

FPIES NEWSLETTER

Vol. 17, October, 2014

기능성 파이전자 시스템 분광학 연구실

Spectroscopy Laboratory for Functional π -Electronic Systems

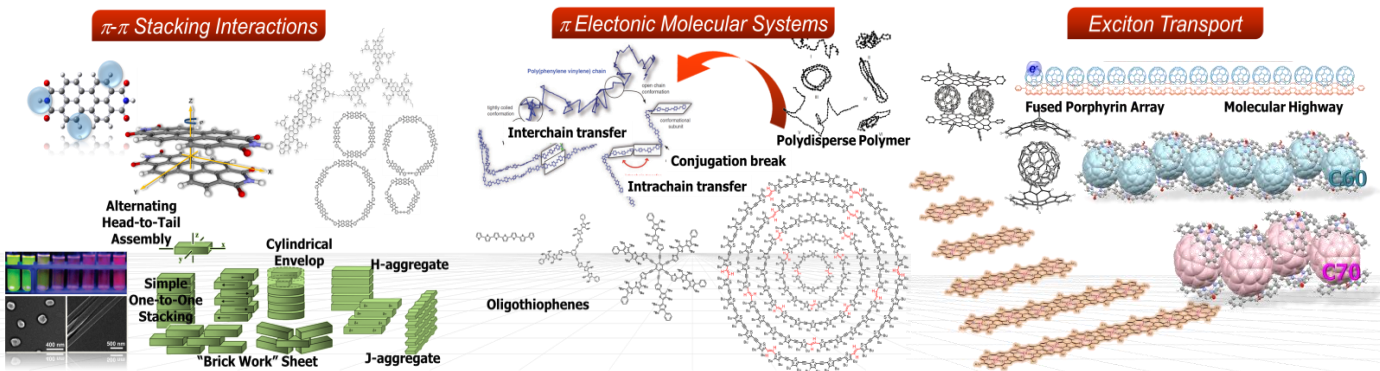
<http://chem.yonsei.ac.kr/~fpies>



YONSEI
UNIVERSITY

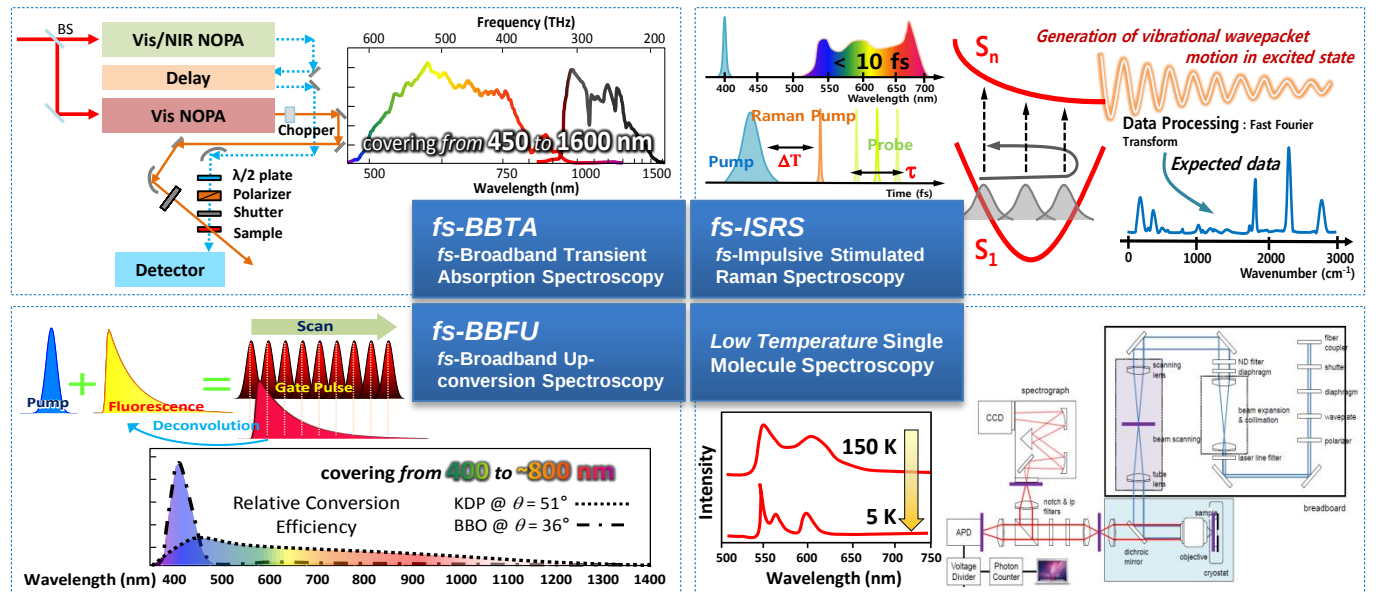


Strategies for Investigation of Molecular Assemblies



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

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



Femtosecond Impulsive Stimulated Raman Spectroscopy

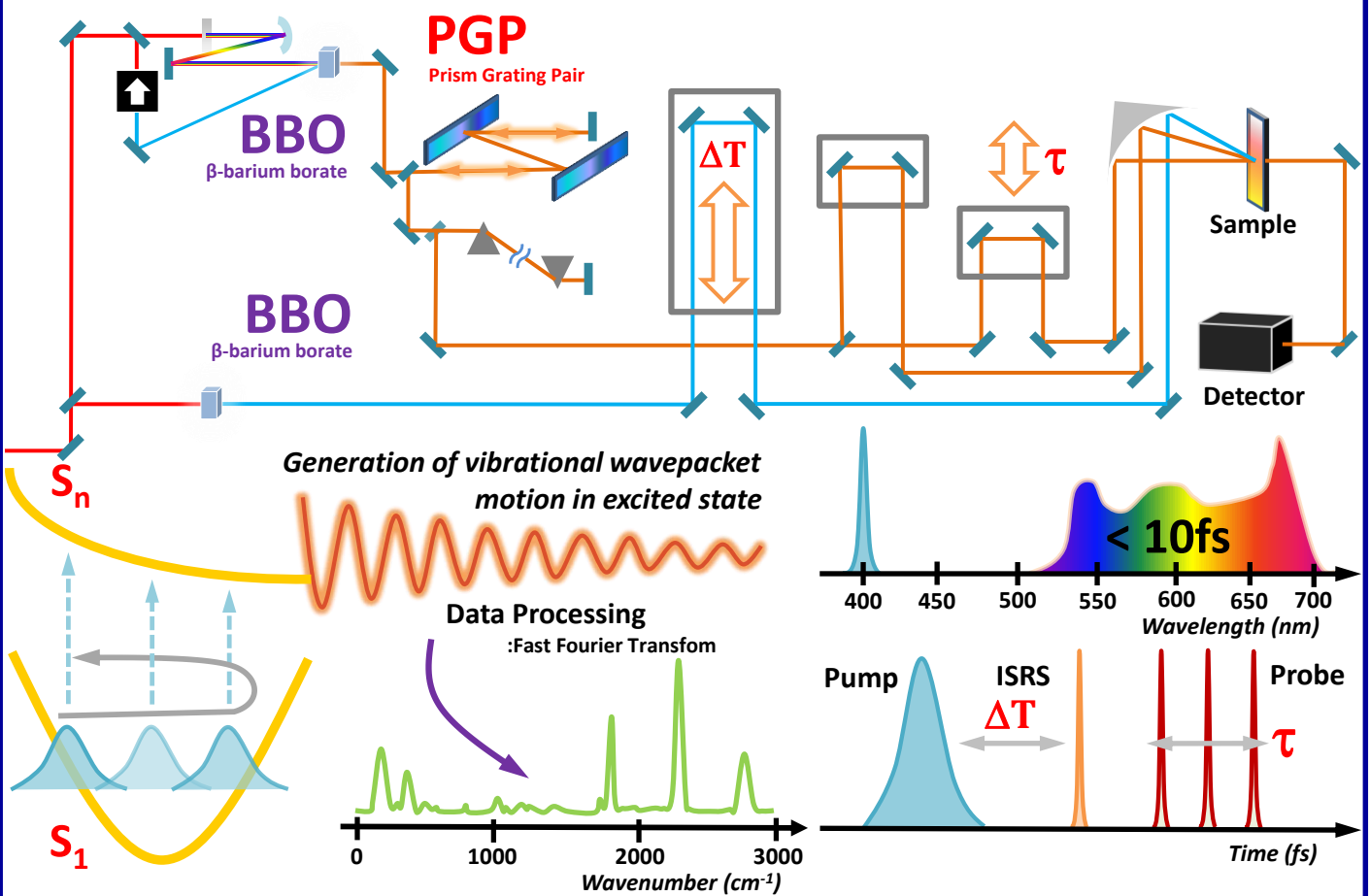


Figure 1. fs 순간 유발라만 분광법을 통한 들뜬 상태에서의 진동 모드 측정원리 및 분광 장비 모식도

자연계에서 일어나는 매우 빠른 광화학적 반응들은 광 여기된 분자의 구조적 변화를 유발시키므로, 극초단 영역에서의 분자구조에 대한 정보를 얻는 것은 매우 중요하다. 일반적으로 ps 레이저를 이용한 시간분해 라만 분광법 (time-resolved Raman spectroscopy)을 통해 극초단 영역의 분자구조 연구가 되어왔지만, 최근들어 fs의 시간 분해능을 가진 다양한 라만분광법이 개발되어져 왔다. 그 중에서 fs 순간 유발라만 분광법 (femtosecond impulsive stimulated Raman spectroscopy)은 여기-탐침(pump-probe)과 라만 분광법을 결합하여 fs의 시간 분해능을 얻은 새로운 개념의 시간 분해 라만 분광법이다. 먼저 여기 레이저를 이용하여 관측하고자 하는 물질을 들뜬상태로 만든 후 수십 fs의 시간 분해능을 가진 두번째 여기 레이저로 들뜬 상태에 순간적으로 진동 파속 운동을 형성한다. 이 운동은 세번째 탐침 레이저를 통해 측정되는 들뜬 상태의 소멸과정에 주기적인 진동신호를 일으키고 이 신호를 푸리에 변환(Fourier transform)을 하면 들뜬 상태에서의 진동모드를 관측할 수 있다. 이때 첫번째, 두번째 여기 레이저 사이의 시간 차이를 조절하면 fs 시간 분해능을 가지고 들뜬 상태에서의 광화학적 반응에 따른 진동모드의 변화를 관측할 수 있다.

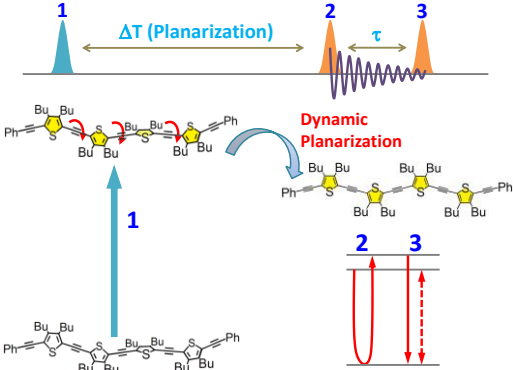


Figure 2. 들뜬 상태에서의 올리고싸이오펜 구조변화에 따른 시간분해 라만 분광법 측정 모식도

본 연구실에서는 시간 분해 라만 분광장비를 개발하여 올리고싸이오펜 (oligothiophene) 분자 시스템의 들뜬 상태 라만 스펙트럼을 측정하고자 한다. 이 분자 시스템은 들뜬 상태에서 구조변화가 일어나는데 이에 따라 빛에 의해 들뜬 직후와 구조 변화가 끝난 후의 엑시톤 비편재화 (exciton delocalization) 정도가 다르게 되는데 우리가 흔히 사용하는 흡수 또는 형광 스펙트럼으로는 그 정도를 정확히 구분하기가 어렵다. 하지만 엑시톤 비편재화 정도의 변화는 반드시 싸이오펜 링을 구성하는 C=C의 길이변화를 수반하기 때문에 들뜬 상태에서의 라만 스펙트럼을 측정하면 기준에 밝히기 어려웠던 엑시톤 비편재화 길이를 보다 정확하게 규정할 수 있을 것을 기대된다. 따라서 본 연구실에서는 약 10 fs의 NOPA 시스템을 개발하여 C=C 진동모드의 변화를 보여주는 들뜬 상태 라만 스펙트럼을 측정하고자 한다.

Femtosecond Broadband Fluorescence Up-conversion Technique

다양한 분광학 방법 중 형광 측정을 기반으로 하는 분광법은 다른 신호의 간섭 없이 순수하게 들뜬 상태의 population에서 기인한 형광만을 배타적으로 측정할 수 있기 때문에 그 효용성이 매우 높다. 따라서 많은 연구단에서는 시간 분해 분광법을 적용한 형광 상위 측정법 (fluorescence up-conversion technique)이 도입하여 시간에 따른 시스템의 변화를 측정하고자 노력하고 있다. 기존의 형광 상위 전환 측정방법은 형광과 fs 레이저 펄스를 비선형 결정을 이용하여 frequency upconversion을 일으켜 fs 시간 분해능을 가능하게 하는 기술이다. (Figure 1). 하지만 비선형 결정을 이용한 방법은 frequency conversion efficiency가 낮고 형광 수명이 적은 들뜬 상태에서의 형광을 주로 측정하기 때문에 신호 세기가 약하다는 단점을 가지고 있다. 이에 본 연구실은 80 MHz의 high repetition rate의 레이저를 그대로 사용함으로써 하나의 게이트 펄스 파워는 낮아지지만 repetition rate이 높아 신호의 질이 좋아지는 효과를 얻고 있다.

그런데 기존의 형광 상위 측정법은 시간의 변화에 따른 단일 파장의 형광 세기 변화만을 관측한다는 한계가 존재한다. 이는 비선형 결정을 이용한 비선형 현상에 기초한 기술이기 때문에 발생하는 단점이다. 즉 잘 정의된 광축을

가지고 있는 비선형 결정을 사용하여 게이트 빔과 특정 파장의 형광 사이에 위상접합 조건을 만족하여야만 효율적인 frequency conversion 이 발생할 수 있고 이에 신호는 위상 접합 조건을 만족한 특정 파장에서만 강하게 발생하게 된다. 따라서 형광 상위 측정법을 통해 얻게 되는 신호는 선택된 특정 파장에서의 시간에 따른 변화만을 보여주게 되는 것이다. 그러나 형광을 통한 분자의 동역학 동역학을 관찰하는데 있어 단일 파장의 신호 세기의 변화 뿐 아니라 스펙트라 전체의 시간에 따른 변화를 관찰함이 매우 중요하다. 다양한 광유발 반응이나 혹은 들뜬 상태에서의 분자의 변화, 예를 들면 시스/트랜스 (cis/trans) 이합체사이의 변화, 양성자 전달 (proton transfer), 전자 전달 (electron transfer), 혹은 용매화 과정에 대한 유용한 정보는 시간의 변화에 따른 스펙트럼의 변화를 통해 얻어 낼 수 있기 때문이다. 따라서 본 연구실은 보다 넓은 영역의 형광을 효율적으로 측정하기 위하여 광 대역 형광 상위 전환 분광법을 도입하기로 결정하였다.

기존의 형광 상위 측정법의 경우 매우 엄격한 위상접합 조건을 가지는 BBO 결정을 사용하였다. 그러나 광대역 형광 상위 전환을 도입하기 위해 전환 효율성은 다소 작지만 덜 엄격한 위상 접합 조건을 만족하는 KDP 결정을 도입하였다. 더욱이 게이트 빔으로 적외선 영역의 1300 nm의 빔을 사용함으로써 에너지적으로 전환 가능

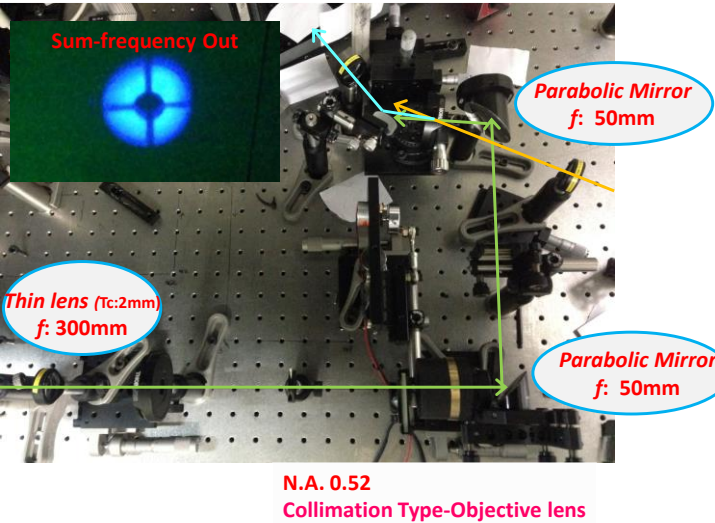


Figure 2. fs 광대역 형광 상위 전환 분광법의 설계도

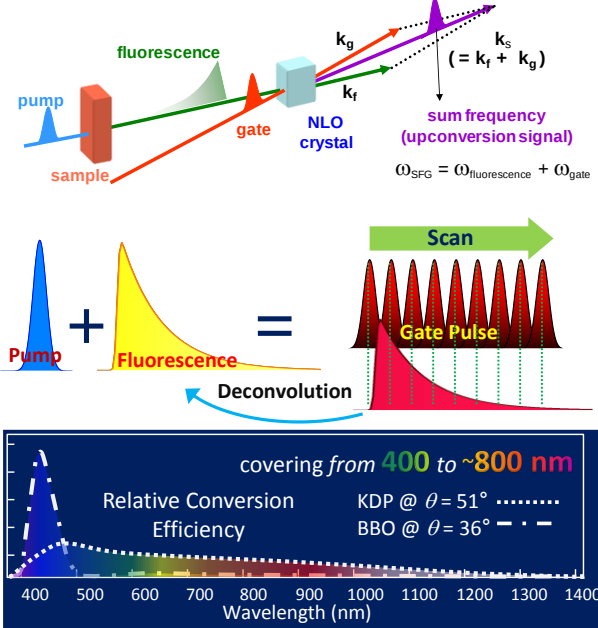
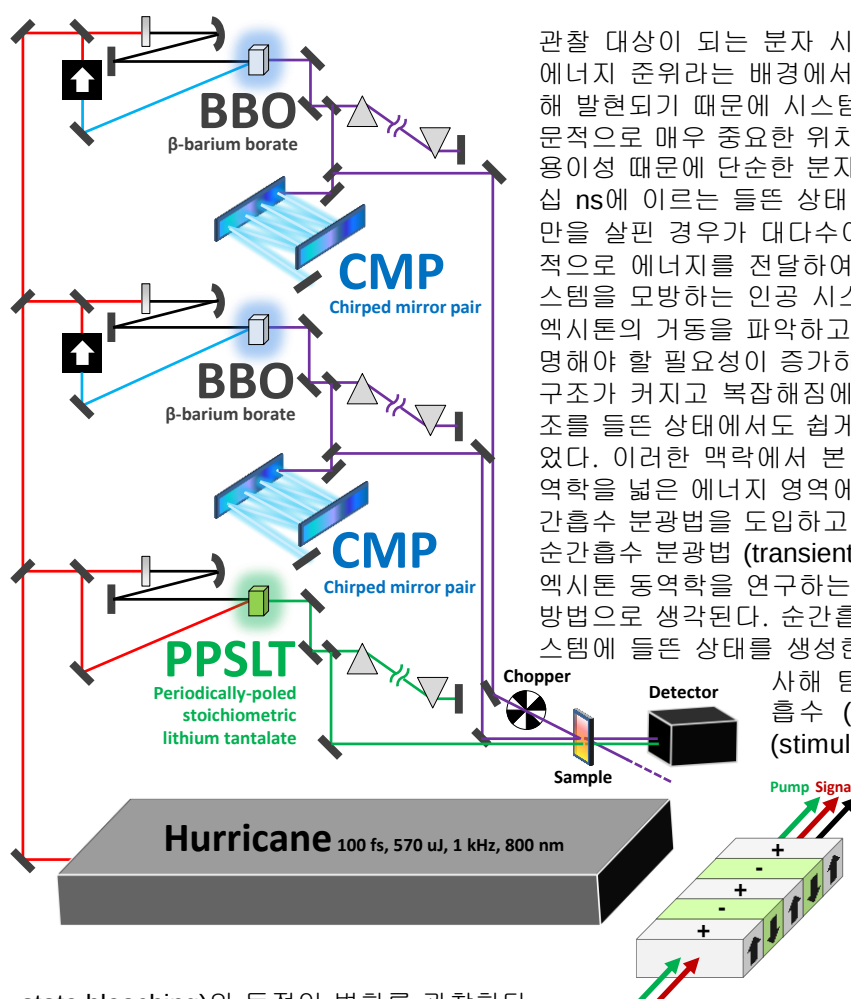


Figure 1. 형광 상위전환 분광법 모식도와 비선형 결정의 상위 전환 효율 그래프

하도록 구성하였다. 더욱이 현재 도입하고 있는 광 대역 형광 상위전환 분광법은 들뜬 파장의 광원(Figure 2)으로 NOPA에서 만들어진 빔을 하여 파장 선택의 자율성을 확보하였으며 시간 분해능을 수 십 fs로 개선하는 효과를 얻을 수 있었다. 결과적으로 관찰하고자 하는 분자 혹은 시스템에 따라 선택적으로 들뜬 파장을 선택할 수 있으며 한번에 다양한 파장의 형광 변화를 관찰 할 수 있는 시스템을 구비하게 된 것이다.

