학교 화학과 초청 세미나**, November 17, 2020, 경기대학교, 대한민국

Dongho Kim "Charge Carrier Dynamics in Nanostructured Systems Probed by Ensemble and Single-Molecule Spectroscopy" **Samsung SDI Seminar**, November 24, 2020, Samsung SDI, Korea

Dongho Kim "Direct observation of structural dynamics manipulating the fate of the excited states of PDI oligomers by ultrafast time-domain Raman spectroscopy" **제127회 대한화학회 학술발표회 및 총회**, April 21-23, 2021, Web conference

Dongho Kim "A Journey to Molecular Excitonic World" **이화여자대학교 화학과 초청 세미나**, November 16, 2021, 이화여자대학교, 대한민국

국제 학술회의 발표 [구두발표]

Yongseok Hong "Direct Observation of Structural Dynamics Manipulating the Fate of the Excimer State by Ultrafast Time-domain Raman Spectroscopy" **The 5th Asian Workshop on Molecular Spectroscopy**, March 10, 2021, Web conference, UNIST, 대한민국

Taehee Kim "Negative Trion Auger Recombination in InP/ZnSe/ZnS Quantum Dots" **The 5th Asian Workshop on Molecular Spectroscopy**, March 10, 2021, Web conference, UNIST, 대한민국

Yongseok Hong "Real-time observation of structural dynamics controlling the fate of exciton through time-domain Raman spectroscopy" **The 20th Time Resolved Vibrational Spectroscopy (TRVS 2021)**, June 17, 2021, Web conference, University of Michigan, U.S.A.

Juno Kim "Reproducing Quasi-Crystalline and Amorphous Structures via Dendritic Oligomers: Mechanisms for Singlet Exciton Fission" **The 30th International Conference on Photochemistry (ICP2021)**, July 19-23, 2021, Web conference, University of Geneva, Switzerland

Jumi Park "Investigating the Photoluminescence Properties under Electrochemical Control in InP/ZnSe/ZnS Quantum Dots" **The 30th International Conference on Photochemistry (ICP2021)**, July 19-23, 2021, Web conference, University of Geneva, Switzerland

Yongseok Hong "Impact of the Exciton Coupling on the Multiexciton Generation in Perylene Bisimide Stacks" **11th Asian Photochemistry Conference**, October 31- November 4, **2021**, Web conference, 연세대학교, 대한민국

Juno Kim "Non-Adiabatic Transition Pathway Governs Nuclear Rearrangements: Exciton Self-trapping and Delocalization in Organic Nanoring" **11th Asian Photochemistry Conference**, October 31- November 4, **2021**, Web conference, 연세대학교, 대한민국

[포스터]

Juno Kim "Non-Adiabatic Pathway Governs Nuclear Rearrangements: Exciton Self-trapping and Delocalization in Organic Nanoring" **The 20th Time Resolved Vibrational Spectroscopy (TRVS 2021)**, June 17, **2021**, Web conference, University of Michigan, U.S.A.

Taehee Kim "Negative trion Auger recombination in bright InP/ZnSe/ZnS quantum dots" **The 30th International Conference on Photochemistry (ICP2021)**, July 19-23, **2021**, Web conference, University of Geneva, Switzerland

Jinseok Kim "Modulations of a Metal-Ligand Geometry and Photophysical Behaviors by Hückel-Möbius Aromatic Switching" **11th Asian Photochemistry Conference**, October 31- November 4, **2021**, Web conference, 연세대학교, 대한민국

Seongsoo Kang "Charge-Delocalized State and Coherent Vibrational Dynamics in Rigid PBI H-Aggregates" **11th Asian Photochemistry Conference**, October 31- November 4, **2021**, Web conference, 연세대학교, 대한민국

Taehee Kim "Negative Trion Auger Recombination in Bright and Stable InP/ZnSe/ZnS Quantum Dots" **11th Asian Photochemistry Conference**, October 31- November 4, **2021**, Web conference, 연세대학교, 대한민국

Jumi Park "Controlling Charge Transport and Energy Transfer Efficiency in InP/ZnSe/ZnS Quantum Dots via Surface Ligand Chain Length Modulation" **11th Asian Photochemistry Conference**, October 31- November 4, **2021**, Web conference, 연세대학교, 대한민국

