



연세대학교
YONSEI UNIVERSITY

기능성 파이전자 시스템 분광학 연구실

Spectroscopy Laboratory for Functional π -Electronic Systems

<http://www.FPIESlab.com>

FPIES NEWSLETTER

Vol. 20, October, 2017

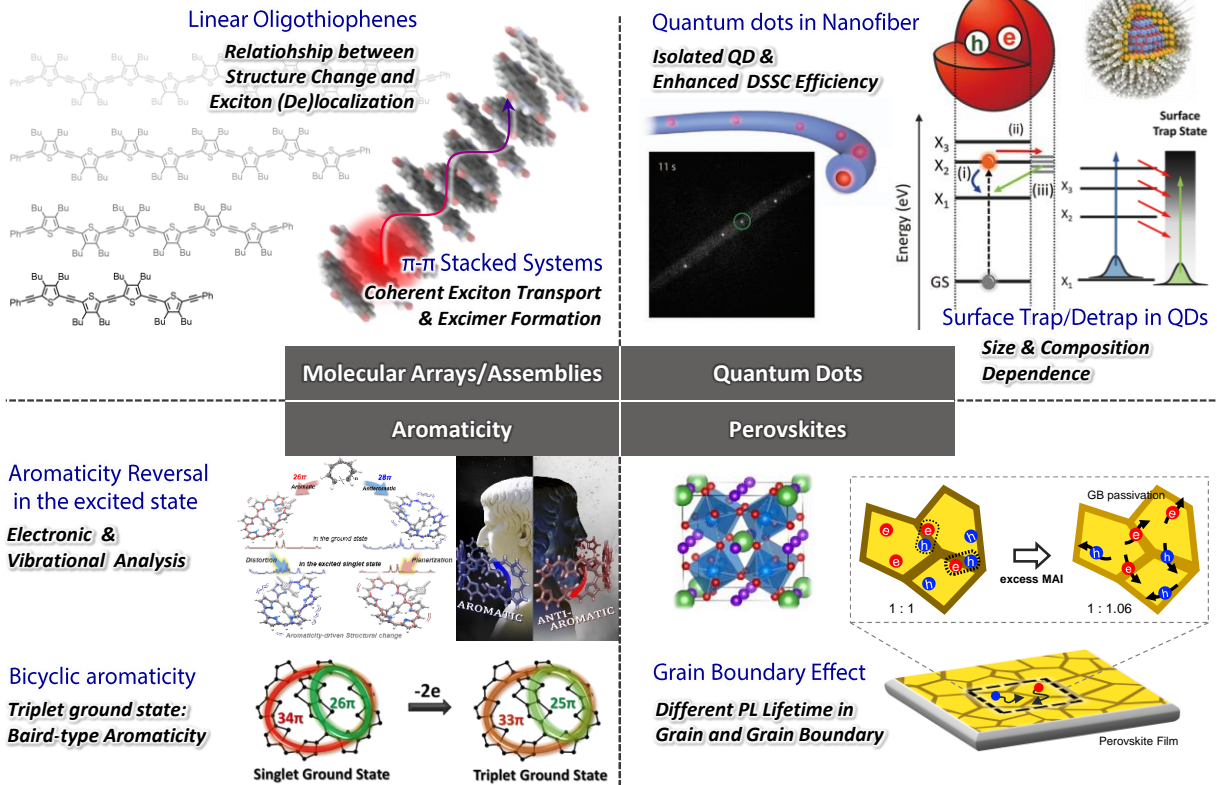


Spectroscopy Laboratory for
Functional π -Electronic Systems

Copyright © 2017 FPIES. All rights reserved.

Strategies for Investigation of Functional Nanostructures

Exciton Dynamics in Functional Nanostructures



Time-Resolved Spectroscopy

- fs-Broadband Transient Absorption Spectroscopy
- fs-Broadband Fluorescence Upconversion Spectroscopy
- fs-Impulsive Stimulated Raman Spectroscopy
- Randomly Interleaved Pulse Train Spectroscopy

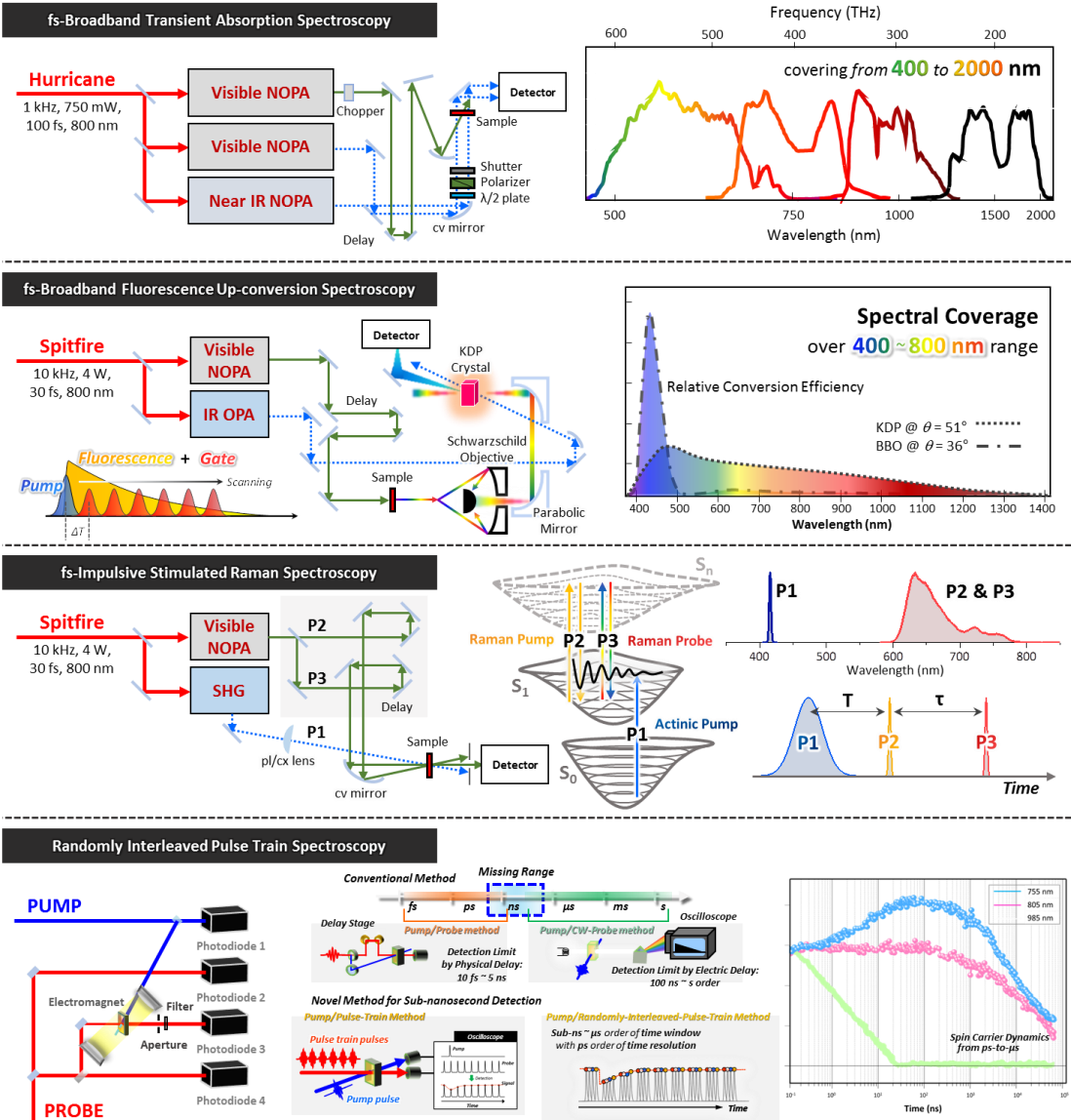
Space-Resolved Spectroscopy

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

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

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

Time-Resolved Spectroscopy



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

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

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

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

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

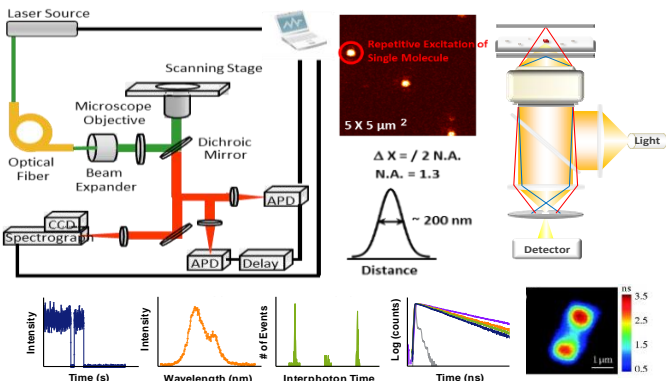
- 현재 비선형 광파라메트릭 증폭기를 기반 520-670 nm의 파장 범위와 반치전폭 70-80 nm를 지니는 펄스를 생성하여 라만 여기광, 탐침광으로 사용 중이며, 프리즘-회절 격자쌍을 이용한 펄스 압축으로 15-20 펨토초의 시간 분해능 (~1500 cm^{-1} 까지의 진동수 가측정 범위)이 확보되어 있으며, 다른 펄스 압축 기술을 도입하여 10 펨토초 아래의 성능 개선을 계획 중이다.

4. 자기장 접목 서브 나노초 순간 흡수 분광법 (Randomly Interleaved Pulse Train Spectroscopy)

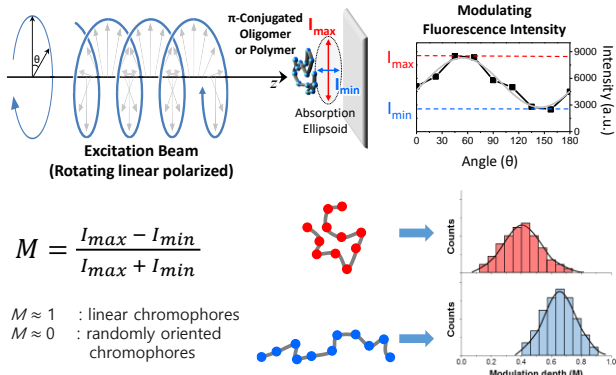
- 서브 나노초 순간 흡수 분광법은 느린 반복속도의 레이저를 여기광으로, 플래시 램프를 탐침광으로 사용하고 오실로스코프를 이용한 전기적 방식으로 탐침광의 감쇄를 기록하므로 나노초부터에서 밀리초 단위의 느린 동역학을 관측할 수 있는 방법이다. 본 분광장치에 1 테슬라까지 가변한 크기의 자기장을 가할 수 있는 전자석이 접목되어 있다.

Space-Resolved Spectroscopy

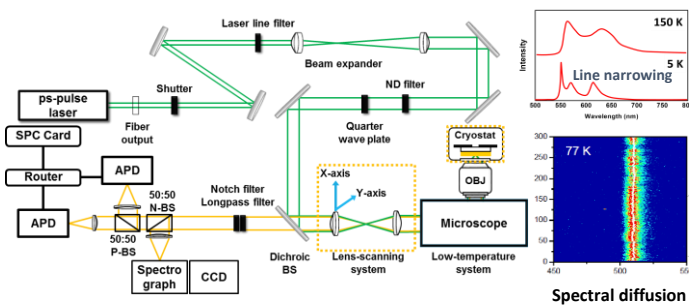
Confocal Microscopy at Room Temperature



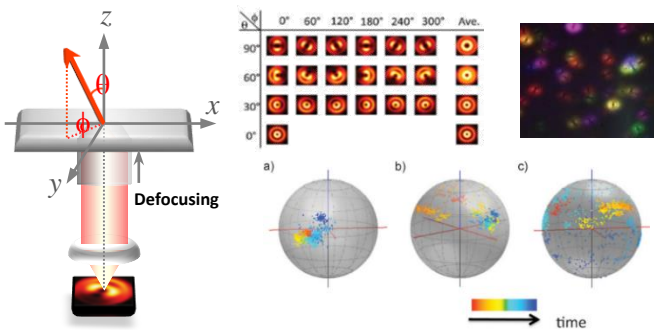
Wide-field Excitation Polarization Spectroscopy



Confocal Microscopy at Low Temperature



Wide-field Defocused Imaging Technique



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

공초점 현미경법 (confocal microscopy)은 공초점 원리를 이용하여, 광원인 레이저에서 시료의 초점과 맞지 않는 빛은 제거하고 초점과 일치하는 빛만을 선택적으로 검출하는 레이저 현미경법이다. 본 연구단에서는 이와 같은 공초점 현미경법을 이용하여 단분자 수준에서 형광세기 추이(fluorescence intensity traces: FITs), 형광 스펙트럼(fluorescence spectrum), 형광 소멸 시간(fluorescence lifetime), 형광 소멸시간에 따른 스캔 이미지(fluorescence lifetime image)를 측정할 수 있으며, 편광 빔 분배기(polarized beam splitter)를 이용하여 분자의 형광 편광 정보 또한 동시에 얻을 수 있다. 더 나아가 상대적으로 센 펄스 레이저 광원을 이용하여 복수의 형광체를 가지는 단분자 시스템을 여기 시키는 공초점 동시성 측정법(coincidence measurement) 실험을 수행하여 대상 분자의 여기 에너지 전달 효율을 측정할 수 있다. 또한, 상온 조건의 실험적 한계를 극복하기 위하여 저온에서의 공초점 현미경 시스템을 구축하여, 형광 스펙트럼의 선폭을 줄여서 스펙트럼 확산되는 정도에 대한 연구를 수행할 수 있다.

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

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

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

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

Aromaticity Reversal in the Singlet and Triplet Excited State

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

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

1. 꼬인 확장포피린 분자체들의 들뜬상태 방향성 뒤집힘 (Aromaticity Reversal) 현상의 분광학적 규명

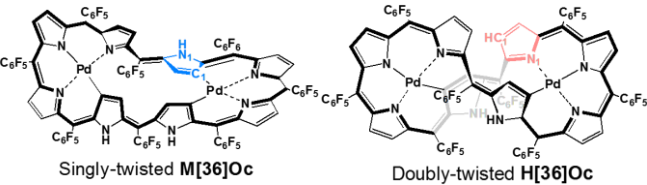


그림 1. 바닥상태에서 방향성을 보이는 옥타피린(좌)과 반 방향성을 보이는 옥타피린(우).

공액 고리분자 (π -conjugated cyclic molecule)의 방향성에 대한 연구는 화학적 성질을 결정하는데 중요한 역할을 하는 점에 있어 중요성을 갖는다. 1972년 Baird가 molecular perturbation 이론을 이용해 처음으로 제안한 삼중항 상태에서의 방향성 역전이란 개념을 제안했다. 들뜬 상태 (excited state)에서의 방향성은 광화학적 반응성과 안정성에 관련된 직접적인 정보를 줄 수 있으므로 물리유기물 전공하는 학자들에게 ‘방향성 역전 (Aromaticity reversal)’의 개념은 지난 수십 년간 많은 주목을 받아왔고 다양한 실험적 그리고 이론적 분석을 통해 연구되고 있다.

하지만 두 번 꼬인 구조를 갖는 Hückel 방향성/반방향성 분자에 대해서 이론적으로만 제안되었을 뿐, 이에 대한 실험적인 규명이 전혀 이뤄지지 않은 상황이다. 현재까지, Baird’s rule이 뒤틀린 구조를 갖는 Hückel/Möbius 방향성/반방향성 분자에 대한 실험적 규명이 어려웠던 이유는 안정한 한번 꼬인 Möbius 반 방향성 그리고 두 번 꼬인 Hückel 방향성 분자의 합성이 어렵고, 이에 대한 반응성 및 중간상태 분석이 어려웠기 때문이다.

이에, 한번 꼬인 Möbius 구조를 갖는 [36]Octaphyrin (방향성, M[36]Oc)과 두 번 꼬인 Hückel 형태의 [36]Octaphyrin (반 방향성, H[36]Oc)의 분자 내에서 삼중항 상태의 역전 현상을 분광학적 방법과 양자계산을 통해 증명하였다 (그림 1). 본 연구에 사용된 두 분자들은 동일한 파이 전자 개수를 갖고 있고, 같은 질량을 갖는 분자체에서 하나의 피롤(pyrrole)고리가 회전하여 두 가지 구조를 만들어 비교*분석에유리함을 갖는다. 순간 흡수 분광법을 이용하여 방향성을 갖는 M[36]Oc는 삼중항 상태에서 넓고 약한 반 방향성의 분자체가 나타내는 흡광 모양을 갖는 것과 자기장과 구조적 뒤틀림을 계산한 결과 반 방향성을 나타내는 것을 확인하였고, H[36]Oc의 경우 방향성의 형태를 보이는 것을 보았다 (그림 2). 하지만 이전 평평한 구조를 갖는 분자체들에 비해 그 변화의 정도가 작은 것에 주목하였다. 옥타피린의 경우 그 꼬임의 정도가 크기 때문에 효율적인 공액을 형성하기 어려울 것이라 예측하였고, 그 꼬임 정도를 조절한 계산을 진행하여 방향성의 정도가 어떻게 변화하는지를 계산하였다. 이를 통해, 효율적인 공액의 구조를 갖는 분자체의 경우가 방향성 변화를 극명히 보이는 것을 확인하였다. 이 결과는 파이 공액 경로를 따르는 구조적 유연성이 삼중항 상태의 방향성 역전에 영향을 미친다는 것을 처음으로 보여준 결과이다. 위와 같은 결과들을 통하여 여러번 꼬인 분자체에서도 이전과 공통적으로 삼중항 방향성 역전 현상이 일어난다는 것에 관심이 주목되고 있다.