현재 전술한 광 대역 상위 전환 분광법의 도입이 완료 되었으며 이를 통해 poly thiophenes의 dynamic planarization과정이나 PBI aggregates의 excimer formation 과정 등 다양한 파이 전자 시스템의 동역학에 대한 연구를 진행하고 있다.최근에 도입된 광 대역 상위 전환 분광법 국내 뿐 아니라 국외의 어느 연구단 보다도 뛰어난 측정 방법이라 자부한다.

Femtosecond Broadband Transient Absorption Spectroscopy

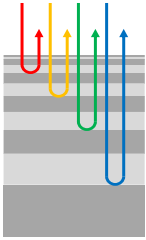


관찰 대상이 되는 분자 시스템의 화학적, 물리적 성질은 시스템의 에너지 준위라는 배경에서 일어나는 전자의 양자역학적 거동에 의해 발현되기 때문에 시스템의 에너지 준위를 관찰하는 방법론은 학문적으로 매우 중요한 위치를 차지한다. 현재까지의 연구는 실험의 용이성 때문에 단순한 분자체의 바닥상태 흡수 또는 수백 ps에서 수십 ns에 이르는 들뜬 상태 수명시간 등의 비교적 느린 엑시톤 거동만을 살핀 경우가 대다수이다. 하지만 수십에서 수백 fs 안에 효과적으로 에너지를 전달하여 광반응을 매개하는 자연계의 광화학 시스템을 모방하는 인공 시스템의 수준이 발전함에 따라 fs 영역에서 엑시톤의 거동을 파악하고 이를 바탕으로 그들의 에너지 준위를 설명해야 할 필요성이 증가하게 되었다. 관심의 대상이 되는 분자체의 구조가 커지고 복잡해짐에 따라 근적외선 영역까지 확장된 공액구조를 들뜬 상태에서도 쉽게 확인할 필요성 역시 동시에 증가하게 되었다. 이러한 맥락에서 본 연구단은 극초단 영역의 빠른 엑시톤 동역학을 넓은 에너지 영역에서 관찰하고자 더 높은 수준의 새로운 순간흡수 분광법을 도입하고자 한다.

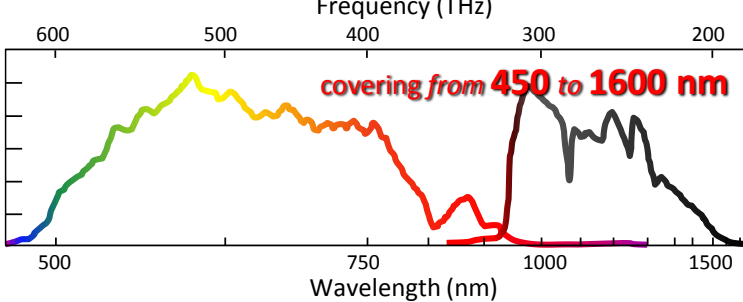
순간흡수 분광법 (transient absorption spectroscopy)은 들뜬 상태의 엑시톤 동역학을 연구하는 데 있어서 널리 사용되면서 가장 강력한 방법으로 생각된다. 순간흡수 분광법은 여기광 (pump)으로 분자 시스템에 들뜬 상태를 생성한 후 탐침광 (probe)을 시간차를 두고 조사해 탐침광의 변화를 관찰함으로써 들뜬 상태 흡수 (excited-state absorption), 유도방출 (stimulated emission), 바닥상태 표백 (ground

state bleaching)의 동적인 변화를 관찰한다. 이때 넓은 영역의 탐침광을 이용하여 들뜬 상태 스펙트럼의 변화를 시간에 따라 관찰, 분석함으로써 분자 시스템이 빛과 상호작용함으로써 만들어 내는 다양한 현상을 분석할 수 있다. 순간흡수 분광법의 시간분해능은 여기광과 탐침광 각각의 펄스폭에 의존하기 때문에 각 펄스를 시간적으로 압축하는 기술이 중요하다. 또한 분광법의 적용성을 확보하기 위해서 근적외선 영역에 이르는 넓은 영역 탐침광을 생성할 수 있어야 한다. 따라서 본 연구진이 도입할 순간흡수 분광법은 기존의 OPA (optical parametric amplifier) 시스템과 sapphire window를 이용한 200 fs 시간분해능의 순간흡수 분광법과는 달리 NOPA (noncollinear optical parametric amplifier) pulse compression technique을 이용하여 450-1600 nm의 영역에서 15 fs 정도의 시간 분해능을 갖는 시스템으로 시간분해능과 가측정 파장영역으로 는 세계적으로도 우수한 수준일 것으로 생각된다. 이러한 목적을 달성하기 위해 현재 본 연구진은 흔히 사용되지 않는 비선형광학물질인 PPSLT (periodically-poled stoichiometric lithium tantalate)를 사용,

PPSLT | Periodically-poled Stoichiometric Lithium
Generation of **near IR** probe pulse
 $\lambda = 20.5\text{-}23.7\text{ }\mu\text{m}$ (fan-out design)
 $\alpha_{\text{ext}} = 4.1^\circ$ (literature value)



CMP | Chirped Mirror Pair
GVD compensation
in 470-810 nm
 $-40 \pm 20\text{ fs}^2$



1100-1600 nm에 해당하는 탐침광을 생성하는 작업 중에 있다. 또한 NOPA만으로 본 연구진이 목표하는 시간분해능 (15 fs)을 만들 수 없기 때문에 파장별로 다른 반사경로를 제공하는 처프된 거울 쌍 (chirped mirror pair)과 프리즘 쌍 (prism pair)의 조합을 이용하여 추가적인 펄스 압축 작업을 진행할 계획이다.

Spectroscopic Verification of Reversal of Aromaticity in the Lowest Triplet State

최근 수 년간, 확장 된 고리 포피린 (expanded porphyrins)을 이용한 방향성의 조절에 대한 연구가 활발히 이루어져 왔다. 확장 된 고리 포피린 시스템은 피롤 단위체와 탄소 다리로 구성 되어 있어, 분자구조의 유연함과 단단함을 적절히 갖고 있어 방향성의 확인과 조절에 대한 연구를 하기에 매우 좋은 시료라 할 수 있다. 메탈이 삽입된 분자, 양성자/탈양성자화 된 분자들을 온도/점성도 조절 등을 이용하여 방향성의 정도와 조절을 활발히 연구 해 왔다. 본 연구실에서는 최근 외비우스 방향성의 조절, 구조적으로 안정한 반 방향성 물질의 발견 등의 연구결과를 바탕으로 더욱 더 새로운 개념의 방향성에 대하여 심도 있는 분광학적 연구를 진행 하고 있다. 들뜬 상태에서 방향성/반 방향성의 뒤바뀜 현상 (excited state aromaticity reversal), 한 유기 분자 내에서 두 종류의 방향성 경로 (two-directional aromaticity)를 갖는 확장된 포피린의 합성과 물성 파악, 세 번 꼬인 외비우스 (triply twisted Möbius aromatic) 확장된 포피린 분자의 발견과 물성 확인 등은 본 연구실에서 독창적으로 연구하고, 저명한 학술지에 게재를 앞둔 주제이다.

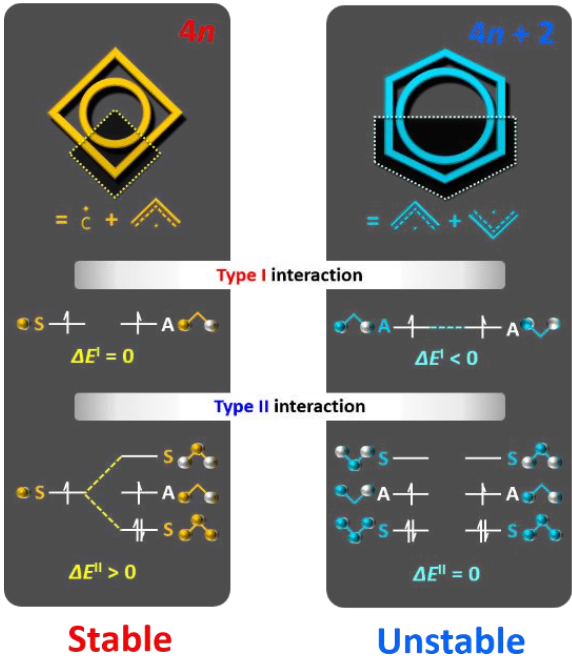


Figure 1. Baird 규칙에 기초 한 cyclobutadien/benzene의 삼중항 상태에서의 파이전자 상호작용

Baird's rule이라고 알려진 파이전자 공액 고리분자(π -conjugated cyclic molecule)의 삼중항 상태에서의 방향성 뒤집힘(reversal of aromaticity in the triplet state) 가설은 이론적으로만 제안되었을 뿐 실험적으로는 증명되지 않았다. 각각 4개와 6개의 파이전자를 갖는 싸이클로부타디엔(cyclobutadien)과 벤젠 (benzene)의 파이전자 상호작용을 홀수개의 파이전자 그룹끼리의 상호작용의 접근법으로 삼중항 상태에서의 에너지의 stabilization/destabilization의 관점에서 안정성을 비교 하였다 (Figure 1). 벤젠과 같은 간단한 분자에서의 기본적인 개념을 바탕으로 다수의 파이전자를 갖는 확장된 고리 포피린 시스템에서의 삼중항 상태에서의 방향성 뒤집힘 현상을 다양한 분광학적 실험을 통해 분석하고자 하였다. 방향성의 유무와 정도를 가장 잘 보여주는 핵자기 공명법은 (nuclear magnetic resonance; NMR)은 측정 시간 단위가 $10^{-3} \sim 10^{-6}$ 초 정도로 매우 길기에, 들뜬 상태 수명시간이 $10^{-9} \sim 10^{-12}$ 초를 갖는 분자 시스템에서의 들뜬 상태 방향성 전류 (diatropic ring current)의 확인과 방향성 전류의 뒤집힘 등을 측정 할 수 없다는 한계가 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 femtosecond spectroscopy를 이용하였고, 휘켈 (Hückel)과 외비우스 (Möbius) 방향성 분자체에서의 들뜬 상태 방향성 뒤집힘 연구를 진행 하고 있다.

이런 방향성 뒤집힘 현상을 양자화학계산을 이용하여 분광학적 결과를 뒷받침 하였다. 로듐이 삽입된 [26]헥사피린과 [28]헥사피린의 AICD (anisotropy induced current density) plots 결과에서 바닥상태에서의 ring current의 방향이 각각 시계방향과 반 시계 방향인데 반하여, 들뜬 상태 삼중항 상태에서는 각각 반시계 방향과 시계 방향으로 바뀐 것을 알 수 있다 (Figure 2). 이 결과는 들뜬상태에서 방향성이 역전되는 현상을 정량/정성적으로 보여주는 중요한 결과라 할 수 있다. 또한 NICS (neuclus independent chemical shift) 계산 결과도 강력한 증거를 제시 해주고 있다. 방향성이 뒤집힘에 따라 NICS(0) 값의 부호가 변화하는데 이는 금속이온이 삽입 된 확장된 고리 포피린의 삼중항 상태에서 나타나는 흥미로운 결과라 할 수 있다. 본 연구실에서는 $[4n+2]$ 휘켈 방향성/ 반 방향성을 갖는 분자에 국한 하지 않고, 1, 2, 3차원 구조(평면형, 8자형, 외비우스형)를 가진 분자의 삼중항 상태에서의 방향성 변화를 확인하여 방향성 뒤집힘 현상에 대한 새로운 모델을 제시 하고자 한다. 본 연구는 수십 년간 가설에 불과했던 삼중항 상태에서의 방향성 뒤집힘 가설의 실험적 입증 및 들뜬 상태에서 나타나는 분자의 방향성에 대한 예측을 가능하게 할 연구로, 전세계 최초로 기록된 연구이며, 기초과학계의 이론 정립에 지대한 공헌을 할 것으로 기대된다.

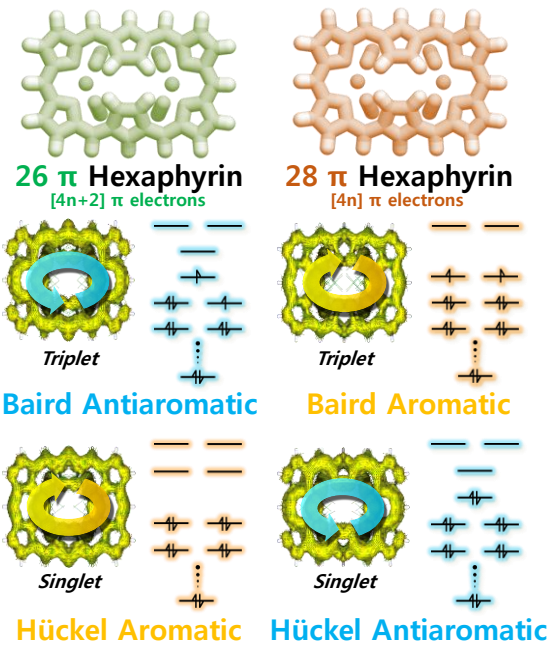


Figure 2. 로듐 (rhodium)이 삽입 된 [26]헥사피린과 [28]헥사피린에서의 기대 된 MO configurations와 AICD plots

Realization of Three Dimensional Aromaticity

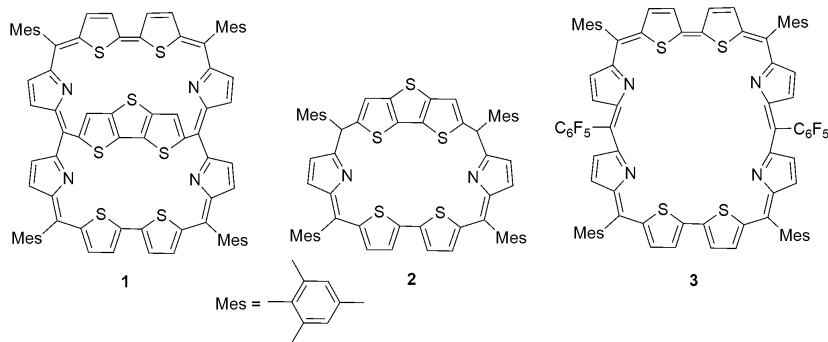


Figure 1. 방향성 분자 다리를 적용한 옥타피린과 구성 분자

수반 되는 방향성과의 밀접한 상관관계를 보이고 있으며, 이는 확장 포피린 분자 구조의 변화를 도모하는 다양한 시도로 이어 지고 있다. 본 연구에서는 피롤 (pyrrole)과 싸이오펜 (thiophene) 단위체로 이루어진 옥타피린 분자의 두 메조 위치를 연결하는 적절한 크기의 방향성 분자 다리인 dithienothiophene (DTT) 를 이용하여, 분자의 평면성을 유지하는 것과 동시에 두 종류의 방향성을 한 분자 내에서 확인을 하였다 (Figure 1). 이는 기존의 헥사피린의 메조 위치를 연결하는 기존의 연구를 넘어, 또 하나의 독립 적인 공액구조를 추가적으로 갖는 분자를 디자인하고 분석하는 새로운 분야의 연구라 할 수 있다.

방향성 분자다리가 삽입 된 [34]옥타피린 분자체임에도 불구하고, 적절한 크기의 분자다리인 DTT는 [34]옥타피린에 또 다른 방향성 단위체인 [26]헥사피린의 공액구조를 가질 수 있도록 분자구조를 유지 시켰다. 분자다리 옥타피린 1의 정상 상태 흡수 스펙트럼 (Figure 2) 은 가시광선 영역에서 분리된 두 흡수 밴드를 보여주는데 이것은 각각 [26]헥사피린과 [34]옥타피린의 흡광 영역이라 할 수 있다. 한 분자내의 두 가지의 방향성이 존재하는 점은 분자구조의 견고함을 이끌어 냈다. 상온과 저온의 흡광과 형광 스펙트럼의 영역과 모양이 거의 동일 한 점과, 양성자 자기 공명 스펙트럼이 온도에 영향을 받지 않는다는 점이 그 증거가 될 수 있다. 두 종류의 방향성이 한 분자 내에 존재한다는 점은 양성자 자기공명 스펙트럼에서 분자다리 DTT의 양성자 신호가 두 종류의 방향성 링 전류 (diatropic ring current)의 영향을 받아 7 ppm에 나타나는 것으로 확인 할 수 있는데, 2번 분자의 경우에 13 ppm에 나타나는 점과 비교하여 매우 큰 변화라 할 수 있다. DTT의 양성자는 [34]옥타피린 단위체의 내부에 존재하는 동시에 [26]헥사피린 단위체의 외부에 존재하여, shielding과 deshielding 효과를 동시에 경험하고 있는 것이다.