Yu Jin Lee "Suppression of Auger Recombination in InP/ZnSe/ZnS Quantum Dots via Shell Structure and Composition Engineering" **11th Asian Photochemistry Conference**, October 31- November 4, **2021**, Web conference, 연세대학교, 대한민국

국내 학술회의 발표
[구두발표]

Yongseok Hong "Direct Observation of Structural Dynamics Manipulating the Fate of the Excimer State by Ultrafast Time-domain Raman Spectroscopy" **제127회 대한화학회 학술발표회 및 총회**, April 21-23, **2021**, Web conference

Yongseok Hong "Probing the structural dynamics controlling the nature of the exciton by time-domain Raman spectroscopy" **제128회 대한화학회 학술발표회 및 총회**, October 13-15, **2021**, 부산 벡스코, 대한민국

Juno Kim "Reproducing Quasi-Crystalline and Amorphous Structures via Dendritic Oligomers: Mechanisms for Singlet Exciton Fission" **제128회 대한화학회 학술발표회 및 총회**, October 13-15, **2021**, 부산 벡스코, 대한민국

[포스터]

Taehee Kim "Negative Trion Auger Recombination in InP/ZnSe/ZnS Quantum Dots" **제127회 대한화학회 학술발표회 및 총회**, April 21-23, **2021**, Web conference

Seongsoo Kang "Charge Delocalized state and coherent vibrational dynamics in PBI Hagggregates" **제127회 대한화학회 학술발표회 및 총회**, April 21-23, **2021**, Web conference

Jumi Park "Spectroelectrochemical Characterization of InP/ZnSe/ZnS Quantum Dots" **제127회 대한화학회 학술발표회 및 총회**, April 21-23, **2021**, Web conference

Jinseok Kim "Modulations of a Metal-Ligand Geometry and Photochemical Reactions by Hückel-Möbius Aromatic Switching" **제128회 대한화학회 학술발표회 및 총회**, October 13-15, **2021**, 부산 벡스코, 대한민국

Taehee Kim "Tailoring the functionality of single crystalline InP tetrapod nanocrystals" **제128회 대한화학회 학술발표회 및 총회**, October 13-15, **2021**, 부산 벡스코, 대한민국

Seongsoo Kang "Charge Delocalized State and Coherent Vibrational Dynamics in PBI H-aggregates" **제128회 대한화학회 학술발표회 및 총회**, October 13-15, **2021**, 부산 벡스코, 대한민국

Jumi Park "Ligand Chain Length Determines the Charge Transport and Energy Transfer Efficiency in InP/ZnSe/ZnS Quantum Dots" **제128회 대한화학회 학술발표회 및 총회**, October 13-15, **2021**, 부산 벡스코, 대한민국

Yu Jin Lee "Effect of shell composition and interface engineering on Auger recombination in InP/ZnSe/ZnS Quantum Dots" **제128회 대한화학회 학술발표회 및 총회**, October 13-15, **2021**, 부산 벡스코, 대한민국

국제 학술회의 개최
(2020.10 ~ 2021. 11)

11th Asian Photochemistry Conference, October 31- November 4, **2021**, Web conference, 연세대학교, 대한민국

국내 외 연구논문 발표
(2020.10 ~ 2021. 11)

1. "Electrochemical Charging Effect on the Optical Properties of InP/ZnSe/ZnS Quantum Dots"

Jumi Park, Yu-Ho Won, Taehyung Kim, Eunjoo Jang, and Dongho Kim

Small. **2020**, 16, 2003542

2. "Multiexcitonic Triplet Pair Generation in Oligoacene Dendrimers as Amorphous Solid-State Miniatures"

Juno Kim, Hao Ting Teo, Yongseok Hong, Juwon Oh, Hyungjun Kim, Chunyan Chi, Dongho Kim

Angew.Chem. Int. Ed. **2020**, 59, 20956–20964

3. "Non-covalent Intermolecular Interaction in Co-facially Stacked 24-p Antiaromatic Hexaphyrin Dimer"

Gakhyun Kim, Ranjan Dutta, Won-Young Cha, Seong-Jin Hong, Juwon Oh, Dikhi Firmansyah, Hongil Jo, Kang Min Ok, Chang-Hee Lee and Dongho Kim