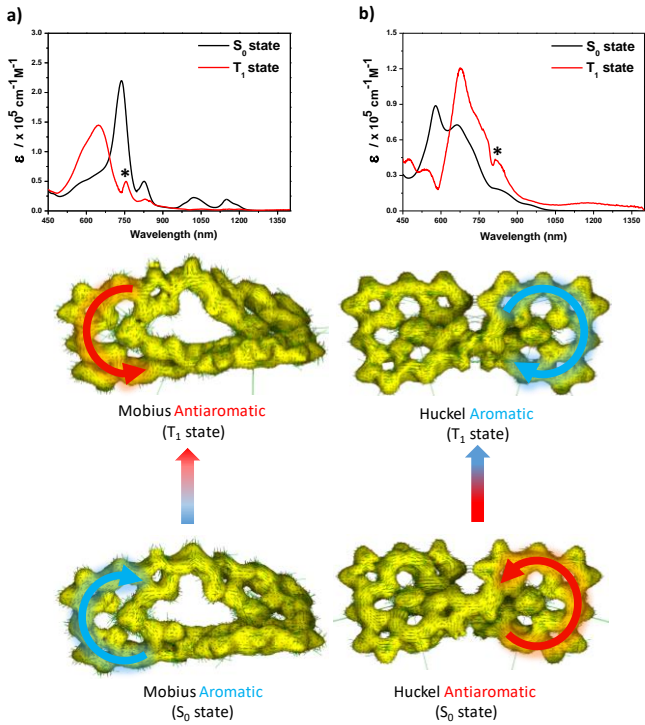


그림 2. M36Oc (a)와 H[36]Oc 확장포피린 분자들의 바닥상태 (검은색) 및 삼중항상태(빨간색) 흡수 스펙트럼(위)과 들뜬상태에서의 방향성 변화 (아래).

2. 들뜬 단일항 상태에서 방향성 뒤집힘 (Aromaticity Reversal) 현상 및 구조변화 규명

방향성은 분자 특성을 결정짓는 화학에서 가장 기본이 되는 개념 중 하나이다. 들뜬 상태에서 Hückel의 방향성이 역전된다는 ($[4n]$:방향성, $[4n+2]$:반방향성) 이론적 가설과 본 연구실에서의 분광학 실험을 통한 들뜬 삼중항 상태에서의 방향성 뒤집힘 현상 규명을 통해, 현재 이러한 분자의 방향성에 대한 많은 관심이 들뜬 상태에서의 방향성 변화에 집중이 되고 있다. 이러한 들뜬 상태에서의 방향성 변화는 또한, 들뜬 상태에서의 완전히 뒤집힌 분자의 방향성이 광 안정성, 광 반응성 및 광합성 메커니즘과 광활성 물질에 대한 응용에 중요한 실마리를 제공한다는 점에서 많은 주목을 받고 있다.

하지만, 들뜬 단일항 상태에서도 삼중항 상태와 비슷한 전자구조에 의해 방향성이 뒤집힐 것이라고 예측되지만, 이에 대해 실험적인 점뿐 아니라 이론적으로도 아직 명확하게 밝혀지지 않은 상태이다. 대부분의 분자는 바닥상태에서 단일체 상태로 존재한다는 점에서 들뜬 단일항 상태에서의 방향성 변화를 밝히는 것은 보편성과 중요성 그리고 광범위한 응용가능성을 가짐에도 불구하고, 단일한 들뜬 상태에 대한 실험적·계산적 접근의 한계가 들뜬 단일항 상태 방향성 연구를 어렵게 만들고 있다. 특히, 들뜬 단일항 상태에서 NMR 및 X선 결정 데이터와 같은 기존의 구조적, 자기 및 전자 지표를 평가하기 어렵다는 점은 들뜬 단일항 상태에서의 방향성 분석에 더 큰 어려움을 넣고 있다.

이러한 단일항 들뜬상태 방향성 연구에 어려움을 극복하고 이를 분석하는 새롭고 효과적인 접근법을 제공하기 위해, 본 연구팀에서는 방향성에 따라 구조가 변화된다는 사실에 주목하여 이를 규명하고자 적외선 분광학을 도입해 방향성·반방향성 헥사피린의 적외선 스펙트라를 분석했다. 적외선 분광법이란 분자의 이중극자 (dipole moment)를 변화시키는 비대칭 진동모드 (asymmetric vibrational mode)에 반응해 이에 대한 진동모드만을 관측할 수 있는 분광법이다. 바닥상태 적외선 스펙트라에서는 26 파이전자를 갖는 헥사피린은 방향성을 나타내어 평평하고 대칭적인 구조를 가지기 때문에 파이공액 (π -conjugation)에 위치한 분자들의 진동 모드가 적외선에서 관측되지 않는다 (IR-forbidden). 반면, 28 파이전자를 갖는 헥사피린은 바닥상태에서 반방향성을 나타내어 평면에서 뒤틀리고 비대칭적인 구조를 가지므로 적외선에서 파이공액내 분자들의 진동 모드가 적외선에서 관측된다 (IR-allowed). 이러한 바닥상태 적외선 스펙트라의 형태가 들뜬 단일항 상태에서는 뒤집어진 형태로 나타나 26 파이전자를 갖는 헥사피린은 적외선에서 진동 모드가 관측되는 반면, 28파이전자를 갖는 헥사피린은 적외선에서 관측되지 않는다. 이는 Hückel의 방향성 규칙 ($4n+2$: 방향성, $4n$: 반방향성)이 들뜬 단일항 상태에서는 뒤집힘 ($4n+2$: 방향성, $4n$: 반방향성)을 입증하는 중요한 실험적 결과이다(그림 1). 이러한 실험 결과는 계산결과와도 일치하는데, 들뜬상태 단일항·삼중항상태에서의 헥사피린 분자구조 계산결과에서 26 파이전자를 갖는 헥사피린은 비대칭적으로 z축으로 뒤틀린 구조를 갖는 반면, 28 파이전자를 갖는 헥사피린들은 평면에 가깝고 대칭적인 구조를 갖는 것을 확인할 수 있었다.

이러한 연구결과는 분자구조와 방향성 변화가 긴밀한 관계를 갖고, 적외선 스펙트라가 들뜬상태분자의 방향성을 대표할 수 있는 중요한 실험적 지표가 될 수 있다는 것을 제시한다. 또한 분자 구조와 방향성의 변화가 분자 특성을 규명 및 제어하고 조절하기 위한 주된 요소 중 하나라는 점에서, 적외선 분광법을 이용한 들뜬 단일항 상태 방향성 뒤집힘 연구는 들뜬 상태 및 전이 상태 (transition state) 분자의 구조적 특성 규명, 들뜬 상태에서의 반응물의 안정성 예측을 통한 광 선택적 합성법 제안 등과 같은 후속 연구 및 응용에 기반을 마련한 것이라 기대되고 있고, 이러한 중요성을 인정받아 Cell Press의 유일한 화학지인 Chem에 게재되었다.

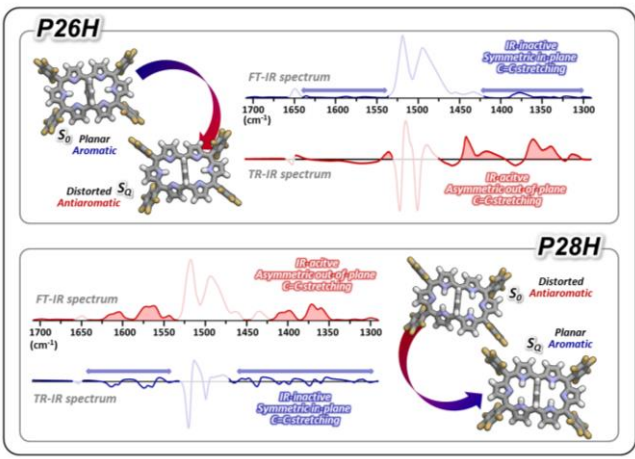
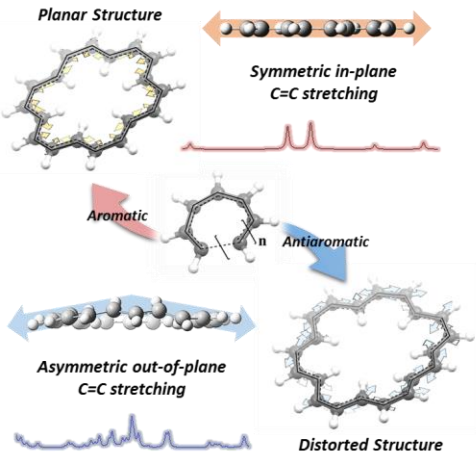


그림 1. 방향성·반방향성에 따른 구조와 적외선 스펙트럼 관계 (좌)와 들뜬 단일항 상태에서의 방향성 뒤집힘 현상에 의한 적외선 스펙트럼 변화 (우).

Bicyclic Baird-type Aromaticity

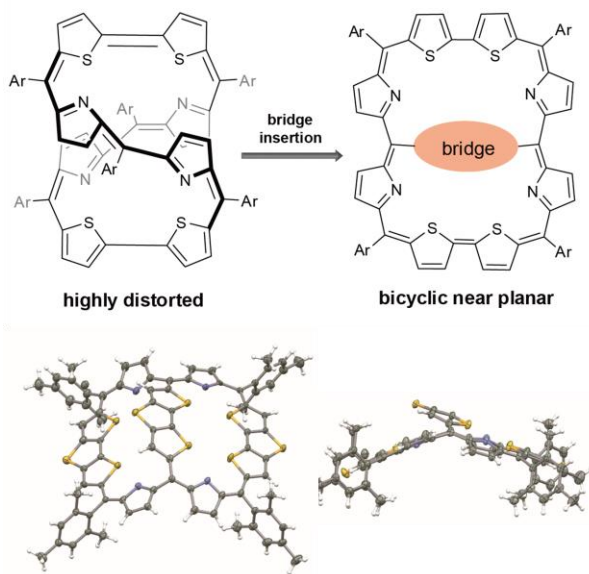


그림 1. 이중방향성 분자 합성 전략(상)과 합성된 분자의 엑스레이회절 구조(하).

최근 3 년 간 본 연구팀은 다양한 확장 포피린 분자체를 이용하여, 삼중항 들뜬 상태(triplet excited state)에서의 방향성 역전 현상(aromaticity reversal)을 연구해왔다. 현재까지의 연구는 유기분자가 삼중항 들뜬 상태로 머물 수 있는 찰나의 순간에 일어나는 빛의 재흡수 과정을 정량·정성 분석하여, 40 여년 간 이론으로만 제기되어 왔던 베어드 방향성(Baird aromaticity)을 분광학적 실험으로 증명한 세계 최초의 연구로서 유기·물리화학 분야에서 큰 주목을 받았다. 최근의 연구성과들을 바탕으로, 삼중항 들뜬 상태가 아닌 삼중항 바닥 상태 (triplet ground state)에서도 방향성 역전 현상을 연구할 수 있는 유기분자를 직접 고안하였고, 분자 다리가 삽입된 확장 포피린 분자를 합성하는데 성공하였다. 외부 자기장(external magnetic field)의 영향 하에서 하나의 유기분자 내 독립적인 두 개의 방향성 전류고리가 동시에 형성되는 것(dual aromaticity)을 양성자 핵자기 공명법(proton nuclear magnetic resonance)과 엑스레이 회절분석법(X-ray diffraction spectroscopy)을 이용하여 밝혀내었다. 이 현상은 분자의 방향성 연구분야에서 최초로 실현되었다는 점에서 큰 의의를 가진다.

확장 포피린의 독특한 물리적, 화학적 성질과 광학 현상은 파이 공액구조 및 이에 수반 되는 방향성과의 밀접한 상관관계를 보이고 있으며, 이는 확장 포피린 분자 구조의 변화를 도모하는 다양한 시도로 이어지고 있다. 본 연구에서는 피롤과 싸이오펜 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 (그림 1). 양성자 자기공명 스펙트럼에서 분자다리 DTT의 양성자 신호가 두 종류의 방향성 링 전류 (diatropic ring current)의 영향을 받아 7 ppm에서 난다. 이러한 신호가 [26]헥사피린 단위체에서는 13 ppm에 나타나는 점과 비교 시, DTT의 양성자는 [34]옥타피린 단위체의 내부에 존재하는 동시에 [26]헥사피린 단위체의 외부에 존재하여 shielding과 deshielding 효과를 동시에 경험하고 있다는 것을 나타낸다 (그림 2). Nucleus independent chemical shift (NICS)와 anisotropy induced current density (ACID)와 같은 양자화학 계산 역시 두 종류의 방향성의 존재를 뒷받침 한다.

전자 스핀 공명법(electron spin resonance)을 이용하여, 이중 방향성 고리분자에서 2 개의 최외각 전자를 전기화학적 방법으로 제거하면 삼중항 바닥 상태의 안정한 이가 라디칼이 형성된다는 것을 전기화학적 적정, 전자 스핀 공명법 (electron spin resonance; ESR), 그리고 다양한 양자계산을 통하여 밝혀냈다. 두 개의 전자가 제거되어 [4n]개의 파이전자를 갖는 화학종이 되었을 때에도 방향성을 가지며 구조적·에너지적으로 안정된 상태를 유지

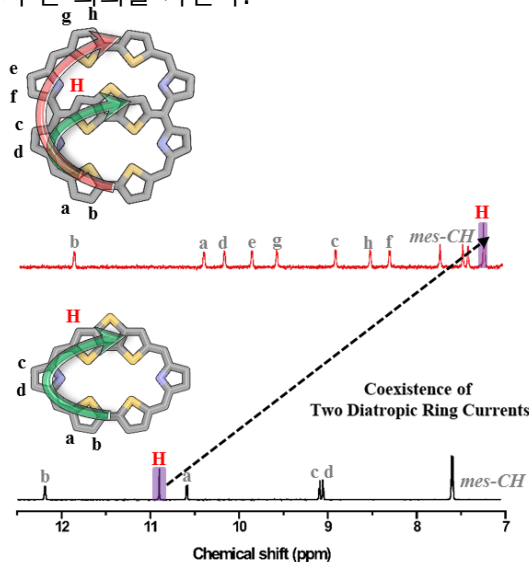


그림 2. 한 분자 내 두 종류의 독립적인 방향성 고리전류의 확인을 위한 양성자핵자기공명법

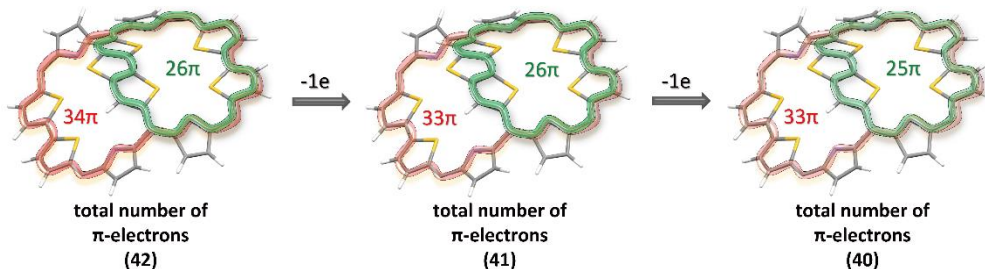


그림 3. (전기)화학적 산화과정을 통한 최외각 파이전자의 제거 과정.

하였으며 (그림 3), 이와 같이 삼중항 바닥 상태에서 베어드 방향성을 갖는 이중방향성 분자체의 합성은 방향성 뒤집힘에 대한 학문적 호기심을 넘어서 유기합성에 큰 기여를 할 것으로 기대된다.

Exciton Delocalization in Linear Oligothiophenes Studied by Femtosecond Stimulated Raman Spectroscopy

파이 공액 올리고머/폴리머들과 같은 유기 물질 기반 구조체들은 우수한 형광 특성 및 전기 전도성과 같은 장점을 가지고 있기 때문에 광전자 소자로서의 응용에 지대한 관심을 받고 있다. 최근 이러한 물질들을 광여기시켰을 때 극초단 영역에서 발생하는 엑시톤 편재/비편재화 현상이 소자 내에서 발생하는 전하 분리의 효율과 관련이 있다는 연구들이 보고되었다. 이러한 현상의 원인은 대개의 파이 공액 분자 구조체들의 전자전이에 강한 전자-진동 상호작용 (electron-phonon coupling) 이 수반되어 있고, 들뜬 상태에서의 구조 변화가 엑시톤 동역학에 지대한 영향을 미치기 때문이다. 따라서 광여기된 시스템들에서 일어나는 빠른 시간 내의 구조 변화를 직접적으로 관찰함으로써 엑시톤 편재/비편재화 현상과 구조변화의 상관관계를 밝혀내는 것은 매우 중요한 사항이라 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 들뜬 상태에서의 구조 변화를 실시간으로 관측할 수 있는 시간 분해 진동 분광법중 하나인 펄초 유도 라만 분광법 (femtosecond stimulated Raman spectroscopy, FRS) 을 이용하여 길이가 다른 선형 올리고 싸이오펜들의 (L-nT, n=4,6,8,10, 그림 1) 들뜬 상태 구조 변화를 추적하고 엑시톤 동역학을 비교 분석하였다.