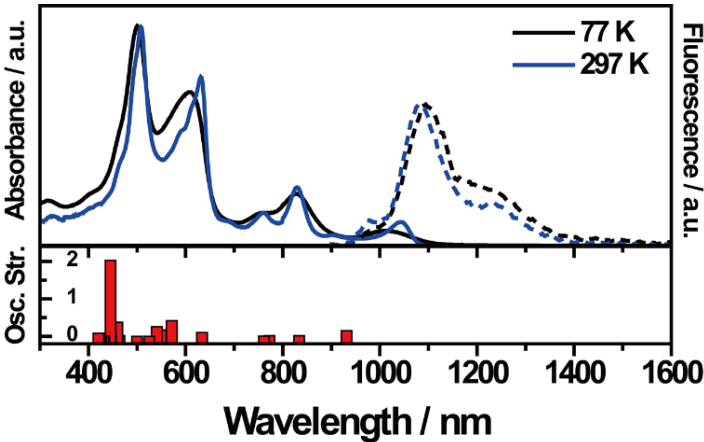


Figure 2. 정상 상태 흡수 및 형광 스펙트럼

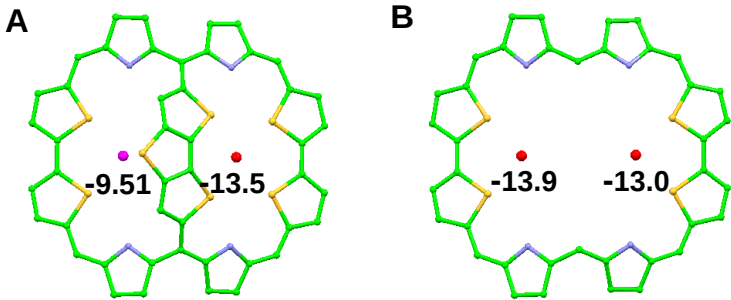


Figure 3. 분자다리 유무에 따른 NICS 값의 차이

도 두 종류의 방향성 전류를 확인 하였고, 한 분자 내의 독립적인 두 단위체 사이의 상호 작용에 대한 연구를 진행 하고 있으며, 여러가지 3차원 방향성 분자체를 디자인하고 합성을 시도 하고 있다.

지금 까지 알려진 많은 수의 유기 분자의 광학 특성은 자외선 및 가시광선 영역에서 발견 되는 것에 그치고 있으나, 확장된 포피린은 근적외선 영역까지 이르는 흡수 및 형광 신호와 함께 이광자 흡수와 같은 비선형 광학 현상을 효과적으로 나타내는 분자 시스템으로 잘 알려져 있다. 특히, 확장 포피린의 화학적 안정성과 다양한 구조 변화에 따른 광학 형질의 조절 가능성은 독특한 선형 및 비선형 광학 형질을 가진 물질이 요구되는 다양한 소재 산업 분야에서 관심을 받고 있다. 확장 포피린의 독특한 물리적, 화학적 성질과 광학 현상은 파이 공액구조 및 이에

한 분자내에서 두 종류의 방향성의 존재는 nucleus independent chemical shift (NICS) 값과 anisotropy induced current density (AICD) 플롯으로 확인 가능하다. 분자다리 DTT가 존재 할 때 -9.51 ppm의 NICS 값을 보인 반면에, 분자다리 DTT를 제거한 후 -13.9 ppm의 값으로 크게 증가하였다. 이는 DTT로 흐르는 aromatic ring current에 의하여 [34]옥타피린의 aromatic rung current의 영향이 경감한 것이라 할 수 있다. 반대로 DTT를 제거하면 [34]옥타피린만의 방향성만 갖게 되어 더 큰 음의 영역으로 값이 변화 한 것이다. AICD 플롯으

Exciton Behaviors and Excimer Formation in Perylene Bisimide Aggregates

파이 전자 쌓임 (π - π stacking)에 의해 생성되는 초분자 집합체 (supramolecular aggregate)는 비공유 결합 상호작용이라는 태생적 특징으로 인하여 농도, 온도, 용매의 극성 등 외부 환경을 조절함으로써 같은 분자 단위에서도 매우 다양한 형태의 쌓인 구조를 나타낼 수 있기 때문에 분자 간 상호 작용 (intermolecular interaction)을 연구하는 새로운 거점으로 각광받고 있다. 특히 평평한 분자 구조 때문에 매우 우수한 쌓임 현상을 나타내는 퍼릴렌 비스이미이드 (perylene bisimide; PBI) 단위체들이 합성되었고, 이에 따른 엑시톤 동역학과 엑시머 형성 과정을 분광학적으로 연구하고자 하였다.

1. 올리고페닐렌에티닐렌 (oligophenylene ethynylene) 으로 연결된 PBI 폴다머 (foldamer)의 들뜬 상태 동역학

PBI 단위체 한 개, 두 개 그리고 여덟 개로 구성된 이 폴다머 시리즈 (Figure 1)는 극성이 낮은 용매에서 파이 전자 쌓임 상호 작용에 의해 나선형으로 접힘 (folding)이 일어나고 반면에 극성 용매에서는 PBI 단위체들끼리 멀리 떨어져 있는 구조로, 이에 따라 PBI 간의 에너지 전이나 전자 전이 과정의 효율이나 속도가 어떻게 달라지는지를 연구하였다. 정류 상태 흡광 및 형광 스펙트럼 (Figure 2)과 시간 분해 형광 소멸 곡선 모두 용매에 강하게 의존하여 극성이 낮은 용매, 즉 접혀 있는 상태에서는 넓은 엑시머 형광이 관찰되며 형광 수명도 단일체에 비해 10배 정도 길어지는 것을 알 수 있었다. 한편, 형광 이방성 소멸 곡선을 측정하였을 때 분자가 커짐에 따라 초기 이방성 값이 현저히 감소하는 것을 확인하였으며, 이 현상은 특히 접힌 구조에서 두드러지게 나타났다.

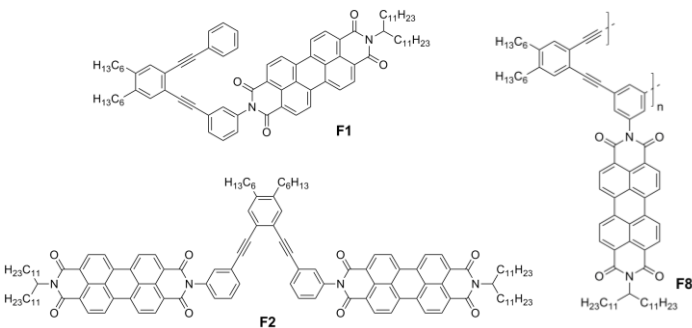


Figure 1. 올리고페닐렌에티닐렌으로 연결된 PBI 폴다머의 분자 구조.

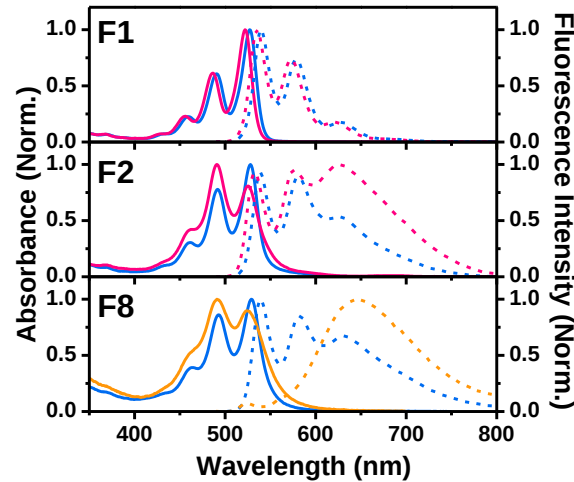


Figure 2. 정류 상태 흡광 및 형광 스펙트럼 (파란색: CHCl₃, 분홍색: THF, 주황색: Methylcyclohexane을 용매로 사용).

이는 나선형 집합체에서 전이 쌍극자 (transition dipole) 들이 50°의 방위각을 가지고 배치되어 있어 에너지 이동 과정에서 이 방성 값이 빠른 속도로 소멸하는 것으로 생각할 수 있다. 세기의 의존 fs 순간 흡수법과 순간 흡수 이방성 측정법을 통해 구한 에너지 이동 속도는 펼쳐진 구조에서는 대략 2 ps, 접힌 구조에서는 대략 1 ps로, 분자가 접히면서 에너지 이동 단위체인 PBI 분자체 간의 거리가 가까워짐에 따라 에너지 이동은 가속화되었다. 반면 펼쳐진 구조에서 근적외선 영역을 관찰한 fs 순간 흡수 분광 스펙트럼에서는 올리고페닐렌 에티닐렌 뼈대로부터 PBI 중심부로 일어나는 광유도 전자 이동 현상의 증거로 960 nm 부근에서 PBI의 라디칼 음이온의 순간 스펙트럼이 관찰되었다. 이를 통해 에너지 이동 현상과는 반대로 오히려 펼쳐진 구조에서는 전자 이동이 에너지 이동보다 더 효율적으로 일어난다고 생각할 수 있으며, 결론적으로는 자기 조립체의 초분자 공간 구조가 단순히 구조 변화에 지나지 않는 것이 아니라 들뜬 상태 동역학의 변화를 수반하는 것이라는 결론을 얻었다.

2. PBI 이합체 쌓인 구조 (dimer aggregate)의 엑시톤 동역학

유기 분자를 단위체로 하는 초분자 집합체는 공유 결합에 의한 상호 작용이 아니라 수소 결합, 파이 전자 쌓임 (π -stacking) 등 비공유 상호 작용에 의해 형성되는 구조이므로 그 엑시톤 동역학이나 거동을 연구함에 있어 엑시톤의 크기나 집합체의 구조를 제어하는 것이 힘들다는 태생적인 한계를 가지고 있다. 따라서 이합체, 삼합체 등의 작은 크기를 가지는 분자 집합체의 엑시톤 거동은 보다 큰 분자 집합체 시스템의 엑시톤 거동을 해석하는 데에 좋은 밑거름이 될 것으로 예상됨에도 불구하고 양자화학적 계산으로만 연구되어 왔을 뿐 아직까지 실험적으로 규명된 적이 없다. 이러한 상황에서 최근 한 쪽 이미드에 부피가 큰 치환기 (2,5-*tert*-butylphenyl)를 달아 입체 방해 효과를 주어 이합체 상태의 집합체에서 그치고 더 이상 큰 집합체가 생길 수 없는 PBI 집합체의 합성이 보고 (Figure 3) 되었고 이것은 이합체의 쌓인 구조의 엑시톤 동역학을 관찰하기에 좋은 단위체라 생각이 되어 정류 상태 흡광, 형광, 시간 분해 형광

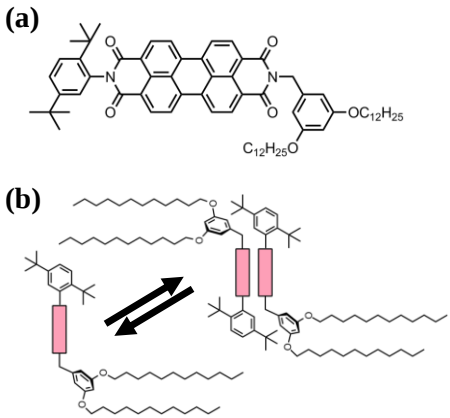


Figure 3. (a) 이합체만 형성하는 PBI의 단일체 분자 구조. (b) 단일체가 이합체로 쌓이는 과정에 대한 모식도.

Exciton Behaviors and Excimer Formation in Perylene Bisimide Aggregates

및 형광 이방성, fs 순간 흡수 및 순간 흡수 이방성 측정 등의 실험을 진행하였다. 이 시스템은 순수하게 분자 간 비공유 결합 상호 작용에 의해서 쌓인 구조를 형성하는 것으로, 분광학적 물성이 농도에 의존하는 경향성을 나타낼 것이라 생각되어 분자가 단일체로만 주로 존재할 것이라 생각되는 10^{-5} M에서부터 이합체가 지배적으로 존재하는 10^{-2} M의 농도까지 농도를 바꾸어 가며 모든 실험을 진행하였다. 농도 의존 정류 상태 흡광 및 형광 스펙트럼에서 몰 농도가 진해짐에 따라 단일체의 특징적인 흡광, 형광 스펙트럼 모양에서 점차적으로 쌓인 구조 (aggregate) 의 흡광, 형광 스펙트럼 모양으로 변화하는 것이 확인되었다.

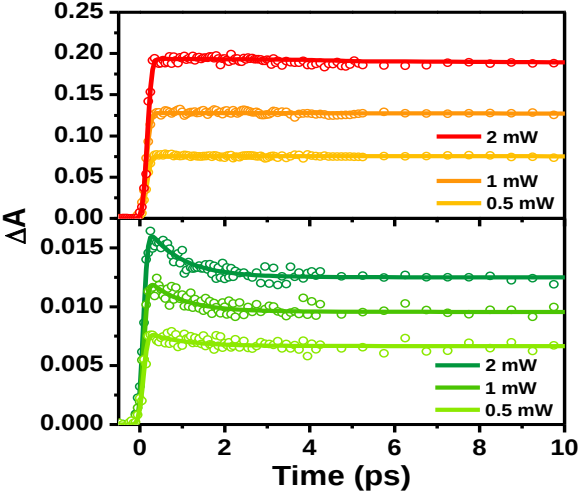


Figure 4. 세기 의존 fs 순간 흡수 소멸 곡선 (위: v:v=1:5인 CHCl₃/MCH, 아래: Methylcyclohexane을 용매로 사용).

3. fs 광대역 형광 상위 측정법 (femtosecond broadband fluorescence upconversion technique)을 통한 PBI 자기 조립체 (PBI self-assembly) 내의 엑시톤 동역학 관찰.

본 연구에서는 평면 구조의 파이전자 분자 시스템이 자기 조립체를 형성한 경우의 엑시톤 동역학을 밝히고자 했다. 평면 구조의 파이전자 분자 시스템의 경우 파이전자가 비 편재화된 폴리머 등과는 달리 단일 분자체의 면과 면이 맞닿은 구조를 가지게 되고 이 경우 엑사이머 형광이라 불리우는 굉장히 작은 양의 형광을 정류상태 형광 스펙트럼에 비해 장파장 영역에서 보이게 된다. 카샤의 법칙에서 언급된 것과 같이 형광은 가장 낮은 전자 준위에서 보여지게 되는데 장파장 지역에 넓게 분포된 형광은 결국 해당 자기 조립체가 흡수를 일으켰을 때의 전자 상태와 형광을 보였을 때의 전자 상태가 매우 다름을 의미하게 된다. 더욱이 해당 평면 분자체들은 OLED, FIT등의 실제 디바이스로의 응용성이 매우 크다. 따라서 다양한 분자 집합체 중에서 평면 구조의 파이전자 분자의 자기 조립체에 대한 연구는 그 중요성이 매우 크다 볼 수 있다.

상기한 두 개의 연구에서 보이듯이 분자 집합체 혹은 자기 조립체에 대한 연구는 fs 순간 흡수 및 순간 흡수 이방성 측정등의 실험을 통해 이루어져 왔다. 그러나 단일 분자체인

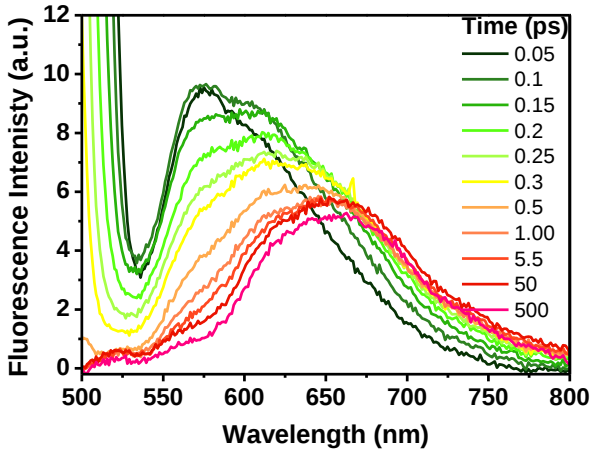


Figure 6. 490 nm의 들뜬 파장을 이용하여 얻은 MCH 용매상에서의 10^{-3} M의 PBI 자기 조립체의 시간분해 광대역 형광 스펙트라.

세기 의존 순간 흡수 소멸 곡선 (Figure 4) 에서는 여기 빔의 세기를 세게 하여도 아무런 세기 의존 소멸 성분을 관찰할 수 없었는데, 이것은 이전에 발표되었던 무한히 긴 기동 모양의 (rod-like) 1 차원 쌓인 구조에서 ~ 0.8 ps의 엑시톤-엑시톤 소멸 성분이 발견되었던 것과 뚜렷하게 대비되는 결과로, 이합체 쌓인 구조는 하나의 양자 화학적 시스템처럼 행동한다는 것을 알 수 있다. 한편, 용매를 바꾸어 100% MCH 에서 같은 실험을 진행하였을 때는 0.8 ps의 엑시톤-엑시톤 소멸 시간이 관측되었고, 이에 따라 외부 환경을 조절하면서 파이 전자 쌓임 작용을 조절할 수도 있다는 것을 확인할 수 있었다.

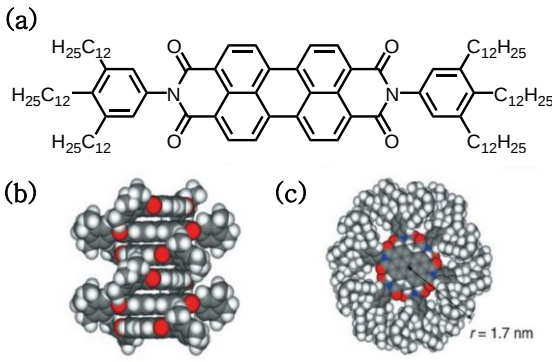


Figure 5. (a) 자기 조립체를 형성하는 PBI의 단일체 분자 구조. (b) 60도의 회전 각을 가지는 자기 조립체의 상위 상면도. (c) 해당 PBI 자기 조립체의 측면도.

