

Newsletter

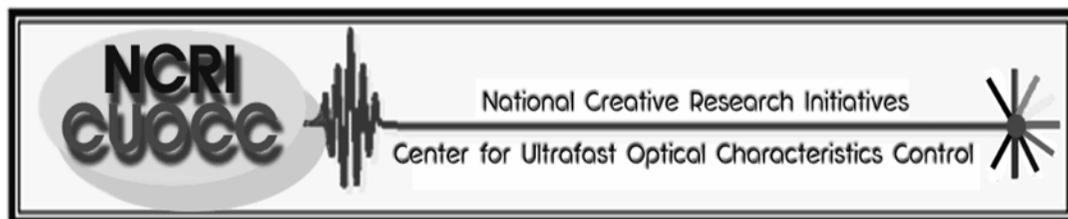
초고속광물성제어연구단

제 6 호

2003년 7월

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

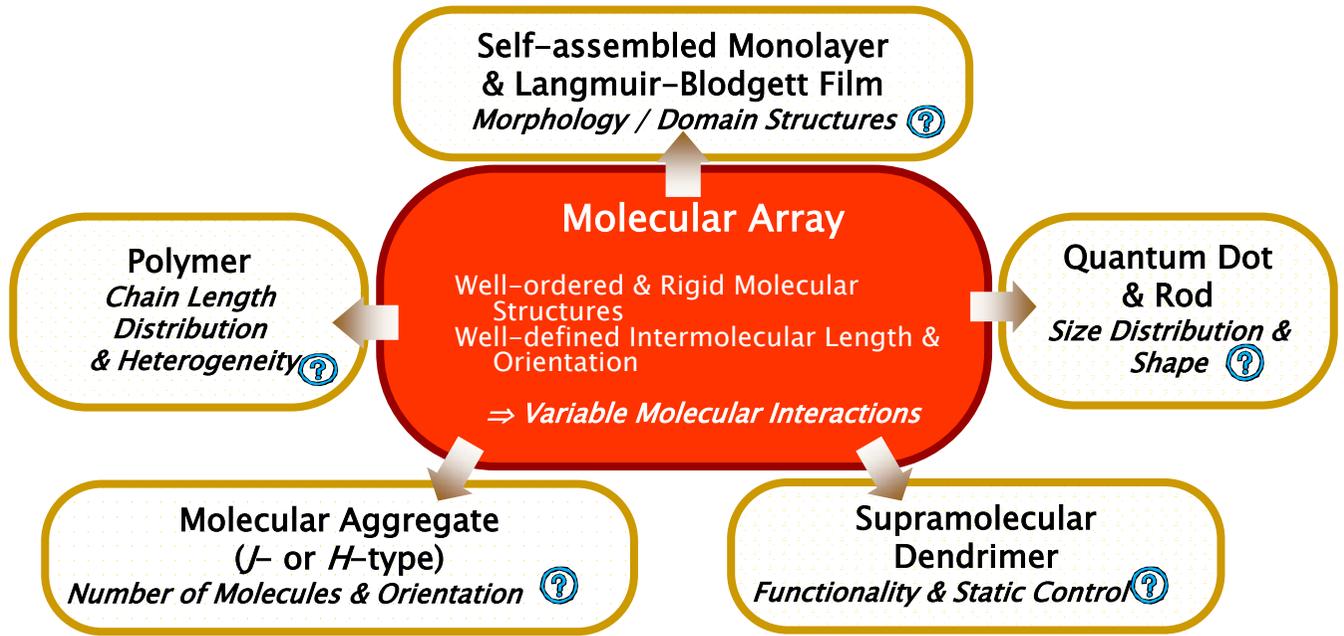
<과학기술부 창의적 연구 진흥 사업단>



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



Importance of Investigation of Molecular Array Systems



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

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

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

Development of TCSPC – Confocal Laser Scanning System

현재까지의 분광학은 ensemble average된 정보를 바탕으로 분자의 특성을 연구해 왔다. 하지만 동일한 분자라도 그 분자가 존재하는 환경적 영향에 의하여 혹은 LB기술을 이용하여 얇은 막을 형성시켰을 때 형성되는 막의 정렬 상태에 따라 다른 광 물리적 현상을 보여준다. 그러나 기존의 분광학 방법으로는 각기 다른 환경적 혹은 정렬상태에 따른 여러 가지 정보를 포함하여 그 해석에 많은 어려움을 갖고 있다. 따라서 분자의 환경에 따른 영향을 조사하기 위해 ~ 200 nm의 공간적 분해능을 갖는 confocal microscope와 ~ 50 ps의 시간적 분해능을 갖는 시분해 형광기를 그림 1과 같이 제작하였다.

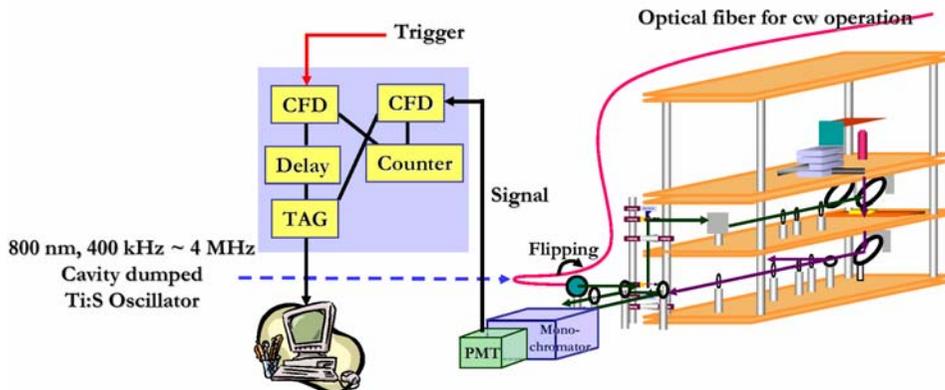


그림 1. Confocal –TCSPC laser scanning system 모식도

5W의 연속출력 Nd:YVO₄ 레이저(532 nm)로 펌핑한 cavity-dumped mode-locked 타이타늄 사파이어 레이저에서 발진되어 나오는 800 nm, 4 MHz, 50 fs의 레이저 펄스를 대물렌즈를 통하여 시료에 조사하게 된다. 광여기된 시료에서 나오는 형광을 다시 대물렌즈를 이용하여 포집한 뒤 pin hole을 이용하여 필요 없는 정보를 걸러내고 원하는 영역에서의 형광정보를 단색화 장치로 파장분해 한 뒤 MCP-PMT로 얻는다.

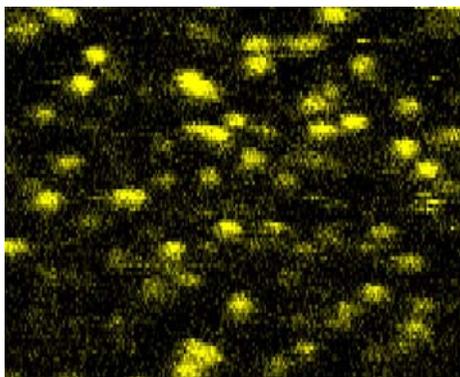


그림 2. PMMA 폴리머로 형광 bead를 슬라이드 글라스 위에 스펀코팅 한 뒤 10 μm² 범위를 공초점 현미경으로 scanning 한 이미지

제작된 Confocal-TCSPC 시스템을 이용하여 flavin-viologen-TCNQ로 이루어진 LB film의 시분해 형광신호를 그림 3에서 보여지는 바와 같이 얻었다. ~ 0.4 ns와 수 ns의 시간 상수를 갖는 두 개의 감쇠속도가 관찰되었으며 실선은 기기 감응 함수로 약 90 ps의 FWHM를 갖는다.

그림 2는 제작된 시스템의 공간 분해능을 조사하기 위해 약 100 nm의 직경을 가진 형광 bead를 슬라이드 글라스 위에 스펀 코팅 한 뒤 얻은 scanning image이다. 공간적으로 잘 격리된 된 개개의 bead를 잘 볼 수 있으며, 각 bead의 크기는 약 250 nm로 균일하며 시스템이 회절한계에 근접한 공간 분해능을 가지고 있음을 알 수 있다.

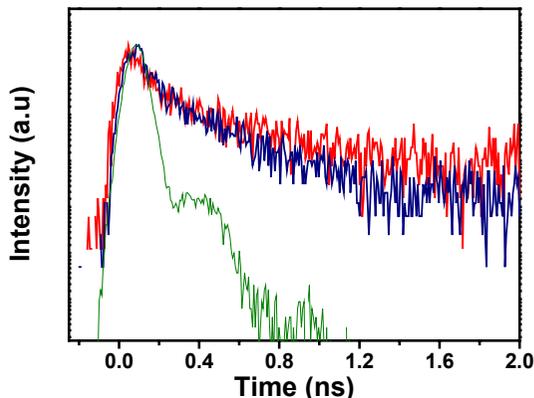


그림 3. flavin-viologen-TCNQ LB film의 시분해 형광 신호

Excitation Energy Transport Processes of Porphyrin Monomer, Dimer, Cyclic Trimer and Hexamer

자연계에서 일어나는 광합성 작용에서 포집된 빛에너지 운반 현상의 이해와 인공적인 빛 포집 및 운반 장치의 개발은 오랫동안 다양한 연구의 주제가 되어왔다. 이러한 현상을 보다 정확하게 이해하기 위해 Zn(II)porphyrin monomer와 *o*-dimer의 비교를 통하여 원형 포피린 어레이인 *m*-trimer와 hexamer의 에너지의 전달 과정을 연구하였다. 이제까지의 선형 포피린 어레이의 연구와는 다르게 자연계의 LH1과 LH2와 비슷한 구조의 원형 포피린 어레이의 연구는 앞으로 인공적인 빛 포집, 에너지 운반 장치의 설계에 큰 도움을 줄 수 있다.

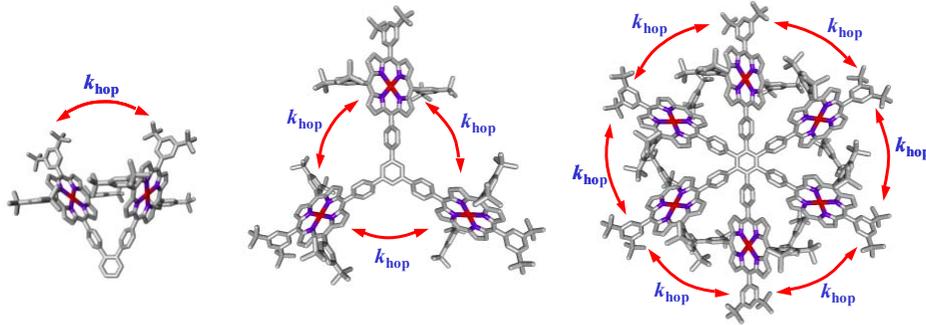


그림 1. 원형 포피린 어레이인 *o*-dimer와 *m*-trimer와 hexamer의 구조와 에너지의 전달 과정

시간분해 형광법은 들뜬 상태의 동력학을 기술하고 설명하는데 가장 효과적인 방법이다. 형광의 비등방성을 이용하면 형광 쌍극자 모멘트의 변화를 관찰할 수 있어서 pigment가 많은 분자 내의 에너지 전달 현상을 정확하게 이해할 수 있다. 이는 시간분해 순간 흡수 분광법이 복잡한 신호를 동시에 담고 있는 것과 달리 필요한 신호만을 담고 있는 장점도 있다.

그림 2와 같이 *m*-trimer는 monomer와 비슷한 980 fs의 B-band decay를 보이므로 *m*-trimer에서는 porphyrin간의 거리가 멀어서 상호작용이 작음을 확인할 수 있다. 내부 이완의 속도는 monomer, *m*-trimer, *o*-dimer, hexamer의 순서로 점점 빨라지는데 이는 포피린간의 상호작용의 크기 때문이다. Q-band rise도 B-band decay와 비슷한 시간과 경향성을 보이고 있다.