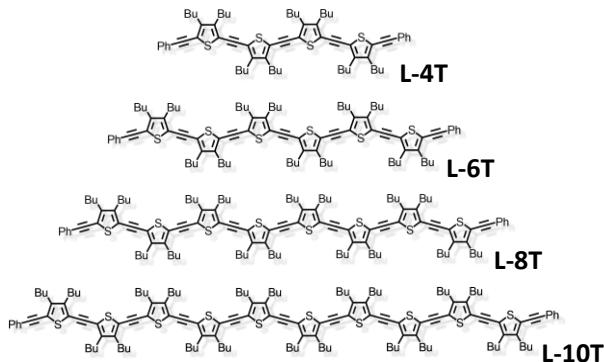


그림 1. 선형 올리고 싸이오펜 L-nT.

먼저 바닥 상태 라만 스펙트라를 통해 대칭 C=C ($\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$) 그리고 C \equiv C ($\sim 2175 \text{ cm}^{-1}$) 진동모드들을 관찰하였고, 이 진동모드들의 봉우리 위치가 올리고 싸이오펜의 길이가 길어짐에 따라 점차 낮은 에너지에 위치함을 확인하였다(그림 2a). 이는 L-10T의 공액 길이가 가장 길다는 것을 의미하며, 바닥 상태 흡광 및 형광 스펙트라의 경향성과 일치하는 결과이다.

FRS를 이용하여 들뜬 상태 라만 스펙트라를 측정한 결과, 먼저 특징적으로 IRF 시간 이내에 대칭 C=C 그리고 C \equiv C 진동모드들이 이미 낮은 에너지 영역으로 이동해 있는 것을 관찰하였다(그림 2b). 이는 올리고 싸이오펜들이 광여기해 줌과 동시에 강한 전자-진동 상호작용으로 인해 바닥 상태의 벤조이드 (benzoid) 구조에서 들뜬 상태에서의 퀴노이드 (quinoid) 구조로 매우 빠르게 변화했음을 암시한다. 이후에 일어나는 동적평면화 (dynamic planarization) 과정 동안에는 특징적인 봉우리 이동이 관찰되지 않았지만, 네 분자체 모두 라만 신호의 증가가 관찰되었으며, 이는 구조 변화 중에 일어나는 바닥 상태와 들뜬 상태 사이의 Franck-Condon 겹침의 변화로 인해 발생하는 것으로 추정된다. 또한 올리고 싸이오펜의 길이에 따른 진동모드 (C=C 와 C \equiv C 진동모드) 들의 봉우리 위치가 모두 다름을 관찰하였고, 이를 통해 실제로 선형 분자체 내에 엑시톤 비편재화의 정도가 effective conjugate coordinate에 해당하는 진동모드들에 큰 영향을 끼침을 알 수 있었다.

현재 실험 결과들을 더욱 자세히 분석하기 위하여 선형 올리고 싸이오펜들의 바닥 상태 그리고 들뜬 상태에서의 진동모드들에 대한 정보를 얻기 위하여 양자 계산을 수행 중이며, 후에 본 연구가 완료되면 다양한 폴리머 및 올리고머들의 들뜬 상태 동역학을 구조적으로 분석할 수 있는 좋은 기초 자료가 될 것으로 사료된다.

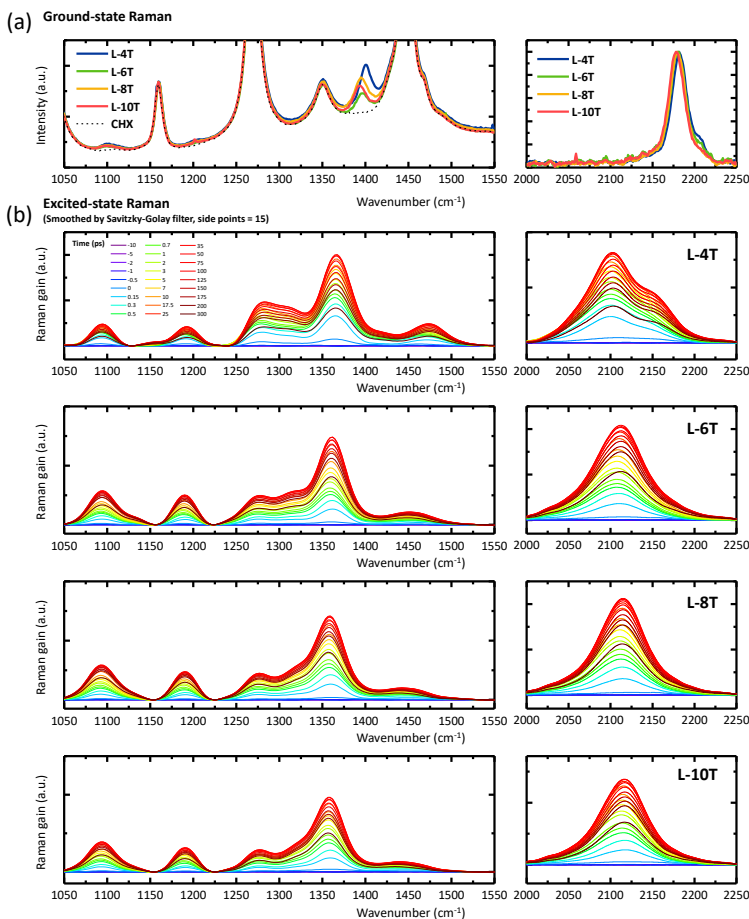


그림 2. (a) L-nT들의 바닥 상태 라만 스펙트라 그리고 (b) 들뜬 상태 라만 스펙트라.

Charge-transfer Excimer-Formation in Bay-Substituted Cofacially-Stacked Perylene Bisimide Pairs

자연 광포집체 (Natural light harvesting systems) 내부에는 'The special pair'라 불리는 두 박테리오클로로필(Bacteriochlorophyll)이 파이-파이 적층 쌍을 이루어 단백질 속에 단단히 고정되어 있다. 이러한 박테리오클로로필 이합체는 빛을 받으면 동일한 분자 사이에서 전하 분리 현상이 일어나며, 이는 전자가 반응 중심 (reaction center)으로 가는데 아주 중요한 메커니즘으로 작용한다는 것이 알려져 있다.

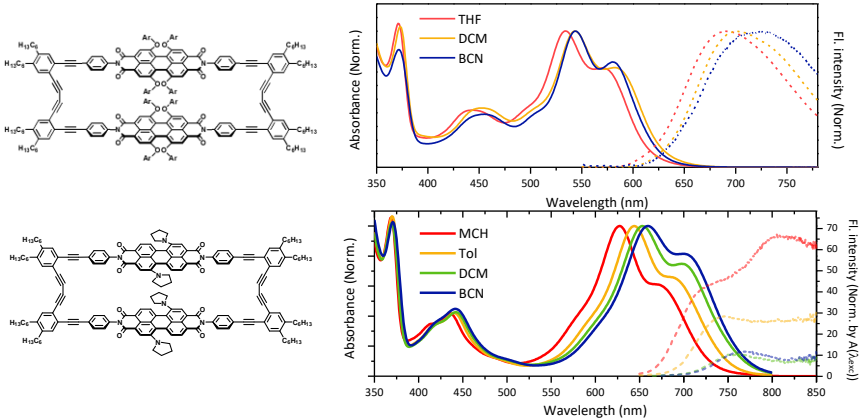


그림 1. 사이클로판으로 묶여있는 퍼릴렌비스이미드 이합체의 r2-CP(위)와 g2-CP(아래)의 분자 구조(좌)와 용매 의존 정류상태 흡광/형광 스펙트라(우).

하지만 최근 들어, 단일항 분열(Singlet fission) 현상에 엑사이머가 중간 상태로 작용한다는 연구 결과가 발표 됨에 따라, 실제 엑사이머가 에너지를 손실시키는지 아니면 다른 단위체로의 에너지 전달에 도움이 되는 역할을 하는지에 대한 연구가 주요 관심사로 대두되었다.

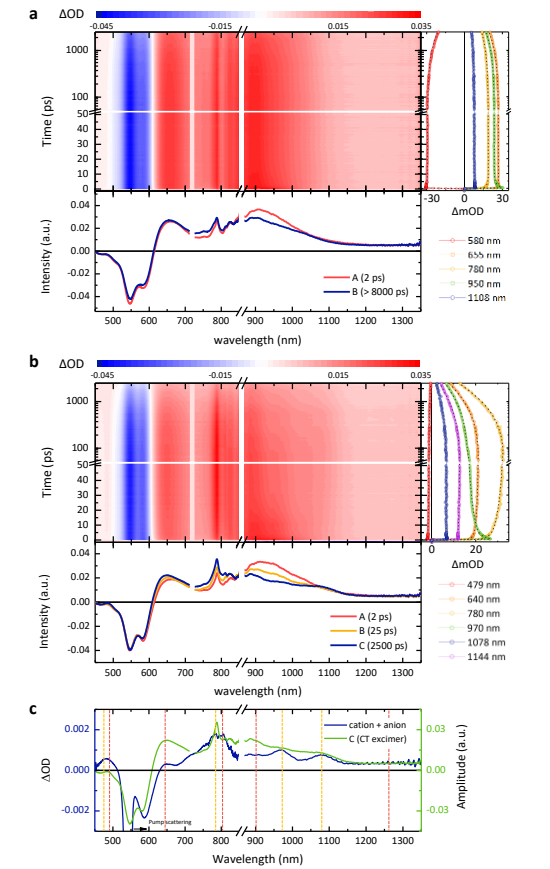


그림 2. r2-CP의 시간 분해 흡광 스펙트라와 대표 스펙트라 (상: DCM 그리고 중: BCN) 그리고 전자 주개/받개를 이용한 시뮬레이션 된 스펙트럼 (하).

이에 본 연구에서는 동일한 두 개의 배이 위치가 치환된 퍼릴렌비스이미드(Bay-substituted perylene bisimide, PBI)가 사이클로판(Cyclophane)으로 연결되어 마주보고 적층되어 있는 이합체에서 특징적인 엑사이머에 대해 알아보려고 하였다.

상대적으로 극성이 작은 DCM에서는 정류 상태 형광이 PBI 단일체에 비해 장파장으로 이동하는 것과 시간 분해 흡광 스펙트라에서 형광의 들뜬 상태 수명이 기존에 알려진 8 나노초 이상과 동일한 것들을 통해 굉장히 효율적으로 엑사이머를 형성하는 것을 관측하였다(그림 1). 이와 달리, 극성이 큰 BCN 용매에서는 형광 양자 수율이 극도로 감소하였고, 23 피코초의 시간 상수를 가지고 710, 800, 960 nm의 PBI 라디칼 음이온이 관측되었다(그림 2). 이 결과는 이전 JACS 논문에서 기술된 PBI 사이의 대칭 분열 전하 분리(Symmetry breaking charge separation) 현상과 동일한 결과이다. 하지만 들뜬 상태 수명 (excited state lifetime)이 형광 수명과 동일하다는 점과 정류 상태의 형광이 기존에 잘 알려진 PBI의 엑사이머와 같이 700 nm 부근의 장파장 영역에서 관측되는 것을 확인하였다. 이러한 형광 실험 결과는 전하 분리가 된 상태와 엑사이머의 상태가 동일한 것임을 알려준다. 과거 엑사이머 상태가 트랩(trap) 상태로 작용하는 것으로만 알려진 것과는 달리 전하 분리 상태를 갖는 엑사이머를 최초로 관측한 결과이다. 이는 기존의 PBI에서 알려진 전하 분리 상태가 엑사이머 상태보다 높은 에너지 준위에 위치하는 것과는 달리, r2-CP와 g2-CP의 경우 배이 위치에 치환된 전자 주개 물질들이 전하 분리 상태를 안정화 시켜줌에 따라 전하 분리 상태와 엑사이머 상태가 혼합되어 새로운 전하 분리 특징을 보이는 엑사이머 상태를 만든 것임을 실험적으로 보여준다. 따라서 본 연구는 엑사이머가 단순히 전하 이동에서의 덫(trap)으로 작용하는 것이 아닌 전하 분리 상태를 조절함으로써 장거리 전하 이동 현상에 도움을 줄 것이라 사료된다.

Structure/Property Relationship in Porphyrin Arrays

1. 긴 포피린 배열체들의 길이에 따른 구조 연구

메조 위치로 연결된 포피린 배열체 (Zn) 는 단순한 선형 구조와 포피린 단위체들이 큰 전자적 상호작용을 하며 연결되어 있는 구조로, 광자 및 전자선으로의 응용을 위한 잠정적인 특성을 보여주고 있다. 본 연구실의 선행 연구에서 Zn 의 가간섭 거리 (Coherence length) 가 4.5 개의 포피린 단위체 정도로 연구 되었고, 또한 긴 포피린 배열체에서 에너지 전달 효율이 감소하는 경향을 보여주었다. 이러한 결과들은 긴 포피린 배열체에서 구조적 불균질성을 보여주는 결과이다. 따라서 본 연구에서는 메조 위치로 연결된 포피린 배열체의 길이에 따른 구조 정보를 명확하게 밝히고 긴 배열체에서의 구조적 불균질성을 줄이고자, 단분자 형광 분광학 (Single molecule fluorescence spectroscopy) 연구를 진행 하였다. 여기 편광 형광 분광학 (Excitation polarization fluorescence spectroscopy) 실험을 통해 형광 세기의 변조 깊이 (Modulation depth) M 값을 측정하였고, 포피린 배열체의 크기가 작을 때 M 값이 1에 가깝고, 크기가 커짐에 따라 M 값이 0에 가까운 값으로 변화하는 것을 관찰하였다. (그림 1a) 이는 포피린 배열체가 작을 때는 선형 구조를 갖지만, 길어짐에 따라 꼬여있는 구조가 됨을 보여준다. 실험적 결과 뿐 만 아니라 시뮬레이션을 통한 계산 결과도 이와 같은 결과가 잘 나타난다. (그림 1b) 더 나아가 긴 분자 시스템 (Z64, Z96 그리고 Z128) 에 대하여 용매 증기 어닐링 (Solvent vapor annealing) 방법을 통해 구조가 변화하는 것을 관찰하였다. (그림 2a) 긴 포피린 배열체에서 용매 증기 어닐링 이후에 M 값이 커지는 것을 관찰하였고, 이는 용매 증기로 인해 포피린 분자를 감싸고 있는 PMMA 고분자가 부풀어서 포피린 배열체 분자의 꼬인 구조가 풀린 것임을 보여준다. 이 해석을 뒷받침 하기위해, 초고해상도 국지화 현미경법 (Super-resolution localization microscopy) 을 통해 Z96 분자에서 형광을 내는 위치들을 추적하여 분자 구조를 직접적으로 살펴보았다.

용매 증기 어닐링 전에는 분자의 구조가 30 nm 이내로 뭉쳐 있는 구조들을 갖고 있다가 용매 증기 어닐링 후에는 최대 거리가 80 nm 정도로 긴 구조를 갖는 분자들을 발견하였다. (그림 2b) 이는 꼬여있던 Z96 분자가 용매 증기 어닐링 이후에 퍼진 구조로 변화하였음을 보여준다. 이러한 연구는 포피린 연결체가 분자 광자 및 전자선으로 사용됨에 있어서, 길이에 따른 구조적 불균질성 뿐만 아니라 그러한 불균질성을 줄이는 방법에 대한 정보를 제시해 줄 것이다.

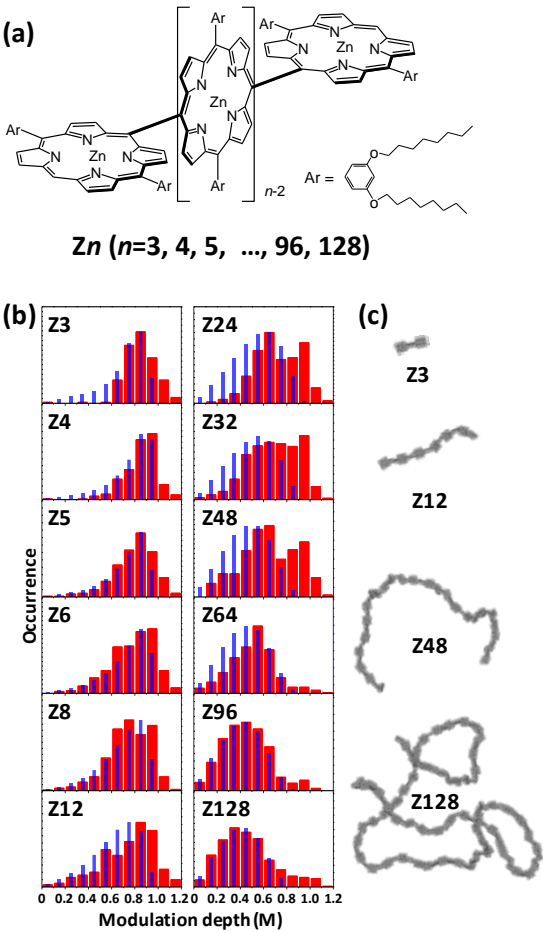


그림 1. (a) 메조 위치로 연결된 포피린 배열체, (b) 크기에 따른 포피린 배열체의 M 값의 히스토그램 (실험:빨강, 계산:파랑), (c) 대표적인 계산된 포피린 배열체의 구조.