경우와 달리 분자 집합체를 형성하였을 경우 그 상호작용의 세기에 따라 전자기적 성질이 변화되어 복잡 다양한 동역학을 보이게 된다. 더욱이 fs 순간 흡수법은 스펙트럼간의 간섭을 통해 본질적으로 굉장히 복잡한 시그널을 보이게 되며 이로 인해 직접적인 엑시톤의 동역학을 관찰하고 분석하는데 실험적인 어려움이 따르게 된다. 따라서 엑시톤 동역학 연구를 위해 스펙트럼 간의 간섭이 최소화된 보다 직접적인 실험적 증거가 필요하다. 바닥상태 흡수, 들뜬 상태 흡수 스펙트럼의 간섭이 없는 형광이 가장 좋은 대안 중에 하나이며 이를 위해 광대역 형광 상위전환법을 사용하였다. 그 결과 Figure 6에 보이듯이 매우 초기 시간의 시간분해 형광 스펙트라의 경우 정류상태와 구분되는 vibronic 형태가 단파장 영역에서 관찰 되었다. Vibronic 형태는 200 fs 내에 사라지고 스펙트라는 점점 장파장으로 이동하여 결국은 정류상태의 형광과 같이 장파장의 넓은 스펙트럼으로 변화한다. 각 vibronic peak의 상대적 비를 분석하여 엑시톤이 3 개 이상의 분자에 비편재화 되어 있다 약 70 fs의 속도로 2개의 분자로 편재화 됨을 밝힐 수 있었다.

Exciton Delocalization Dynamics in Cyclic Oligothiophenes

파이 공액 시스템의 반도체적 성질들은 공액 골격에 걸친 엑시톤의 비편재화에 주로 의존한다. 이러한 관점에서 엑시톤 비편재화에 대한 이론 및 실험 연구가 많이 진행되어 왔지만 그 대상은 선형 분자에만 한정되어 있었다. 선형 분자는 ‘말단 효과’에 의해 광전자적 특성이 저해되는 문제점을 가진다고 알려져 있다. 최근에 이를 보완하기 위한 고리형 분자들이 여러 연구단에서 합성되었지만 그에 대한 연구는 미미한 실정이다. 그 중에서 본 연구단은 분자장치, 분자스위치, 발광다이오드 등 다양한 기기로의 활용 잠재성이 높은 싸이오펜을 목표로 삼아 기본적으로 1. 선형 그리고 고리형 올리고 싸이오펜의 엑시톤 비편재화 동역학 비교 연구를 진행하였으며, 그리고 2. 고리형 올리고 싸이오펜의 크기 의존 엑시톤 비편재화 동역학 연구를 심도있게 진행하였고 이어서 3. 고리형 올리고 싸이오펜에서의 연결체가 엑시톤 비편재화에 미치는 영향까지 연구함으로써 올리고 싸이오펜들의 광전자적 특징들을 종합적으로 알아보려고 하였다.

1. 선형 그리고 고리형 올리고 싸이오펜의 엑시톤 비편재화 동역학 비교연구

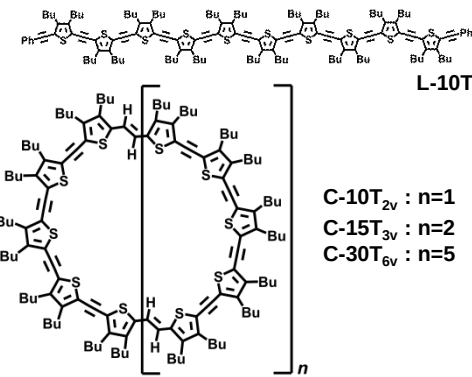


Figure 1. 선형 그리고 고리형 올리고 싸이오펜

선형과 고리형 올리고 싸이오펜에서의 엑시톤 비편재화 동역학의 비교를 위하여 Figure 1에 나타난 바와 같이 선형 분자인 L-10T, 그리고 고리형 분자들인 C-10T_{2v}부터 가장 큰 C-30T_{6v}까지에 대하여 연구를 진행하였다. 먼저 시간 분해 형광 실험을 통하여 선형 그리고 고리형 올리고 싸이오펜이 동적 평면화에서 차이를 보인다는 것을 알 수 있었다. L-10T는 뒤틀림 완화 시간을 8.5 ps 그리고 46 ps, C-10T_{2v}는 4.1 ps 그리고 35 ps로 얻을 수 있었다. C-10T_{2v}의 짧은 뒤틀림 완화 시간은 고리형 구조가 선형 구조에 비하여 단위체의 뒤틀림에 의한 구조적 이질성이 적기 때문에, 들뜬 상태에서 평면화 과정을 더 빠르게 이룰 수 있는 것으로 생각된다. 하지만 고리형 분자의 경우에도 크기가 커진 경우에는 뒤틀림 완화 시간이 다시 커지는 경향성을 보였는데, 크기가 커진 고리형 분자는 그만큼 단위체의 뒤틀림에 의한 구조적 이질성이 큼을 암시한다.

프랭크-콘돈 모델에 근거하여 스펙트라의 변화와 동적 평면화의 관계를 좀 더 깊게 알아보기 위해서 시간 분해 형광 스펙트라를 3개의 가우시안의 합으로 피팅하였고, 이는 각각 0-0, 0-1 그리고 0-2 진동-전자 봉우리에 해당한다. 전체 형광광 변화 ($I_{0-0}+I_{0-1}$)의 경우, L-10T는 50 ps 이전에 형광광이 증가하다가 이후에 다시 감소하는 반면에 C-10T_{2v}는 형광광이 전 영역에 걸쳐 오로지 감소하는 경향성을 나타냈다. 많은 구조적 이질성을 가지던 분자들이 들뜬 후에 동적 평면화를 이루는 것을 생각해 볼 때, L-10T의 경우에는 평면화를 통하여 S₁ 준위의 진동 세기가 증가함을 유추할 수 있었다. 하지만 고리형 구조는 완전한 평면을 이루게 되면 S₁준위로의 흡수, S₁ 준위에서의 형광이 모두 억제 되는

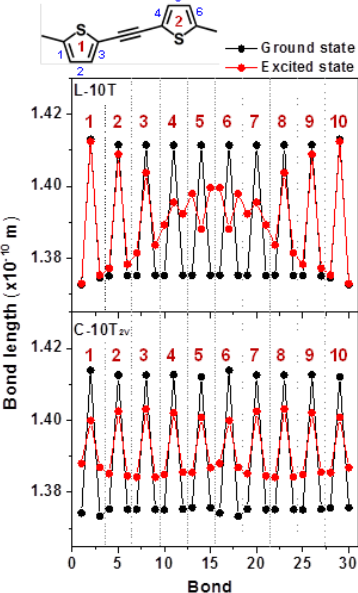


Figure 3. L-10T와 C-10T_{2v}의 결합 길이 분포

특별한 선택 법칙을 가지고 있기 때문에, C-10T_{2v}는 평면화를 통해 엑시톤이 비편재화 되면서 고리 대칭이 회복되어 형광이 빠르게 감소하는 부분이 생긴다는 사실을 알 수 있다. 하지만 크기가 커진 고리형 구조를 가지는 분자들을 빠른 시간 내에 형광이 증가하는 구간이 보이는 것으로 보아 평면화 과정을 통하여 고리 대칭을 회복하지 못하는 것으로 생각된다. 다시 말해서 고리형 구조의 크기가 커지게 되면 마치 선형 구조의 광물리적 특징을 가진다고 할 수 있다. 진동-전자 비율 변화를 보아도 C-10T_{2v}가 이미 평면화된 구조를 가지고 있기 때문에 선형 분자에 비하여 더 큰 진동-전자 봉우리의 비율 증가를 보이며, 다시 말해서 들뜬 상태에서 퀴노이드 구조로 가는 것이 더 수월함을 말해준다.

계산 결과를 통하여 얻은 결합 길이 분포(Figure 3)에서는 선형 분자는 들뜬 상태에서 말단 효과를 가진다는 것을 알 수 있다. 고리형 분자는 모든 단위체에 걸쳐 결합 길이 분포가 작아져 엑시톤이 고리 전체에 퍼져 있고, 분자가 퀴노이드 구조를 잘 형성하고 있음을 암시한다.

따라서 본 연구 결과는 고리형 구조가 유기 반도체에서의 엑시톤의 비편재화를 극대화 시키는데 최적의 조건임을 밝혀낸 것으로 생각된다.

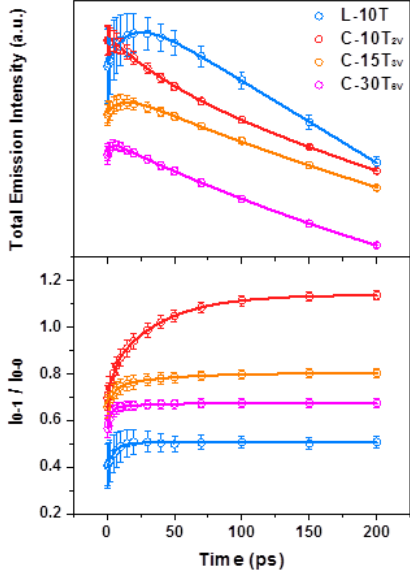


Figure 2. 전체 형광광 변화와 진동-전자 비율 변화 그래프

Exciton Delocalization Dynamics in Cyclic Oligothiophenes

2. 고리형 올리고 싸이오펜의 크기 의존 엑시톤 비편재화 동역학 비교연구

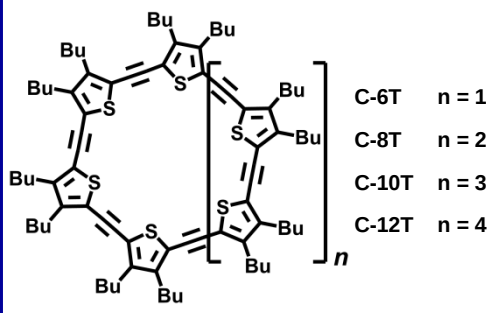


Figure 4. 고리형 올리고 싸이오펜

앞서 선형, 고리형 올리고 싸이오펜에 대한 비교 연구를 바탕으로 고리형 올리고 싸이오펜에서의 크기 의존 엑시톤 비편재화 동역학을 알아보고자 Figure 4에 나타난 바와 같이 싸이오펜 단위체가 6개인 C-6T부터 12개인 C-12T까지 연구하였다. 먼저 온도 의존 정류상태 흡광 실험(Figure 5)을 통하여 구조적 변형에 대한 증거를 찾아낼 수 있었다. 고리형 공액 시스템에서는 이상적인 평면 고리 대칭을 이룰 경우 S_1 전이가 금지된다는 이론적 연구에 근거하여, 상온에서 C-6T는 상당히 이상적인 고리형 공액을 이루고 있지만(450-530 nm 사이에 길게 끌리는 부분이 금지된 S_0-S_1 전이에 해당), 크기가 커질 수록 점점 이상적인 평평한 고리 구조에서 벗어나게 때문에 그 부분에 해당하는 파장 영역 내에서 흡광이 자라나는 것을 볼 수 있다. 또한 단위체들간에 뒤틀림 정도가 심하기 때문에 구조적 이

질성이 커져서 넓고 형태가 없는 흡광 그래프가 나타나는 것을 볼 수 있다. 즉, 이는 단위체의 개수가 증가할 수록 분자가 구조적 단단함을 잃어버리고 상당히 뒤틀린다는 것을 암시한다.

온도를 77 K까지 낮췄을 때는 분자들이 가장 안정한 곳인 포텐셜의 최저점(분자가 평평해져 공액이 최대로 확장된 상태)으로 모이기 때문에 그에 따른 급격한 스펙트라의 변화를 볼 수 있었다. C-6T는 온도를 낮췄음에도 불구하고 흡,형광 스펙트라의 변화가 거의 없었다. 이는 상온에서도 구조적 이질성이 거의 없음을 암시한다. 하지만 C-12T의 경우에는 스펙트라가 아주 급격한 장파장 이동을 나타냈다. 이는 앞서 말했듯이 단위체의 개수가 많아질 수록 구조적 이질성이 커져 공액 확장에 제한을 받기 때문에 온도를 낮췄을 경우에 그만큼 제한 받았던 공액이 확장되는 것으로 생각된다.

또한 들뜬 상태에서의 구조 변화에 대한 정보를 얻고자 시간 분해 형광 실험을 진행하였다. 각 분자에 대하여 여러 파장의 형광 변화를 전역 곡선 맞춤을 통하여 시간 분해 형광 스펙트라(Figure 6a)를 재현하였고, 이를 다시 3개의 가우시안 함수를 이용하여 0-0, 0-1 그리고 0-2 진동-전자 봉우리에 대한 형광 세기를 얻어냈다. 전체 형광량($I_{0-0}+I_{0-1}$) 변화(Figure 6b)를 보게 되면, C-6T의 경우, 아주 빠른 시간 내에 형광이 급감하는 현상이 나타난다. 이는 고리 골격을 통한 아주 빠른 엑시톤의 비편재화를 의미한다. 하지만 C-12T의 경우는 C-6T처럼 급감하는 현상은 보이지 않지만, 반대로 이전 연구의 선형 분자처럼 형광량의 증가도 보이지 않고 있다. 이는 분자가 뒤틀림 이완을 통해 고리 대칭을 어느 정도 회복하는 것으로 보이며 이를 통해 S_1 준위의 진동 세기가 감소하는 현상을 의미한다. 이 경향성은 크기가 작은 C-10T, C-8T로 갈수록 두드러지게 드러난다. 전체 형광량 세기에 대한 감소에 대한 시간 상수 중 빠른 것을 뒤틀림 이완 현상에 대한 상수라고 말할 수 있다. C-6T부터 C-12T까지 각각 11, 25, 45, 59 ps로 늘어졌다. 이는 단위체가 많을 수록 내재된 구조적 유연성이 뒤틀림 이완을 방해하여 이상적인 고리형 구조로 변하는데 시간도 오래 걸리고, 고리 대칭을 많이 회복하지 못한다는 것을 의미한다.

시간에 따른 진동-전자 비율(Figure 6c)도 분자의 평평함 정도를 말해 주는데, C-6T가 빠른 시간내에 급격하게 평평함이 증가함을 볼 수 있고 단위체가 많아질 수록 아주 더디게 증가하는 것을 볼 수 있다. 이도 전체 형광량 감소와 같은 맥락으로 이미 내재된 구조적 유연성이 크기 때문에 평평한 퀴노이드 구조로 가는데 방해를 받는 것이라고 말할 수 있다.

결과적으로 본 연구는 고리형 시스템의 크기에 따른 전자 전이 형태와 들뜬 상태의 뒤틀림 이완 현상이 실제 소자의 중요한 요소인 엑시톤 비편재화와 연관되어 있다는 것을 보였으며, 이에 대한 실질적인 이해를 도울 수 있는 자세한 이정표를 제시한 것으로 생각된다.

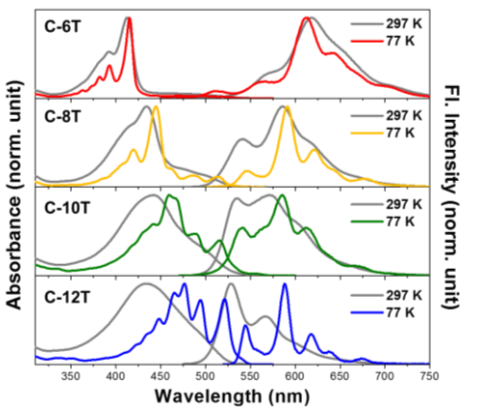


Figure 5. 고리형 올리고 싸이오펜들의 정류상태 흡광, 형광 스펙트라 (회색선 - 297 K, 유색선 - 77 K)

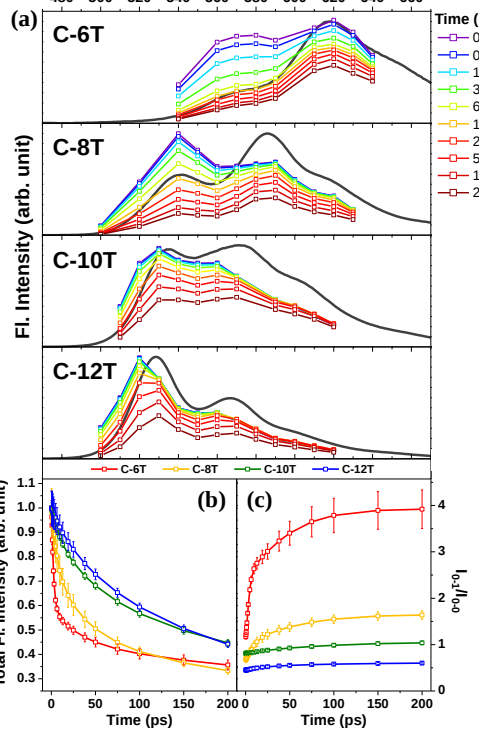


Figure 6. (a) 고리형 올리고 싸이오펜들의 시간 분해 형광 스펙트라 (b) 전체 형광량 변화 (c) 진동-전자 봉우리 비율 변화

Exciton Delocalization Dynamics in Cyclic Oligothiophenes

3. 고리형 올리고 싸이오펜에서 연결체가 엑시톤 비편재화 동역학에 미치는 영향에 대한 연구

발색단들 사이의 연결체는 분자의 단단함 정도 그리고 파이 공액 길이를 조절할 수 있기 때문에 폴리머를 개량하는데 있어서 아주 중요한 역할을 한다. 하지만 지금까지 연결체에 대한 연구는 선형 공액 시스템에만 국한되어왔다. 이러한 관점에서 선형 시스템에 비하여 잘 정렬되고, 단단한 구조를 가진다고 말할 수 있는 고리형 공액 시스템에서 연결체가 구조에 어떠한 영향을 미치며 들뜬 상태에서의 동역학에는 또한 어떠한 영향을 미치는지 알아보기 위하여 Figure 7에 나온 것과 같이, 싸이오펜이 모두 삼중결합으로만 연결되어 있는 C-12T_{0v}과 이중결합을 넣은 C-12T_{2v,3v,4v}에 대한 비교연구를 진행했다.