각각의 pigment로의 들뜬 에너지 전달은 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$\frac{d}{dt} \mathbf{P} = \mathbf{K} \mathbf{P}$$

Hexamer의 경우 \mathbf{K} 는 6 x 6 행렬로 표현되고

$$\mathbf{K} = \begin{bmatrix} -(k_F + 2k_{hop}) & k_{hop} & 0 & 0 & 0 & k_{hop} \\ k_{hop} & -(k_F + 2k_{hop}) & k_{hop} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & k_{hop} & -(k_F + 2k_{hop}) & k_{hop} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & k_{hop} & -(k_F + 2k_{hop}) & k_{hop} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & k_{hop} & -(k_F + 2k_{hop}) & k_{hop} \\ k_{hop} & 0 & 0 & 0 & k_{hop} & -(k_F + 2k_{hop}) \end{bmatrix}$$

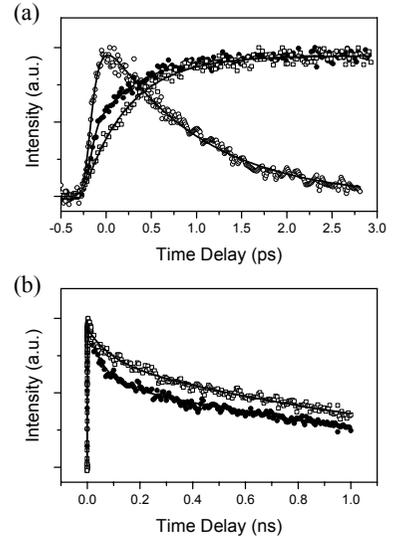


그림 2. *m*-Trimer의 시분해 형광 스펙트럼 B-band decay (open circle), Q-band rise at 600 nm (filled circle)과 at 650 nm (open square) (a) short time window, (b) long time window.

m -trimer와 hexamer 경우 다음과 같이 들뜬 에너지의 이동속도 (k_{hop})를 구할 수 있다.

$$r(t) = r_0 \left\{ \frac{1}{3} + 0.666 \times e^{-3k_{hop}t} \right\} \quad \text{for } m\text{-trimer}$$

$$r(t) = r_0 \left\{ \frac{1}{6} + 0.33 \times e^{-k_{hop}t} + 0.33 \times e^{-3k_{hop}t} + 0.17 \times e^{-4k_{hop}t} \right\} \quad \text{for hexamer}$$

또한 원형 구조의 에너지 전달 과정을 설명하는 다음의 식을 이용하면 depolarization time (τ_{dep})은 m -trimer와 hexamer의 경우 hopping time (τ_{hop})보다 3배 느림을 알 수 있다.

$$\tau_{dep} = \frac{\tau_{hop}}{4 \sin^2(2\pi/N)} \quad \text{for a small interaction}$$

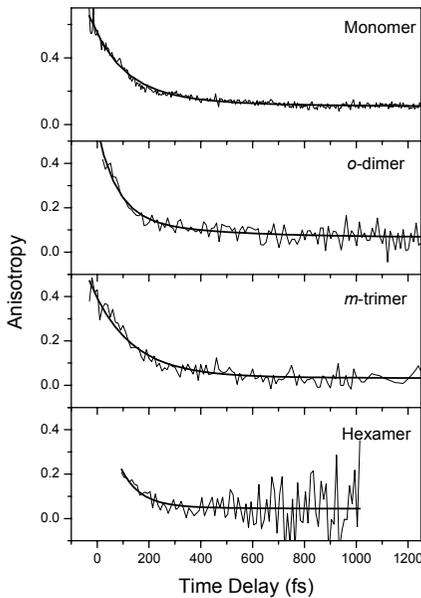


그림 3. B-band 형광의 비등방성 감쇠신호

그러므로 시간분해 비등방성 형광 분광법으로 얻은 B-band decay profile을 통해 에너지 이동 속도를 알 수 있다. m -Trimer의 경우 450 fs과 270 ps 이고 hexamer의 경우 220 fs과 180 ps의 B-band 와 Q-band에서의 에너지 hopping time을 알아내었다.

또한 다음과 같은 Förster 이론에 적용하면

$$k = \frac{8.8 \times 10^{-25} \kappa^2}{n^4 R^6 \tau} J'$$

$$J' = \int F(\nu) \epsilon(\nu) n^{-4} d\nu$$

m -Trimer의 경우 6.7 ps과 3.1 ns, hexamer의 경우 246 fs과 111 ps의 B-band와 Q-band에서의 에너지 hopping time을 구할 수 있다. Hexamer의 경우는 실험 결과와 잘 일치하는 반면 m -trimer의 경우는 일치하지 않는다. 이는 porphyrin 간의 거리가 작은 hexamer의 경우 Förster 에너지 이동만으로도 에너지 이동을 기술할 수 있는 반면에 porphyrin간의 거리가 큰 m -trimer의 경우는 Förster 에너지 이동과 π -electron conjugation 등의 전자 상호작용도 고려해야 함을 보여주고 있다.

다음의 식으로 coupling strength를 알 수 있다.

$$\tau_{dep} = \frac{1}{\Gamma} \frac{1}{1-A}$$

$$A = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \frac{\Gamma^2}{\Gamma^2 + 16J^2 \sin^2(2\pi/N) \sin^2(2\pi k/N)}$$

Homogeneous linewidth, Γ 가 상온에서 600 cm^{-1} 이므로 m -trimer와 hexamer의 coupling strength, J 는 각각 95 와 155 cm^{-1} 이므로 약한 상호작용 영역임을 알 수 있다.

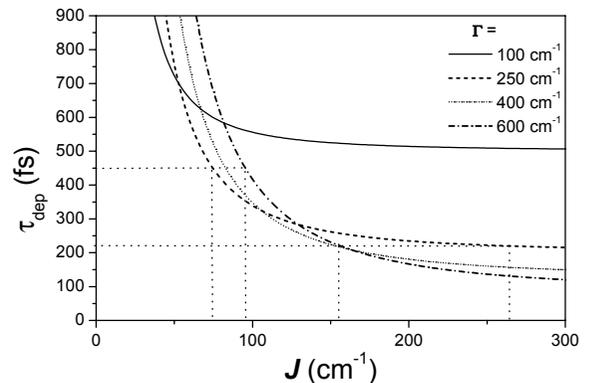


그림 4. Simulations of intermolecular coupling strength

또한 103 K에서 Γ 가 250 cm^{-1} 이므로 m -trimer와 hexamer의 coupling strength는 각각 74 와 264 cm^{-1} 이므로 중간 크기 상호작용 영역임을 알 수 있다.

자연계의 빛 포집 장치인 *Rs. molischianum* 이나 *Rps. Acidophila*에 존재하는 B850간의 coupling strength는 339와 322 cm^{-1} 이고 B800간의 경우나 B850와 B800간의 경우는 $17\text{--}22 \text{ cm}^{-1}$ 임이 알려져 있다. 원형 포피린 어레이인 m -trimer와 hexamer는 coupling strength가 자연계의 빛 포집 장치와 비슷하므로 이를 이용한 인공적 빛 포집이나 빛 방출 소재의 응용 가능성을 보여주고 있다.

The Dependence of the Excitation Energy Transfer upon the Porphyrin Number

meso-meso 아연 포피린 어레이(Zn, n = 1, 2, 3, ..., 24; 주계)와 5.15-bisphenylethynylated 아연 포피린(A; 받계)을 연결한 ZnA 시스템에서의 에너지 전달속도를 포피린의 갯수에 대해서 각각 Förster와 hopping 그리고 엑시톤 모델을 이용하여 계산하여 엑시톤 모델이 실험결과와 가장 잘 일치하는 것을 알 수 있었다.

만일 포피린 어레이가 N개의 포피린으로 이루어져 있다면 가장 낮은 엑시톤 상태는 다음과 같다.

$$|d\rangle = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sum_{n=1}^N \sin\left(\frac{\pi}{N+1}n\right) |n\rangle$$

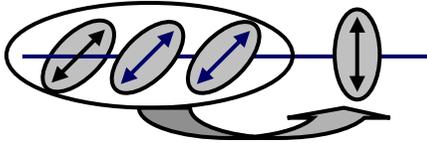
또한, 그 에너지는 다음과 같다.

$$E_d = E_0 + 2\Delta \cos\left(\frac{\pi}{N+1}\right)$$

에너지 주계의 전체 전이 쌍극자는 어레이의 축방향과 동일하고 다음과 같은 값을 가진다.

$$\sqrt{\frac{2}{N+1}} \sum_{n=1}^N \sin\left(\frac{\pi}{N+1}n\right) \mu = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \cot\left(\frac{\pi}{2N+2}\right) \mu$$

Förster Model



Förster 모델을 적용, Fermi's Golden Rule에 따른 에너지 전달 속도는 다음과 같다.

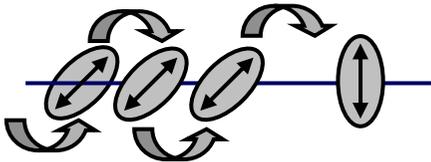
$$k_N = \frac{4\pi J^2}{\hbar(N+1)} \left(\frac{R_1}{R}\right)^6 \cot^2\left(\frac{\pi}{2N+2}\right) \int I_a(E)L_N(E)dE$$

N=1 일때, $k_1 = (\sim 2.5 \text{ ps})^{-1}$ 이다. 여기서 적분값은 $(\sim 2500 \text{ cm}^{-1})^{-1}$ 이고 따라서 $J = 29 \text{ cm}^{-1}$ 이고 속도는 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{k_N}{k_1} = \frac{2}{N+1} \left(\frac{R_1}{R}\right)^6 \cot^2\left(\frac{\pi}{2N+2}\right) \frac{\int I_a(E)L_N(E)dE}{\int I_a(E)L_1(E)dE}$$

이 식을 이용하여 속도를 구해보면 실험치에 비해서 **너무 작은 값**이라는 것을 알 수 있다.

Hopping Model



한편 Hopping 모델을 적용하면 간단히 다음과 같다. 이 식에 의한 계산도 **상당한 차이**를 보인다.

$$k_N = k_1/N$$

Exciton Model

Förster의 두번째 가정으로 전체적인 포피린 어레이를 하나의 전이 쌍극자로 보면 전체 상호작용의 세기는 다음과 같다.

$$V_N = J \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sum_{n=1}^N \sin\left(\frac{\pi}{N+1}n\right) \left(\frac{R_1}{R_n}\right)^3$$

Fermi's Golden Rule에 따른 에너지 전달 속도는 다음과 같다.

$$k_N = \frac{2\pi}{\hbar} V_N^2 \int I_a(E)L_N(E)dE$$

받계 포피린의 바로 옆에 있는 엑시톤은 다음과 같이 표현된다.

$$V_L' = J \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sum_{n=1}^L \sin\left(\frac{\pi}{N+1}n\right) \left(\frac{R_1}{R_{n+1}}\right)^3$$

이제 N개의 포피린으로 이루어진 어레이에서 들뜬 상태의 에너지 전달 속도 상수를 구해보면,

$$k_N = \frac{k_L}{N-L+1} \quad \text{for } N > L$$

앞에서처럼 속도의 비를 구해보면 다음과 같다.

$$\frac{k_N}{k_1} = \frac{2}{N+1} \left[\sum_{n=1}^N \sin\left(\frac{\pi}{N+1}n\right) \left(\frac{R_1}{R_n}\right)^3 \right]^2 \frac{\int I_a(E)L_N(E)dE}{\int I_a(E)L_1(E)dE}$$

for $N \leq L$

$$\frac{k_N}{k_1} \approx \left(\frac{k_L}{k_1}\right) \frac{1}{(N-L+1)} \quad \text{for } N > L$$

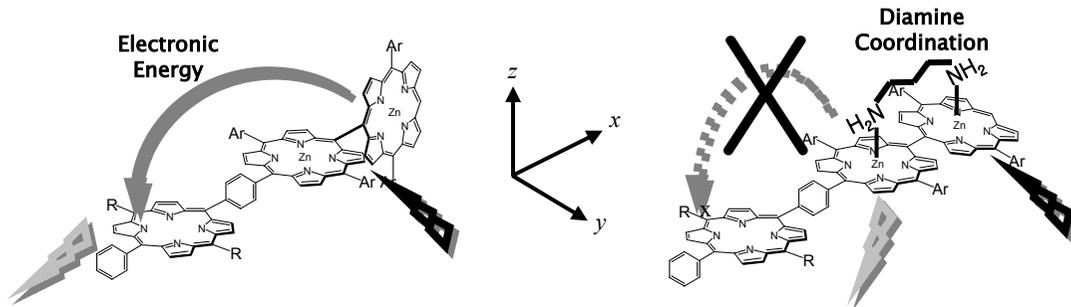
Coherent length, L = 4을 이용하여 계산하면 표1에서와 같이 실험치와 **잘 맞는 결과**가 나오는 것을 알 수 있다.

model	R (Å)	k_{obs}^{-1} (ps)	k_N^{-1} (ps)	k_N^{-1} (ps)	k_N^{-1} (ps)
		from TA	Förster Model	Hopping Model	Exciton Model
Z1A	12.7	2.5 ± 0.1	—	—	—
Z2A	16.9	3.3 ± 0.2	6.9	5.0	3.4
Z3A	21.0	5.5 ± 0.5	20	7.5	5.9
Z6A	33.6	21 ± 2	160	15	23
Z12A	58.6	63 ± 0.5	2300	30	70
Z24A	109	108 ± 7	49000	60	163

표 1. 실험적으로 관측된 EET 속도와 계산된 EET 속도

Reversible Switch of Excitation Energy Transfer through Diamine Coordination

본 연구는 분자 전자소자를 만드는 데 있어서 필수적인 스위치를 화학적인 방법으로 디자인하였다. 이를 위해서 포피린 이합체의 이면각을 조절함으로써 쌍극자의 변화를 초래, 에너지 주게인 포피린 이합체가 에너지 받게인 free-base 포피린 단위체 보다 낮은 에너지 상태를 만들어 들뜬 에너지전달이 중단되는 현상을 관찰하였다.