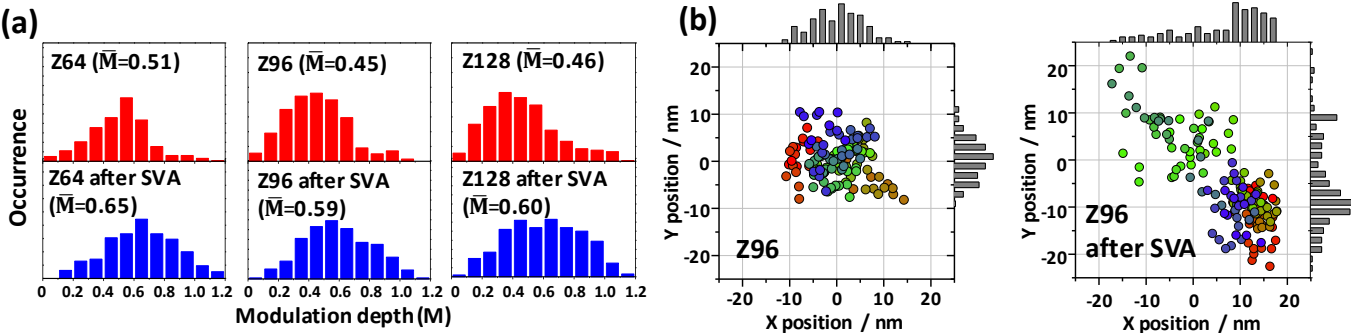


그림 2. (a) Z64, Z96, Z128 의 용매 증기 어닐링 전 (빨강), 후 (파랑) 의 M 값의 히스토그램, (b) Z96 의 용매 증기 어닐링 전 (좌), 후 (우) 의 대표적인 발광체들의 중심 지점.

2. 선형 포피린 삼량체에서의 대칭을 깨는 전하이동 규명

메조 위치의 탄소간의 공유결합으로 직접 연결된 선형 포피린 삼량체(ADA)를 목표 분자체로(A는 전하 받개, D는 전하 주개) 설정해서 4극자 대칭을 깨는 전하 이동의 관한 연구를 수행했다(그림 1). 4극자 대칭을 깨는 전하 이동은 결국 두 개의 포피린 단위체(D에서 A)사이의 전하 이동을 의미하며 결국 쌍극자 상태를 이루게 된다. 이와 같은 연구를 실험적으로 증명하기 위해서는 적절한 대조군이 반드시 필요한데 AAA가 무극성 삼량체로서, AD는 쌍극자 상태 기준 분자로 본 연구에 사용했다. 가장 기본이 되는 정류상태 흡광과 형광 스펙트럼을 통해 각 분자들의 바닥상태와 들뜬상태가 용매의 극성에 얼마나 영향을 받는지를 볼 수 있었다.

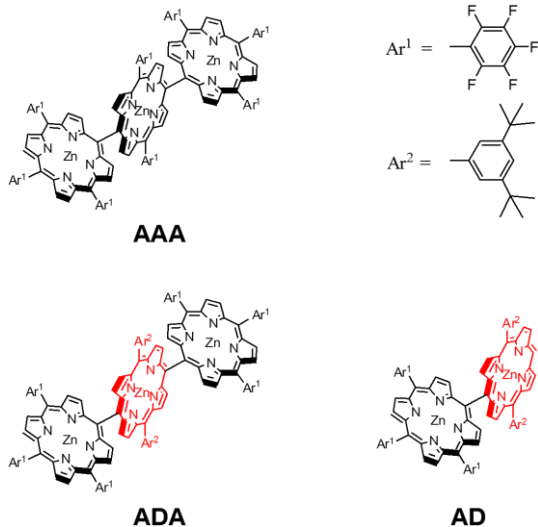


그림 1. AAA, ADA, AD 포피린 배열체의 분자 구조.

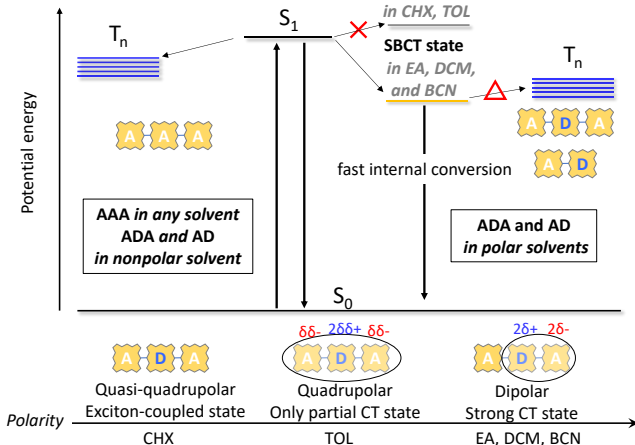
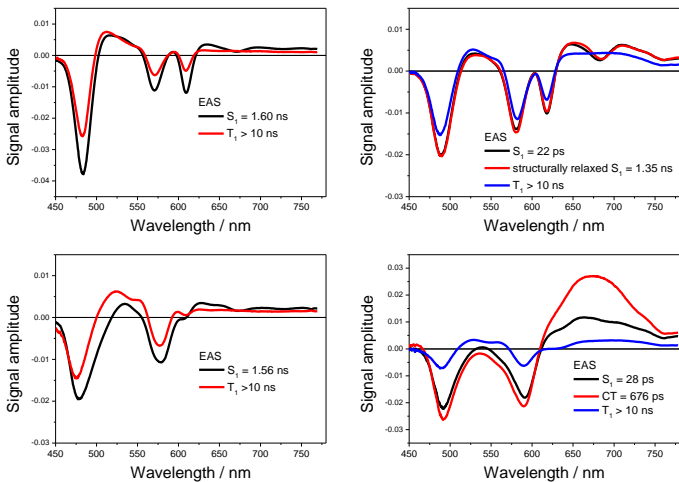


그림 2. 톨루엔(좌상)과 벤조나이트릴(좌하) 용매에서 ADA의 순간흡수스펙트라에서 도출해낸 진행 스펙트라, 여러 용매에서의 AAA, ADA, AD의 전체적인 들뜬상태동역학 요약 그림(우).

먼저, 기본적인 광물리적 성질을 밝히기 위해서 정류상태 흡광 및 형광 스펙트럼을 측정을 했다. 무극성 삼량체인 AAA에서는 다섯 개의 용매에 영향을 받지 않은 반면에 ADA와 AD는 EA보다 극성이 크거나 같은 용매에서 형광이 장파장으로 끌리고 더 넓은 양상을 확인했다. 이러한 특징이 형광에서 나타나는 경우, 일반적으로 단순히 Frank-Condon 상태가 용매에 따른 에너지 변화에 기인할 수도 있고, 그 상태에서 추가적인 전하 이동 과정을 통해 전하 이동 상태에 도달하여 생기는 변화일 수도 있다. 이를 구분하기 위해 시간분해 형광 스펙트럼을 TCSPC 측정을 통해 5 나노미터 간격으로 받아서 재구성하는 과정을 진행했다. AAA는 모든 용매에서, ADA와 AD는 CHX와 TOL에서 조사하는 파장에 영향을 받지 않는 형광 수명을 관찰 할 수 있었고 반면, 가장 극성이고 점도가 높은 BCN에서 ADA와 AD는 시간에 따라 형광 스펙트럼이 장파장 쪽으로 가는 것과 동시에 형광 세기가 줄어들을 볼 수 있었다. 이는 ADA가 빛을 받아 들뜬 상태에서 전하 이동으로 인해 대칭이 깨진 쌍극자 상태로 이동했다는 증거가 된다. 순간흡수분광법을 통해서 ADA와 AD가 EA, DCM, BCN 용매에서 대칭을 깨는 전하이동 과정이 존재한다는 것을 관찰할 수 있었다(그림 2). 흥미롭게도 일반적인 전하이동을 통해 대칭이 깨지는 속도가 용매의 극성과 같은 경향을 갖는 반면 ADA와 AD는 주로 용매의 점성에 영향을 받는 것으로 밝혀졌다. 즉, 점성이 클수록 대칭깨짐전하이동의 속도가 느려지는 경향이 나타났고 따라서 대칭깨짐전하이동 과정이 단순한 용매화 과정에 영향을 받거나 에너지적으로 추진력을 받는 것 보다 구조적으로 변화하는 과정이 대칭깨짐전하이동 과정에 필수적인 역할을 한다고 결론을 내릴 수 있었다.

Polaron Generation in Polythiophene Disordered Crystalline Domains

유기광전자 소자 발전에 전도성 고분자는 핵심적 역할을 해왔다. 전도성 고분자를 기반으로 만들어진 광전지는 사용되는 용매, 열처리, 도핑 등의 제작 조건에 의해 효율이 크게 변한다. 이러한 조건 차이에 따른 소자 효율의 변화는 소자를 구성하는 전도성 고분자의 미시-중시적 구조 변화에 연관되어 있다. 고체 상태의 전도성 고분자는 분산력과 파이-파이 상호작용의 합으로 인해 고분자 사슬끼리 평행하게 맞닿아 있는 적층 구조(H-aggregate)의 결정상(crystalline phase)과 그 주변을 둘러싸고 있는 무작위 코일(random coil) 형태의 비결정상(amorphous phase)으로 이루어져 있다. 지금까지는 고분자

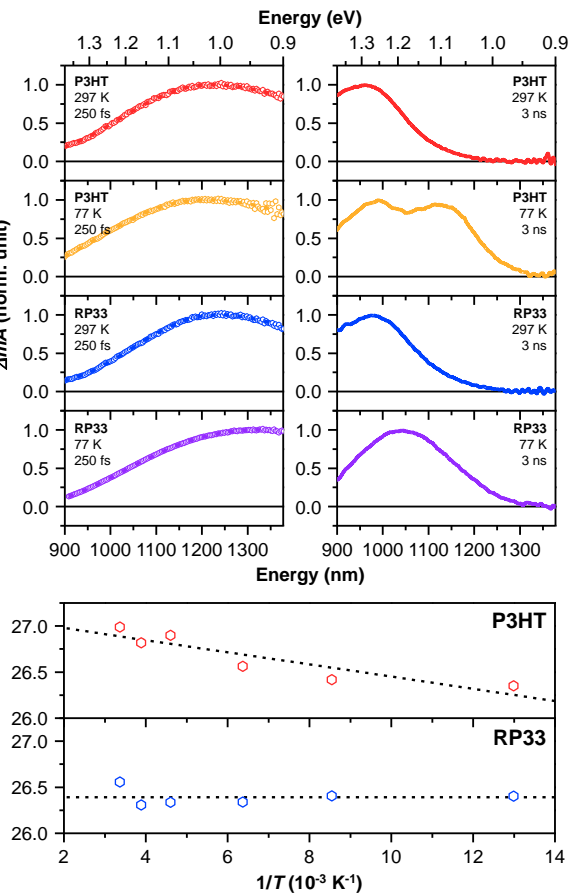


그림 2. (좌측 상단) 250 펨토초 및 (우측 상단) 3 나노초에서 P3HT와 RP33의 들뜬 상태 흡수 스펙트럼, (하단) 온도에 따른 폴라론 생성 속도의 변화를 보여주는 Arrhenius 그래프.

에서는 추가적인 1150 nm의 밴드가 관측된다(그림 2). 이는 저온에서 전하 분리에 실패한 엑시톤이 트랩에 빠진 것으로 해석된다. 반면 RP33의 경우 트랩에 빠진 엑시톤의 들뜬 상태 흡수는 관측되지 않고 폴라론의 흡수만 관측되는 것을 통해 저온에서 비편재화를 통해 효과적으로 전하 분리가 진행되는 것을 확인할 수 있었다. 전하 분리에 요구되는 활성화 에너지를 구하기 위해 온도의 변화에 따른 폴라론 생성 속도를 측정 한 결과 P3HT의 경우 0.05 eV의 에너지 장벽이 있는 반면 RP33은 전하 분리에 에너지가 필요하지 않은 것을 확인했다. RP33의 효율적인 전하 분리는 핵심 치환기를 제거함으로써 증가된 엑시톤 비편재화와 뒤트린 구조로 인한 엑시톤 및 폴라론 쌍의 에너지 상승이 전하 분리에 추가적인 추진력을 주었기 때문으로 생각된다(그림 3).

본 연구는 결정성 증대에 초점이 맞춰진 유기 광전자 소자물질 개발 추세에 새로운 시각을 제시하는 것으로 적절한 구조 불균일성이 전자 생성 효율을 향상시키는 메커니즘을 밝혔다는데 의의를 지닌다.

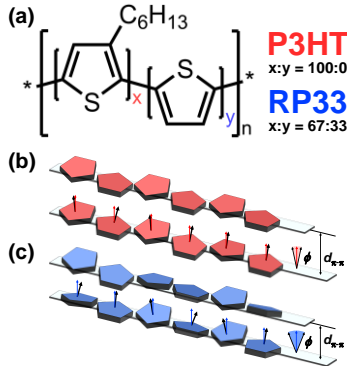


그림 1. (a) P3HT와 RP33의 화학식, 결정상 내 (b) P3HT와 (c) RP33의 구조.

점을 맞춰 소자 물질을 개발하였다. 하지만 최근 기존 물질보다 결정성이 떨어지거나 결정상이 아예 존재하지 않는 물질을 이용해 높은 효율의 광전자소자를 제작한 경우가 보고됨에 따라 구조 불균일성이 전자 생성에 미치는 영향에 대한 관심이 높아지게 되었다. 따라서 본 연구진은 대표적인 전도성 고분자 poly(3-hexylthiophene) (P3HT)를 개량해 핵심 치환기가 33% 정도 제거된 폴리싸이오펜인 RP33을 합성하고 (그림 1) 고체상에서 이들의 전자 분리와 관련된 들뜬 상태 동역학을 연구하였다.

P3HT에서는 폴라론, 즉 자유전자가 광여기 직후 생성된 단일항 엑시톤과 폴라론 쌍이 분리되는 전하분리현상을 통해 생성된다는 것이 알려져 있다. 전하 분리 과정 중 전하간의 쿨롱 인력을 극복하기 위해 필요한 활성화 에너지는 적층 구조를 통한 전자 비편재화를 통해 극적으로 낮아진다. 순간 흡수 분광법을 이용해 엑시톤의 비편재화를 확인해본 결과 P3HT의 경우 들뜬 상태 흡수 밴드가 모든 온도에서 1225 nm 중심으로 나타나는 반면 RP33의 경우 상온에서 1225 nm 중심으로 나타났던 밴드가 77 K에선 1325 nm로 이동하는 것을 통해 엑시톤 비편재화가 증가하는 것을 확인하였다. 광여기 후 수 나노초 시간 영역에서는 엑시톤과 폴라론 쌍의 시그널이 사라지고 폴라론과 같이 수명시간이 긴 여기 종의 시그널만 남게 된다. 상온에서는 P3HT와 RP33 모두 폴라론에 의한 1000 nm의 들뜬 상태 흡수가 관측되는데, 온도가 낮아질 경우 P3HT

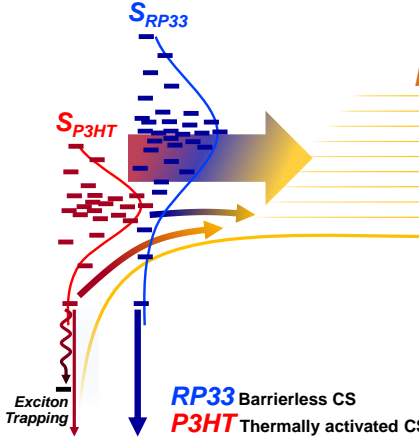


그림 3. P3HT와 RP33의 에너지 구조와 온도 차이에 따른 폴라론 생성 모식도.

Studies on Perovskites

1. 단일항 분열 현상을 이용한 페로브스카이트 태양전지의 효율 증가

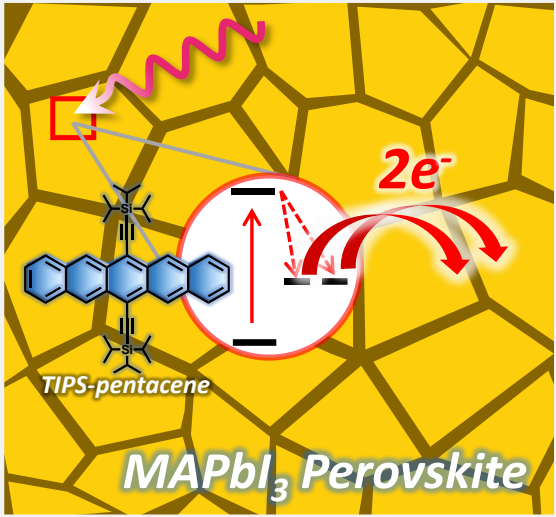


그림 1. 틱스-펜타신의 단일항 분열 현상이 접목된 MAPbI₃ 페로브스카이트 필름.