Chem. Eur. J. **2020**, 26, 16434-16440

4. "Impact of Cyclic Strain on the Structural Relaxation Dynamics of Macrocyclic Thiophenes"

Juwon Oh, Hyeyoung Joung, Woojae Kim, Jaesung Yang, and Dongho Kim

J. Phys. Chem. C **2021**, 125, 3, 1947–1953

5. "Theoretical Engineering of Singlet Fission Kinetics in Perylene Bisimide Dimer with Chromophore Rotation"

Yongseok Hong, Juno Kim, Dongho Kim, and Hyungjun Kim

J. Phys. Chem. A **2021**, 125, 3, 875–884

6. "A Light-Harvesting/Charge-Separation Model with Energy Gradient Made of Assemblies of meta-pyridyl Zinc Porphyrins"

Joe Otsuki, Takumi Okumura, Kosuke Sugawa, Shin-ichiro Kawano, Kentaro Tanaka, Takehiro Hirao, Takeharu Haino, Yu Jin Lee, Seongsoo Kang, Dongho Kim

Chem. Eur. J. **2021**, 27, 4053-4063

7. "Dual Emission of a Free-Base 5-Oxaporphyrinium Cation from its cis- and trans-NH tautomers"

Asahi Takiguchi, Seongsoo Kang, Norihito Fukui, Dongho Kim, Hiroshi Shinokubo

Angew. Chem. Int. Ed. **2021**, 60, 2915-2919

8. "Negative Trion Auger Recombination in Highly Luminescent InP/ZnSe/ZnS Quantum Dots"

Taehee Kim, Yu-Ho Won, Eunjoo Jang, and Dongho Kim

Nano Lett. **2021**, 21, 5, 2111-2116

9. "Strong Electronic Coupling-Induced Ultrafast Charge Transfer in Donor–Pyrene–Acceptor Systems"

Jumi Park, Jooyoung Sung, and Dongho Kim

J. Phys. Chem. Lett. **2021**, 12, 9, 2226-2231

10. "Modeling Electron-Transfer Degradation of Organic Light-Emitting Devices"

Yu Kyung Moon, Ho Jin Jang, Sanj Hwang, Seongsoo Kang, Sinheui Kim, Juwon Oh, Sangheon Lee, Dongho Kim, Jun Yeob Lee, Youngmin you

Adv. Mater. **2021**, 2003832

11. "An Electron-Accepting aza-BODIPY-Based Donor-Acceptor-Donor Architecture for Bright NIR Emission"

Yuto Kage, Seongsoo Kang, Shigeki Mori, Masashi Mamada, Chihaya Adachi, Dongho Kim, Hiroyuki Furuta, Soji Shimizu

Chem. Eur. J. **2021**, 27, 5259-5267

12. "Switching resonance character within merocyanine stacks and its impact on excited-state dynamics"

Taeyeon Kim, Seongsoo Kang, Eva Kirchner, David Bialas, Woojae Kim, Frank Würthner, Dongho Kim

Chem **2021**, 7, 3, 715-725

13. "A study on photophysical and photodynamic properties of donor–acceptor BODIPY complexes: Correlation between singlet oxygen quantum yield and singlet-triplet energy gap"

Jae Moon Lee, Seongsoo Kang, Tae Gyu Hwang, Hong Mo Kim, Woo Sung Lee, Dongho Kim, Jae Pil Kim

Dyes and Pigments 187 **2021**, 109051

14. "Femtosecond Transient Absorption Studies of Polymer Aggregation on Photovoltaic Performance: Role of an Integrated Aggregation Promotor in the Polymer Chain"

Hae Yeon Chung, Dong Won Kim, Jun-Mo Park, Juwon Oh, Dongho Kim*, and Soo Young Park

J. Phys. Chem. C **2021**, 125, 14, 7568–7580

15. "Magnetic Field Induced Modulation of Charge-Recombination Dynamics in a Rosarin-Fullerene Complex"

Taeyeon Kim, Juno Kim, Xian-Sheng Ke, James T. Brewster, Juwon Oh, Jonathan L. Sessler, and Dongho Kim