1,7-diaminoheptane과 포피린의 중심금속(아연)에 2개의 배위 결합을 통해 *meso-meso* 위치에 연결된 Zn(II)diporphyrin의 이면각을 제어할 수 있다는 사실이 정류상태 흡광과 형광스펙트럼으로 밝혀졌다. 이는 일반적으로 90도인 포피린 이합체의 이면각이 90도보다 작아지면서 쌍극자가 상호 작용하면서 보다 더 낮은 에너지를 가지는 단일항 들뜬 상태를 생성시키는 기작으로 설명되어 진다. 이러한 에너지의 변화는 주게의 단일항 에너지를 받게의 그것보다 낮게 만들어 분자 내부의 들뜬 에너지 전달과정을 막는 스위치가 되는 것이다.

아연 포피린 이합체에서 free-base 포피린 방향으로 분자 내부의 들뜬 에너지가 전달되는 과정은 주게의 bleaching recovery(450 nm근방)와 받게의 bleaching (500 nm근방) 스펙트럼으로 약 5 피코초의 속도를 가지는 것을 관찰하였다.

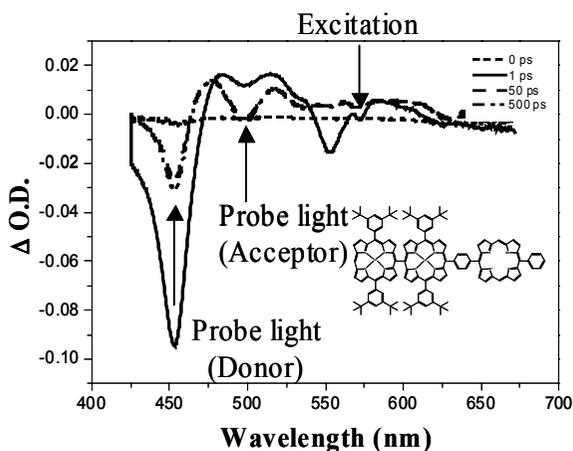


그림 1. 효율적인 분자내 들뜬 에너지 전달현상

들뜬 에너지 전달 스위치 현상을 펨토초 순간 흡수 분광학을 이용하여 관찰했다. 실험에서는 들뜬 레이저로 IR-OPA에서 나오는 가시 광을 사용하였다.

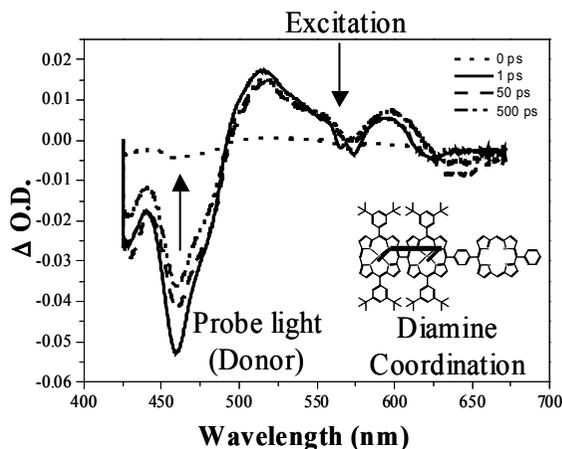
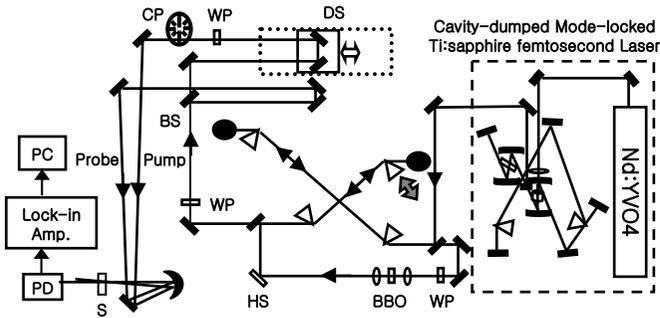


그림 2. 들뜬 에너지 전달과정의 switching

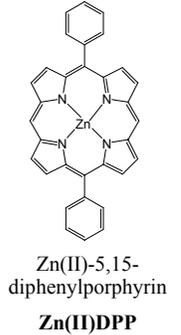
반면에 배위 결합 후에는 배위된 주게의 bleaching recovery는 일부만이 이루어졌고 받게의 bleaching은 관측할 수 없었다. 이것은 주게에서 받게로의 에너지가 스위치된 것을 보여주는 직접적인 증거이다.

한편, free-base 포피린 받게에서 배위로 에너지가 낮아진 포피린 이합체 주게로 역 에너지 전달은 400 nm의 레이저를 이용한 순간흡수 분광실험으로 약 10 피코초의 속도를 가지는 것도 밝혀내었다.

Chirping-controlled Coherent Vibrational Motion of Zn(II)porphyrin



최근 들어, 극초단 현상의 연구영역에서는 전자적으로 바닥, 들뜬 상태에서의 분자의 진동운동을 실시간으로 관측하기 위한 많은 시간분해 분광학적 방법들이 개발되어 왔다. 또한 인위적으로 재단된 펄스 초 펄스를 이용하면 퍼텐셜 에너지 표면에서의 파동뭉치 동역학의 제어가 가능하게 되었다.



본 연구단에서는 여기-탐침기술을 이용한 순간 흡수 분광법과 frequency up-conversion 기술을 이용한 시간분해 형광 분광법을 이용하여 전자상태에서의 파동뭉치 생성을 제어하여 Zn(II)DPP의 실시간 구조변화 및 population transfer 동역학을 연구하였다. 본 연구에는 공진기-덤핑된 Ti:sapphire 레이저의 중심파장이 400 nm이고 펄스폭 30 펨토초의 펄스를 사용하였다.

순간흡수, 형광 분광법 데이터 모두에서, 시간분해 신호는 1.6 피코초의 시간상수를 갖는 매우 빠른 소멸항과 나노초 이상의 느린 소멸항이 관측되었는데, 1.6 피코초의 신호는 $S_2 \rightarrow S_1$ 내부전이에 해당함을 알 수 있었다(그림 1). 소멸항에 겹쳐서 나타나는 주기적인 진동신호는 퍼텐셜 에너지 표면에서의 결맞는 파동뭉치의 움직임 때문에 기인하는 것으로 두 분광법 모두에서 깨끗이 관측되어 졌다. 이를 푸리에 변환하면 주파수영역 스펙트럼을 얻을 수 있는데, 314 cm^{-1} 와 394 cm^{-1} 두 개의 진동수를 얻었다. 양자역학 계산 및 공명 라만 분광법을 이용하여, 전자는 페닐 병진운동과 피롤 회전 운동의 합으로 기술되어지는 ϕ_{10} 진동 모드로, 후자는 포피린 링의 숨쉬는 운동이라고 불리는 ν_8 진동모드로 지정할 수 있었다.

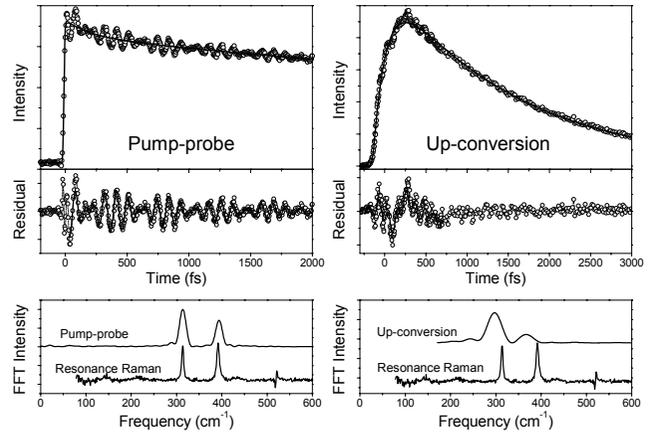


그림 1. 순간흡수 (좌측) 및 시간분해 형광 분광법 (우측) 데이터와 푸리에 변환된 주파수영역 스펙트럼.

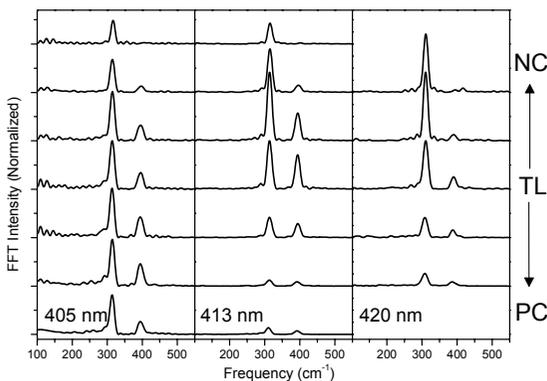


그림 2. 여기에너지 및 처핑 제어된 펄스 초 펄스를 이용한 순간흡수분광 신호의 주파수 영역 스펙트럼

푸리에 변환된 진동수 스펙트럼은 바닥상태의 공명 라만 스펙트럼과 매우 잘 일치하며 특히 두 시간분해 분광법의 신호에서 얻은 진동 주파수는 공명 라만에서의 것보다 낮게 나오는데, 이는 들뜬 전자 상태인 S_2 상태가 $e_g(\pi^*)$ 오비탈에 의한 반결합적 성격을 띄기 때문이라고 할 수 있다. 특히 시간분해 형광신호에서 얻어진 진동수는 더 낮은 진동수에서 밴드들이 나타남을 알 수 있는데, 진동 신호가 들뜬 상태에서의 파동 뭉치 운동에서 기인되기 때문이다.

또한 펌프 펄스의 여기 에너지와 처핑을 제어함으로써, 각각의 진동모드의 신호세기와 중심파장은 모드에 따라 특이하게 달라지게 된다(그림 2). 이와같은 제어에 의한 신호의 차이는 분자계의 Franck-Condon 인자가 달라지며, 순간유도 라만산란 과정에 의한 기여도가 차이 나기 때문이다. 이는 극초단 광 펄스의 간단한 제어를 통해 들뜬상태와 바닥상태에서의 파동뭉치 동역학을 제어할 수 있음을 보여주고 있다.

Electrical Conduction Through Linear Porphyrin Arrays

포피린을 기초로 한 분자 시스템은 광합성 시스템의 모델로써 또한 분자 전자 소자의 재료로써 많은 관심을 받아왔다. 그러한 시스템에 대해서 전기적 특성은 주로 bulk 상태에서 행해져 왔는데, 이에 본 연구단에서는 연세대 물리학과와 유경화 교수 연구팀과 공동으로 48개의 Zn(II)porphyrin이 연결된 *meso-meso* directly-linked orthogonal 포피린 어레이와 8개의 Zn(II)porphyrin이 연결된 triply-linked fused 포피린 어레이에 대해 electromigration-induced break-junction 기술을 이용하여 하나 혹은 몇 개에 대해서 전기적 특성을 조사하였다.