먼저 정류상태 흡광, 형광 그래프(Figure 8)를 통하여 이중결합(바인일렌 연결체)의 역할을 유추해 볼 수 있었다. C-12T_{0v}의 경우에는 흡광과 형광이 단파장 영역에서 관찰되었다. 하지만 C-12T_{2v,3v,4v}는 C-12T_{0v}에 비하여 상당히 장파장 영역으로 이동해 있는 것을 볼 수 있다. 이는 파이 공액 길이가 크게 늘어났기

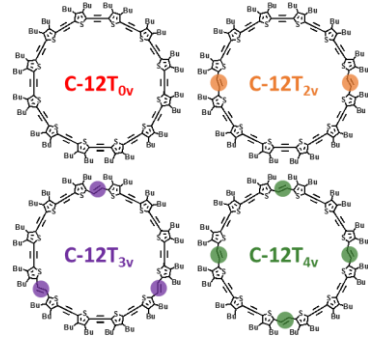


Figure 7. 고리형 올리고 싸이오펜

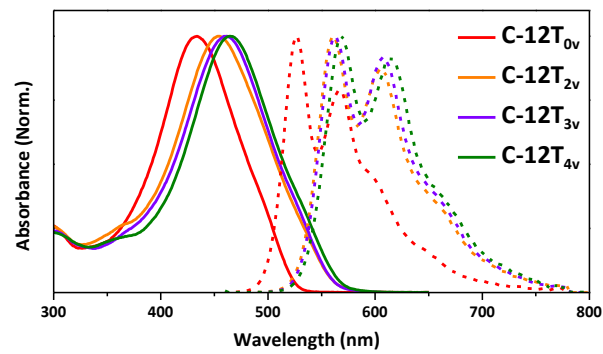


Figure 8. 고리형 올리고 싸이오펜 시스템의 정류상태 흡광, 형광 스펙트라

이완이 얼마나 빠르게 일어나는가를 알 수 있었다(Figure 9c). C-12T_{0v}은 31.5 ps의 값을 얻었다. 하지만 C-12T_{2v,3v}의 경우는 각각 22.1 그리고 19.5 ps의 값을 얻어 C-12T_{0v}보다 뒤틀림 이완이 더 빠르게 일어난다는 것을 알 수 있었다. 이는 이중결합이 분자를 이미 바닥상태에서도 평평하게 만들어 주기 때문에 들뜬 상태에서 뒤틀림 이완 현상이 많이 일어나지 않는 것이다. 하지만 C-12T_{4v}의 경우에는 다시 뒤틀림 이완 현상이 느리게 일어나는 것이 관찰되었는데 이는 고리 안으로 들어간 부틸 치환기들로 인한 입체적 장애 때문에 뒤틀림 이완이 방해받아 느리게 일어나는 것으로 생각된다. 또한 들뜬 상태에서의 구조 변화를 암시해주는 진동전자 비율 그래프(Figure 9b)를 보면, 비율의 변화가 가장 작은 C-12T_{0v}은 들뜬 상태에서 구조변화가 가장 적고, 비율의 변화가 큰 C-12T_{2v,3v,4v}는 구조변화가 크다고 유추할 수 있다.

이는 바닥상태에서 벤조이드 구조를 형성했던 분자들이 들뜬상태에서 퀴노이드 구조로 변하는데 있어서 이중결합으로 인하여 분자의 구조변화를 더 크게 유도할 수 있다는 것을 의미한다.

본 연구단은 이번 연구를 통하여 파이 공액 고리형 시스템에서 분자의 구조, 다시 말해서 분자의 단단함과 파이 공액 길이, 그리고 들뜬상태에서의 동역학이 연결체를 통하여 조절될 수 있음을 분광학적으로 확인하였으며, 이는 고리형 분자들을 합성하고, 더 나아가 그에 대한 특성을 연구할 때 많은 도움이 될 것으로 사료된다.

때문인데 이중결합이 분자를 평평하게 만들어 줌으로써 유도된 현상이라고 생각된다. X-선 구조가 밝혀진 C-12T_{2v}를 바탕으로 생각해 볼 때 평평함을 유도하는 것은 싸이오펜 단위체를 뒤집는, 다시 말하면 황이 고리 밖으로 나가고 부틸 치환기가 고리 안으로 들어오는 transoid구조이기 때문이라고 생각된다. 역으로 생각해보면 C-12T_{0v}은 삼중결합으로만 연결되어 있기 때문에 상당히 뒤틀려있고 파이 공액도 덜 되어 있음을 유추할 수 있다.

뿐만 아니라 시간 분해 광대역 형광 상위 변환 분광법을 이용하여 이중결합이 들뜬 상태에서의 엑시톤 동역학에 어떠한 영향을 미치는지 알아보려고 하였다. 뒤틀림 이완 현상(바닥 상태에서는 뒤틀린 구조가 들뜬 상태에서 평평한 구조로 변하는 현상)이 엑시톤 비편재화를 유도한다는 측면에서 스펙트럼의 무게중심을 시간에 따라 추적함으로써 뒤틀림

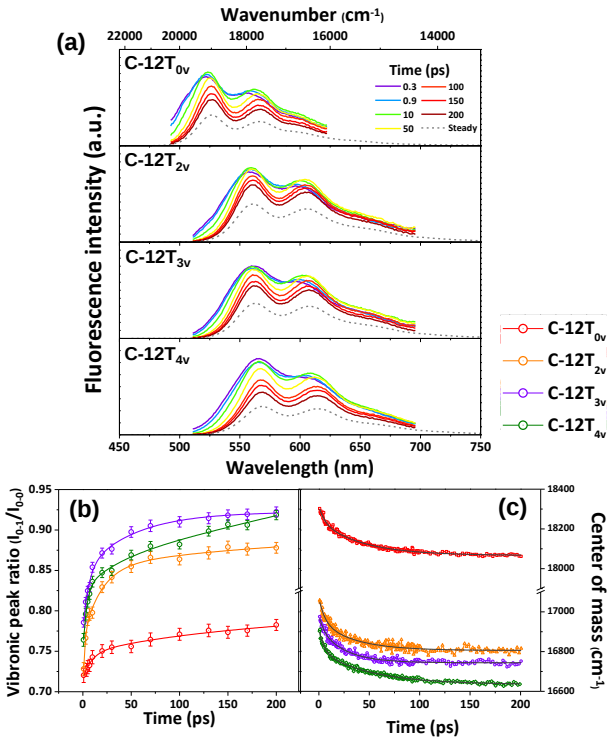
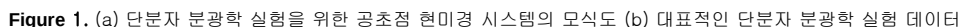
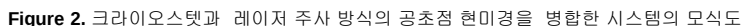


Figure 9. (a)고리형 올리고 싸이오펜 시스템의 시간 분해 광대역 형광 상위변환 스펙트라 (b) 진동-전자 비율 그래프 (c) 스펙트럼의 무게 중심 변화 그래프

(a)



이에 본 연구단은 저온의 실험 조건과, 기존의 신호 대 잡음 비가 높은 레이저 주사방식의 공초점 현미경 관찰법(laser scanning confocal microscopy)을 병합한 새로운 시스템을 구축하였다. 이를 통해 저온에서의 단일 형광 분자의 스펙트럼 뿐만 아니라 형광세기추이, 형광소멸시간 및 형광 편광을 동시에 측정하여 단일 형광 분자의 광물리적 특성에 대한 연구를 진행 하고 있다 (Figure 2).



Wide-Field Fluorescence Microscopy

Defocused Imaging & Excitation Modulation Depth

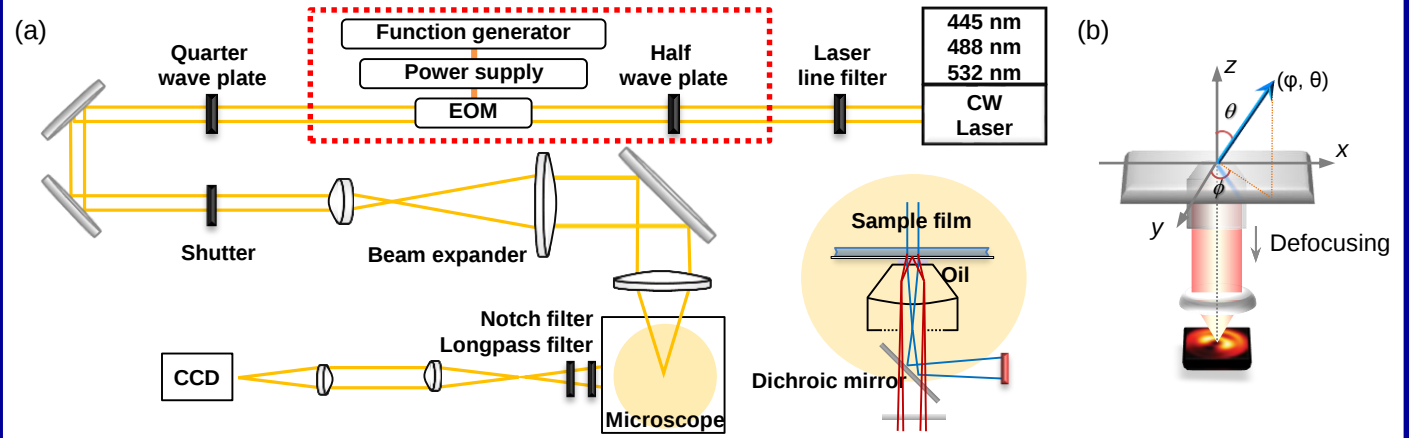


Figure 1. (a) Wide-field 현미경 시스템의 모식도, (b) 각도 (ϕ, θ) 를 가지는 이중극자 모멘트의 wide-field 디포커스 이미징 실험의 모식도

앞서 설명한 공초점 현미경을 이용한 단분자 분광학 기술을 통해 기존의 양상불 영역에서의 단순한 평균값만 제공하였던 한계점을 극복하고, 다양한 분광학적 특성을 밝혀왔다. 이뿐 아니라, **wide-field** 현미경 시스템을 이용하여, 단분자의 발색 단에서 나오는 형광의 모양을 관찰함으로써 분자의 구조적 특성을 밝힐 수 있는 단분자 디포커스 이미징 실험 (single-molecule defocused imaging experiments)이 활발히 시행되고 있다. 디포커스 이미징 실험은 형광 소광에 따른 형광의 이중극자 모멘트 방향의 변화를 관찰함으로써 분자의 구조적 특성을 설명할 수 있다. 실험장치는 Figure 1에 나와있으며 빨간색 점선부분을 제외한 셋업 부분이 디포커스 이미징 실험장치이다. 실험을 통하여 관찰된 이미지는 이중극자 모멘트에서 나오는 형광의 방사형 패턴이 xy 평면으로 투사된 이미지이며, 이중극자 모멘트의 평면 안(ϕ)과 밖(θ)의 각도에 의하여 달라지게 된다. 이중극자 모멘트의 각도 정보는 이미 계산되어 있는 형광 이미지와의 매칭을 통하여 알아낼 수 있다 (Figure 2). 여러 개의 발색단을 가진 분자의 경우, 형광을 내는 단량체가 바뀔때 따라, 보이는 이미지의 모양이 바뀌기 때문에, 이를 통하여 분자 내에서 단량체 사이의 각도 정보를 통한 분자의 입체 구조를 파악할 수 있다.

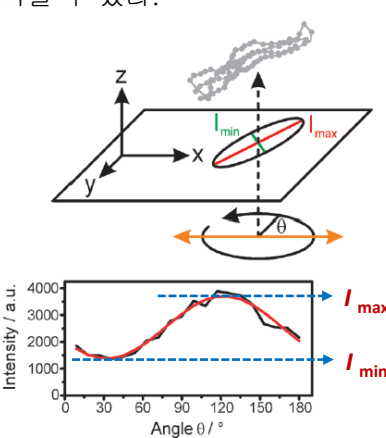


Figure 3. 여기 편광 형광 분광학의 시스템 모식도 및 형광 세기의 예시

형광세기의 차이의 경향이 달라진다. 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. 즉 하나의 이중극자 모멘트를 갖는 단분자들의 경우는 M 값이 1로 나타나고, 여러 개의 이중극자 모멘트를 갖는 단분자에서는 M 값이 0에서 1사이로 다양하게 나타난다. 흡광체의 입체 구조가 선형에 가까울 수록 형광세기의 차이가 커져 M 값이 1에 가까울 것이고, 비선형이라면 다양한 이중극자 모멘트들의 정보에 의해 0에 가까운 값을 가지게 된다. 다수의 단분자들의 M 값을 통계처리함으로써 단분자들의 입체구조에 대한 정보를 예측하고, 여기편광형광분광학 시스템을 통해 얻은 구조정보와 디포커스 이미징실험으로 얻은 구조정보를 비교하면 실제 분자시스템의 구조정보를 보다 더 구체적으로 얻을 수 있을 것이라 생각된다.

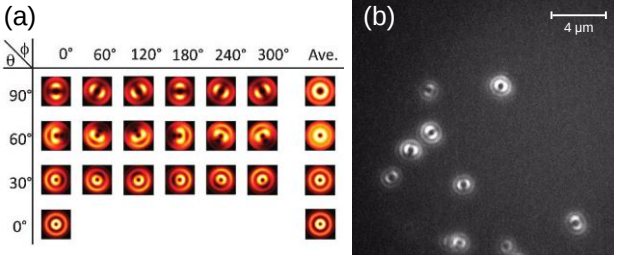
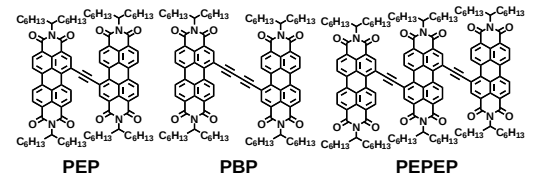


Figure 2. (a) 이론적으로 계산된 디포커스 이미지의 예시 (b) Wide-field 디포커스 이미징 실험에서 CCD에 보이는 이미지

Structure-Dependent Photophysical Properties of Various Molecular Arrays

1. 단분자 분광학을 통한 파이공액 PBI 분자 내에서의 상호작용 연구



Scheme 1. PBI 올리고머의 분자 구조

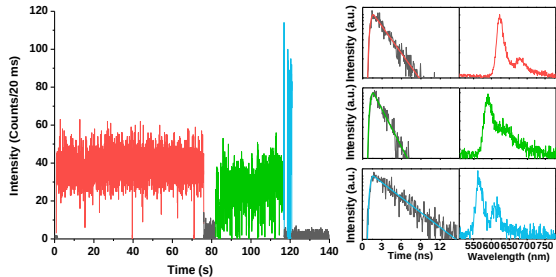
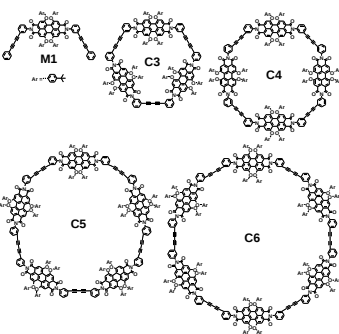


Figure 1. PEPEP의 대표적인 세 단계 형광세기 추이

본 연구실에서는 PBI 단량체의 bay 위치가 아세틸렌 (acetylene)으로 연결 되어, 파이 공액이 확장된 PBI 올리고머 (PEP, PBP 그리고 PEPEP)의 광물리적 성질을 공초점 현미경 기술을 이용하여 연구하였다 (Scheme 1). Figure 1은 PBI 올리고머(PEPEP)의 대표적인 세 단계 형광세기 추이이다. 형광 세기 변화에 따른 형광 소멸시간 및 형광 스펙트럼의 위치 변화를 통해, PBI 올리고머 내의 PBI 서브유닛의 형광 소광 현상을 관찰 할 수 있었다. 각 단계에서 측정된 분광학적 특징은 시간 순서에 따라 PBI 삼합체, 이합체, 단일체의 양상별 데이터와 잘 부합하는 결과를 보인다. 형광세기 증가에 따른 스펙트럼의 단파장 이동 및 형광 소멸시간의 증가는 PBI 이합체인 PEP와 PBP 분자에서도 공통적으로 관찰되는 현상이다. 이는 파이 공액이 확장된 PBI 올리고머 내에서, PBI 서브유닛이 형광 소광을 통해 파이 공액 길이가 축소되어 PBI 유사 이합체 혹은 단량체에서 형광 현상이 일어나는 메커니즘이 가능함을 보여주는 중요한 결과이다.

2. 단분자 디포커스 이미징을 통한 다중발색단 분자의 구조 예측

단분자 디포커스 이미징 실험을 통해 단량체 소멸에 따른 분자의 이중극자 모멘트 변화를 관찰하고 이를 통하여 분자의 구조를 확인해 보았다. 본 연구에서는 형광수율이 높은 PBI 분자체들을 기본으로 하여 아세틸렌 (acetylene)의 연결고리로 형성된 PBI 원형 배열 구조 (CNs: C3, C4, C5, 그리고 C6)를 가지고 실험을 진행하였다 (Scheme 2). 이 실험을 통해 각 분자를 구성하는 단량체의 방향을 밝혀낼 수 있었고 이를 토대로 분자의 구조를 예측해 볼 수 있었다. Figure 2은 PBI 원형 배열구조에서 세 개 이상의 이중극자 모멘트가 확인된 분자들에 한하여, 두 개의 이중극자 모멘트로 하나의 평면을 구성하고 나머지에 대해 평면과 나머지의 각도를 벡터 계산을 통해 계산한 결과이다. 분자가 점점 커질수록 이차원 분자 평면에서 벗어난 정도가 커지는 것을 확인 할 수 있고 폭이 더 넓어지는 경향을 통해 분자가 커지면 단분자들이 더욱 다양한 분포의 구겨진 정도를 가진다는 것을 알 수 있었다. 이는 양상별 수준의 실험으로는 관찰할 수 없었던 내용이며, 분광학적 특성을 단분자 수준에서 조절하고 분석하여 전기/광학 기기의 소형화에 따른 새로운 분석 방법으로 사용될 수 있는 청사진을 제시하였다.