간 (lifetime) 측정에서도 두 층으로 구성된 필름의 형광 소멸시간이 MAPbI₃ 페로브스카이트만의 형광 소멸시간 보다 짧아지는 것을 통해 두 물질간의 전자 이동 (electron transfer)현상의 존재를 확인 할 수 있었다. 이 전자 이동 현상이 단일항 분열 현상을 통해 생성된 틱스-펜타신의 삼중항으로 부터 기인한다는 것을 보이기 위해서 순간 흡수 분광법을 이용하여 전자 이동 현상을 조사하였다. 틱스-펜타신만 존재하는 필름에서는 기존에 보고된 바와 같이 들뜬 상태 흡광이 단일항 분열 현상에 의해 시간이 지남에 따라 커지는 것을 확인하였다. 이러한 현상은 틱스-펜타신과 MAPbI₃ 페로브스카이트가 같이 존재하는 필름에서도 관찰됨에 따라 단일항 분열 현상의 유무가 MAPbI₃ 페로브스카이트에 의해 영향을 받지 않는 것을 확인하였다. 하지만 삼중항에서의 흡광을 나타내는 525 nm에서의 감쇠곡선이 틱스-펜타신만 있는 경우와 MAPbI₃ 페로브스카이트가 함께있는 경우가 다른 것을 확인했다. 이는 두 층으로 구성된 필름의 들뜬 상태에서 추가적인 동역학 (dynamics)이 존재한다는 것을 나타낸다. 이 추가적인 동역학의 정확한 원인을 규명하기 위해서 두 스펙트럼을 빼주었다 (Figure 2). 그 결과 500 nm 근방에서 추가적인 들뜬 상태 흡광을 확인 할 수 있었다. 기존 연구에 따르면 이 추가적인 흡광 스펙트럼은 필름 상태에서 틱스-펜타신의 양이온 (cation)이 형성된 것에 의한 것으로 이를 통해 단일 분열 현상이 일어난 후 틱스-펜타신에서 MAPbI₃ 페로브스카이트로의 전자 이동 현상이 일어난 다는 것을 규명할 수 있었다. 이러한 연구 결과는 단일항 분열 현상을 페로브스카이트에 적용할 수 있다는 것을 최초로 증명한 것이다. 따라서 본 연구 결과를 바탕으로 높은 효율의 태양전지 제작 뿐만 아니라 페로브스카이트 태양전지 제작에 있어 새로운 길을 개척할 수 있을 것으로 판단된다.

단일항 분열 현상 (singlet fission)은 하나의 단일항 (singlet) 여기자(exciton)가 두 개의 삼중항 (triplet) 상태의 여기자로 분열 하는 현상으로 이를 통해 하나의 광자 (photon)로 부터 두 개의 전자를 만들어 낼 수 있는 현상이다. 이 현상을 통하여 단일접합 (single-junction) 광전지 (photovoltaic device)의 최대 효율을 32%에서 46%까지 올릴 수 있다는 것이 밝혀지면서 최근 많은 연구가 진행되어 왔다. 하지만 지금까지 보고된 단일항 분열 현상과의 접목을 통해 제작된 광전지들의 효율이 매우 낮았기 때문에 실생활로의 응용에 있어 문제점을 가지고 있었다. 이에 본 연구단에서는 높은 태양전지 (solar cell) 효율을 가지고 있는 MAPbI₃ 페로브스카이트 (perovskite) 태양전지에 높은 효율의 단일항 분열 현상이 보고된 틱스-펜타신 (TIPS-pentacene)의 접목 가능성을 연구하였다 (Figure X). 먼저 정류상태 (steady-state) 흡광(absorption) 스펙트럼에서 틱스-펜타신과 MAPbI₃ 페로브스카이트의 두 개의 층 (bilayer)으로 구성된 필름의 흡광 스펙트럼이 틱스-펜타신과 MAPbI₃ 페로브스카이트 각각의 흡광 스펙트럼의 합과 거의 일치하는 것을 확인 하였다. 이를 통해 두 물질에서의 전자 준위간의 상호작용 (electronic interaction)은 무시할 수 있다는 것을 확인할 수 있었다. 뿐만 아니라 TCSPC를 이용한 형광의 소멸시

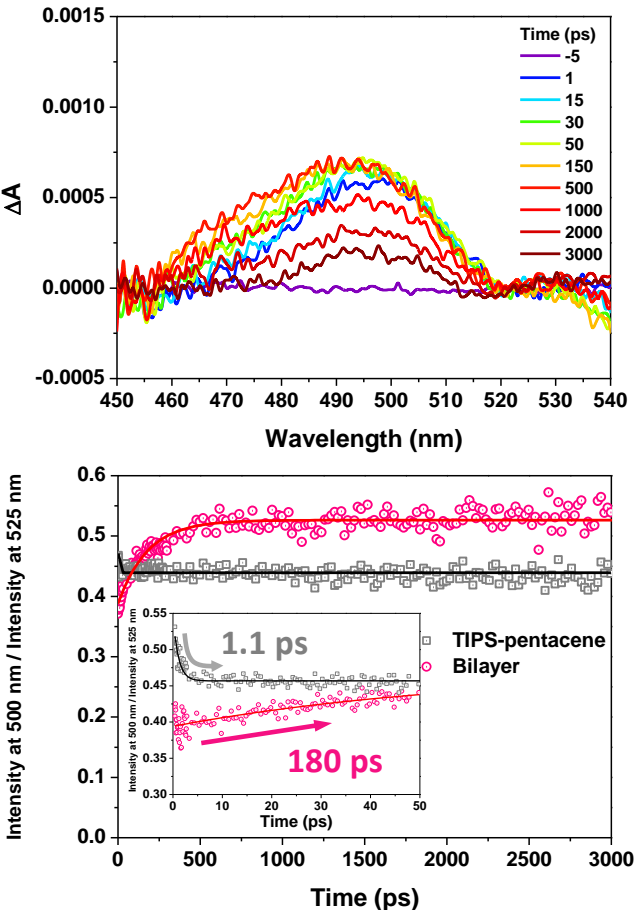


그림 2. 틱스-펜타신과 MAPbI₃ 페로브스카이트 두 층으로 구성된 필름의 순간 흡수 스펙트럼에서 틱스-펜타신만의 순간 흡수 스펙트럼을 빼준 스펙트라(상). 525와 500 nm에서의 시그널 세기 비율의 동역학(하).

2. 세슘 할라이드 페로브스카이트 나노결정의 조성에 따른 전하 수송체 (hot carrier relaxation) 동역학 연구

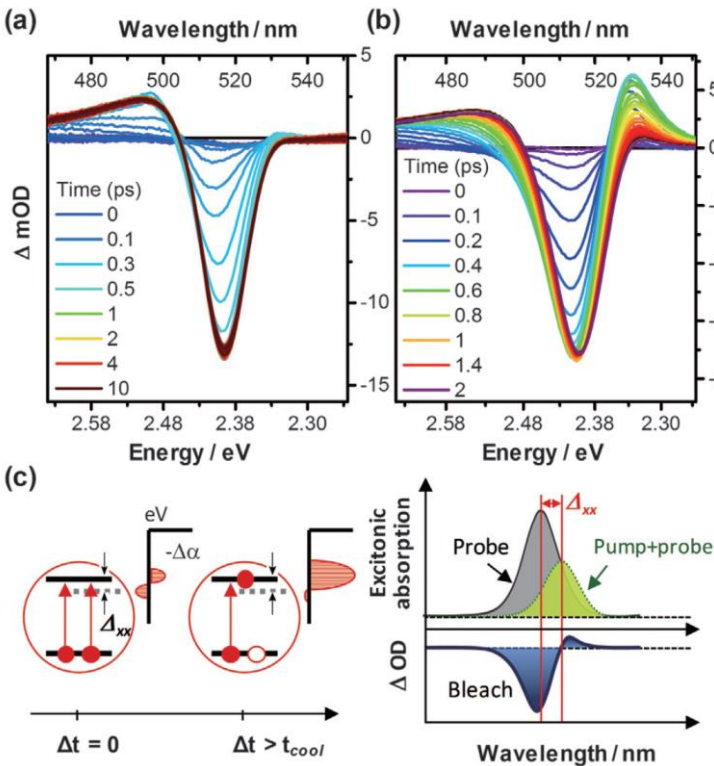


그림 1. CsPbBr₃ 나노결정의 순간흡수스펙트럼 / 첫 번째 엑시토닉 밴드로의 광여기 (좌측 상단), 높은 에너지 스테이트로의 광여기 (우측 상단), 핫 캐리어 이완 과정에 대한 그림 (하단)

본 실험으로부터 세슘 할라이드 페로브스카이트 양자점에서 브롬 (Br) 대비 아이오딘 (I)의 조성이 증가할수록 핫 캐리어 이완시간이 감소하는 것을 관찰하였다. 또한, 할라이드 조성이 변하면서 할라이드 이온의 오비탈의 영향으로 가전자대 (Valence Band)의 전자 구조는 변하였지만, 전도대 (Conduction Band)는 변하지 않는 것을 계산을 통해 알게 되었다. 그러므로, 할라이드 조성에 따라 달라지는 핫 캐리어 이완은 주로 가전자대의 홀 전자상태밀도 (Density of State)에 의존한다는 것을 알 수 있었으며, 이는 CsPbI₃ 나노 결정보다 CsPbBr₃ 나노 결정에서 홀 준위 (hole state)와 포논 모드 사이에 더 큰 중첩 (Overlap Integral)이 있음을 보여주었다. 이 연구를 통해 우리는 페로브스카이트 양자점을 이용한 소자 제작 시 할라이드 조성에 대한 이해를 제시해줄 수 있었다.

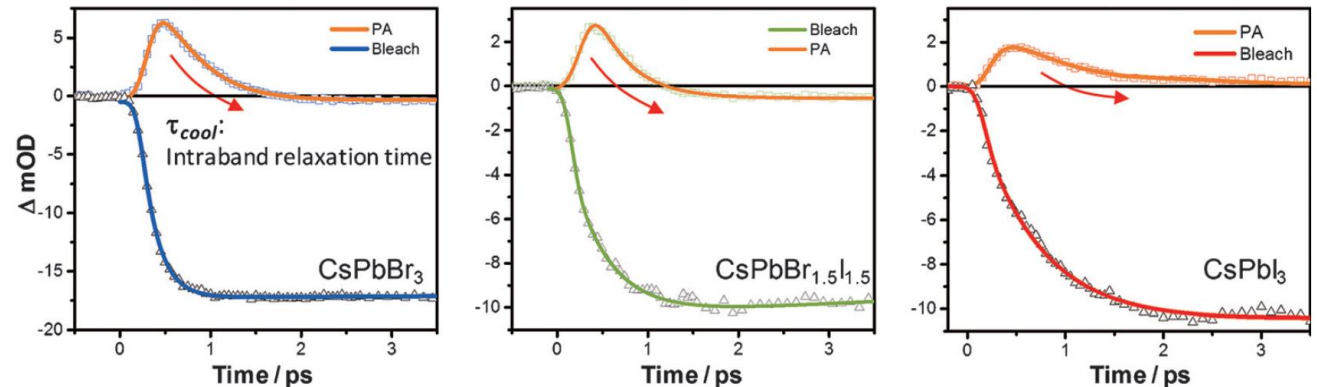


그림 2. 광유도흡수와 바닥상태표백에서의 순간흡수 동역학. 광유도흡수 소멸시간과 광유도bleaching 생성 시간은 각 시료에서 310, 380, 580 fs로 동일하게 나타남. / CsPbBr₃ (좌), CsPbBr_{1.5}I_{1.5} (중), CsPbI₃ (우).

페로브스카이트 나노 결정 (Perovskite Nanocrystal)은 그 시료가 보여주는 매우 뛰어난 광학적 특성 (높은 양자효율, 손쉬운 밴드 갭 조절, 좁은 폭의 발광 스펙트럼)을 보임에 따라 최근 몇 년간 많은 연구가 진행되고 있다. 이러한 특성들을 이용해 다양한 분야의 응용 연구가 진행되고 있는 가운데 특히 발광소자 (LED)에 대한 연구가 가장 활발히 진행되고 있다. 본 연구에서는 무기 할라이드 페로브스카이트 (Inorganic Halide Perovskite) CsPbX₃ 나노 결정에서 할라이드의 조성에 따라 달라지는 핫 캐리어 이완 동역학을 관찰하였다.

순간흡수 분광법 (Transient Absorption Spectroscopy)을 통해 할라이드의 조성이 다른 세 가지 시료 (CsPbBr₃, CsPbBr_{1.5}I_{1.5}, CsPbI₃)에 대해 핫 캐리어 이완 시간의 차이를 측정하였다(그림 1, 2). 다른 일반적인 나노 결정들과 비슷하게 높은 에너지의 여기광을 조사해 주었을 때는 광유도 흡수 (PA)가 우세하게 나타났지만, 낮은 에너지의 여기광을 조사해 주었을 때는 광유도 흡수를 거의 보이지 않았다. 이는 전형적인 엑시톤-엑시톤 상호작용이며 상태 채움 (state filling)으로 인해 캐리어가 최저 에너지 스테이트에 축적되면서 광유도 흡수는 소멸되고 밴드 엣지 표백 (Band-edge bleaching)으로 대체된다. 각 시료에서 광유도흡수 소멸시간과 바닥상태 표백은 310, 380, 530 fs로 동일한 시간을 보였다.

3. 비화학양론적 페로브스카이트를 이용한 효율적인 발광소자 개발

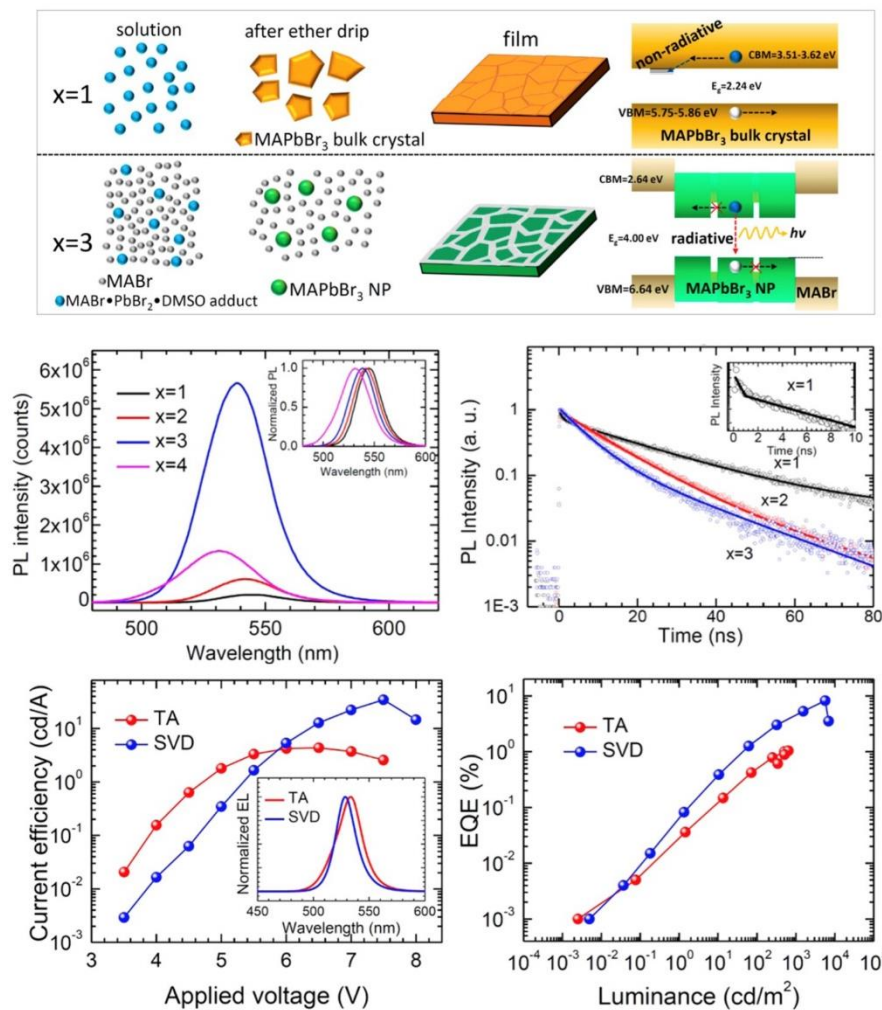


그림 1. 메틸암모늄브롬화납 페로브스카이트의 비화학양론적 합성 방법을 이용하여 제작한 박막과 발광소자의 성질.

메틸암모늄브롬화납 페로브스카이트 박막을 만들게 되면, 과량의 브롬화메틸암모늄에 의해 표면이 부동태화 되어 표면 결함의 영향이 줄어들 뿐만 아니라, 15 나노미터 크기의 나노 결정들로 구성된 박막이 in-situ로 형성되어 발광 성질이 매우 개선되는 것을 확인하였다.

브롬화메틸암모늄을 요오드화납에 비해 3배 과량 넣게 되면, 페로브스카이트 결정들 사이에 브롬화메틸암모늄이 채워져 이 여분의 브롬화메틸암모늄이 페로브스카이트 결정 표면을 부동태화 시켜주고, 페로브스카이트에 비해 훨씬 큰 밴드갭이 전하수송체를 이웃한 결정으로 빠져나가기 어렵게 한다. 또한 결정들간의 열에 의한 융합을 막아주어 형성된 나노입자들이 큰 결정을 형성하지 못하게한다. 투과전자현미경에 의해 이렇게 박막에 형성된 나노 결정들을 확인하였다. 이로 인해 광발광 세기가 비화학양론적 페로브스카이트 박막에서 28 배 가량 증가하는 것을 확인하였다. 특이한 점은 비화학양론적 페로브스카이트 박막에서 기존 박막에서는 보이지 않던 빠른 전하수송체 재결합이 관찰되었고, 이는 박막 내 형성된 나노입자 내 전하수송체들의 방사성 재결합 (radiative recombination)으로 인해 나타나기 때문이라 설명할 수 있다. 이에 더하여 공초점 형광현미경을 사용하여 형성된 나노입자에서 훨씬 더 빠른 형광 소멸 시간을 관측할 수 있었다. 또한 이 박막을 실제 발광 소자에 적용하여 최대 34.46 cd/A의 전류효율, 8.21%의 외부양자효율을 보이는 녹색 발광소자를 제작하는데 성공하였다(그림 1).