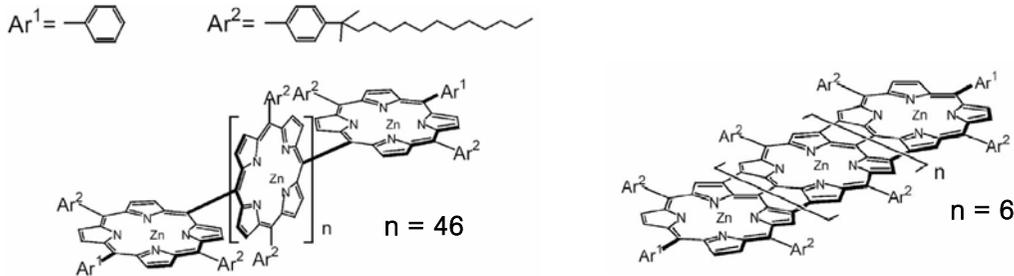


그림 1. Molecular structures of the porphyrin arrays employed for electrical property measurements

Meso-meso directly-linked orthogonal 포피린 어레이는 그림 2에서 보는 바와 같이 hysteresis 를 보인다는 것을 알게 되었다. 즉, 동일한 bias 전압에 대해 다른 전도도를 보이게 되는데, 이러한 성질은 메모리 소자에 응용될 수 있다. 이러한 두 가지 전기전도 특성을 나타내는 이유는 일정 전압 이상이 인가될 때, 서로 수직하게 배열되어 있던 포피린 어레이가 수평으로 배열되는 (마치 triply-linked fused 포피린 어레이와 같은) conformation 변화로 설명 될 수 있다. 온도가 낮아지면서 이러한 hysteresis 특성은 점차 약해져 약 200 K가 되었을 때, hysteresis 특성이 더 이상 나타나지 않게 되는데, 온도가 낮아지면서

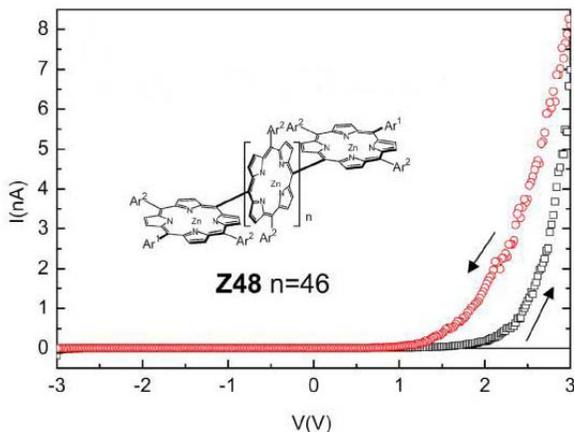


그림 2. *I-V* characteristics of *meso-meso* directly-linked orthogonal porphyrin array

conformation 변화가 어려워지기 때문이라고 해석할 수 있다.

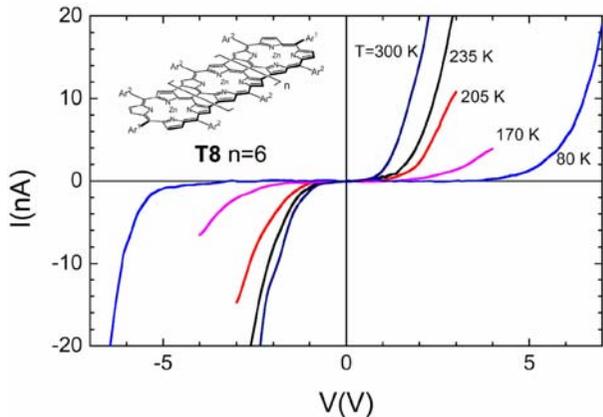


그림 3. *I-V* characteristics of triply-linked fused porphyrin array

그림 3은 triply-linked fused 포피린 어레이에 대해서 측정된 전류-전압 특성 곡선이다. 이러한 분자의 경우 *meso-meso* directly-linked orthogonal 포피린 어레이와는 달리 어떠한 온도에서도 hysteresis 특성을 보이지 않았는데, 분자구조로부터 알 수 있듯이 어떠한 conformation 변화도 일어날 수 없기 때문에 그러한 현상을 보이지 않는 것으로 해석할 수 있다.

Energy Gap Dependence of Intramolecular Electron Transfer Reactions

전자 전달 반응에서 자유 에너지 차이 ($-\Delta G$) 의존성은 오랜동안 많은 연구의 대상이었다. 전자 전달 메커니즘을 충분히 이해하기 위해 전하 분리에서 전자를 받아들이는 imide를 다양하게 변화시켜 자유 에너지 차이를 가지는, 공유 결합으로 직접 연결된 Zn(II)porphyrin-imide 화합물을 합성하고 Marcus 이론을 토대로 자유 에너지 차이 의존성을 조사하였다.

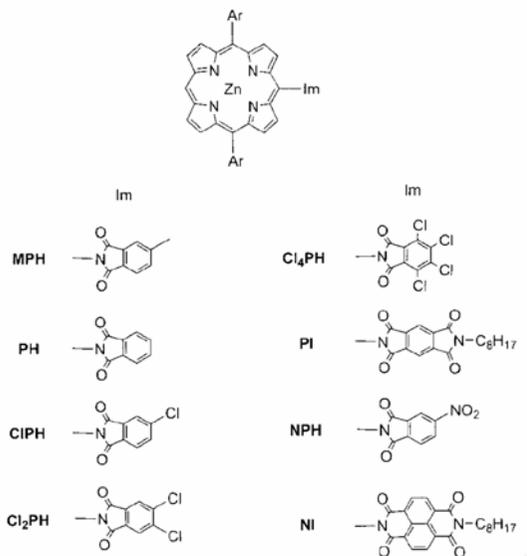


그림 1. 자유 에너지 차이를 가지는 일련의 Zn(II) porphyrin-imide 화합물 구조들

순간 흡수 분광법을 이용하여 toluene, THF, DMF 각각의 용매에서 전자 전달 반응의 전하 분리 속도 상수 (k_{CS})와 전하 재결합 속도 상수 (k_{CR})를 알아낼 수 있다. 또한 다음과 같은 nonadiabatic electron transfer 이론을 이용하여 전자 전달 속도 상수 (k_{ET})를 구할 수 있다.

$$k_{ET} = \sqrt{\frac{\pi}{\hbar^2 \lambda_S k_B T}} |V|^2 \sum_0^\infty \left(\frac{e^{-S} S^n}{n!} \right) \exp \left\{ -\frac{(\lambda S + \Delta G + \hbar \langle \omega \rangle)^2}{4 \lambda_S k_B T} \right\}$$

$$S = \frac{\lambda_V}{\hbar \langle \omega \rangle}$$

$$\lambda_S = e^2 \left(\frac{1}{2r_A} + \frac{1}{2r_B} - \frac{1}{R} \right) \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon} \right)$$

S : electron-vibration coupling constant

λ_V : reorganization energy

λ_S : solvent reorganization energy

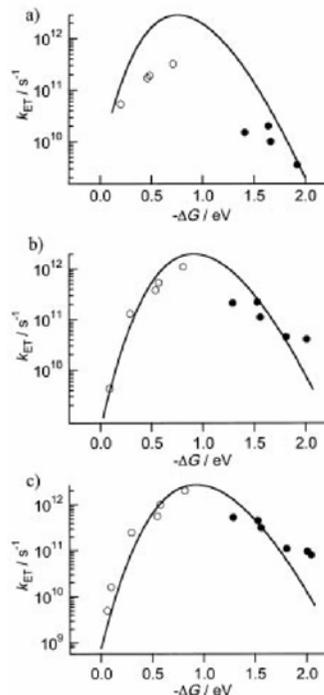


그림 2. (a) toluene (b) THF (c) DMF 용액에서의 속도 상수 k_{CS} (○) 와 k_{CR} (●) 의 에너지 차이 의존성

그림 2에서와 같이 속도상수 k_{ET} 는 자유 에너지 차이에 의존성을 가지고 있다. 또한 잘 알려진 선형적 상호작용뿐 아니라 전자 전달 과정에는 용매와 용질 간의 비선형적 상호작용도 있음을 알 수 있다. 그리고 실험적으로 구한 정보를 이용하면 용매의 극성, 자유 에너지 차이에 따른 전자 터널링 확률 등 보다 많은 정보를 구할 수 있다.

본 결과는 분자간 상호작용이 큰 porphyrin-imide 화합물에서는 이전에 연구가 수행된 상호작용이 작은 porphyrin-quinone 화합물과는 다른 경향성을 보이는 것을 확인하였다.

Compound	$-\Delta G_{CS}$			$-\Delta G_{CR}$		
	toluene	THF	DMF	toluene	THF	DMF
ZP-NI	0.71	0.81	0.82	1.41	1.29	1.26
ZP-NPH	0.48	0.57	0.58	1.64	1.53	1.50
ZP-PI	0.46	0.54	0.55	1.66	1.56	1.53
ZP-Cl ₄ PH	0.20	0.29	0.30	1.92	1.81	1.78
ZP-Cl ₂ PH	-0.01	0.09	0.10	2.12	2.01	1.97
ZP-CIPH	-0.045	0.05	0.06	2.16	2.05	2.02
ZP-PH	-0.11	-0.01	0.00	2.22	2.11	2.08
ZP-MPH	-0.13	-0.02	-0.01	2.24	2.12	2.09

표 1. 일련의 porphyrin-imide 화합물의 전하 분리 에너지 차이 ($-\Delta G_{CS}$)와 전하 재결합 에너지 차이 ($-\Delta G_{CR}$)

Photophysical Properties of Self-Assembled Porphyrin-Fullerene Dyads on ITO

자기조립(self-assembled) 단분자막은 분자설계를 금속이나 반도체 표면에서 가능하게 하는 매우 전망이 밝은 기술이다. 이미 기존의 연구 등을 통해서 금표면에 alkanethiol을 결합시켜서 원하는 풀러렌이나 포피린과 같은 기능성 분자를 좋은 방향성과 높은 coverage를 가지는 단분자막으로 만들 수 있다는 것이 알려져 있다.

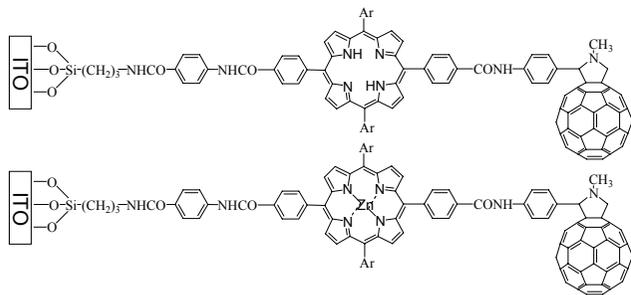


그림 1. Self-Assembled Monolayers of Porphyrin-Fullerene Dyad System 1 on ITO. H₂P-C₆₀/ITO's photocurrent quantum yield is about 6 %, which is about 280 times as the dyad on gold.

그러나 금표면에서는 발색단의 들뜬 상태가 강한 에너지 소광현상(quenching)에 의해서 전하분리상태의 높은 양자 수득률을 얻는 것이 불가능했다. 이러한 에너지의 소광현상을 억제하기 위해서 indium-tin oxide(ITO)전극을 금전극 대신 사용하였다. ITO 전극은 높은 빛 투과율(>90%) 을 가지고 있기 때문에 분광학적인 흡광이나 형광의 측정이 용이하며 또한 금전극에 비해서 상대적으로 높은 저항값(~10⁴ Ωm)을 가지기 때문에 들뜬 상태의 소광현상을 상당히 줄일 수 있었다.

Sample	Averaged t (ns)	Surface Coverage (×10 ⁻¹⁰ molecule cm ⁻¹)	Quantum yield(%)
H₂P/ITO	3.1	1.4	
H₂P-C₆₀(1)/ITO	0.12	2.0	6.4
H₂P-C₆₀(2)/ITO	0.49		5.1
ZnP/ITO	0.13	1.4	
ZnP-C₆₀(1)/ITO	0.031	0.7	3.4
ZnP-C₆₀(2)/ITO	0.082		17.6

풀러렌은 전자전달 과정에서 작은 재편에너지(reorganization energy)를 가지고 있기 때문에 전하분리상태(CS)나 전하이동(CSH)의 속도를 가속시키고 반면에 전하재결합반응(CR)을 느리게 하는 효과가 있다는 것이 알려져 있다. 포피린은 풀러렌과 함께 합성되어 전하분리 상태를 오래 지속시키고 또한 높은 양자 수득율을 올리게 하는 효과가 있는 것이 밝혀졌다. 본 연구에서는 풀러렌과 포피린 dyad분자를 ITO에 입힌 샘플을 준비하여 금전극에 비해서 약 280배의 양자 수득률의 향상을 관찰하였다.