Scheme 2. PBI (M1) 분자체들로 구성된 원형 인공 광합성 시스템

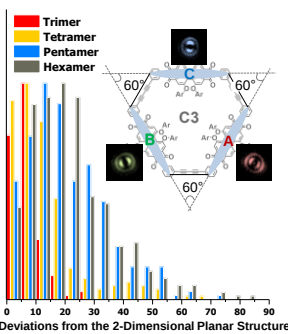
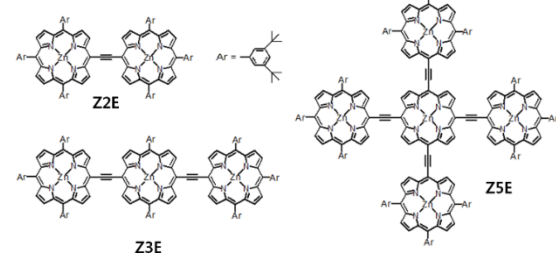


Figure 2. CNs의 이차원 분자평면에서 벗어난 정도와 C3의 예측된 분자구조

3. 단분자 분광학을 통한 분자구조에 따른 동역학 연구



Scheme 3. Ethyne으로 연결된 포피린 다합체

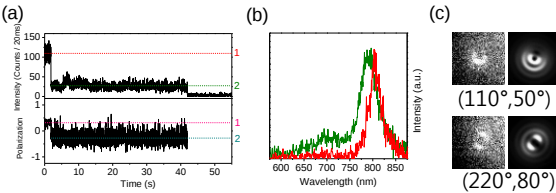
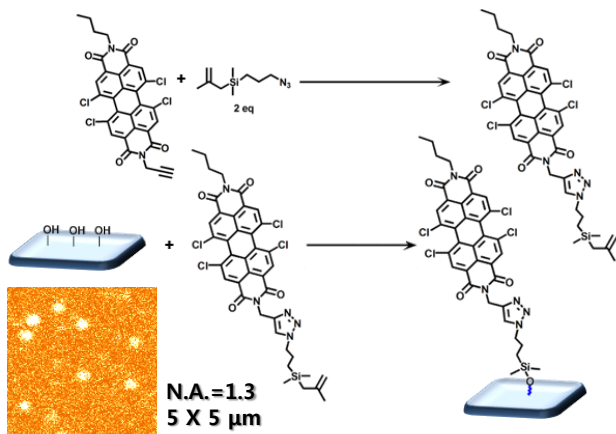


Figure 3. Z5E 분자의 (a) 형광세기추이 및 편광 변화, (b) 형광스펙트럼 변화, (c) 디포커스 이미지 변화 ($\approx 90^\circ$)

Ethyne으로 연결된 포피린 이합체 Z2E, 삼합체 Z3E 그리고 오합체 Z5E의 광물리적 특성을 연구하였다 (Scheme 3). 앞에서 소개한 상온에서의 공초점 현미경을 이용한 단분자 형광 분광학 연구를 통해 대부분의 분자들이 스펙트럼 변화 없이 한 단계의 형광 소광을 보이는 것을 확인 하였다. 이와 같은 결과는 분자들이 하나의 양자 시스템을 가진다는 것을 의미한다. 하지만 일부 Z5E에서는, Figure 3 (a, b)처럼 스펙트럼은 크게 바뀌지 않음에도 불구하고 편광값은 변화하는 것을 확인하였다. 이를 통해 Z5E에서, 가로 혹은 세로축으로 연결된 포피린 삼량체가 각각 하나의 형광체로서 작용할 수 있을 것으로 예상할 수 있다. 이를 확인하고자 단분자 디포커스 이미징 실험을 하였고, 이중극자 모멘트가 90° 차이로 변하는 분자를 발견할 수 있었다 (Figure 1c). 추가로 여기 편광 형광 (excitation polarization fluorescence) 실험을 통해 Z5E에서 흡광체가 십자가 모양 전체인지 한 방향의 삼량체인지 확인해보고자 한다.

Single-Molecule Study of PBI Molecule in Solution Phase



Scheme 1. 페릴렌비스이미이드 (Perylenebisimide, PBI) 고정화

가능한 시간이 수 밀리 초 범위로 한정되어 오랜 시간의 동역학을 관찰하기 어려운 단점이 존재한다. 본 연구단에서는 커버글라스에 단분자 수준으로 PBI 분자 시스템을 고정화하여 용액 상에서 실험을 가능케 하는 한편 브라운 운동에 기인한 한계를 극복하고자 하였다 (Figure 1).

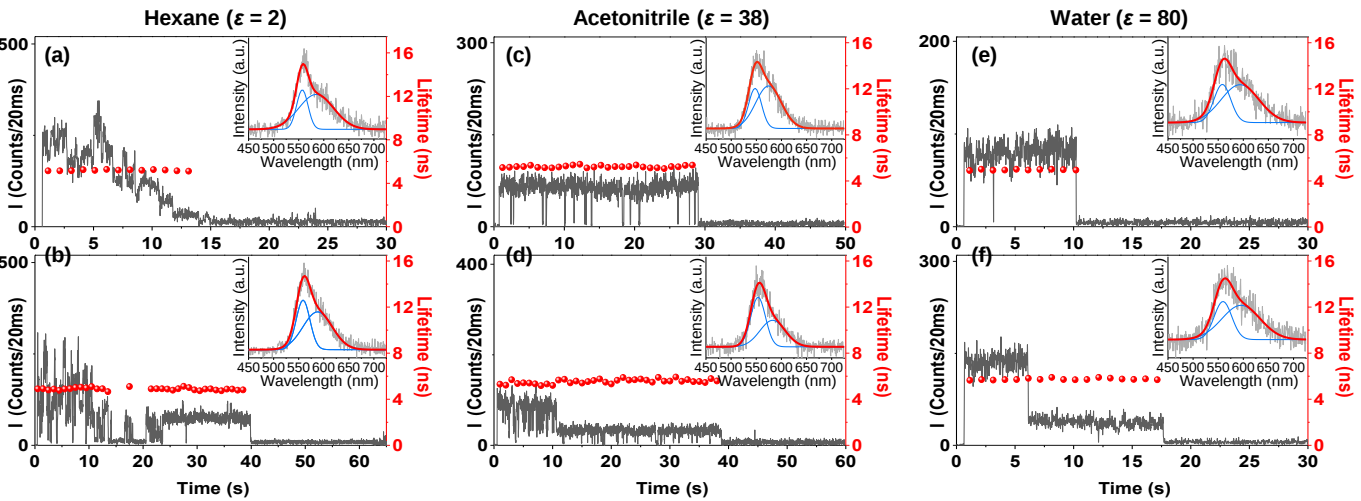


Figure 1. 다양한 용매에서 다른 양상을 보이는 단일 PBI의 대표형광세기추이, 시간에 따른 형광수명 및 스펙트럼.

용매의 극성에 따른 단일 PBI 분자의 특성을 살펴보기 위해, 유전율 (ϵ)이 다른 헥산 (H, $\epsilon=2$), 아세토나이트릴 (A, $\epsilon=38$), 물 (W, $\epsilon=80$)을 용매로 선택하여 실험을 진행하였다. 본 연구에서는 단일 PBI 분자체를 고정화하여 용액 상에서 실험을 진행하였으므로, 대부분의 형광세기추이가 같은 형광세기로 형광을 내다가 소멸되는 단일소멸 (one-step photobleaching) 현상을 보일 것을 예측하였다. 그러나 이러한 단일소멸 현상과 더불어 Figure 2에서 볼 수 있듯이, 같은 PBI 분자임에도 불구하고, 다단계소멸 (stepwise photobleaching) 현상을 관측 하였다. 이는 주변 환경인 용매의 확산에 의해 커버글라스에 고정된 PBI 분자의 움직임 때문에 다양한 형광세기를 보이는 것으로 사료된다. 주목할 점으로는 용매의 ϵ 에 따라 특징적으로 나타나는 형광세기추이의 양상이 다름을 확인하였다 (Figure 2). 소수성 용매인 헥산과 아세토나이트릴의 경우 굉장히 복잡하고 감소와 증가가 반복되는 무작위한 형광세기추이의 변화가 많이 발견되었다. 반면 친수성 용매인 물의 경우 단일 소멸의 형광세기추이가 대부분으로 관측되며, 형광세기 변화 폭이 매우 적음을 확인하였다. 이를 통해 소수성인 PBI분자와 소수성 용매간의 상호작용이 매우 큼을 확인하였다. 반면 친수성 용매의 경우 소수성 PBI의 가둠 효과 (cage effect)로 인해 용매와의 상호작용이 미미함을 관측하였다. 이 결과는 단일 PBI 분자의 형광특성이 주변 환경의 영향을 많이 받는다는 것을 증명해주며, 또한 고정화를 통해 물에 녹지 않는 유기분자를 단분자 분광학을 이용하여 처음으로 물에서의 형광정보를 얻었다. 이 연구는 물에서 용해성이 없는 유기분자의 연구가능성을 제시함으로써 다양한 유기분자들의 물에서의 연구발전을 도모하며, 분자와 용매와의 상호작용에 대해 좀 더 심층적인 정보를 줄 것이라 기대하는 바이다.

연구단 구성

▶ 연구단장

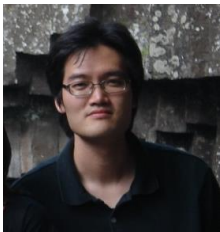


Director Prof. Dongho Kim
dongho@yonsei.ac.kr



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

▶ 연구원



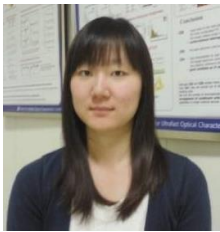
Ph.D. Pyosang Kim
terabithia@yonsei.ac.kr



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



Ph. D. Student Dae Sub Hwang
hds5781@yonsei.ac.kr



Ph. D. Student Jooyoung Sung
sung85@yonsei.ac.kr



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



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



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



Ph.D. Student Sangsu Lee
sokura123@yonsei.ac.kr



Ph.D. Student Kyu Hyung Park
qpark@yonsei.ac.kr



Ph.D. Student Yung Ji Choi
yungdi@yonsei.ac.kr



Ph.D. Student Juwon Oh
oreooz613@yonsei.ac.kr



Ph.D. Student Tae-woo Kim
ktw0922@yonsei.ac.kr



Ph.D. Student Minjung Son
lille1108@yonsei.ac.kr



Ph.D. Student Sujin Ham
realfn@yonsei.ac.kr



Ph.D. Student Sang Hyeon Lee
lsh6677@yonsei.ac.kr



Ph.D. Student Jae-won Cho
dreadcupper@yonsei.ac.kr



Ph.D. Student Woo-jae Kim
kaotic@yonsei.ac.kr



M.S. Student Seung Kyu Lee
kyu1011@yonsei.ac.kr

국제 학술 회의에서의 기조 강연

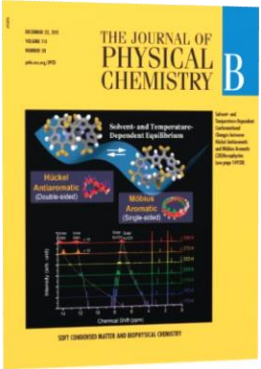
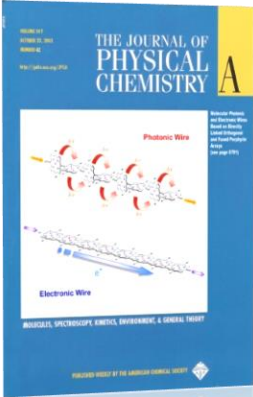


연세대학교 화학과의 김동호 교수는 수년간의 연구 성과를 인정 받아 국제 규모의 학술 회의에 네 차례에 걸쳐 기조 강연 연사로서 초청받아 각기 다른 주제를 가지고 강연을 펼쳤다. 이는 김동호 교수 연구진의 연구가 분광학 분야에서 세계적으로 크게 각광받고 있음을 의미한다. 특히, 올 해 6월 터키에서 개최된 **ICPP-8**과 8월 독일에서 열린 **ICORS 2014**는 세계적으로 저명한 과학자들이 참석하는 국제적 규모의 학술회의로서 두 학회에서의 기조강연이 시사하는 바는 매우 크다.

- 9th Korea – Japan Symposium on Frontier Photoscience (24-27, November, 2013)**
:Excited-State Dynamics of Various Molecular Assemblies Probed by Ensemble and Single Molecule Spectroscopy
- 4th Asian Spectroscopy Conference (15-18, December, 2013)**
:The Role of Electronic Coupling in Modulating the Photophysical Properties of Molecular Assemblies
- 8th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (22-27, June, 2014)**
:Photophysical Properties of Porphyrinoids and Their Assemblies
- 24th International Confernece on Raman Spectroscopy (10-15, August, 2014)**
:The Role of Electronic Coupling in Modulating the Photophysical Properties of Molecular Assemblies

“The Journal of Physical Chemistry” 김동호 교수 Editorial Advisory Board 선정

연세대학교 화학과의 김동호 교수는 그 동안의 연구 성과를 인정 받아 물리화학 분야에서 세계적인 권위를 자랑하는 저널지인 “The Journal of Physical Chemistry (JPC)”의 editorial advisory board (EAB) 로 선정되었다. “The Journal of Physical Chemistry”는 American Chemical Society에서 1896년부터 발행한 학술지로 동역학, 분광학, 속도론, 분자 구조와 결합, 양자역학 등 물리화학에 해당하는 다양한 연구주제를 아우르는 물리화학 최고 권위의 학술지다. 이러한 권위 있는 저널지의 EAB 멤버로 활동한다는 것은 김동호 교수의 연구가 물리화학계에서 얼마나 영향력 있고 중요한지에 대한 하나의 지표가 된다는 점에서 시사하는 바가 매우 크다. 김동호 교수는 2015년 1월부터 2017년 12월 까지 약 3년간 EAB 멤버로 활동하며 논문 심사 및 선정, 학회지 발전을 위한 자문 역할을 담당하게 된다. 더불어 Feature Article을 게재할 수 있는 기회를 얻는 등 다양한 혜택 또한 누릴수 있게 된다.



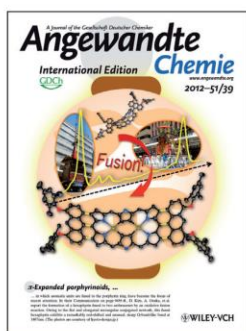
“Angewandte Chemie international edition”

김동호 교수 Author Profiles 등재

Angewandte
Author ProfileAngewandte
International Edition
Chemie

D. Kim

The author presented on this page has recently published his **25th article** since 2003 in *Angewandte Chemie*: “Modulation of Dual Electronic Circuits of [26]Hexaphyrins Using Internal Aromatic Straps”: H. Mori, J. M. Lim, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 13235–13239; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 12997–13001.



The work of D. Kim has been featured on the inside cover of *Angewandte Chemie*: “Hexaphyrin Fused to Two Anthracenes”: K. Naoda, H. Mori, N. Aratani, B. S. Lee, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 9994–9997; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 9856–9859.

Dongho Kim

Date of birth: November 1, 1957
Position: Professor, Department of Chemistry, Yonsei University
E-mail: dongho@yonsei.ac.kr
Homepage: http://chem.yonsei.ac.kr/~fpies
Education: 1976–1980 BS, Seoul National University
 1980–1984 PhD with Prof. Dewey Holten, Washington University
 1984–1986 Postdoctoral research associate with Prof. Thomas G. Spiro, Princeton University
Awards: **2005** KCS–Aldrich Award (Korean Chemical Society, Sigma-Aldrich); **2006** 10th Korea Science Award in Chemistry (Presidential Award); Star Faculty Award (Ministry of Education and Human Resources); **2010** National Science Achieving Excellence Award (Yonsei University)
Current research interests: Ultrafast time-resolved spectroscopy; single-molecule spectroscopy; functional π -electronic systems
Hobbies: Hiking, reading, and skiing

In a spare hour, I ... go hiking in the forest and mountains.

If I could be a piece of lab equipment, I would be ... a very stable and tunable femtosecond laser.

My favorite saying is ... “do your best and don’t regret what you’ve done”.

My favorite time of day is ... when I’m drinking a coffee in the morning, before I open my e-mails.

I get advice from ... my colleagues around me.

I advise my students to ... be real professionals.

The principal aspects of my personality are ... enthusiasm and patience.

What I appreciate most about my friends is ... their trust and belief.

My favorite painter is ... Claude Monet.

My favorite piece of music is ... the Piano Concerto no. 5 by Ludwig van Beethoven.

The biggest challenge facing scientists is ... maintaining the originality of their own work.

My favorite drink is ... a glass of cool draught beer after hiking.

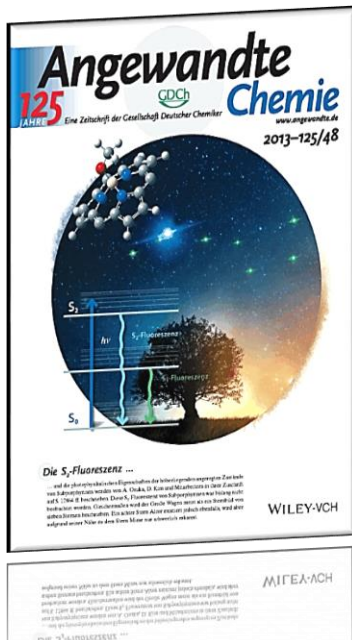
My 5 top papers:

1. “Directly Linked Porphyrin Arrays with Tunable Excitonic Interactions”: D. Kim, A. Osuka, *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 735–745. (Time-resolved spectroscopic measurements were conducted to characterize the rates and yields of excitation energy migration processes in various forms of porphyrin arrays.)
2. “Möbius aromaticity and antiaromaticity in expanded porphyrins”: Z. S. Yoon, A. Osuka, D. Kim, *Nat. Chem.* **2009**, 1, 113–122. (Summarized contributions of several research groups that had succeeded in synthesizing Möbius-type molecules.)
3. “Determination of the Superradiance Coherence Length of Directly Linked Linear Porphyrin Arrays at the Single-Molecule Level”: J. Yang, H. Yoo, N. Aratani, A. Osuka, D. Kim, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 4387–4391; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4323–4327. (The excitonic interactions in directly linked porphyrin arrays are well conserved in the solid state at room temperature, and the interaction extends over four or five porphyrin units.)
4. “Aromaticity and photophysical properties of various topology-controlled expanded porphyrins”: J.-Y. Shin, K. S. Kim, M.-C. Yoon, J. M. Lim, Z. S. Yoon, A. Osuka, D. Kim, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 2751–2767. (Described the developments of various topology-controlled expanded porphyrins and their photophysical properties in conjunction with the topological transformation between Hückel and Möbius aromaticity.)
5. “S₂ Fluorescence Dynamics of meso-Aryl-Substituted Subporphyrins”: J. Sung, P. Kim, S. Saga, S. Hayashi, A. Osuka, D. Kim, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 12864–12867; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 12632–12635. (The first direct observation of S₂ fluorescence of subporphyrins.)

DOI: 10.1002/anie.201311143

‘Angewandte Chemie international edition’

학술지 표지논문으로 선정



연세대학교 화학과의 김동호 교수 연구팀의 서브포피린(subporphyrin) 분자의 높은 준위 단일항 상태에서의 형광에 관한 연구 결과가 세계 저명 학술지인 “Angewandte Chemie International Edition” (IF 13.734) 2013년 11월호에 표지 논문 (back cover)으로 게재 되었다.

지금까지의 태양에너지 이용은 가시광 영역으로 한정되어 다른 영역대의 에너지를 사용하지 못하는 문제점이 존재해왔다. 더불어 높은 에너지를 흡수 하더라도 빠른 속도로 낮은 준위의 단일항 상태로 에너지를 전달하기 때문에 에너지의 손실이 필연적으로 존재한다는 문제점이 존재해 이를 해결하기 위한 노력이 추구되어 왔다. 높은 준위의 단일항 상태에서의 형광을 보이는 분자는 높은 에너지를 유지한 상태로 에너지를 전달 할 가능성이 크다는 것을 의미하기 때문에 앞서 언급한 문제를 극복하여 효율을 극대화 할 수 있으며 광학 소자에의 응용성이 매우 높다. 하지만 현재까지 매우 적은 수의 분자만이 예외적으로 높은 준위의 단일항 형광을 보이는 것으로 보고되어 왔다.