이는 페로브스카이트 기반 발광소자의 성능이 유기발광소자 (OLED) 혹은 양자점발광소자 (QLED)에 필적할만하다는 것을 보여주는 결과이고, 색순도, 경제성, 제작용이성 등에서 두 발광소자의 단점을 보완할 수 있는 발광소자의 개발 가능성을 보여준 결과이다. 또한, 고효율의 원인을 기초 연구 관점에서 분석하여 앞으로의 페로브스카이트 기반 발광소자의 상용화를 앞당기기 위해 근간이 되는 방법론을 제시하였다. 이 연구를 기반으로 페로브스카이트 기반 발광소자를 설계하고, 최적화하는 데 있어서, 결정의 형태를 조절하는 것에 대한 논의가 더욱 활발해질 것이다.

유·무기 할라이드 페로브스카이트 (Organic Inorganic Halide Perovskite) 물질은 이를 이용한 태양전지 연구가 시작된지 5년만에 급격한 효율 향상이 이뤄지면서, 친환경 태양전지의 차세대 물질로서 각광받고 있다. 이에 더하여이 물질의 독특한 광전기적 성질이 밝혀지면서, 다양한 광전기소자에의 응용에 박차를 가하고 있다. 이 중에서도 페로브스카이트 박막의 쉬운 밴드갭 조절 성질, 좁은 발광 반치폭, 높은 발광 양자 수율은 이 물질이 발광소자에 응용될 수 있는 좋은 후보군임을 보여주었다. 하지만 최근 보고된 페로브스카이트 기반 발광 소자의 경우는 박막 내 전하수송체의 재결합을 유도하지 못하여, 1 cd/A 보다 낮은 전류 효율 (current efficiency)과 1% 이하의 최대외부양자효율(maximum external quantum efficiency)를 보여주었다.

최근 연구에서는 메틸암모늄브롬화납 8~20 나노미터 크기의 나노입자가 90%를 넘는 매우 높은 발광 양자 수율을 보인다는 연구 또한 연구되었는데, 양자갇힘 효과 (quantum confinement effect)가 나타나지 않는 영역에서 이러한 높은 수율을 보였다는 점에서 매우 놀라운 결과이다. 우리 연구실은 성균관대학교 박남규 교수 연구진과의 공동 연구로, 브롬화메틸암모늄을 브롬화납에 비해 과량 넣은 비화학양론적

4. 안정성이 크게 향상된 페로브스카이트 나노 결정/고분자 복합 박막의 제작

유·무기 할라이드 페로브스카이트 (Organic Inorganic Halide Perovskite, OHP)는 높은 양자효율 (Photoluminescence Quantum Yields)과 색순도 등의 뛰어난 성질을 갖고 있어 발광소자 (Light Emitting Diodes)로의 응용이 각광받고 있지만 물질 자체 및 소자 내에서의 낮은 안정성은 앞으로 해결해야 할 과제로 남아있다. 본 연구실에서는 유·무기 할라이드 페로브스카이트의 낮은 안정성을 향상시키기 위해 고분자 (Polydimethylsiloxane, PDMS) 내에 나노미터 크기의 페로브스카이트를 성장시켜 박막을 제작하는 새로운 방법의 연구를 진행하였다. 그 결과 물질의 뛰어난 광학적 성질을 그대로 유지하며 안정성이 크게 향상된 박막을 제작할 수 있었다. 이 방법은 발광소자에 응용되었을 때 높은 효율 및 소자의 안정성을 극대화 할 수 있는 가능성을 보여준다.

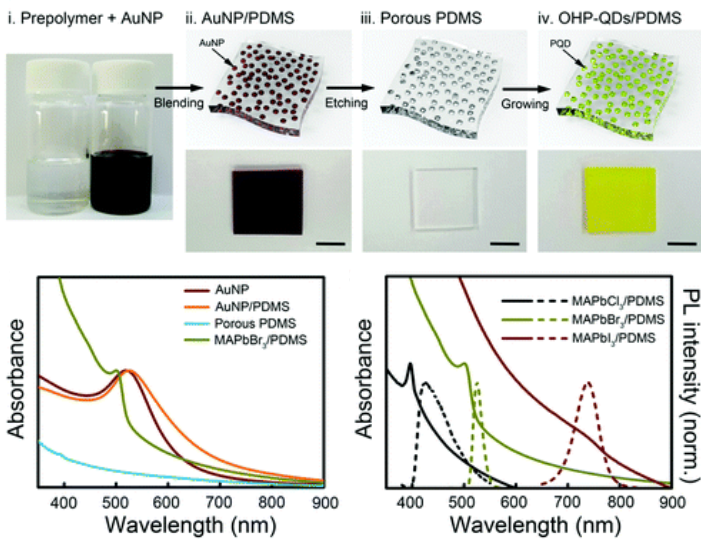


그림 1. 다양한 종류의 페로브스카이트 나노결정/고분자 혼합 필름 제작.

안정성을 갖는 페로브스카이트 나노결정/고분자 복합 박막을 제작하였다 (그림 1). 여러 크기의 금 나노입자를 사용하여 다양한 크기의 페로브스카이트 나노결정 복합 박막을 만들었고, 크기 에 따른 구속 효과 (Confinement Effect)의 정도 차이에 의해 흡광 및 형광 스펙트럼의 이동을 확인 할 수 있었다(그림 2). 복합 박막의 형광 소멸 시간에서 빠른 소멸 시간은 다중 엑시톤의 재결합에 의하여 나타나고, 느린 소멸 시간은 단일 엑시톤의 재결합에 의하여 나타나는데 성장된 페로브스카이트 나노결정의 크기가 클수록 다중 엑시톤에 의해 나타나는 소멸 시간의 비중이 줄어드는 것을 관찰 할 수 있었다. 또한 위 방법으로 제작된 페로브스카이트/고분자 복합 박막은 최고 10%의 양자효율을 보였고, 이는 기존 스펙코팅 방법으로 제작된 동일 물질의 박막에 비해 약 5배 높은 결과이다.

발광소자 등에 응용되는 페로브스카이트 나노결정의 양자효율은 합성방법 및 조성의 변화 등의 연구를 통해 90% 이상으로 높아졌지만, 물질의 안정성은 약 1개월 정도로 제한되어 있다. 또한, 페로브스카이트 나노결정 크기의 정밀한 제어는 금속 등 다른 유형의 나노입자에 비해 상당히 어려운 상태이다. 여러 연구들에서 반도체 나노입자의 안정성을 향상시키기 위해 고분자 캡슐화 된 나노입자 복합 박막이 사용되었지만, 반도체 나노입자가 고분자와 단순히 블렌딩되는 기존의 제조 방법은 고분자 매트릭스 내 반도체 나노입자의 응집 (Aggregation) 및 광학 특성의 변성 (Degeneration)을 가져온다. 이를 해결하고자 본 연구실에서는 상대적으로 크기 조절이 쉬운 금 나노입자를 사용하여 고분자 주형을 만드는 새로운 방법 개발하였다. 이를 통해 페로브스카이트 물질의 뛰어난 광물리적 특성이 유지됨과 동시에 페로브스카이트 나노결정 크기의 정밀한 조절이 가능하고, 향상된

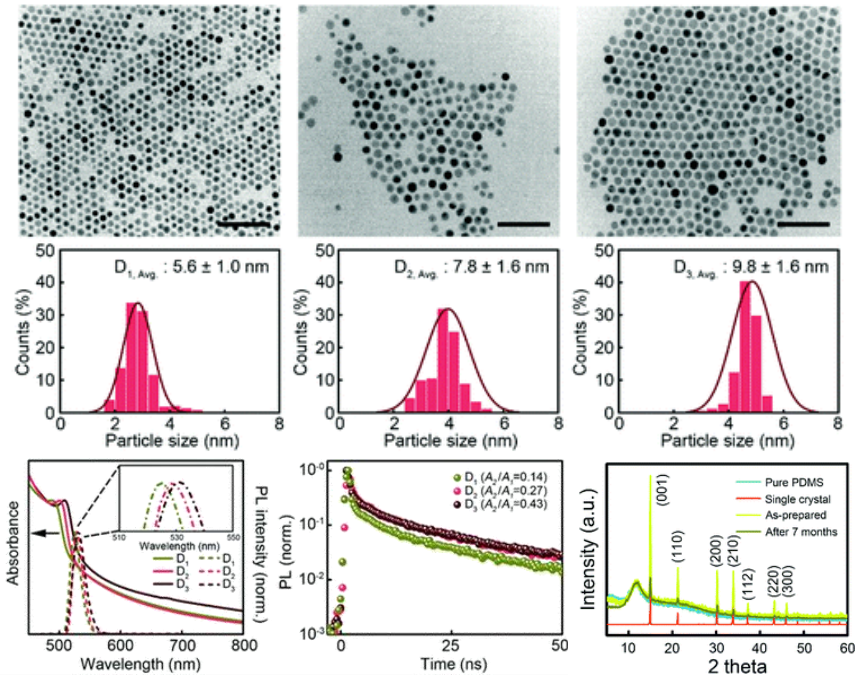
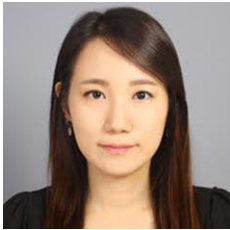


그림 2. 금나노입자의 크기 조절을 통한 혼합 박막 내 페로브스카이트 나노결정의 크기 조절 및 나노결정의 크기에 따른 흡광, 형광, 형광 소멸 시간의 변화 및 결정구조 분석

연구실 구성원



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



Secretary Kwon Jiwon
wcu-nanobio@yonsei.ac.kr



Post.Doctor Won-Young Cha
chawonyoung@yonsei.ac.kr



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



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



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



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



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



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



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



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



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



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



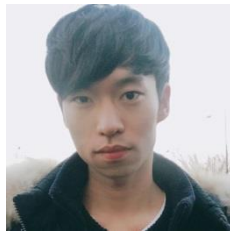
Master Course Seok Il Jung
sij92@yonsei.ac.kr



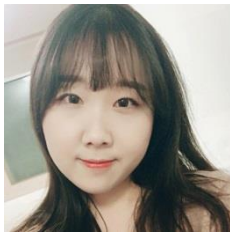
Ph.D. Course Juno Kim
kevinkjo@yonsei.ac.kr



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



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



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



Ph.D. Course Gakhyun Kim
gk310@yonsei.ac.kr



Ph.D. Course Sungsu Kang
rkdtdjtn12@yonsei.ac.kr



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



Visiting student HaeYeon Chung
sayu0412@snu.ac.kr

연구원 동정

석·박사 통합과정이었던 **정희재** 연구원은 2017년 8월 졸업하여 박사학위를 받은 후 2017년 9월부터 삼성 종합 기술원에서 커리어를 시작하였다. 박사 후 연구원이었던 **성영모** 박사도 2017년 11월부터 삼성 종합 기술원에서 커리어를 시작할 예정이다. 아울러 **차원영** 연구원도 졸업 후 9월부터 본 연구단에서 박사 후 연구원으로 활동을 시작하였다.

2017년 1월 **김진석** 그리고 **김태희** 연구원이 우리 연구실의 석·박사 통합과정으로 입학하였다. 김진석 연구원은 그의 첫 연구 프로젝트로서 확장 포피린 중 하나인 금 이온이 배위 결합한 헥사피린 분자의 들뜬 상태에서의 방향성 역전 현상에 대해 시분해 분광법을 이용해 주도적으로 연구를 진행해나가고 있다. 김태희 연구원은 공간 분해 분광법을 이용하여 포피린 분자 집합체에 대한 연구를 진행하고 있으며 더불어 형광 수명 이미징 분광법 개발에 힘을 쏟고 있다. 2017년 9월 부터 한 명의 석·박사 통합과정 연구원과 금년부터 시행된 학부·대학원 연계 과정 연구원으로서 두 명의 학부 연구원이 우리 연구실에 추가 입학하였다. 석·박사 통합과정 연구원인 **김각현** 연구원은 다양한 유기 고분자로 구성된 나노 입자를 합성하고 유기 자기 저항 효과와 같은 자기장 효과를 시분해 분광법을 이용하여 연구를 진행할 예정이다. **강성수** 그리고 **박주미** 학부 연계 연구원은 본 연구단의 세미나와 실험을 참관하며 실력을 쌓아나가고 있다.

석·박사 통합과정인 **김우재**, **김태연** 연구원은 2017년 1월 16일부터 2월 3일까지 일본 이화학연구소의 **Tahei Tahara** 교수 연구실을 방문하여 시간 분해 순간 유도 라만 분광 기술 및 데이터 분석 방법에 대한 노하우를 습득하였다. 또한 선형 올리고 싸이오펜 분자의 엑시톤 동역학 연구를 펌프초 순간 유도 라만 분광법을 이용하여 실험을 진행하였다. 이후에 개선된 본 연구실의 라만 분광 장비를 통해 다양한 기능성 나노 분자체의 구조-성질 상관관계를 직접적으로 밝혀낼 수 있을 것으로 기대된다. 석·박사 통합과정인 **홍용석** 연구원은 지난 2017년 5월 16일부터 22일까지 일본 Kyoto University의 **Atsuhiko Osuka** 교수 연구실을 방문하였다. 이번 방문을 통해 메타 위치에 퍼렐렌이 삽입된 헥사피린 유사체들의 이온적 성질 규명을 위해 핵 자기공명분광법 실험을 수행하였고, 또한 자가조립이 가능한 헥사피린을 합성하기 위한 후보 시료들의 합성 계획에 대한 논의를 진행하였다.

올해는 총 4명의 연구원들이 우수한 연구 결과를 바탕으로 학회 포스터상 및 우수 논문상을 수상하였다(자세한 사항은 15,16 페이지 참조). 박사 후 연구원으로 본 연구실에 머물렀던 **성주영** 연구원은 한국 여성 과학 기술 단체 총 연합회에서 수여하는 미래인재상을 수상하였으며(2016.11.11) 동시에 한국 과학 기술 한림원(KAST)와 한국 대학 총장 협회에서 수여하는 s-oil 우수학위 논문 우수상을 수상하였다(2016.11.29). 석·박사 통합과정인 **홍용석** 연구원은 2017년 4월 대한화학회에서 주관한 제 119회 춘계 총회 및 학술발표회에서 한국 다우케미칼 우수 논문상을 수상하였다. 마찬가지로 같은 학회에서 석·박사

통합과정인 **정희재** 연구원은 동우화인켐㈜에서 주관하는 동우화인켐㈜ 대학원생 선정 포스터상을 수상하였고 석·박사 통합과정인 **차원희** 연구원은 대한화학회 우수포스터상을 수상하였다.

연구실 활동

올해 역시 본 연구실은 동계 워크샵과 하계 워크샵을 각각 2017년 2월 그리고 8월에 실시하여 연구원들의 연구 진행 상황에 대해 보고하고, 앞으로의 연구 방향에 대한 심도 깊은 토론과 의견 교류의 장을 열었다.



동계 워크샵과 하계 워크샵은 강원도 평창에 위치한 살바토레 펜션에서 실시하였으며, 세미나를 통해 2016년 하반기 및 2017년 상반기에 진행하였던 연구 내용 및 향후 계획에 대하여 발표 및 토론을 하였다.

5월 27일 스승의 날을 기념하여 **김동호 지도교수님**을 비롯하여 본 연구실을 거쳐가신 많은 선배님들이 모여 제 12회 기능성 파이전자 시스템 분광학 연구실 홈커밍데이를 빛내주셨다. 선배님들 그리고 지도 교수님과 함께 많은 추억과 덕담을 나누었고, 사제지간의 깊은 정을 확인 할 수 있는 뜻 깊은 시간을 보냈다.

우리 연구실은 2013년 부터 일본 Kyoto University의 **Atsuhiko Osuka** 교수 연구실과 공동으로 수행하고 있는 글로벌 연구실 사업(Global Research Laboratory)의 단계평가를 우수한 성과를 바탕으로 통과하였으며, 향후 2년 간 파이-파이 쌓임체에서의 엑시톤 확산 및 전하 분리 메커니즘, 페로브스카이트 양자점 나노소자에서의 엑시톤 및 전하 수송체 전달 동역학과 표면 방출과의 상관관계 등의 주제로 통해 후속 연구를 진행할 계획이다. 또한 한국 연구 재단에서 출연하는 전략과제 사업과 미공군(AFOSR)에서 지원하는 AOARD 사업에 2016년 12월 그리고 2017년 8월 부터 참여하게 되었으며 전자석 장비를 접목한 시공간 분해 분광법을 개발하여 전자 주개 받게 형태의 유기 분자 및 나노구조체에서의 자기장 효과(Magnetic field effect) 연구를 진행하게 되었다. 성균관 대학교의 **박남규 교수 연구팀**과 공동연구로 멀티스케일 연구 과제에 참여하게 되었으며 페로브스카이트 무기 나노소자에 대한 합성 및 분광학적 연구를 확장 진행하게 되었다. 더불어 삼성 미래육성 산업의 일환으로 최근 주목을 받는 QLED 산업의 3족·5족으로 구성된 무독성의 양자점에 대한 연구를 진행하고 있다.