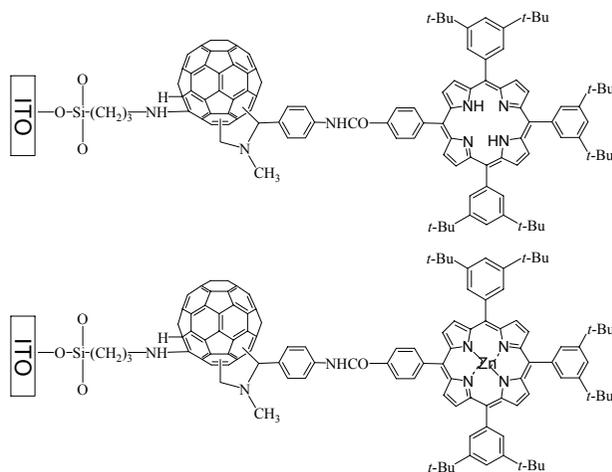


그림 2. Self-Assembled Monolayers of Porphyrin-Fullerene Dyad System 2 on ITO. ZnP-C₆₀/ITO's photocurrent quantum yield is about 18%, which is tremendously increased.

한편, 풀러렌과 포피린의 dyad의 결합방향을 바꾸어 주면서, 즉 맨끝에 풀러렌이 존재하던 것을 빛을 잘 흡수하는 포피린으로 바꾸고 풀러렌을 중간의 carrier 역할을 하게 하면 약 18%정도의 아주 높은 광전류 수율을 가지는 것을 확인하였다.

표 1. Fluorescence Decay Lifetime, Surface Coverage, and Photocurrent Quantum Yield of each ITO.

Each values are observed using TCSPC, cyclic voltammetry, and photocurrent generation experiment, respectively.

Excitonic Coupling Strength and Coherent Length in Zn(II)porphyrin Arrays

포피린을 기초로 한 분자 시스템은 광합성 시스템 모델로 또한 분자 전자 소자의 재료로 많은 연구가 이루어졌다. 이의 응용성을 보다 충분히 이해하기 위해 포피린 어레이의 양쪽 끝 *meso* 위치에 bromine 원자를 치환하여 광물성의 변화를 관찰하였다.

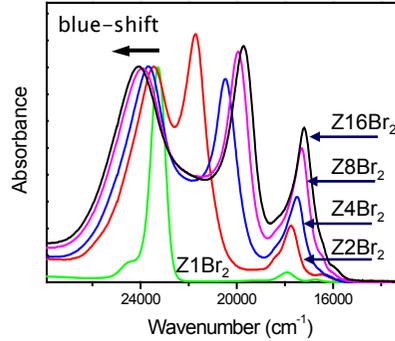
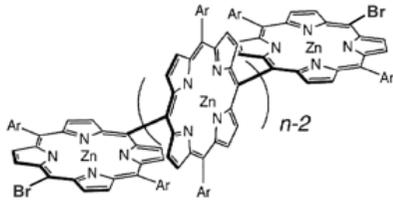


그림 1. Brominated Zn(II)porphyrin arrays, ZnBr₂의 구조와 흡수 스펙트럼

흡수 스펙트럼에서 어레이의 길이가 길어짐에 따라 흡수 밴드가 blue-shift하는 것을 보여주고 있다. 일반적인 어레이에서의 red-shift와 다른 경향성은 치환된 Br 원자의 영향이 Z1Br₂에서 가장 크고 어레이의 길이가 길어짐에 따라 그 영향이 작아지므로 생기는 현상이다.

Exciton coupling이론을 이용하여 흡수 스펙트럼으로부터 어레이의 coupling strength, V 를 구할 수 있다.

$$\Delta E = 2V \cos\left(\frac{\pi}{N+1}\right)$$

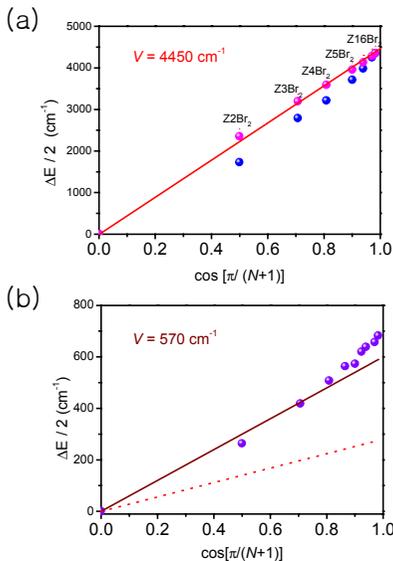


그림 2. (a) B-band (b) Q-band의 coupling strength

흡수 스펙트럼으로부터 구한 V 를 다음과 같은 식에 적용하면 exciton coherent length를 알 수 있다.

$$N_c = 1.38 + 1.33 \frac{V}{\gamma}$$

V : coupling strength
 γ : homogeneous broadening

Q-band의 coherent length (~ 4.5)는 자연계의 빛 포집 시스템인 LH2의 B850에서 보이는 coherent length (~ 4)와 비슷한 값을 나타내고 있다. 또한 Q-band의 emission coherent length (~ 4)도 비슷한 경향을 보이고 있으므로 인공적인 빛 포집 소자에의 응용 가능성을 보여주고 있다.

Intersystem crossing rate는 일반적인 경향과 다르게 크기가 커짐에 따라 점점 느려지는 것을 확인할 수 있다. 이는 흡수 스펙트럼에서와 같이 Br의 영향이 Z1Br₂에서 가장 크고 어레이의 크기가 커짐에 따라 그 영향은 줄기 때문이다.

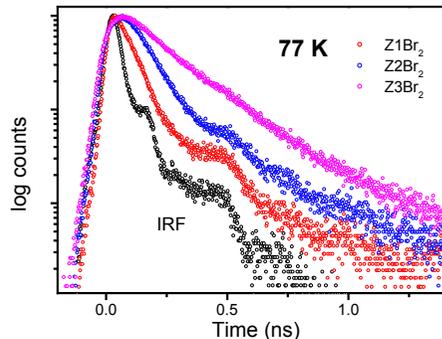


그림 3. ZnBr₂의 fluorescence decay profiles

Photophysics of a Stilbazolium-cored Dendrimer

최근 덴드리머의 내부에 형광체를 도입함으로써 높은 형광 수율을 얻어내거나 이상적인 에너지 이동 시스템을 구현하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 본 연구단에서는 한남대 고분자공학과 이광섭 교수 연구팀과 공동으로 전하이동 현상 및 비선형 광학 특성을 나타내는 stilbazolium 형광체(dye)를 덴드리머의 내부에 도입함으로써 높은 형광 효율을 가진 분자 시스템에 대한 연구를 수행하였다. 그림 1은 stilbazolium 형광체와 stilbazolium 형광체가 도입된 덴드리머의 구조이다.

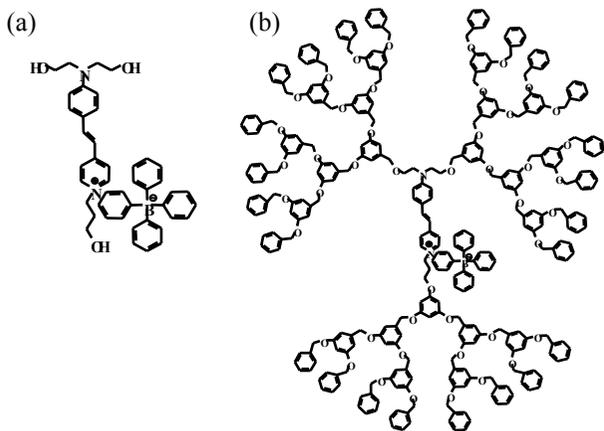


그림 1. (a) stilbazolium 형광체 (b) stilbazolium-cored 덴드리머의 분자구조

Stilbazolium 형광체는 들뜬 상태에서 매우 다양한 분자 뒤틀림(twisting) 과정을 거치게 되며 이러한 과정은 형광체의 형광 세기를 매우 약화시키는 것으로 보고되었다. 그러나 그림 1(b)의 덴드리머 시스템에서는 덴드리머의 외부 사슬이 형광체를 고립화(isolation) 할 뿐만 아니라 형광체의 구조적 움직임을 제한함으로써 용액 및 고체 상태에서 높은 형광 효율을 기대할 수 있다.

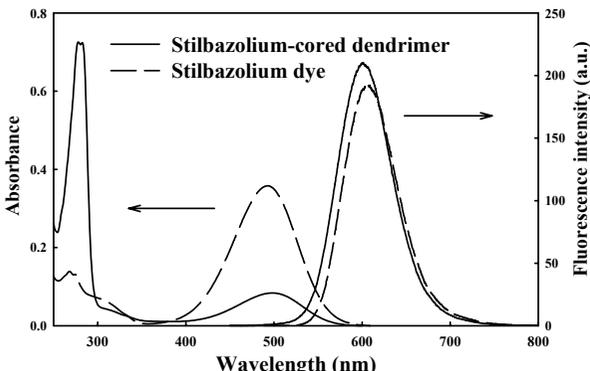


그림 2. Stilbazolium 형광체와 stilbazolium-cored 덴드리머의 흡수 및 형광 스펙트럼 (용매: THF)

그림 2에서 stilbazolium-cored 덴드리머는 stilbazolium 형광체보다 약한 흡수와 강한 형광을 나타내고 있다. 이것은 stilbazolium 형광체가 덴드리머의 내부에 도입되었을 때 형광 수율이 향상되고 있음을 나타내 준다. 또한, stilbazolium-cored 덴드리머의 상대적으로 느린 형광 소멸곡선은 덴드리머의 내부에서 stilbazolium 형광체의 구조적 움직임이 제한되어 형광 이완과정이 느리게 일어남을 나타내 준다 (그림 3).

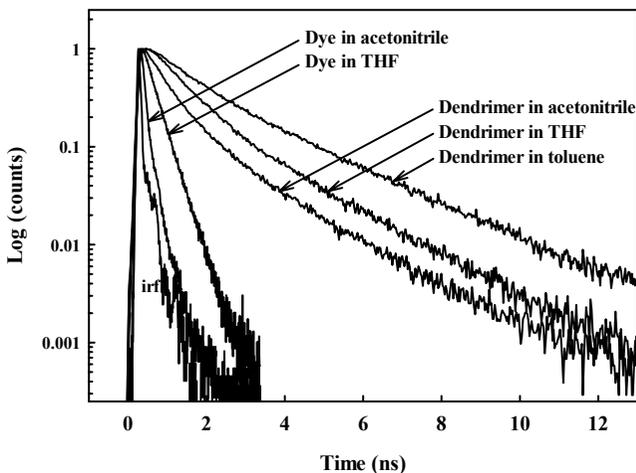


그림 3. 용액 상태에서 stilbazolium 형광체와 stilbazolium-cored 덴드리머의 시간 분해 형광 소멸곡선

그림 3에서 용매의 종류에 따른 형광 소멸곡선들의 변화는 stilbazolium 형광체의 TICT(twisted intramolecular charge transfer) 과정과 분자 뒤틀림 과정이 용매의 극성 및 점도에 의존하기 때문이다. 본 연구에서는 시간분해 형광 비등방성(time-resolved fluorescence anisotropy) 측정을 통해 각 분자들의 회전상관 계수(rotational correlation time)와 형광 양자수율 및 형광 수명시간(lifetime)이 매우 밀접한 관련이 있음을 알 수 있었다.

박막 상태의 stilbazolium-cored 덴드리머에 대한 연구에서는 stilbazolium 형광체보다 단파장 영역의 형광 스펙트럼과 느린 형광 소멸곡선을 관찰할 수 있었다. 이러한 결과는 박막 상태의 stilbazolium-cored 덴드리머에서 stilbazolium 형광체들이 구조적으로 더욱 움직임이 제한되며 공간적으로 효과적인 고립화가 이루어졌음을 나타내 준다.

Counting the Number of Labeled Fluorophores in a Biomolecule by SMS

SMS(single molecule spectroscopy)방법은 형광체 단분자의 광 특성을 측정하거나 대상 분자 주변의 나노 환경에 대한 다양한 정보를 얻는데 중요하다. 이러한 단분자 측정기술은 고분자 또는 나노 소자의 특성 연구에도 유용하게 사용되지만 생체 분자의 실시간 거동 분석에 매우 강력한 분석 기술로 자리잡아 가고 있다.