이 연구가 과학계에서 주목을 받는 이유는 처음으로 서브포피린 분자의 높은 준위 단일항에서 발현되는 형광을 확인 했을 뿐만 아니라 그 특성을 이용하여 높은 준위 단일항 상태의 분광학적 특성을 분석하였고 향후 이러한 연구 결과를 토대로 관련 후속 연구 및 응용에 도움을 줄 것이라 기대되기 때문이다. 더욱이 현재까지 포피린 분자가 자연계에서 일어나는 집광, 에너지 전달 및 광

유도 전달 과정을 모방하여 효율적인 분자 광학 소자를 구현하는데 있어 핵심적인 분자로서 활용되어 왔지만 그 유도체인 서브포피린에 대한 연구 및 활용은 미미하였다. 따라서 이번 연구는 포피린 분자의 장점을 유지 하는 동시에 상대적으로 작은 크기의 파이전자 분자체가 갖는 장점인 높은 에너지 준위를 형성하는 서브포피린에 대한 근본적인 연구의 시발점으로써 앞으로의 그 활용성에 더욱 관심이 주목되고 있다.

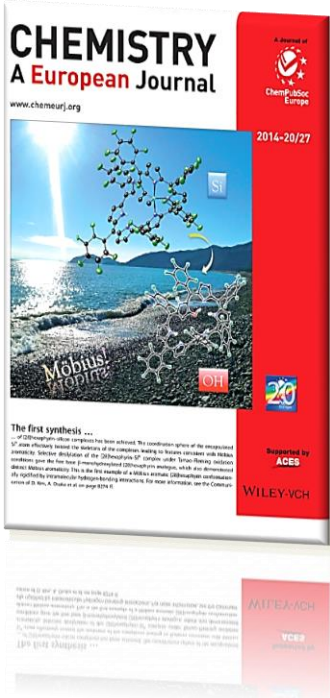
‘Chemistry A European Journal’

학술지 표지논문으로 선정

본 연구단은 여러 해에 거쳐 교토대학교 오수카 교수와의 공동연구를 성공적으로 진행해오고 있다. 특히, 2000년대 후반부터 진행한 확장 포피린의 방향성에 대한 연구는, 이론적인 연구에만 그쳐왔던 뫼비우스(Möbius) 형태의 분자, 즉 파이 공액(π -conjugation) 구조의 안팎의 차이가 모호한 형태가 확장 포피린을 통해 안정적으로 구현될 수 있다는 것을 밝힌 개가이다. 또한, 이러한 연구들을 통해 밝혀진 확장 포피린과 그 유도체들의 구조, 방향성, 형광 및 수명시간과 같은 분광학적 특성들 간의 상호관계는, 포피린류 분자들의 다양한 응용 가능성과 그 방향성을 보여주는 좋은 지침이 되어왔다.

이러한 연구의 일환으로, 본 연구단은 최근 실리콘 치환된 확장 포피린을 학계에 보고하였으며, 이는 Chemistry A European Journal 의 표지 논문 (back cover) 으로 선정되었다. 기존에 밝혀졌던 전이 금속 치환법, 산 첨가법, 메조 치환기 융합 및 변조법 등과는 다르게, 본 연구에서 고찰한 실리콘 치환 확장 포피린은 분자 중앙의 실리콘과 확장포피린의 공액 구조간의 전자적 상호작용이 두드러지는 것으로 예상되었다. 실제 관찰한 실험결과는 기존의 확장 포피린과 유사한 구조, 방향성에도 불구하고, 기존에 관찰되지 않았던 매우 약한 형광 신호 및 빠른 수명시간을 나타내었다.

이러한 결과는 확장 포피린의 구조 및 방향성을 뫼비우스 띠 형태 혹은 평면 구조로 유지시킨 상태에서 간단한 실리콘 원자의 치환만을 통해 광학 특성을 조절 시킬 수 있었다는 점에서 새로운 발견이며 동시에 유기 분자만이 아닌 실리콘 기반 분자 시스템, 탄소-실리콘 융합 시스템에서의 광학 특성을 연구하는 차세대 연구의 방향을 제시하는 중요한 결과일 것이라 판단되고 있다.



연구원 동정

박사 후 연구원인 양재성, 임종민 연구원은 각각 올 해 5월과 8월 미국 뉴욕주에 위치한 콜롬비아 대학교와 영국 웰링턴에 위치한 옥스포드 대학교에서 박사 후 연구원으로 활동 중이다.

또한 작년 12월에 석·박사 통합과정인 최윤희 연구원이 우리 연구실에 새롭게 합류하였고 곧이어 3월에 석·박사 통합과정으로 이상현, 조재원, 김우재 연구원 그리고 9월에 이승규 연구원이 석사과정으로 입학하였다. 현재 이상현 연구원은 아세틸렌으로 연결된 포피린 중합체에서 분자 배열에 따른 파이공액의 변화에 대한 연구, 조재원 연구원은 고리형 올리고 싸이오펜에서의 단분자 실험을 통한 뒤틀림 현상에 대한 연구, 김우재 연구원은 고리형 올리고 싸이오펜의 들뜬 상태에서 이중 결합의 역할에 대한 연구 그리고 이승규 연구원은 다양한 파이공액 분자시스템에서의 분광학적 성질을 연구하고 있다.

특히 본 연구실의 석·박사 통합과정 함수진 연구원은 작년 11월과 올 해 7월에 The 9th Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience과 XXVth IUPAC Symposium on Photochemistry에서 우수 포스터상을 수상하였다. 그리고 석·박사 통합과정 김우재 연구원도 올 해 5월에 Advanced Lasers and Their Applications 2014에서 우수 포스터상을 수상하였다. 또한 박사과정 성주영 연구원은 2014년도 1학기 연세대학교 대학원생 우수논문 공모전에서 장려상을 수상하였다.

연구실 활동



본 연구실은 동계 워크샵 (2월)과 하계 워크샵 (8월)을 각각 실시하여 연구원들의 성과를 보고하고 미래 연구에 대한 토론과 의견 교류의 장을 열었다.

특히 올 해 하계 워크샵에서는 연구원 전원이 유명산을 등정하고 아침고요 수목원을 함께 관람하는 등의 활동을 하며, 서로의 마음을 열고 선후배간의 미뤄두었던 이야기를 나누는 돈독한 시간을 가졌다.



5월 18일 스승의 날을 기념하여 기념하여 지도교수님 이신 김동호 교수님과, 연구실 연구원과, 본 연구실을 거쳐간 많은 선배님들이 모여 제 8회 기능성 파이프자 시스템 분광학 연구실 홈커밍데이를 개최하였다.

이 행사로 현 연구원과 고려대학교 조대원 교수님, 서울대학교 정대홍 교수님, 성균관대학교 안태규 교수님, 조선대학교 임종국 교수님 김용훈 교수님 등 본 연구실을 거쳐간 많은 선배님들이 추억과 덕담을 나눌 수 있었고 사제지간의 깊은 정을 확인할 수 있는 시간을 가졌다.



또한, 우리 연구실은 2014년 10월 삼성 미래기술 육성재단의 과제에 최종 선정되었다. 향후 5년간 수십 년간 가설에 불과했던 삼중항 상태에서의 방향성 뒤집힘 가설의 실험적 입증에 주력하고 더 나아가 들뜬 상태에서 나타나는 분자의 방향성에 대한 예측을 가능하게 할 연구를 진행할 계획이다. 본 과제의 목표연구를 위해 바닥상태에서 안정한 방향성/반방향성 확장 포피린 분자들을 고안하고 다양한 시간분해 레이저 분광학 기술(fs-BBTA, fs-ISRS, BBFU)을 확보함으로써 삼중항 상태의 방향성 뒤집힘 가설의 실험적 증거를 찾으려 한다. 실험적 방법에 더불어 양자역학적 계산법(바닥 상태와 들뜬상태에서의 TD-DFT, NICS, ACID, HOMA, BLA 등의 계산을 통해 미지의 방향성 분자에 대해 방향성 뒤집힘을 예측할 수 있는 지표를 만들 것이다.

국내 외 연구논문 발표 (2013. 10 ~ 2014. 9)

1. Young Mo Sung, Monica Vasiliu, David A Dixon, Marco Bonizzoni, Dongho Kim and Thomas Vaid

“Electronic Structure and Photophysics of (C=C)tetra-p-tolylporphyrin²⁺”

Photochem. Photobiol. Sci. **2013**, 12(10), 1774-1779.

2. Atanu Jana, Masatoshi Ishida, Kevin Cho, Sudip Kumar Ghosh, Kyuju Kwak, Kei Ohkubo, Young Mo Sung, Christina M. Davis, Vincent M. Lynch, Dongil Lee, Shunichi Fukuzumi, Dongho Kim and Jonathan L. Sessler

“Tetrathiafulvalene-Annulated [28]Hexaphyrin(1.1.1.1.1.1): A Multi-Electron Donor System Subject to Conformational Control”

Chem. Commun. **2013**, 49(79), 8937-8939.

3. Masatoshi Ishida, Deasub Hwang, Young Bean Koo, Jooyoung Sung, Dong Young Kim, Jonathan L. Sessler and Dongho Kim

“ β -(Ethynylbenzoic Acid)-Substituted Push-Pull Porphyrins: DSSC Dyes Prepared by a Direct Palladium-Catalyzed Alkynylation Reaction”

Chem. Commun. **2013**, 49(80), 9164-9166.

4. Jooyoung Sung, Pyosang Kim, Shun Saga, Shin-ya Hayashi, Atsuhiko Osuka and Dongho Kim

“S₂ Fluorescence Dynamics of meso-Aryl-substituted Subporphyrins”

Angew. Chem., Int. Ed. **2013**, 52(48), 12632-12635.

5. Wangdong Zeng, Masatoshi Ishida, Sangsu Lee, Young Mo Sung, Zebing Zeng, Yong Ni, Chunyan Chi, Dongho Kim and Jishan Wu

“A p-Quinodimethane-Bridged Porphyrin Dimer”

Chem. Eur. J. **2013**, 19(49), 16814-16824.

6. Masaaki Kitano, Jooyoung Sung, Kyu Hyung Park, Hideki Yorimitsu, Dongho Kim and Atsuhiko Osuka

“meso-meso Linked Subporphyrin Dimer”

Chem. Eur. J. **2013**, 19(49), 16523-16527.

7. Hirotaka Mori, Jong Min Lim, Dongho Kim and Atsuhiko Osuka

“Modulation of Dual Electronic Circuits of [26]Hexaphyrins Using Internal Aromatic Straps”

Angew. Chem., Int. Ed. **2013**, 52(49), 12997-13001.

8. Ganesan Karthik, Jong Min Lim, A. Srinivasan, C. H. Suresh, Dongho Kim and Tavarekere K. Chandrashekar

“Conformational Change from a Twisted Figure-Eight to an Open-Extended Structure in Doubly Fused 36 π Core-Modified Octaphyrins Triggered by Protonation: Implication on Photodynamics and Aromaticity”

Chem. Eur. J. **2013**, 19(50), 17011-17020.

9. Zhe Sun, Sangsu Lee, Kyu Hyung Park, Xiaojian Zhu, Wenhua Zhang, Bin Zheng, Pan Hu, Zebing Zeng, Soumyajit Das, Yuan Li, Chunyan Chi, Run-Wei Li, Kuo-Wei Huang, Jun Ding, Dongho Kim and Jishan Wu

“Dibenzoheptazethrene Isomers with Different Biradical Characters: An Exercise of Clar’s Aromatic Sextet Rule in Singlet Biradicaloids”

J. Am. Chem. Soc. **2013**, 135 (48), 18229–18236

10. Daesub Hwang, Dong Young Kim, Seong Mu Jo, Vanessa Armel, Douglas R. MacFarlane, Dongho Kim and Sung-Yeon Jang

“Highly Efficient Plastic Crystal Ionic Conductors for Solid-state Dye-sensitized Solar Cells”

Scientific Reports. **2013**, 3, 3520(1-6).

11. Sung Kuk Kim, Jong Min Lim, Tuhin Pradhan, Hyo Sung Jung, Vincent M. Lynch, Jong Seung Kim, Dongho Kim and Jonathan L. Sessler

“Self-Association and Nitroaromatic-Induced Deaggregation of Pyrene Substituted Pyridine Amides”

J. Am. Chem. Soc. **2014**, 136(1), 495–505.

12. Won-Young Cha, Tomoki Yoneda, Sangsu Lee, Jong Min Lim, Atsuhiko Osuka and Dongho Kim

“Deprotonation Induced Formation of Möbius Aromatic [32]Heptaphyrins”

Chem. Commun. **2014**, 50(5), 548–550.

13. Hongsik Yoon, Jong Min Lim, Hyuk-Chan Gee, Chi-Hwa Lee, Young-Hwan Jeong, Dongho Kim and Woo-Dong Jang

“A Porphyrin-Based Molecular Tweezer: Guest-Induced Switching of Forward and Backward Photoinduced Energy Transfer”

J. Am. Chem. Soc. **2014**, 136(4), 1672–1679.

14. Seong Sik Shin, Dong Wook Kim, Daesub Hwang, Jae Ho Suk, Lee Seul Oh, Byung Suh Han, Dong Hoe Kim, Ju Seong Kim, Dongho Kim, Jin Young Kim and Kug Sun Hong

“Controlled Interfacial Electron Dynamics in Highly Efficient Zn₂SnO₄-Based Dye-Sensitized Solar Cells”

ChemSusChem. **2014**, 7(2), 501–509.

15. Takaki Fukuoka, Kenya Uchida, Young Mo Sung, Ji-Young Shin, Shintaro Ishida, Jong Min Lim, Satoru Hiroto, Ko Furukawa, Dongho Kim, Takeaki Iwamoto and Hiroshi Shinokubo

“Near-IR Absorbing Nickel(II) Porphyrinoids Prepared by Regioselective Insertion of Silylenes into Antiaromatic Nickel(II) Norcorrole”

Angew. Chem., Int. Ed. **2014**, 53(6), 1506–1509.

16. Hyangki Sung, Jongcheon Lee, Kyuhee Han, Jong-Kwon Lee, Jooyoung Sung, Dongho Kim, Mansoo Choi and Changsoon Kim

“Controlled Positioning of Metal Nanoparticles in an Organic Light-Emitting Device for Enhanced Quantum Efficiency”

Organic Electronics, **2014**, 15 (2), 491–499.

17. Sangsu Lee, Heejae Chung, Sumito Tokuji, Hideki Yorimitsu, Atsuhiko Osuka and Dongho Kim

“Excited-State Electronic Couplings in 1,3-Butadiyne-Bridged Zn(II)porphyrin Dimer and Trimer”

Chem. Commun. **2014**, 50 (22), 2947–2950.

18. I-Ting Ho, Zhan Zhang, Masatoshi Ishida, Vincent M. Lynch, Won-Young Cha, Young Mo Sung, Dongho Kim and Jonathan L. Sessler

“A Hybrid Macrocyclic with a Pyridine Subunit Displays Aromatic Character upon Uranyl Cation Complexation”

J. Am. Chem. Soc. **2014**, 136(11), 4281–4286.

19. Minjung Son, Young Mo Sung, Sumito Tokuji, Norihito Fukui, Hideki Yorimitsu, Atsuhiko Osuka and Dongho Kim

“Control of the Conformational Dynamics of meso-meso Vinylene-Bridged Zn(II) Porphyrin Dimers through Diamine Coordination”

Chem. Commun. **2014**, 50(23), 3078–3080.

20. Shin-ichiro Ishida, Tomohiro Higashino, Shigeki Mori, Hirotaka Mori, Naoki Aratani, Takayuki Tanaka, Jong Min Lim, Dongho Kim and Atsuhiko Osuka

“Diprotonated [28]Hexaphyrins(1.1.1.1.1.1): Triangular Antiaromatic Macrocycles”

Angew. Chem., Int. Ed. **2014**, 53(13), 3427–3431.

21. Sudip Kumar Ghosh, Masatoshi Ishida, Jiazhu Li, Won-Young Cha, Vincent Lynch, Dongho Kim and Jonathan Sessler

“Synthesis and Anion Binding Studies of o-Phenylenevinylene-Bridged Tetrapyrrolic Macrocyclic as an Expanded Analogue of Calix[4]Pyrrole”

Chem. Commun. **2014**, 50(28), 3753–3756.

22. Ji-Young Shin, Kilsuk Kim, Jong Min Lim, Takayuki Tanaka, Dongho Kim, Kimoon Kim, Hiroshi Shinokubo and Atsuhiko Osuka

“Photodynamics of [26] and [28]Hexaphyrin-Bodipy Hybrids”

Chem. Eur. J. **2014**, 20(16), 4574–4582.

23. Norihito Fukui, Hideki Yorimitsu, Jong Min Lim, Dongho Kim and Atsuhiko Osuka

“Synthesis of 7,8-Dehydropurpurin Dimers and Their Conversion to Conformationally Constrained β -to- β Vinylene-Bridged Porphyrin Dimers”

Angew. Chem., Int. Ed. **2014**, 53(17), 43950–4398.

24. Jong Min Lim, Karthik Ganesan, Young Mo Sung, Alagar Srinivasan, Tavarekere K. Chandrashekar and Dongho Kim

“Photophysical Properties of Bridged Core-Modified

Hexaphyrins: Conjugational Perturbation of Thiophene Bridges”

Chem. Commun. **2014**, 50(33), 4358–4360.

25. Ruchika Mishra, Jong Min Lim, Minjung Son, Piyush Panini, Dongho Kim and Jeyaraman Sankar

“Tuning the Electronic Nature of Mono-Bay Alkynyl-Phenyl-Substituted Perylene Bisimides: Synthesis, Structure and Photophysical Properties”

Chem. Eur. J. **2014**, 20(19), 5776–5786.

26. Zhan Zhang, Won-Young Cha, Neil J. Williams, Elise L. Rush, Masatoshi Ishida, Vincent M. Lynch, Dongho Kim and Jonathan L. Sessler

“Cyclo[6]pyridine[6]pyrrole: A Dynamic, Twisted Macrocyclic with No Meso Bridges”

J. Am. Chem. Soc. **2014**, 136(21), 7591–7594.

27. Nathan L. Bill, Jong Min Lim, Christina M. Davis, Steffen Bähring, Jan O. Jeppesen, Dongho Kim and Jonathan L. Sessler

“ π -Extended tetrathiafulvalene BODIPY (ex-TTF-BODIPY): A Redox Switched “on-off-on” Electrochromic System with Two Near-Infrared Fluorescent Outputs”

Chem. Commun. **2014**, 50(51), 6758–6761.

28. Christina M. Davis, Yuki Kawashima, Kei Ohkubo, Jong Min Lim, Dongho Kim, Shunichi Fukuzumi and Jonathan L. Sessler

“Photoinduced Electron Transfer from a Tetrathiafulvalene-Calix[4]pyrrole to a Porphyrin Carboxylate within a Supramolecular Ensemble”

J. Phys. Chem. C, **2014**, 118 (25), 13503–13513.

29. Koji Naoda, Young Mo Sung, Jong Min Lim, Dongho Kim and Atsuhiko Osuka

“Cross-Conjugated Hexaphyrins and Their Bis-Rhodium Complexes”

Chem. Eur. J. **2014**, 20(25), 7698–7705.