성주영 연구원

2016년 11월
미래인재상
- 한국 여성 과학 기술 단체 총연합회



홍용석 연구원

2017년 4월
한국다우케미칼
우수 논문상 - 우수상
- 한국 다우케미칼, 대한
화학회



2016년 11월
S-Oil 우수학위 논문상 - 우수상
- 한국 과학 기술 한림원, 한국 대학 총장 협회



차원희 연구원

2017년 4월
대한화학회 우수논문상
- 대한화학회

"Stable and Size-
controlled
Perovskite
Quantum
Dots/Polymer
Composite Film"



세계 정상 화학지 Angewandte Chemie 의 세 편의 표지논문 선정
2017년 연세 리서치 매거진 보도

SPOTLIGHTS

YONSEI RESEARCH FRONTIERS - BASIC SCIENCE

13

Professor Dongho Kim and his Research Team
Published Three Articles Featured on
Cover of Angewandte Chemie

YONSEI RESEARCH (March 2017) Issue 4

YONSEI RESEARCH FRONTIERS - BASIC SCIENCE

BARB'S RULE

Three articles by Professor Dongho Kim and his research team were featured on the covers of the May 23 issue of Angewandte Chemie International Edition. The articles detail their research on the reversal of Möbius aromaticity and excited-state dynamics of corrole and porphyrin derivatives. The articles are titled "Extended Earring Porphyrins with Multiple Cofacial and Near-Infrared Absorption", "Triply Linked Corrole Dimers", and "Reversible Reversal in the Lowest Excited Triplet State of Arylethynyl Möbius Heteroarenes".

As a part of his research, Prof. Dongho Kim and his research team have studied the reversal of aromaticity of inorganic cyclic molecules in the lowest triplet state (T₁). Reversal of Möbius aromaticity in the T₁ state has been proposed theoretically by Baird in 1972 and has recently been experimentally demonstrated by Prof. Dongho Kim and his research team in 2016. In this study, "Aromaticity Reversal in the Lowest Excited Triplet State of Arylethynyl Möbius Heteroarenes", the aromaticity reversal in the T₁ state of Möbius aromatic in distinct counterpart of Möbius aromaticity mediated expanded porphyrin was demonstrated finally by time-resolved spectroscopy with an aid of quantum calculations.

In addition, the research team have reported the synthesis of corrole dimers and porphyrin derivatives and analyzed their aromaticity and excitation dynamics in the study of "Triply Linked Corrole Dimers" and "Extended Earring Porphyrins with Multiple Cofacial and Near-Infrared Absorption". Because these molecules are homologues of porphyrin molecules, which play a critical role in the natural functional proteins such as light harvesting, photosynthesis and oxygen delivery, the artificial synthesis of these molecules with in-situ characterization provides a great significance for the potential applications as artificial photosynthetic and photocatalytic systems.

These three studies of Prof. Kim and his research team were recognized for excellence and selected as the cover papers of Angewandte Chemie International Edition. Going forward, their continuous findings should have a number of important applications, particularly in terms of solar energy conversion, photodynamic therapy, and next-generation displays.

1. Professor of Yonsei University, 2. Prof. Dongho Kim, 3. Professor of Yonsei University, 4. Professor of Yonsei University

YONSEI RESEARCH (March 2017) Issue 4

25

Angewandte Chemie

Angewandte Chemie

Angewandte Chemie

네이처 자매지 'Nature Chemistry' 및 'Nature Communications'
논문 게재



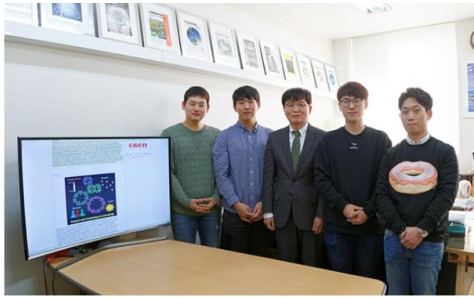
연세소식



본 연구실의 이중고리방향성’을 실현하는 동시에 ‘삼중항 바닥상태 방향성 뒤집힘’ 대한 결과가 세계 저명 학술지 Nature의 자매지인 “Nature Chemistry” (IF 25.870) 그리고 “Nature Communications” (IF 12.124)에 각각 게재 되었다.

- 1) 연구팀은 방향성 분자 다리가 삽입된 삼차원적 구조의 확장 포피린을 합성하는 데 성공하면서 삼차원 구조 유기물질도 방향성을 가질 수 있음을 입증해냈다. 이 물질은 외부 자기장의 영향 아래, 하나의 유기분자 내 독립적인 두 개의 방향성 고리전류를 동시에 가질 수 있다. 본 연구를 통하여 40여 년간 이론적으로만 제기되어 왔던 베어드 방향성(Baird aromaticity)을 가지는 화합물이 실제로 존재한다는 것을 증명한 세계 최초의 연구다. 또한, 1960년대에 로알드 호프만(Roald Hoffman)이 제시했으나 미제의 개념으로 남아 있던 ‘이중고리방향성(bicycloaromaticity)’을 국내 연구진이 세계 최초로 실현시킨 사례이기도 하다. 이번 연구 결과는 유기합성 분야에 큰 도약을 가져올 것으로 기대된다. ‘삼중항 바닥 혹은 들뜬 상태에서의 방향성 뒤집힘’ 연구는 반응물의 안정성 예측을 가능케 함으로써 광 선택적 합성 메커니즘을 밝히고, 효율성을 증가시키는 연구로의 새로운 장을 열어줄 것으로 전망된다. 아주 작은 슈퍼컴퓨터 개발을 위한 분자 스위치로도 활용할 수 있어 더욱 주목받고 있다.
- 2) 본 연구팀은 8, 12개 파이전자를 갖는 고리형 공액 화합물 (cyclic conjugated compounds) 을 이용해서 이 분자들이 빛의 유무에 따라 광학 이성질체화 속도가 차이 나는 현상을 들뜬 상태의 방향성 역전 현상을 이용해 설명하였다. 연구팀은 이성질체화 중간에 생기는 전이구조 (transition state) 에 주목하였는데, 방향성 역전현상에 따라 빛이 없을 때는 전이구조체가 반방향성을 가지며, 빛을 쬔 주었을 때는 분자가 들뜬 상태로 올라가 이 상태의 전이구조가 방향성을 나타내는 것을 계산 및 실험을 통해 확인하였다. 빛을 이용한 구조변화를 예측하고 조절한 연구 결과를 토대로 들뜬 상태에서의 반응물 안정성 예측을 통한 광 선택적 합성법 제안 등과 같은 후속 연구의 기반을 마련한 것이라 기대하고 있다. 연구팀은 파이전자 구조체 중 생물학적 및 광전자 공학적으로 산업 이용가치가 큰 다양한 파이전자 분자체들을 합성 및 제안하고, 이들의 물리화학적 특성을 시분해 분광학 기법으로 심도있게 분석한 연구로 이 분야를 선도하고 있으며, 이러한 연구는 태양광 에너지 변환, 광 동역학 치료, 디스플레이 등의 다양한 기술 적용 가능성을 보여줄 것으로 기대한다.

세계 정상 화학지 'Chemical Review'에 총설논문 게재



본 연구팀은 포피린 유사 분자들 중에서도 응용성이 뛰어나다고 알려진 확장 포피린 분자 시스템들에서 공액구조와 방향성 조절에 의한 물질 성질의 변화를 시공간 분해 분광학 기법을 이용하여 심도 있게 연구해온 결과들을 집대성하여 "Chemical Review" (IF 47.298)에 총설 논문을 게재하였다. 본 총설 논문에서는 확장 포피린에서 중요한 물성 중 하나인 방향성이 온도 및 용매 변화, 양성자 첨가 및 제거나 광유도 현상 등의 화학반응이 아닌 가역적인 방법에 의해 변화되고, 이에 따라 분자의 성질이 조절된다는 연구들이 그 우수성을 인정받아 게재되었다. 본 연구 내용은 향후 태양광 에너지 변환, 광 동역학 치료, 차세대 디스플레이 등의 다양한 기술 적용에 기여할 것으로 기대된다.

Peking University 초청 세미나 (2017년 4월 14일)
- Xing Da Lecturer로 선정

세계적인 우수한 과학자들에게 큰 명예로 꼽히는 Xing Da Lecture에 김 동호 교수가 2017년 4월 14일 발표 대상으로 선정되어 강연을 하였다. "Xing-Da" 강연은 세계 각지의 과학자들 간의 상호 교류를 촉진시키기 위해 1995년 시작되었고, 과학 분야 중 특히 화학 분야에서 커다란 영향력을 행사하는 사람에게 강연의 영예를 준다. 지난 20년간 500여명의 학계를 이끌어가는 과학자들이 강연을 하였고, 최근 김동호 교수는 시공간 분해능 분광학 분야를 대표하는 학자로 이 대열에 합류하였다. 이 강연에서 김 교수는 본 연구실의 이름이기도 한 Functional π -Electronic Systems (FPIES) 내에서의 엑시톤(exciton) 동력학을 밝혀 온 지난 십 수년간의 연구성과를 보여주는 "Characterization of Exciton Dynamics in Functional π -Electronic Systems"이라는 주제로 강연을 하였다.



미국 AOARD 과제 수주

연세대학교 화학과 김동호 교수 연구팀이 AFOSR (Air Force Office of Scientific Research)에서 출연하는 AOARD 연구 프로젝트에 2017년 8월 24일부터 3년간 참여하는 것으로 결정되었다. 본 연구단은 시공간 분해 분광법 기술에 자기장을 걸어주는 기술을 접목하여 유기 분자체에서부터 나노구조체에서의 자기장 효과를 연구하는 것을 목표로 매년 \$125,000.00에 달하는 연구비를 수주하게 되었다. 궁극적으로 본 연구는 최근 주목을 받고 있는 유기 반도체 소자에서 나타나는 자기저항 효과(organic magnetoresistance) 및 유기 발광 소자의 형광 효율의 변화 (organic electroluminescence)와 같은 자기장 효과를 근본적으로 이해하는 데에 큰 기여를 할 것으로 사료된다. "Magnetic Field Effects on Temporal and Spatial Dynamics of Functional Nanostructures"의 본 과제는 2020년 8월까지 진행될 예정이다.



글로벌 연구실 사업 우수 연구 성과 100선
- 기초학문 분야 최우수 연구 선정



국책 연구 사업 중 대표적인 글로벌 연구실 사업(GRL)에서 본 연구실이 국가연구개발 우수성과 100선에 대표 사례집으로 선정되었다. 글로벌 연구사업에서 본 연구팀은 엑시톤(exciton)의 동력학과 파이 공액 분자 시스템에서의 방향성 조절 등의 연구를 해외 공동 연구자인 교토대학교의 Atsuhiko Osuka 교수와 함께 수행해 왔으며, 매 해 우수한 저널들(JACS, Angewandte Chemie 등등)에 수십 편의 논문을 게재하였다. 위 연구 성과들의 우수성은 본 연구실의 지도 교수인 김동호 교수의 피 인용횟수(H-index 79)를 통해서도 드러난다.. 이러한 연구성과를 인정받아 본 연구실은 2018년 국가연구개발 우수성과 100선 중 기초학문 분야에서 최우수 연구로 선정되었다.

국내 외 연구논문 발표 (2016.10 ~ 2017. 09)

1. "Stacked antiaromatic porphyrins"

Ryo Nozawa, Hiroko Tanaka, Won-Young Cha, Yongseok Hong, Ichiro Hisaki, Soji Shimizu, Ji-Young Shin, Tim Kowalczyk, Stephan Irle, Dongho Kim, Hiroshi Shinokubo
Nat. Commun. **2016**, 7, 13620

2. "Symmetry-Dependent Intramolecular Charge Transfer Dynamics of Pyrene Derivatives Investigated by Two-Photon Excitation"

Sangsu Lee, Dongho Kim
J. Phys. Chem. A, **2016**, 120(46), 9217-9223

3. "Doubly N-Fused [24]Pentaphyrin Silicon Complex and Its Fluorosilicate: Enhanced Möbius Aromaticity in the Fluorosilicate"

Shin-ichiro Ishida, Jun Oh Kim, Dongho Kim, Atsuhiko Osuka
Chem. Eur. J., **2016**, 22(46), 16554-16561

4. "Octulene: A Hyperbolic Molecular Belt that Binds Chloride Anions"

Marcin A. Majewski, Yongseok Hong, Tadeusz Lis, Janusz Gregolinski, Piotr J. Chmielewski, Joanna Cybinska, Dongho Kim, Marcin Stepień
Angew. Chem. Int. Ed., **2016**, 55(45), 14072-14076

5. "meso-Nitro- and meso-Aminosubporphyrinatoboron(III)s and meso-to-meso Azosubporphyrinatoboron(III)s"

Daiki Shimizu, Seung-Kyu Lee, Dongho Kim, Atsuhiko Osuka
Chem. Asian. J., **2016**, 11(20), 2946-2952

6. "Pictet-Spengler Synthesis of Quinoline-Fused Porphyrins and Phenanthroline-Fused Diporphyrins"

Ke Gao, Norihito Fukui, Seok Il Jung, Hideki Yorimitsu, Dongho Kim, Atsuhiko Osuka
Angew. Chem. Int. Ed., **2016**, 55(42), 13038-13042

7. "Stable 3,6-Linked Fluorenyl Radical Oligomers with Intramolecular Antiferromagnetic Coupling and Polyradical Characters"

Xuefeng Lu, Sangsu Lee, Jun Oh Kim, Tullimilli Y. Gopalakrishna, Hoa Phan, Tun Seng Heng, Zhenglong Lim, Zebing Zeng, Jun Ding, Dongho Kim, and Jishan Wu
J. Am. Chem. Soc., **2016**, 138(39), 13048-13058

8. "Energetics of Baird aromaticity supported by inversion of photoexcited chiral [4n]annulene derivatives"

Michihisa Ueda, Kjell Jorner, Young Mo Sung, Tadashi Mori, Dongho Kim, Henrik Ottosson, Takuzo Aida, Yoshimitsu Itoh
Nat. Commun., **2017**, 8, 346

9. "S2 Fluorescence from [26]Hexaphyrin Dianion"

Won-Young Cha, Woojae Kim, Hirotaka Mori, Tomoki Yoneda, Atsuhiko Osuka, Dongho Kim
J. Phys. Chem. Lett., **2017**, 8 (16), 3795-3799

10. "Unveiling the Crystal Formation of Cesium Lead Mixed-Halide Perovskites for Efficient and Stable Solar Cells"

Jae Keun Nam, Myung Sun Jung, Sung Uk Chai, Yung Ji Choi, Dongho Kim, Jong Hyeok Park
J. Phys. Chem. Lett., **2017**, 8(13), 2936-2940

11. "Porphyrin Arch-Tapes: Synthesis, Contorted Structures, and Full Conjugation"

Norihito Fukui, Taeyeon Kim, Dongho Kim, Atsuhiko Osuka
J. Am. Chem. Soc., **2017**, 139(26), 9075-9088

12. "Thienylquinonoidal Porphyrins and Hexaphyrins with Singlet Diradical Ground States"

Koji Naoda, Daiki Shimizu, Jun Oh Kim, Ko Furukawa, Dongho Kim, Atsuhiko Osuka
Chem. Eur. J., **2017**, 23(37), 8969-8979

13. "Sequential N-alkylations of tetrabenzotetraaza[8]circulene as a tool to tune its optical properties"

Fengkun Chen, Yong Seok Hong, Dongho Kim, Takayuki Tanaka, Atsuhiko Osuka
ChemPlusChem, **2017**, 82(7), 1048-1051

14. "Push-pull Type Polychlorotriphenylmethyl Radicals: New Two-Photon Absorbers and Dyes for Generation of Photo-Charges"

Xiaojin Wu, Jun Oh Kim, Samara Medina, Francisco J. Ramirez, Paula Mayorga Burrezo, Shaofei Wu, Zheng Long Lim, Christoph Lambert, Juan Casado, Dongho Kim, Jishan Wu
Chem. Eur. J., **2017**, 23(32), 7698-7702

15. "Symmetry-breaking charge transfer in the excited state of directly linked push-pull porphyrin arrays"

Taeyeon Kim, Jinseok Kim, Hirotaka Mori, Seongchul Park, Manho Lim, Atsuhiko Osuka, Dongho Kim
Phys. Chem. Chem. Phys., **2017**, 19(21), 13970-13977

16. "Broadband Visible Light Harvesting N⁴N Pt(II) Bisacetylide Complex with Bodipy and Naphthalene Diimide Ligands: Förster Resonance Energy Transfer and Intersystem Crossing"

Peili Wang, Yun Hee Koo, Woojae Kim, Wenbo Yang, Xiaoneng Cui, Wei Ji, Jianzhang Zhao, and Dongho Kim
J. Phys. Chem. C, **2017**, 121(21), 11117-11128

17. "Porphyrin-Azobenzene-Bodipy Triads: Syntheses, Structures, and Photophysical Properties"

Bangshao Yin, Taeyeon Kim, Mingbo Zhou, Weiming Huang, Dongho Kim, Jianxin Song
Org. Lett., **2017**, 19(10), 2654-2657