그림 1. The structure of oligonucleotide labeled two Cy3 dye

본 연구단에서는 한국표준과학 연구원의 레이저 계측그룹과 공동으로 시간에 따른 형광체의 궤적동안 수반되는 photobleaching을 이용하여 생체분자에 표지된 형광체의 개수를 측정하는 연구를 수행하였다. 이러한 연구에서는 일반적으로, 시료는 고분자 사이에 포함된 형태로 준비하게 된다. 그러나, 생체 시료와 같이 물을 기반으로 하는 경우에는 사용할 수 없다. 따라서 본 실험에서는 photobleaching 현상을 관찰하기 위하여 기존의 시료준비 방법과 다르게 유리기판 위에 PMMA 고분자를 spin coater를 이용하여 thin film을 만든 후 그 위에 형광체로 표지된 생체분자를 올리는 방법으로 매트릭스 조건을 최적화하고 형광체의 농도 조건을 10^{-8} M로 최적화 하였다. (그림 2)

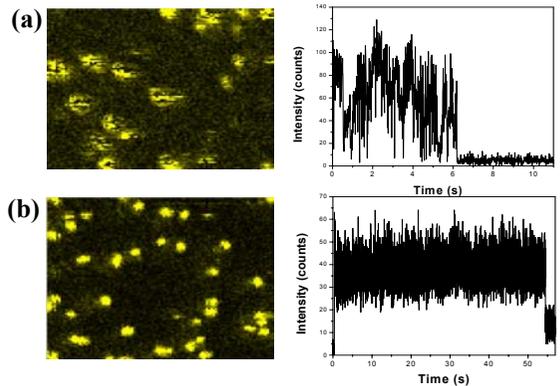


그림 2. Scanned image and time trace of emitted photons. (a) Cy3 in PVA polymer, (b) Cy3 on PMMA

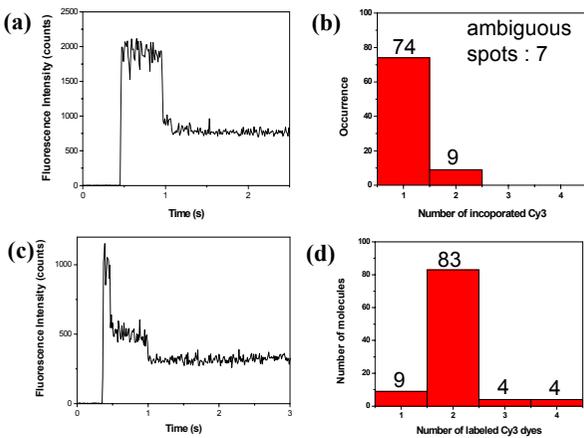


그림 3. (a) Time-trace of the photon emitted for Cy3-UTP, (c) oligonucleotide labeled two Cy3 dye, (b,d) distribution of the number of counted fluorophores in focal spot

따라서, 이와 같은 조건 하에서 얻어진 image에서 각각의 단분자들의 focal volume안에서 time trace를 관찰할 수 있었다. 일반적으로, 단분자에서는 photon이 triplet state에 머물러 생기는 photoblinking이나 단분자 주변환경에 의한 spectral jump등의 다양한 요동 현상들이 관찰되었다. 이것은 두개 이상의 형광체가 표지된 단분자에서 photobleaching을 구별하는데 방해 작용을 하기 때문에 제거되어야 한다. 본 실험에서는 수 초 단위의 long time scale로 일어나는 요동을 최소화하고자 triplet strong quencher인 MEA(mercapto ethylamine)를 사용하였고 결과적으로 동적 요동현상을 줄여 그림 3(b, d) 히스토그램에서 볼 수 있듯이 80 %이상의 형광체의 정확한 갯수 측정이 가능했다. 그리고, survival lifetime은 2.9×10^5 s에서 4.9×10^5 s으로 약 2배 정도 증가되었다. 이것은 MEA를 사용하여 photon의 triplet state에서의 머무름을 제거하여 광분해 반응을 늦춰서 생겨난 이중 효과라 생각된다.

연구단 구성

▶ 연구단장



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

▶ 연구원



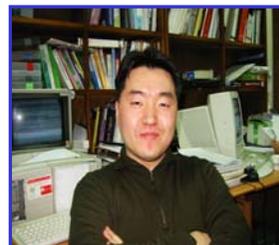
Post Doc. Dr. In-Wook Hwang
hwangiw@yonsei.ac.kr



Post Doc. Dr. Jae Kyu Song
jksong@alchemy.yonsei.ac.kr



Ph.D. Student Min-Chul Yoon
meyoon@alchemy.yonsei.ac.kr



Ph.D. Student Tae Kyu Ahn
tkahn@alchemy.yonsei.ac.kr



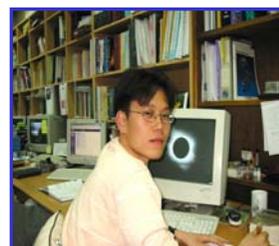
Ph.D. Student Jong Kuk Lim
jeykeylim@alchemy.yonsei.ac.kr



Ph.D. Student Mira Park
mummy78@yonsei.ac.kr



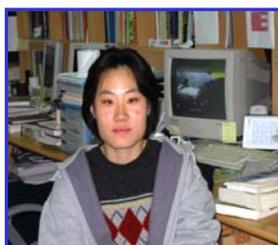
Grad. Student Hyun Jong Shin
funny_shin@yonsei.ac.kr



Grad. Student Sung Cho
supersaint@yonsei.ac.kr



Grad. Student Zin Seok Yoon
zsyoon@yonsei.ac.kr



Grad. Student Dah Mee Ko
dmko@yonsei.ac.kr



Grad. Student Jung Ho Kwon
jh790808@yonsei.ac.kr



Secretary Eun Jung Kim
eunjung@alchemy.yonsei.ac.kr

▶ 연구지원인력

연구단 소식

Kyoto 대학의 Atsuhiko Osuka 교수가 3월 31일부터 4월 3일까지 본 창의단을 방문하여 세미나를 하였으며 앞으로의 공동 연구의 방향에 대해서 토의하였다. 이를 토대로 하여 hexaphyrin, octaphyrin 등을 비롯한 expanded porphyrin analogues의 photophysical properties를 연구하기로 하였으며 meso-meso linked porphyrin array의 경우 하나 하나의 porphyrin moiety을 alkyl chain으로 strapping을 시켜서 intermolecular interaction에 의한 aggregates 형성을 minimize하여서 여기에 따른 photophysical properties를 연구하기로 하였다. 아울러 cyclic porphyrin array는 기존에 이미 연구를 하였던 cyclic porphyrin trimer와 hexamer이외에 natural light harvesting array에 더 근접한 cyclic porphyrin dodecamer에 대한 excitation energy transport phenomena를 fluorescence anisotropy decay를 통하여 연구하기로 하였다.

한국 광학회의 양자 전자분과 및 여러 다른 연구 기관과 공동으로 5월 1일부터 3일까지에 걸쳐 제주대학교 연수원에서 “**첨단 레이저 및 레이저 응용**”이라는 workshop을 개최하여 “Femtosecond laser applications in chemistry” 라는 주제로 본 연구단의 연구단장이 초청 강연을 하였다. 아울러 “펨토초 레이저- 화학적 응용”이라는 session을 기획하여 포항공대의 주 태하 교수가 “Ligand photodissociation/recombination and protein folding of cytochrome c”, 고려대학의 조 민행 교수가 “2-dimensional four-wave mixing spectroscopies of multi-level systems”, 부산대학의 임 만호 교수가 “Application of femtosecond IR spectroscopy” 그리고 당 연구단의 연구단장이 “Ultrafast Excitation Energy Transport Phenomena in Various Porphyrin Arrays” 라는 주제를 가지고 각각 발표를 하여 상호 관심사에 대한 이해를 증진시키는 계기가 되었으며 당 연구단의 윤 민철, 신 현종 연구원이 두 편의 poster를 발표하였다.

본 연구단에서는 7월 26-31일에 일본의 Nara에서 열리는 **21st International Conference on Photochemistry**에 본 연구단의 단장이 초청강연을 하기로 되어 있으며 임 중국 연구원이 conference기간에 열리는 International Student Symposium에 Organizer로 참여를 하면서 논문을 발표하기로 되어 있다. 아울러 안 태규, 황 인욱, 조성 연구원이 4 편의 논문을 발표할 예정이며 최근의 연구 동향에 대한 많은 정보교류가 있으리라 기대된다. 또한 11월 3-5일에 걸쳐 제주도에서는 한국과학기술단체 총 연합회에서 주관하는 “Korea Conference of Innovative Science and Technology” 가 “Femto-Science and Technology” 의 주제를 가지고 개최 될 예정이다. 화학 분야에서는 독일 Würzburg 대학의 Gustav Gerber 교수와 일본 University of Tokyo의 T. Kobayashi 교수를 초청하여 “femtosecond laser applications in chemistry”에 관해서 각자의 연구 분야에 관한 강연을 개최할 예정 이고 당 연구단의 단장은 우리나라를 대표하여 화학 분야에서 초청 강연을 할 예정이다. 이 기회를 통하여 최근의 연구 동향을 파악하고 상호 관심사에 대해서 논의할 수 있는 좋은 기회가 되리라 기대된다.



Kyoto 대학의 Atsuhiko Osuka 교수 방문 세미나



2003 첨단 레이저 및 레이저 응용 워크샵

연구원 동정

당 연구단의 단장인 김 동호 교수는 그 동안의 연구 업적을 인정받아 2002년 11월 21일에 총회의 의결을 거쳐 한국 과학 기술 한림원의 정회원으로 선출되었다.

지난 4년 동안 많은 논문발표와 연구업적을 남겼던 정 대홍 박사는 현재 미국 Santa Barbara 대학의 Prof. M. Moskovitz 실험실로 이직하여 활동하고 있으며, 올 7월에 서울대학교 사범대학 화학교육과의 교수로 부임 할 예정이다.

지난 6년간 본 연구단에서 많은 연구를 수행하였던 조 현선 박사는 2003년 3월에 출국하여 미국의 National Institute of Health (NIH) 의 Chemical Physics Division에서 Dr. Anfirud 와 Protein의 Ultrafast Dynamics에 대한 연구를 수행중이다.

지난 1년간 본 연구단에서 연구를 수행하였던 하 정현 박사는 University of Pennsylvania 의 Robin Hochstrasser 교수 group에서 연구 활동을 계속하고 있다.

서울대 화학과에서 2002년 8월에 박사학위를 취득한 송 재규 박사가 본 연구단에 참여하여 현재 많은 활동을 하고 있다.

지난해, 화학회 총회에서 “Raman Spectrum of the meso-meso Linked Porphyrin Dimer” 란 제목으로 우수 Poster 상을 수상하였던 장 성문은 2003년 3월에 석사학위를 취득하였다.

당 연구단에서 석사과정을 밟고 있는 신 현중, 조성은 2003년 2월에 석사학위 예비심사를 마쳤으며, 윤 진석, 고 다미, 권 정호 가 3월부터 연구단에 참여하여 석사 과정을 밟고 있다.

연구단 활동

1.2단계 사업의 3차년도 연구 결과

Molecular-based electronics에 응용하기 위한 분자 시스템의 광물리적 성질을 조사하기 위해서는 초고속 분광학 기술의 적용이 필수적이다. 이러한 기술은 진동수, 펄스 폭, 편광, 웨이브 벡터, 위상, chirping과 같은 광학 변수들의 정교한 제어를 필요로 한다. 여러 분자 시스템의 성질을 밝혀내기 위해서 초단파 레이저 펄스의 변수를 조절하는 초고속 coherent 비선형 분광법을 이용하였다.