30. Young-Hwan Jeong, Minjung Son, Hongsik Yoon, Pyosang Kim, Do-Hyung Lee, Dongho Kim and Woo-Dong Jang

“Guest-Induced Photophysical Property Switching of Artificial Light-Harvesting Dendrimers”

Angew. Chem., Int. Ed. **2014**, 53(27), 6925–6928.

31. Shin-ichiro Ishida, Dr. Takayuki Tanaka, Jong Min Lim, Dongho Kim and Atsuhiko Osuka

“Si^{IV} Incorporation into a [28]Hexaphyrin That Triggered Formation of Möbius Aromatic Molecules”

Chem. Eur. J. **2014**, 20(27), 8274–8278.

32. Christina M. Davis, Jong Min Lim, Karina R. Larsen, Dong Sub Kim, Young Mo Sung, Dani M Lyons, Vincent M. Lynch, Kent A. Nielsen, Jan O Jeppesen, Dongho Kim, Jung Su Park and Jonathan L. Sessler

“Ion Regulated Allosteric Binding of Fullerenes (C60 and C70) by Tetrathiafulvalene-Calix[4]pyrroles”

J. Am. Chem. Soc. **2014**, 136(29), 10410–10417.

33. Zebing Zeng, Sangsu Lee, José L. Zafra, Masatoshi Ishida, NiNa Bao, Richard D Webster, Juan T. López Navarrete, Jun Ding, Juan Casado, Dongho Kim and Jishan Wu

“Turning on the Biradical State of Tetracyano-Perylene and Quaterrylenequinodimethanes by Incorporation of Additional Thiophene Rings”

Chem. Sci. **2014**, 5(8), 3072–3080.

34. Young Mo Sung, Bartosz Szyszko, Radomir Myśliborski, Marcin Stępień, Juwon Oh, Minjung Son, Lechosław Latos-Grażyński and Dongho Kim

“The Effect of Π -Conjugation in the Macrocyclic Ring on the Photophysical Properties of a Series of Thiaaceneporphyrinoids”

Chem. Commun. **2014**, 50(61), 8367–8369.

35. Won-Young Cha, Jong Min Lim, Kyu Hyung Park, Masaaki Kitano, Atsuhiko Osuka and Dongho Kim

“Two Modes of Photoinduced Twisted Intramolecular Charge Transfer in Meso-Arylaminated Subporphyrins”

Chem. Commun. **2014**, 50(62), 8491–8494.

36. Sujin Ham, Jaesung Yang, Felix Schlosser, Frank Würthner and Dongho Kim

“Reconstruction of the Molecular Structure of a Multichromophoric System Using Single-Molecule Defocused Wide-Field Imaging”

J. Phys. Chem. Lett. **2014**, 5(16), 2830–2835.

37. Soumyajit Das, Sangsu Lee, Minjung Son, Xiaojian Zhu, Wenhua Zhang, Bin Zheng, Pan Hu, Zebing Zeng, Zhe Sun, Wangdong Zeng, Run-Wei Li, Kuo-Wei Huang, Jun Ding, Dongho Kim and Jishan Wu

“para-Quinodimethane-Bridged Perylene Dimers and Pericondensed Quaterrylenes: The Effect of the Fusion Mode on the Ground States and Physical Properties”

Chem. Eur. J. **2014**, 20(36), 11410–11420.

38. Juwon Oh, Jooyoung Sung, Masaaki Kitano, Yasuhide Inokuma, Atsuhiko Osuka and Dongho Kim

“Unique Ultrafast Energy Transfer in a Series of Phenylene-Bridged Subporphyrin-Porphyrin Hybrids”

Chem. Commun. **2014**, 50(72), 10424–10426.

39. Nathan L. Bill, Masatoshi Ishida, Yuki Kawashima, Kei Ohkubo, Young Mo Sung, Jong Min Lim, Vincent Lynch, Dongho Kim, Jonathan Sessler and Shunichi Fukuzumi

“Long-Lived Charge-Separated States Produced in Supramolecular Complexes between Anionic and Cationic Porphyrins”

Chem. Sci. **2014**, 5(10), 3888–3896.

40. Xueliang Shi, Paula Mayorga Burrezo, Sangsu Lee,

Wen-Hua Zhang, Bin Zheng, Gaole Dai, Jing-Jing Chang, Juan T. López Navarrete, Kuo-Wei Huang, Dongho Kim, Juan Casado and Chunyan Chi

“Antiaromatic Bisindeno-[n]thienoacenes With Small Singlet Biradical Characters: Syntheses, Structures and Chain Length Dependent Physical Properties”

Chem. Sci. **2014**, Accepted Manuscript.

41. Hao Cai, Keisuke Fujimoto, Jong Min Lim, Chaojie Wang, Weiming Huang, Yutao Rao, Senmiao Zhang, Hui Shi, Bangshao Yin, Bo Chen, Ming Ma, Jianxin Song, Dongho Kim and Atsuhiko Osuka

“Synthesis of Direct β -to- β Linked Porphyrin Arrays with Large Electronic Interactions: Branched and Cyclic Oligomers”

Angew. Chem. Int. Ed. **2014**, Accepted Manuscript.

42. Dongdong Su, Juwon Oh, Sung-Chan Lee, Jong Min Lim, Srikanta Sahu, Xiaotong Yu, Dongho Kim and Young-Tae Chang

“Dark to Light! A New Strategy for Large Stokes Shift Dyes: Coupling of a Dark Donor with Tunable High Quantum Yield Acceptors”

Chem. Sci. **2014**, Accepted Manuscript.

43. Ding Luo, Sangsu Lee, Bin Zheng, Zhe Sun, Wangdong Zeng, Kuo-Wei Huang, Ko Furukawa, Dongho Kim, Richard D Webster and Jishan Wu

“Indolo[2,3-b]carbazoles with Tunable Ground States: How Clar’s Aromatic Sextet Determines The Singlet Biradical Character”

Chem. Sci. **2014**, Accepted Manuscript.

44. Minjung Son, Kyu Hyung Park, Changzhun Shao, Frank Würthner and Dongho Kim

“Spectroscopic Demonstration of Exciton Dynamics and Excimer Formation in a Sterically Controlled Perylene Bisimide Dimer Aggregate”

J. Phys. Chem. Lett. **2014**, Accepted Manuscript.

45. Daesub Hwang, Jun-Su Jin, Horim Lee, Hae-Jin Kim, Heejae Chung, Dong Young Kim, Sung-Yeon Jang and Dongho Kim

“Hierarchically Structured Zn_2SnO_4 Nanobeads for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells”

Sci. Rep. **2014**, Accepted Manuscript.

국내 외 학술회의 발표 (2013. 10 ~ 2014. 9)

국제 학술회의 강연

Dongho Kim “Comparative Study of Exciton Delocalization in π -Conjugated Linear and Cyclic Oligothiophenes” 12th International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials, December 8-13, 2013, University of Auckland, New Zealand.

Dongho Kim "Exciton Localization and Delocalization in π -Conjugated Linear and Cyclic Oligothiophenes" **Yonsei International Symposium on Nano-Bio Molecular Assembly**, April 18-19, 2014, Yonsei University, Korea.

Dongho Kim "Structure-Property Relationship of Oligophenylene Ethynylene-Tethered Spiral Perylene Bisimide Staircase Roldamers" **Schulich Summer School - Science and Technology of Macrocyclic Metal Complexes**, June 29 - July 1, 2014, Israel institute of technology, Israel.

Dongho Kim "Comparative study of exciton delocalization in π -conjugated linear and cyclic oligothiophenes" **XXVth IUPAC Symposium on Photochemistry**, July 13 - 18, 2014, Palais des Congrès in Bordeaux, France.

[기조 강연]

Dongho Kim "Excited-State Dynamics of Various Molecular Assemblies Probed by Ensemble and Single Molecule Spectroscopy" **The 9th Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience**, November 24-27, 2013, Seoul National University, Korea.

Dongho Kim "The Role of Electronic Coupling in Modulating The Photophysical Properties of Molecular Assemblies" **The 4th Asian Spectroscopy Conference**, December 15-18, 2013, Nanyang Technological University, Singapore.

Dongho Kim "Photophysical Properties of Porphyrinoids and Their Assemblies" **International Conference On Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP 8)**, June 22-27, 2014, Istanbul Congress Center, Turkey.

Dongho Kim "The Role of Electronic Coupling in Modulating the Photophysical Properties of Molecular Assemblies" **24th International Conference on Raman Spectroscopy**, August 10-15, 2014, Jena, Germany.

국내 초청 강연

Dongho Kim "Can We Determine The Molecular Structures by Using an Optical Microscope?" **113th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 16-18, 2014, Kintex, Korea.

Dongho Kim "The Degree of π -Conjugation in Various Molecular Systems" **포항공대 학술 세미나**, May 23, 2014, Postech, Korea.

국제 학술회의 발표

[구두발표]

Minjung Son "Folding-induced modulation of excited-state dynamics in an oligophenylene-ethynylene-tethered

spiralperylene bisimide aggregate", **XXVth IUPAC Symposium on Photochemistry**, July 13 - 18, 2014, Palais des Congrès in Bordeaux, France.

Daesub Hwang "Novel Strategy for Highly Efficient Zn₂SnO₄ (Zinc Stannate) Based Light Harvesting Device", **20th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy**, July 27- August 01, 2014, Berlin, Germany.

[포스터 발표]

Sangsu Lee "Excited-State Electronic Couplings in 1,3-Butadiyne-Bridged Zn(II)Porphyrin Dimer and Trimer", **The 9th Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience**, November 24-27, 2013, Seoul National University, Korea.

Juwon Oh "Photoinduced Coordination Processes in Modified Nickel Porphyrins with Neutral and Anionic Ligand", **The 9th Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience**, November 24-27, 2013, Seoul National University, Korea.

Kyu Hyung Park "Size-Dependent Torsional Relaxation and Exciton Delocalization in Conjugated Macrocyclic Oligothiophenes", **The 9th Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience**, November 24-27, 2013, Seoul National University, Korea.

Minjung Son "Controlling Rotational Dynamics of Meso-Meso Vinylene-Bridged Zn Porphyrin Dimers through Diamine Coordination", **The 9th Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience**, November 24-27, 2013, Seoul National University, Korea.

Sujin Ham "Reconstruction of Molecular Structures of Perylene Bisimide (PBI) Macrocycles from Single-Molecule Wide-Field Defocused Image", **The 9th Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience**, November 24-27, 2013, Seoul National University, Korea.

Tae-woo Kim "Photophysical Properties of Cyclic Perylene Bisimide (PBI) Trimer Probed by Single-Molecule Fluorescence Spectroscopy at Low Temperature", **The 9th Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience**, November 24-27, 2013, Seoul National University, Korea.

Pyosang Kim "Comparative Study of Exciton Delocalization in π -Conjugated Linear and Cyclic Oligothiophenes", **The 4th Asian Spectroscopy Conference**, December 15-18, 2013, Nanyang Technological University, Singapore.

Jooyoung Sung "S2 Fluorescence Dynamics of Meso-Aryl-Substituted Subporphyrins", **The 4th Asian Spectroscopy Conference**, December 15-18, 2013, Nanyang Technological University, Singapore.

Juwon Oh "Photoinduced Coordination Process in Modified Nickel(II) Porphyrins with Neutral and Anionic Ligand", **The 4th Asian Spectroscopy Conference**, December 15-18, 2013, Nanyang Technological University, Singapore.

Sujin Ham "A 1,3-Phenylene-bridged Hexameric Porphyrin Wheel and Efficient Excitation Energy Transfer Along the Wheel", **The 4th Asian Spectroscopy Conference**, December 15-18, 2013, Nanyang Technological University, Singapore.

Young Mo Sung "The Effect Of Conjugation in Macrocyclic Ring on The Photophysical Properties of A Series of Thiaacene porphyrinoids" **International Conference On Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP 8)**, June 22-27, 2014, Istanbul Congress Center, Turkey.

Juwon Oh "Modification of Axial Coordination in Nickel(II) Porphyrins by Functional Triazole Substituents" **International Conference On Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP 8)**, June 22-27, 2014, Istanbul Congress Center, Turkey.

Yung Ji Choi "Covalently Functionalized Grphene Composites: Mechanistic Study of Interfacial Quenching and Recovery Processes", **XXVth IUPAC Symposium on Photochemistry**, July 13 - 18, 2014, Palais des Congrès in Bordeaux, France.

Tae-woo Kim "Photophysical Properties of Cyclic Perylene Bisimide(PBI) Trimer Probed by Single-Molecule Fluorescence Spectroscopy at Low Temperature", **XXVth IUPAC Symposium on Photochemistry**, July 13 - 18, 2014, Palais des Congrès in Bordeaux, France.

Sujin Ham "Reconstruction of Molecular Structures of Perylene Bisimide(PBI) Macrocycles by Using Single-Molecule Wide-field Defocused Imaging", **XXVth IUPAC Symposium on Photochemistry**, July 13 - 18, 2014, Palais des Congrès in Bordeaux, France.

국내 학술회의 발표

[구두 발표]

Ji-Eun Lee "Structure-Property Relationship of Perylene Bisimide Macrocycles Probed by Atomic Force Microscopy and Single-Molecule Fluorescence Spectroscopy", **113th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 16-18, 2014, Kintex, Goyang, Korea.

[포스터 발표]

Jong Min Lim "Electronic Perturbation of Internal Bridges in Expanded Porphyrins", **113th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 16-18, 2014, Kintex, Goyang, Korea.

Jong Min Lim "Electronic Perturbation of Internal Bridges in Expanded Porphyrins", **113th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 16-18, 2014, Kintex, Goyang, Korea.

Pyosang Kim "Comparative Study of Exciton Delocalization in π -Conjugated Linear And Cyclic Oligothiophenes", **113th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 16-18, 2014, Kintex, Goyang, Korea.

Dae Sub Hwang "Highly Efficient Plastic Crystal Ionic Conductors for Solid-State Dyesensitized Solar Cells", **113th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 16-18, 2014, Kintex, Goyang, Korea.

Jooyoung Sung "S2 Fluorescence Dynamics of Meso-Aryl-Substituted Subporphyrins", **113th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 16-18, 2014, Kintex, Goyang, Korea.

Young Mo Sung "The Effect of Conjugation in Macrocyclic Ring on The Photophysical Properties of A Series of Thiaacene porphyrinoids", **113th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 16-18, 2014, Kintex, Goyang, Korea.

Heejae Chung "Exploring Size and Composition Dependent Exciton Relaxation in Pbs and Pbse Using Hyperspectral Near IR Probing", **113th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 16-18, 2014, Kintex, Goyang, Korea.

Won-Young Cha "Two Modes of Photoinduced Twisted Intramolecular Charge Transfer in meso-Arylaminated Subporphyrins", **113th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 16-18, 2014, Kintex, Goyang, Korea.

Sangsu Lee "Excited-State Electronic Couplings in 1,3-Butadiyne-Bridged Zn(II)Porphyrin Dimer and Trimer", **113th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 16-18, 2014, Kintex, Goyang, Korea.

Kyu Hyung Park "Size-Dependent Excited-State Torsional Relaxation and Symmetry Recovery Processes in Conjugated Macrocyclic Oligothiophenes", **113th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 16-18, 2014, Kintex, Goyang, Korea.

Juwon Oh "Modification of Axial Coordination in Nickel(II) Porphyrins by Functional Triazole Substituents", **113th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 16-18, 2014, Kintex, Goyang, Korea.

Minjung Son "Control of The Conformational Dynamics of Meso-Meso Vinylenebridgedzn(II) Porphyrin Dimers through Diamine Coordination", **113th General Meeting**

of the Korean Chemistry Society, April 16-18, 2014, Kintex, Goyang, Korea.

Tae-woo Kim “Photophysical Properties of Cyclic PeryleneBisimide (PBI) Trimer Probed by Single-Molecule Fluorescence Spectroscopy at Low Temperature”, **113th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 16-18, 2014, Kintex, Goyang, Korea.

Sujin Ham “Reconstructing The Molecular Structures Probed by Single-Molecule Defocused Wide-Field Imaging”, **113th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 16-18, 2014, Kintex, Goyang, Korea.

Yung Ji Choi “Covalently Functionalized Grphene Composites: Mechanistic Study of Interfacial Quenching and Recovery Processes”, **Advanced Lasers and Their Applications 2014**, May 7-10, 2014, Seogwipo Kal Hotel, Jeju, Korea.

Sang Hyeon Lee “Photophysical Study of Ethyen-Bridged Porphyrin Arrays by Molecule Fluorescence Spectroscopy”, **Advanced Lasers and Their Applications 2014**, May 7-10, 2014, Seogwipo Kal Hotel, Jeju, Korea.

Jae-won Cho “Intramolecular Interactions of Highly π -Conjugated Perylenediimide Arrays Probed by Single-Molecule Spectroscopy”, **Advanced Lasers and Their Applications 2014**, May 7-10, 2014, Seogwipo Kal Hotel, Jeju, Korea.

Woo-Jae Kim “The effect of inhomogeneous double bond linker on excited state dynamics of cyclic oligothiophenes”, **Advanced Lasers and Their Applications 2014**, May 7-10, 2014, Seogwipo Kal Hotel, Jeju, Korea.

학술회의 개최 및 연사 초청 (2013. 10 ~ 2014. 9)

학술회의 개최

2014. 04.18
Yonsei International Symposium on Nano-Bio Molecular Assembly, Yonsei Univ., Korea.

[초청 연사]

Prof. George Schatz (Northwestern Univ., USA) “New Directions in the Self-Assembly of Functional Materials”, 2014 Yonsei International Symposium on Nano-Bio Molecular Assembly, April 18, 2014, Yonsei Univ., Korea.

Prof. Xueming Yang (Chinese Acedemy of Science, China) “Photocatalysis of Methanol and Water on $\text{TiO}_2(110)$ ”, 2014 Yonsei International Symposium on Nano-Bio Molecular Assembly, April 18, 2014, Yonsei Univ., Korea.

Prof. Jonathan L. Sessler (The Univ. Of Texas at Austin, USA) “Calixpyrroles: from Anion Receptors to Molecular Switches and Self-Assembled Materials”, 2014 Yonsei International Symposium on Nano-Bio Molecular Assembly, April 19, 2014, Yonsei Univ., Korea.

연사 초청

Prof. Mattanjah S. de Vries (University of California Santa Barbara, USA) “Shedding Light on History, One Molecule at a Time”, 연세대학교 화학과 세미나, July 28, 2014, Yonsei Univ., Korea.



기능성 파이전자 시스템 분광학 연구실

Spectroscopy Laboratory for Functional π -Electronic Systems

서울 특별시 서대문구 신촌동 134번지

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



YONSEI
UNIVERSITY