Angew. Chem. Int. Ed. **2021**, 60, 9379-9383

16. "Nanocrystalline Polymorphic Energy Funnels for Efficient and Stable Perovskite Light-Emitting Diodes"

Do-Kyoung Lee, Yunseop Shin, Ho Jin Jang, Joo-Hong Lee, Keonwoo Park, Woochan Lee, Seunghyup Yoo, Jun Yeob Lee, Dongho Kim, Jin-Wook Lee, and Nam-Gyu Park

ACS Energy Letters **2021**, 6, 5, 1821-1830

17. "meso-Oxoisocorroles: Tunable Antiaromaticity by Metalation and Coordination of Lewis Acids as Well as Aromaticity Reversal in the Triplet Excited State"

Kento Ueta, Jinseok Kim, Shota Ooi, Juwon Oh, Juyang Shin, Akito Nakai, Manho Lim, Takayuki Tanaka, Dongho Kim, and Atsuhiko Osuka

J. Am. Chem. Soc. **2021**, 143, 21, 7958–7967

18. "Charge-Delocalized State and Coherent Vibrational Dynamics in Rigid PBI H-Aggregates"

Seongsoo Kang, Taeyeon Kim, Yongseok Hong, Frank Würthner, and Dongho Kim

J. Am. Chem. Soc. **2021**, 143, 26, 9825–9833

19. "Mode-Specific Vibrational Analysis of Exciton Delocalization and Structural Dynamics in Conjugated Oligomers"

Woojae Kim, Shinya Tahara, Hikaru Kuramochi, Satoshi Takeuchi, Taeyeon Kim, Tahei Tahara, Dongho Kim

Angew. Chem. Int. Ed. **2021**, 60, 16999-17008

20. "Influence of Intramolecular Charge-Transfer Characteristics of Excitons on Polaron Generation at the Donor/Acceptor Interface in Polymer Solar Cells"

Hae Yeon Chung, Jung-Hwa Park, Junjie Cui, Su-Yeon Kim, Juwon Oh, Dongho Kim, and Soo Young Park

J. Phys. Chem. C **2021**, 125, 33, 18352–18361

21. "Axially- and Meso-Substituted Aza-Crown-Ether-Incorporated BIII Subporphyrins: Control of Electron-Donating Ability by Metal Ion Chelation"

Koki Kise, Yu Jin Lee, Takayuki Tanaka, Dongho Kim, Atsuhiko Osuka

Eur. J. Inorg. Chem. **2021**, 32, 3272-3276

22. "Unnatural Hygroscopic Property of Nicotinic Acid by Restructuring Molecular Density: Self-Healing Halide Perovskites"

Do Hyung Chun, Yunseop Shin, Eun Ho Kim, Yung Ji Choi, Ryan Rhee, Donghwa Lee, Dongho Kim, and Jong Hyeok Park

J. Phys. Chem. Lett. **2021**, 12, 37, 8932–8938

23. "Antiaromatic 1,5-Diaza-s-indacenes"

Kensuke Hanida, Jinseok Kim, Norihito Fukui, Yusuke Tsutsui, Shu Seki, Dongho Kim, Hiroshi Shinokubo

Angew. Chem. Int. Ed. **2021**, 60, 20765-20770

24. "Retina-Inspired Structurally Tunable Synaptic Perovskite Nanocones"

Kyuhoo Lee, Hyowon Han, Youngwoo Kim, Jumi Park, Seonghoon Jang, Hyeokjung Lee, Seung Won Lee, HoYeon Kim, Yeeun Kim, Taebin Kim, Dongho Kim, Gunuk Wang, Cheolmin Park

Adv. Funct. Mater. **2021**, ASAP

24. "A doubly meso-Free Tetrabromo-[36]octaphyrin as a Promising Precursor of Directly Fused Porphyrin(2.1.1.1) Dimer and meso- α Fused N-Confused Porphyrin Dimer"

Akito Nakai, Jinseok Kim, Takayuki Tanaka, Dongho Kim, and Atsuhiko Osuka

Angew. Chem. Int. Ed. **2021**, ASAP



Spectroscopy Laboratory for
Functional π -Electronic Systems

기능성 파이전자 시스템 분광학 연구실

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

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

TEL: (02)2123-2436, 7629

FAX: (02)2123-2434

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



YONSEI
UNIVERSITY