초단파 레이저 펄스의 chirping을 제어하는 펄스 coherent 분광법으로 바닥 전자상태와 들뜬 전자상태 사이의 population 이동을 알 수 있고 또한 이러한 상태들의 진동운동에 대한 정보를 알 수 있다. 시분해 피코초와 나노초 transient 라만 스펙트라 뿐만 아니라 바닥상태 라만 스펙트라와의 비교분석을 통해서 초고속 시간 영역에서 일어나는 분자의 구조적인 변화를 밝혀낼 수 있다. 들뜬 전자상태에서 일어나며 dipole orientation의 변화가 수반되는 들뜬 에너지 전달 과정은 펄스 초 anisotropy 형광과 transient absorption decay 측정을 이용해서 밝힐 수 있다. 엑시톤 상호작용의 동역학을 조사하기 위해서 구성 monomer간의 연결 길이와 dihedral angle을 변화시킨 여러 dimer를 대상으로 연구를 시작했다. 이것은 분자간 엑시톤 상호작용을 이해하는데 있어서 1차원, 2차원, 3차원(선형, 환형, 상자등)의 분자 어레이로의 확장에 기본적인 근거를 제시해 주었다. 이러한 목적을 위하여 환형, 상자, 서로 수직으로 연결된 분자와 완전한 평면 분자의 전자 상태의 특성을 조사하였다. molecular electronics에 실제로 적용하기 위해서 선형 분자 어레이를 통한 전기 전도도를 나노전극을 이용해서 측정하였다. 또한 에너지와 전자 전달의 높은 양자 효율을 위한 potential gradient와 에너지의 방향성을 가진 분자 어셈블리를 연구하였다. 에너지 전달과 전자 전달 과정의 기본적인 이해를 바탕으로 한 분자 수준에 대한 전자 상태의 이해를 중합체, 나노입자, 자기조립된 monolayer, Langmuir-Blodgett film, 분자 aggregate, 초분자 dendrimer와 같은 여러 시스템으로 확장시켰다. 이러한 여러 시스템에 대한 분자적인 접근은 공간분해 분광학에서 morphology, domain structure, polymer interchain interaction, size distribution, orientation과 관련된 기본적인 특성을 이해할 수 있도록 해 준다.

따라서 창의 사업 2단계의 3차년도의 연구는 분자 어레이의 엑시톤 상호작용에 관한 이해를 통하여 여러 가지 다른 분자 시스템의 에너지 및 전자의 이동에 관한 이해를 넓히는데 많은 연구성과가 있었다. 아울러 이러한 연구를 근간으로 하여 실제 응용 가능한 분자 전자소재에 관한 성질을 밝히는데 주력하였다.

2. 국내외 연구논문 발표 (2002.9-2003.7)

◆ Full Paper

1. D. H. Jeong, S. M. Jang, I.-W. Hwang, D. Kim, N. Yoshida, and A. Osuka, "Investigation of Interporphyrin Charge Resonance of Dihedral Angle Controlled Porphyrin Dimers by Resonance Raman Spectroscopy and MO Approaches", *Journal of Physical Chemistry A* **106**, 2359 (2002).
2. H. S. Cho, D. H. Jeong, S. Cho, D. Kim, Y. Matsuzaki, K. Tanaka, A. Tsuda, and A. Osuka, "Photophysical Properties of Porphyrin Tapes", *Journal of the American Chemical Society* **124**, 14642-14654 (2002).
3. K. S. Cho, Y.-S. Nam, D. Kim, W. H. Lee, and J.-W. Choi, "Investigation of photoinduced electron transport in electron sensitizer/relay/acceptor hetero-LB films using transient absorption technique", *Synthetic Metals* **129**(2), 157-163 (2002).
4. M.-C Yoon, D. H. Jeong, S. Cho, D. Kim, H. J. Rhee, and T. Joo, "Ultrafast Transient Dynamics of Zn(II) porphyrins: Observation of Vibrational Coherence by Controlling Chirp Femtosecond Pulses", *Journal of Chemical Physics* **118**, 164-171 (2003).
5. N. Yoshida, T. Ishizuka, A. Osuka, D. H. Jeong, H. S. Cho, D. Kim, Y. Matsuzaki, A. Nogami, and K. Tanaka "Fine Tuning of Photophysical Properties of *meso-meso* Linked Zn(II) Diporphyrins by Dihedral Angle Control", *Chemistry A European Journal* **9**, 58-75 (2003).
6. H. S. Cho, J.-H. Ha, S. Cho, D. Kim, N. Yoshida, and A. Osuka, "Comparative Studies on Energy Relaxation Dynamics of Directly Linked Zn(II)porphyrin with Different Dihedral Angle", *Journal of Physical Chemistry A* **107**, 1897-1903 (2003).
7. H. S. Cho, H. Rhee, J. K. Song, C.-K. Min, M. Takase, N. Aratani, S. Cho, A. Osuka, T. Joo, and D. Kim, "Excitation Energy Transport Processes of Porphyrin Monomer, Dimer, Trimer and Hexamer Probed by Ultrafast Fluorescence Anisotropy Decay", *Journal of the American Chemical Society* **125**, 5849-5860 (2003).
8. H. J. Shin, I.-W. Hwang, Y.-N. Hwang, D. Kim, S. H. Han, J.-S. Lee, and G. Cho, "Comparative Investigation of Energy Relaxation Dynamics of Gold Nanoparticles and Gold-Polypyrrole Encapsulated Nanoparticles", *Journal of Physical Chemistry B* **107**, 4699-4704 (2003).
9. N. Aratani, A. Osuka, H. S. Cho, S. Cho, H. Sumi, and D. Kim, "Design and Synthesis of Highly-Efficient Excitation Energy Transfer in Long *meso-meso* Linked Zn(II) Porphyrin Arrays Bearing a 5,15-Bisphenylethynylated Zn(II) Porphyrin Acceptor", *Journal of the American Chemical Society* in press (2003).
10. J.-H. Ha, H. S. Cho, D. Kim, J.-C. Lee, T.-Y. Kim, and Y. K. Shim, "Time-resolved Spectroscopic Study on Photo-induced Electron Transfer Processes in Zn(II)porphyrin-Zn(II)chlorin-Fullerene Triad", *European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry* in press (2003).
11. H. Shinmori, T. K. Ahn, H. S. Cho, D. Kim, N. Yoshida, and A. Osuka, "Dihedral-angle Modulation of *meso-meso* Linked Zn(II) Diporphyrin through Diamine Coordination and Its Application to Reversible Switching of Excitation Energy Transfer", *Angewandte Chemie-International Edition* **42**, 2754-2758 (2003).
12. N. Yoshida, T. Ishizuka, K. Yofu, M. Murakami, H. Miyasaka, T. Okada, Y. Nagata, A. Itaya, H. S. Cho, D. Kim, and A. Osuka, "Synthesis of Directly Linked Zinc(II) Porphyrin-Imide Dyads and Energy Gap Dependence of Intramolecular Electron Transfer Reactions", *Chemistry A European Journal* **9**, 2854-2866 (2003).
13. D. H. Jeong, S. M. Jang, I.-W. Hwang, D. Kim, Y. Matsuzaki, K. Tanaka, A. Tsuda, T. Nakamura, and A. Osuka, "Resonance Raman Spectroscopic Study of Fused Multiporphyrin Linear Arrays", *Journal of Chemical Physics* in press (2003).
14. I.-W. Hwang, H. S. Cho, D. H. Jeong, D. Kim, A. Tsuda, and A. Osuka, "Photophysical Properties of a 3-Dimensional Zn(II)porphyrin Box", *Journal of Physical Chemistry* in press (2003).
15. D. H. Yoon, S. B. Lee, K.-H. Yoo, J. Kim, J. K. Lim, A. Osuka, and D. Kim, "Electrical Conduction through Linear Porphyrin Arrays", *Journal of the American Chemical Society Communication* in press (2003).
16. H. Yamada, H. Imahori, Y. Nishimura, I. Yamazaki, T. K. Ahn, S. K. Kim, D. Kim, and S. Fukuzumi, "Photovoltaic Properties of Self-Assembled Monolayers of Porphyrins and Porphyrin-Fullerene Dyads on ITO and Gold Surfaces", *Journal of the American Chemical Society* in press (2003).

17. H. S. Cho, T. K. Ahn, S. I. Yang, S. M. Jin, D. Kim, S. K. Kim, and H. D. Kim, "Photophysical Properties of the Singlet Excited State (S_1) of Higher Fullerenes C_{76} and C_{84} : Correlation with the Energy Gap Law", *Chemical Physics Letters* **375**, 292-298 (2003).

18. J.-H. Ha, H. S. Cho, D. Kim, N. Aratani, and A. Osuka, "Excitonic Coupling Strength and Coherent Length in the Singlet and Triplet Excited States in *meso-meso* Directly-Linked Zn(II)porphyrin Arrays", *European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry* in press (2003).

◆ Invited Paper

1. A special issue for "Multidimensional Spectroscopy"

M.-C. Yoon, J. K. Song, S. Cho, and D. Kim, "Femtosecond Coherent Spectroscopic Study of Zn(II)porphyrin using Chirped Ultrashort Pulses", *Bulletin of the Korean Chemical Society* in press (2003).

◆ Invited Review Article

1. D. Kim and A. Osuka, "Photophysical Properties of the Directly Linked Linear Porphyrin Arrays", *Journal of Physical Chemistry A* in press (2003).

◆ Patent

1. "고 분해능 다기능 분광 측색기" 대한민국 (출원 번호:10-2001-0053011. 2003년 3월)

3. 전문가 초청 및 세미나 개최

전문가 초청

◆ 2003. 3. 5

박수영 교수 (서울대학교)

"신기능 유기형광재료의 excited-state intramolecular proton transfer & aggregation-induced enhanced emission" 이란 제목으로 세미나를 개최하였다.

◆ 2003. 4. 2

Professor Atsuhiko Osuka

(Department of Chemistry, Kyoto University)

"Chemistry of Novel Porphyrinoids"란 제목으로 개최하여 연구 단원들 뿐만 아니라 많은 화학과 학생들이 참석한 가운데 세미나가 열렸다.

◆ 2003. 5. 28

조경상 박사(IBM T.J. Watson Research Center)

"Synthesis of PbSe, PbS and PbTe Nanocrystals: From Quantum Dots to Nanowires" 라는 제목으로 연세대학교 B126호에서 열렸다.

◆ 2003. 5. 30

김환규 교수 (한남대학교)

"Lanthanide-Cored Supramolecular Systems with Highly Efficient Light-Harvesting Dendritic Arrays towards Tomorrow's Information Technology"라는 제목으로 세미나를 하였으며 앞으로의 공동연구 주제인 에너지 전달 현상에 대해 많은 토의가 있었다.

세미나 개최

1. "Characterization of Molecular Electronics by Using NSOM" Dr. Sung-Ik Yang, Department of Chemistry, Harvard University, U.S.A., December 18, 2002.

2. "Metal Nanoparticle Preparation and its Characterization" Dr. Kyung Sang Cho, IBM Laboratory, U.S.A., January 3, 2003.

3. "2003 Advanced Lasers and Their Applications" 한국광학회 양자전자분과워크샵개최 제주대학교 연수원, May 1- 3, 2003.

국제 학술회의 초청 발표

1. **Dongho Kim**, "Ultrafast Excitation Energy and Electron Transport Phenomena in Porphyrin Arrays", *The 2nd COE International Symposium*, Awaji Yumebutai Conference Center, Awaji Island, Japan, July 18-19, 2003.

2. **Dongho Kim**, "Electrical Conduction Through Porphyrin Arrays", *The International Nanophotonics Symposium*, Suita Campus, Osaka University, Japan, July 24-26, 2003.

3. **Dongho Kim**, "Ultrafast Excitation Energy Transport Phenomena in Various Porphyrin Arrays", *The 21st International Conference on Photochemistry*, Nara-ken New Public Hall, Nara, Japan July 26-31, 2003.

4. **Dongho Kim**, "Photophysical Properties of Various Porphyrin Arrays", *Symposium on Photochemistry and Photobiology of Complexes Including Supramolecular*

Systems and Coordination Compounds, Epoch Ritsumei 21, Ritsumeikan University, Kusatsu, Shiga, Japan, August 1-3, 2003.

5. **Dongho Kim**, "Time-resolved Spectroscopic Investigations on Multiporphyrin Arrays", *Tohoku University Annual Physical Chemistry Colloquium 2003: Advances in Photochemistry*, Tohoku University, Sendai, Japan, August 4 -5, 2003.

국제 학술회의 발표

1. **Hyun Jong Shin**, "Morphology Dependence of Charge Transfer Rate on LB Films", *The 2nd COE International Symposium*, Awaji Yumebutai Conference Center, Awaji Island, Japan, July 18-19, 2003.

2. **Min-Chul Yoon**, "Femtosecond Coherent Vibrational Spectroscopic Study of Zn(II)diphenylporphyrin Using Chirp-controlled Femtosecond Pulses", *The 2nd COE International Symposium*, Awaji Yumebutai Conference Center, Awaji Island, Japan, July 18-19, 2003.

3. **Jong Kuk Lim**, "Morphology Dependence of Charge Transfer Rate on LB Films", *The 21st International Conference on Photochemistry*, Nara-ken New Public Hall, Nara, Japan, July 26-31, 2003.

4. **In-Wook Hwang**, "Photophysical Properties of a 3-Dimensional Zn(II)porphyrin Box", *The 21st International Conference on Photochemistry*, Nara-ken New Public Hall, Nara, Japan, July 26-31, 2003.

5. **Sung Cho**, "Femtosecond Coherent Vibrational Spectroscopy of Zn(II)porphyrin in Condensed Phase Using Chirp-controlled Ultrafast Optical Pulses", *The 21st International Conference on Photochemistry*, Nara-ken New Public Hall, Nara, Japan, July 26-31, 2003.

6. **Tae Kyu Ahn**, "Excitation Energy Transport Processes of Porphyrin Monomer, Dimer, Cyclic Trimer and Hexamer Probed by Ultrafast Fluorescence Anisotropy Decay", *The 21st International Conference on Photochemistry*, Nara-ken New Public Hall, Nara, Japan, July 26-31, 2003.

7. **Tae Kyu Ahn**, "Reversible Switch of Excitation Energy Transfer through Diamine Coordination", *The 21st International Conference on Photochemistry*, Nara-ken New Public Hall, Nara, Japan, July 26-31, 2003.

4. 학술회의 초청 발표

국내 초청강연

1. **Dongho Kim**, "Photophysical Properties of Molecular Photonic Devices Based on Porphyrin Arrays" *분자전자부문위원회 정기 세미나 유기 정보 선단 소재 심포지움*, 대전 한남대학교, February 20, 2003.

2. **Dongho Kim**, "Femtosecond Laser Applications in Chemistry" *Femtosecond Laser Workshop*, 광주과학기술원 고등광기술연구소, March 6, 2003.

3. **Dongho Kim**, "Ultrafast Excitation Energy Transport Phenomena in Various Porphyrin Arrays" *제91회 대한화학회*, 서울 코엑스, April 18-19, 2003.

4. **Dongho Kim**, "Femtosecond Laser Applications in Chemistry" *2003 첨단 레이저 및 레이저 응용 워크샵*, 제주대학교 연수원, May 1-3, 2003.

5. **Dongho Kim**, "Ultrafast Excitation Energy Transport Phenomena in Various Porphyrin Arrays" *2003 첨단 레이저 및 레이저 응용 워크샵*, 제주대학교 연수원, May 1-3, 2003.

5. 국내 학술회의 발표

1. 2002년 10월 19-20일 영남대학교에서 열린 제 90회 대한화학회에서 총 6건의 포스터를 발표하였다.

<발표내용>

Hyun Jong Shin, "Comparative Investigation of Energy Relaxation Dynamics of Bare Gold Nanoparticles and Gold-Polypyrrole Encapsulated Nanoparticles"

In-Wook Hwang, "Photophysical Properties of a 3-dimensional Zn(II)porphyrin Box"

Tae Kyu Ahn, "Photophysical Properties of the Ferrocene(Donor) and Fullerene(Acceptor) Dyads"

Jong Kuk Lim, "Development of Confocal Microscopy Combined with TCSPC"

Sung Cho, "Construction of Femtosecond Fluorescence Upconversion System and Investigation of Ultrafast Dynamics of Excited State"

Sung Moon Jang, "Resonance Raman Study of Triply Linked Fused Zn(II) Porphyrin Arrays"

2. 2003년 5월 1일 ~ 5월 3일 제주대학교 연수원에서 열린 한국광학회 양자전자분과 워크샵에서 윤민철외 3건의 포스터를 발표하였다.

<발표내용>

Hyun Jong Shin, “Comparative Investigation of Energy Relaxation Dynamics of Gold Nanoparticles and Gold-Polypyrrole Encapsulated Nanoparticles”

Min-Chul Yoon, “Femtosecond Coherent Vibrational Spectroscopic Study of Zn(II) Porphyrin in Condensed Phase using Chirp-controlled Ultrashort Optical Pulses”

Mira Park “Counting the Number of Labeled Fluorophores in a Biomolecule by SMS”

3. 2003년 4월 18-19일 서울 COEX에서 열린 제 91회 대한화학회에서 총 9건의 포스터를 발표하였다.

<발표내용>

In-Wook Hwang

(1) “Resonance Raman Spectroscopic Investigation of Fused Multiporphyrin Linear Arrays”

(2) “Fluorescence Enhancement of Stilbazolium-cored Dendrimer”

Min-Chul Yoon

“Femtosecond Coherent Vibrational Spectroscopic Study of Zn(II)diphenylporphyrin Using Chirp-controlled Femtosecond Pulses”

Hyun Jong Shin

“The Energy Relaxation Dynamics on Gold Nanoparticles”

Tae Kyu Ahn

(1) “Photophysical Properties of Self-Assembly of Porphyrins and Porphyrin-Fullerene Dyads on ITO(Indium Tin Oxide) Electrode”

(2) “Reversible Molecular Switching of Excitation Energy Transfer”

Jae Kyu Song

“Excitonic Coupling Strength and Coherent Length in the Singlet and Triplet Excited States in *meso-meso* Directly-Linked Zn(II) Porphyrin Arrays”

Sung Cho

“Excitation Energy Transport Processes of Porphyrin Monomer, Dimer, Cyclic Trimer and Hexamer Probed by Ultrafast Fluorescence Anisotropy Decay”

Mira Park

“Counting the Number of Labeled Fluorophores in a Biomolecule by SMS”

과학과 미래 *Science & Future*

한국과학문화재단이 이 섹션 기획에 참여하고

0.000000000000000000

〈1천조분의 1〉

‘펨토 레이저’ 개발 한국도 본격화

1998년 나가노 동계올림픽 남자 쇼트트랙 1천m 결승, 3위로 달리던 김동성 선수가 마지막 바퀴에서 2위로 치고 나왔다. 앞을 막고 있는 것은 중국의 리자준. 도저히 뒤집을 수 없을 것 같았다. 결승선을 넘는 순간, 김선수는 오른 다리를 앞으로 쪽 뻗었다. 사진 판독 결과 김선수가 스케이트 날 반개 정도의 차이로 앞서 들어왔음이 확인됐다. 초고속 카메라가 아니었다면 누가 금메달인지 논란이 일어 있을 상황이었다.

2000년 시드니 올림픽 여자 조정 경기에선 불가리아와 벨로루시 두나라의 선수가 똑같이 7분28초14로 결승선을 끊었다. 20분에 걸친 판독 작업이 벌어졌고, 벨로루시 선수가 4mm, 시간으로 따져 1천분의 1초 먼저 들어왔다고 결론이 났다.

스포츠에서 필요한 것은 1천분의 1초의 정확도. 맨눈으로는 구분이 안되지만, 요즘 성능 좋은 사진기라면 충분히 어떤 일이 일어났는지 알아낼 수 있는 시간이다.

초고속 카메라는 1백만분의 1초 사이에 일어나는 일도 잡아낸다. 이 정도면 총알이 관통해 공선이 터지는 순간의 모습을 촬영할 수 있다.

여기까지가 현재의 카메라로 볼 수 있는 한계다. 그러나 이보다 훨씬 더 짧은 순간에 벌어지는 일들이 있다. 과학이 탐구하는 원자·분자 세계의

주고받는 과정 하나하나를 밝혀내겠다는 목표다.

이 같은 분야를 ‘펨토과학’이라 부른다. ‘펨토’란 ‘1천조분의 1’이라는 뜻. 펨토초 사이의 일을 탐구한다는 데서 펨토과학이라는 이름이 붙었다.

과학자들이 펨토초의 세계를 확인하는 도구는 레이저다. 원리는 카메라와 비슷하다. 카메라로 10만분의 1초 안에 일어나는 일을 찍으려면, 그 정도로 짧은 순간만 터지는 섬광(플래시)을 이용한다. 강한 빛을 아주 잠깐만 터뜨려 그 빛에 노출된 순간의 모습이 필름에 기록되게 하는 것이다. 플래시가 번쩍이는 시간이 짧으면 더 짧은 시간 안에 일어나는 일을 촬영할 수 있다.

수백 펨토초 사이에 일어나는 현상을 밝혀 1999년 노벨 화학상을 수상하며 붙이 붙었다.

미국·영국·일본·독일은 현재 펨토 레이저를 갖추고 본격적인 연구에 시동을 건 상태다. 국내에서는 서울대 김대식(물리학과) 교수, 연세대 김동호(화학) 교수 등이 과학기술부의 지원을 받아 관련 연구를 하고 있다.

펨토보다는 느린 1조분의 1(피코)초 정도에서 일어나는 일들은 이미 과학자들이 정복했다. 이들은 70년대에 피코의 세계를 탐사할 레이저가 개발된 뒤 약 20년간 이 분야를 연구했다. 그 결과 식물이 광합성을 할 때 빛 에너지가 변환되는 과정이나, 빛이 눈에 들어왔을 때 분자들의 반응

美·英·日·獨 등 선진국도 연구 시작단계 화학반응 중 분자·원자 움직임까지 포착 핵융합·반도체 미세회로 작업에 쓸 수도

나노, 기가 등 용어의 뜻		
용어	표기	뜻
페타(peta)	P	1천조
테라(tera)	T	1조
기가(giga)	G	10억
메가(Mega)	M	1백만
킬로(kilo)	k	1천

등 1조분의 1초만에 일어나는 일들을 낱알이 밝혀냈다.

본격 연구가 막 시작된 펨토 과학은 원자·분자들이 서로 붙었다 떨어졌다 하며 구조가 변하는 과정을 단계별로 소상히 보여줄 것으로 기대된다. 연세대 김동호(화학)교수는 “이 분야가



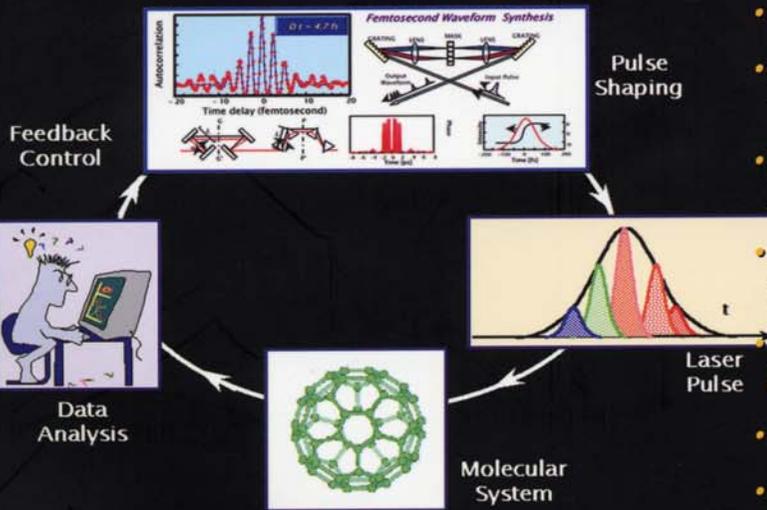
10만분의 1초...은 이보다 1백억배 짧은 것이 불가능해

핵융합을 일으키기 위해 핵들이 한데 뭉치도록 한다. 여기에 막강한 레이저를 이용할 수 원자핵들이 들어붙는 한 펨토 레이저로 일이다.

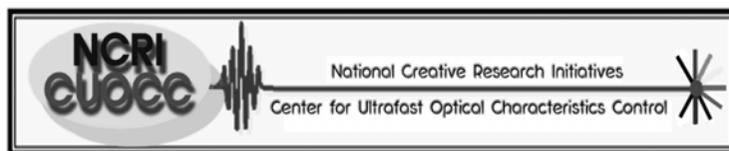
광학과 기술

OPTICAL SCIENCE & TECHNOLOGY

특집 ● 펨토 과학 II



- Femtosecond Laser의 화학적 응용
- 펨토초 모드록 레이저 metrology - 펄스 위상 및 콤파수 안정화 -
- 펨토초 레이저를 이용한 초정밀 가공의 원리 및 현상
- Ultrashort pulse laser를 이용한 생체조직의 제거와 미세수술
- 극초단 레이저를 이용한 고분해능 OCT 시스템
- 초단 광펄스와 광통신 및 광 신호처리
- 고등광기술연구소 차세대 극초단 광양자빔 연구시설 구축 추진 현황



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