18. "Structural, Photophysical, and Magnetic Circular Dichroism Studies of Three Rigidified meso-Pentafluorophenyl-substituted Hexaphyrin Analogues"

Masatoshi Ishida, Taniyuki Furuyama, Jong Min Lim, Sangsu Lee, Zhan Zhang, Sudip K Ghosh, Vincent M Lynch, Changhee Lee, Nagao Kobayashi, Dongho Kim, Jonathan L. Sessler

Chem. Eur. J., **2017**, 23(27), 6682-6692

19. "Expanded Rosarin: A Versatile Fullerene (C60) Receptor"

Xian-Sheng Ke, Taeyeon Kim, James T. Brewster II, Vincent M. Lynch, Dongho Kim, Jonathan L. Sessler

J. Am. Chem. Soc., **2017**, 139(13), 4627-4630

20. "Retrieving aromaticity of dithiadiazuliporphyrin by oxidation: illustration by experimental and theoretical investigation"

Young Mo Sung, Natasza Sprutta, Jun Oh Kim, Yun Hee Koo, Lechosław Latos-Grażyński, Dongho Kim

RSC Adv., **2017**, 7(32), 19502-19505

21. "Composition-dependent Hot Carrier Relaxation Dynamics in Cesium Lead Halide (CsPbX₃, X= Br and I) Perovskites Nanocrystals"

Heejae Chung, Seok Il Jung, Hyo Jin Kim, Wonhee Cha, Eunji Sim, Dongho Kim, Weon-Kyu Koh, Jiwon Kim

Angew. Chem. Int. Ed., **2017**, 56(15), 4160-4164

22. "In-Situ Formed Type I Nanocrystalline Perovskite Film for Highly Efficient Light Emitting Diode"

Jin-Wook Lee, Yung Ji Choi, June-Mo Yang, Sujin Ham, Sang Kyu Jeon, Jun Yeob Lee, Young-Hyun Song, Eun Kyung Ji, Dae-Ho Yoon, Seongrok Seo, Hyunjung Shin, Gil Sang Han, Hyun Suk Jung, Dongho Kim, Nam-Gyu Park

ACS Nano, **2017**, 11(3), 3311-3319

23. "Möbius Aromatic [28]Hexaphyrin Germanium(IV) and Tin(IV) Complexes: Efficient Formation of Triplet Exited States"

Mondo Izawa, Taeyeon Kim, Shin-ichiro Ishida, Takayuki Tanaka, Tadashi Mori, Dongho Kim, Atsuhiko Osuka

Angew. Chem. Int. Ed., **2017**, 56(14), 3982-3986

24. "Radical and Diradical Formation in Naphthalene Diimides through Simple Chemical Oxidation"

Sangsu Lee, Fang Miao, Hoa Phan, Tun Seng Herng, Jun Ding, Jishan Wu, Dongho Kim

ChemPhysChem, **2017**, 18(6), 591-595

25. "Internally 2,5-Thienylene-Bridged [46]Decaphyrin: (Annuleno)annulene Network Consisting of Möbius Aromatic Thia[28]hexaphyrins and Strong Hückel Aromaticity of its Protonated Form"

Takanori Soya, Dr. Hirotaka Mori, Yongseok Hong, Yun Hee Koo, Dongho Kim, Atsuhiko Osuka

Angew. Chem. Int. Ed. **2017**, 56(12), 3232-3236

26. "Potassium Incorporation for Enhanced Performance and Stability of Fully Inorganic Cesium Lead Halide Perovskite Solar Cells"

Jae Keun Nam, Sung Uk Chai, Wonhee Cha, Yung Ji Choi, Wanjung Kim, Myung Sun Jung, Jeong Kwon, Dongho Kim, Jong Hyeok Park

Nano Lett., **2017**, 17(3), 2028-2033

27. "The extension of Baird's rule to twisted heteroannulenes: the aromaticity reversal of singly-twisted and doubly-twisted molecular systems in the lowest triplet state"

Yongseok Hong, Juwon Oh, Young Mo Sung, Yasuo Tanaka, Atsuhiko Osuka, Dongho Kim

Angew. Chem. Int. Ed., **2017**, 56(11), 2932-2936

28. "Control and switching of aromaticity in various all aza-expanded porphyrins: Spectroscopic and theoretical analyses"

Young Mo Sung, Juwon Oh, Won-Young Cha, Woojae Kim, Jong Min Lim, Min-Chul Yoon, Dongho Kim

Chem. Rev., **2017**, 117(4), 2257-2312

29. "Synthesis of Boron(III)-Coordinated Subchlorophins and Their Peripheral Modifications"

Kota Yoshida, Wonhee Cha, Dongho Kim, Atsuhiko Osuka

Angew. Chem. Int. Ed., **2017**, 56(9), 2492-2496

30. "Electron Transfer from Triplet State of TIPS-pentacene Generated by Singlet Fission Processes to CH₃NH₃PbI₃ Perovskite"

Sangsu Lee, Daesub Hwang, Seok Il Jung, Dongho Kim

J. Phys. Chem. Lett., **2017**, 8(4), 884-888

31. "Impact of Excess CH₃NH₃I on Free Carrier Dynamics in High-Performance Non-Stoichiometric Perovskites"

Sujin Ham, Yung Ji Choi, Jin-Wook Lee, Nam-Gyu Park, Dongho Kim

J. Phys. Chem. C, **2017**, 121(5), 3143-3148

32. "meso-Arylethynyl subporphyrins as efficient and tunable photo-induced electron transfer units"

Won-Young Cha, Juwon Oh, Masaaki Kitano, Atsuhiko Osuka, Dongho Kim

J. Porphyr. Phthalocya., **2017**, 21(02), 152-157

33. "Guest-induced Modulation of Energy Transfer Process in Porphyrin-based Artificial Light Harvesting Dendrimers"

Dajeong Yim, Jooyoung Sung, Serom Kim, Juwon Oh, Hongsik Yoon, Young Mo Sung, Dongho Kim, Woo-Dong Jang

J. Am. Chem. Soc., **2017**, 139(2), 993-1002

34. "Protonation dependent topological dichotomy of core modified hexaphyrins: synthesis, characterization, and excited state dynamics"

Abhijit Mallick, Juwon Oh, Marcin A. Majewski, Marcin Stępień, Dongho Kim, Harapriya Rath
J. Org. Chem., **2017**, 82(1), 556–566

35. "Highly planar diarylamine-fused porphyrins and their remarkably stable radical cations"

Norihito Fukui, Wonhee Cha, Daiki Shimizu, Juwon Oh, Ko Furukawa, Hideki Yorimitsu, Dongho Kim, Atsuhiko Osuka
Chem. Sci., **2017**, 8(1), 189–199

36. "A meso-meso β - β β - β Triply Linked Subporphyrin Dimer"

Yasuhiro Okuda, Norihito Fukui, Jinseok Kim, Taeyeon Kim, Hua-Wei Jiang, Graeme Copley, Masaaki Kitano, Dongho Kim, Atsuhiko Osuka
Angew. Chem. Int. Ed., **2017**, 56, 12317–12321

37. "Fluorenyl Based Macrocyclic Polyradicaloids"

Xuefeng Lu, Sangsu Lee, Yongseok Hong, Hoa Phan, Tullimilli Y. Gopalakrishna, Tun Seng Herng, Takayuki Tanaka, María Eugenia Sandoval-Salinas, Wangdong Zeng, Jun Ding, David Casanova, Atsuhiko Osuka, Dongho Kim, Jishan Wu
J. Am. Chem. Soc., **2017**, 139(37), 13173–13183

38. "Strategic Construction of Directly Linked Porphyrin–BODIPY Hybrids"

Lei Xu, Bin Wen, Gakhyun Kim, Taeyeon Kim, Fei Cheng, Mingbo Zhou, Ling Xu, Takayuki Tanaka, Bangshao Yin, Atsuhiko Osuka, Dongho Kim, Jianxin Song
Angew. Chem. Int. Ed., **2017**, 56, 1–6

국내 외 학술회의 발표
(2016.10 ~ 2017. 09)

국제 학술회의 강연

[특별강연]

Dongho Kim "Characterization of Exciton Dynamics in Functional π -Electronic Systems" **Peking University 초청 세미나 (Xing Da lecture 514)**, April 14, **2017**, Peking University, Beijing, China.

[기조 강연]

Dongho Kim "Dynamic Exciton Localization/Delocalization Processes of π -Expanded Linear and Cyclic Oligothiophenes" **14th International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials (14th ICFPAM)**, October 31–November 4, **2016**, Daejeon Convention Center, Daejeon, Korea.

Dongho Kim "Characterization of Exciton Dynamics in Functional π -Electronic Systems" **The 6th Asian Spectroscopy Conference**, September 3, **2017**, National Tsing Hua University, Hsinchu, Taiwan.

[초청 강연]

Dongho Kim "Characterization of Exciton Dynamics in Functional π -Electronic Systems" **University of Texas at Austin 초청 세미나**, January 19, **2017**, University of Texas at Austin, Austin, Texas, United States.

Dongho Kim "Characterization of Exciton Dynamics in Functional π -Electronic Systems" **University of Dallas at Austin 초청 세미나**, January 23, **2017**, University of Texas at Dallas, Richardson, Texas, United States.

Dongho Kim "Characterization of Exciton Dynamics in Functional π -Electronic Systems" **University of Houston 초청 세미나**, January 26, **2017**, University of Houston, Houston, Texas, United States.

Dongho Kim "Hückel, Möbius, Baird and 3-Dimensional Aromaticity in Expanded Porphyrins" **제 37회 유기화학분과회 심포지엄 및 정기총회**, February 16, **2017**, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon, Korea.

Dongho Kim "Exciton Dynamics in Various Molecular Assemblies" **Kyoto University (Katsura Campus) 초청 세미나**, May 18, **2016**, Kyoto University (Katsura Campus), Kyoto.

Dongho Kim "Exciton Dynamics in Various Molecular Assemblies" **Kyoto University (Uji Campus) 초청 세미나**, May 18, **2016**, Kyoto University (Uji Campus), Kyoto.

Dongho Kim "Exciton Dynamics in Various Molecular Assemblies" **Kyoto University (Yoshida North Campus) 초청 세미나**, May 19, **2016**, Kyoto University (Yoshida North Campus), Kyoto.

Dongho Kim “Unravelling of Baird’s Rule via spectroscopic analysis: Reversal of Hückel aromaticity in the excited singlet and triplet states of hexaphyrins” **The 1st Meeting Asian Workshop on Molecular Spectroscopy**, May 20-21, 2017, Kyoto University (Yoshida North Campus), Kyoto, Japan.

Dongho Kim “Unravelling of Baird’s Rule via Vibrational Analysis: Reversal of Hückel Aromaticity in the Excited Singlet and Triplet States of Hexaphyrins” **9th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy**, June 11-16, 2017, Victoria Conference Centre, Victoria, BC, Canada.

Dongho Kim “Characterization of Exciton Dynamics in Functional π -Electronic Systems” **2017 Summer Symposium of Korean Chemical Society–Physical Chemistry Division and 2017 Korea-Japan Molecular Science Symposium**, July 10-12, 2017, Busan (Haeundae Tivoli Hotel), Korea.

Dongho Kim “Characterization of Exciton Dynamics in Functional Electronic Systems” **19th US-Korea Conference on Science, Technology and Entrepreneurship (UKC 2017)**, August 9-12, 2017, Washington DC (Hyatt Regency Crystal City), USA.

Dongho Kim “Ultrafast Coherent Exciton Dynamics in a Series of Cofacially Stacked Perylene Bisimides” **13th Femtochemistry Conference (FEMTO13)**, August 12-17, 2017, Cancun (Hotel Casa Magna Marriott Cancun Resort), Quintana Roo, Mexico.

국제 학술회의 발표

[구두발표]

Dongho Kim “Unravelling of Baird’s Rule via Vibrational Analysis: Reversal of Aromaticity in the Excited States” **Time Resolved Vibrational Spectroscopy (TRVS 2017)**, July 16-21, 2017, Cambridge (Churchill College), UK.

[포스터 발표]

Sangsu Lee “Electron Transfer from Triplet State of TIPS-Pentacene Generated by Singlet Fission Processes to CH₃NH₃PbI₃ Perovskite”, **International Conference of Photochemistry 2017 (ICP 2017)**, July 16-21, 2017, Strasbourg (Strasbourg Convention + Exhibition Centre), France.

Kyu Hyung Park “Effects of Controlled Backbone Planarity on Exciton Manifold and Polaron Generation in Polythiophene Crystalline Domains”, **International Conference of Photochemistry 2017 (ICP 2017)**, July 16-21, 2017, Strasbourg (Strasbourg Convention + Exhibition Centre), France.

YongSeok Hong “The extension of Baird’s rule to twisted heteroannulenes: the aromaticity reversal of singly-twisted and doubly-twisted molecular systems in the lowest triplet state”, **International Conference of Photochemistry 2017 (ICP 2017)**, July 16-21, 2017, Strasbourg (Strasbourg Convention + Exhibition Centre), France.

Woojae Kim “Exciton Dynamics in Linear Oligothiophenes Studied by Ultrafast Time-Resolved Raman Spectroscopy”, **Time Resolved Vibrational Spectroscopy (TRVS 2017)**, July 16-21, 2017, Cambridge (Churchill College), UK.

Taeyeon Kim “Symmetry-Breaking Charge Transfer in Directly Linked Push-Pull Porphyrin Arrays”, **Time Resolved Vibrational Spectroscopy (TRVS 2017)**, July 16-21, 2017, Cambridge (Churchill College), UK.

Won-Young Cha “N[^]N Pt(II) Bisacetylide Complex with BODIPY and Naphthalene Diimide Ligands with Broadband Visible Light Harvest”, **2017 Summer Symposium of Korean Chemical Society–Physical Chemistry Division and 2017 Korea-Japan Molecular Science Symposium**, April 03-08, 2017, Osaka City Central Public Hall, Osaka, Japan.

Yun Hee Koo “Switchable Conformation and π -Electronic Networks in 5,20-bis(oligothienyl)-substituted Hexaphyrins”, **2017 Summer Symposium of Korean Chemical Society–Physical Chemistry Division and 2017 Korea-Japan Molecular Science Symposium**, July 10-12, 2017, Busan (Haeundae Tivoli Hotel), Korea.

Taehee Kim “The Linker Effect on Excited-State Planarization Dynamics of π -Conjugated Cyclic Oligothiophenes Studied by Broadband Fluorescence Up-conversion Spectroscopy”, **2017 Summer Symposium of Korean Chemical Society–Physical Chemistry Division and 2017 Korea-Japan Molecular Science Symposium**, July 10-12, 2017, Busan (Haeundae Tivoli Hotel), Korea.

Jinseok Kim “Application of Singlet Fission Processes on CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cell”, **2017 Summer Symposium of Korean Chemical Society–Physical Chemistry Division and 2017 Korea-Japan Molecular Science Symposium**, July 10-12, 2017, Busan (Haeundae Tivoli Hotel), Korea.

Gakhyun Kim “Symmetry-Breaking Charge Transfer Dynamics Controlled by Pendant Side Chains in π -Linkers in Quadrupolar Diketopyrrolopyrrole Derivatives”, **2017 Summer Symposium of Korean Chemical Society–Physical Chemistry Division and 2017 Korea-Japan Molecular Science Symposium**, July 10-12, 2017, Busan (Haeundae Tivoli Hotel), Korea.

Juwon Oh “Unravelling of the Excited State Aromaticity via Vibrational Analysis”, **13th Femtochemistry Conference (FEMTO13)**, August 12-17, 2017, Cancun (Hotel Casa Magna Marriott Cancun Resort), Quintana Roo, Mexico.

Yun Hee Koo "Change in Aromaticity of Antiaromatic Expanded Phthalocyanine Upon Chemical Reduction", **16th Advanced Lasers and Their Applications (ALTA) 2017**, May 10-13, **2017**, Busan (Haeundae Tivoli Hotel), Korea.

Jinseok Kim "Investigation on the Applicability of Singlet Fission Processes in CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cell", **16th Advanced Lasers and Their Applications (ALTA) 2017**, May 10-13, **2017**, Busan (Haeundae Tivoli Hotel), Korea.

Taehee Kim "The Linker Effect on Excited-State Planarization Dynamics of π -Conjugated Cyclic Oligothiophenes Probed by Broadband Fluorescence Up-conversion Spectroscopy", **16th Advanced Lasers and Their Applications (ALTA) 2017**, May 10-13, **2017**, Busan (Haeundae Tivoli Hotel), Korea.

Gakhyun Kim "Symmetry-Breaking Charge Transfer Dynamics Controlled by Pendant Side Chains in π -Linkers in Quadrupolar Diketopyrrolopyrrole Derivatives", **16th Advanced Lasers and Their Applications (ALTA) 2017**, May 10-13, **2017**, Busan (Haeundae Tivoli Hotel), Korea.

국내 학술회의 발표

[구두 발표]

Young Mo Sung "The description of vibrational modes in hexaphyrins providing for the comprehension of aromaticity reversal in the lowest triplet state", **119th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 20, **2017**, Kintex, Goyang, Gyeonggi-do, Korea.

Heejae Chung "Composition-dependent Hot Carrier Relaxation Dynamics in Cesium Lead Halide (CsPbX₃, X= Br and I) Perovskites Nanocrystals", **119th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 20, **2017**, Kintex, Goyang, Gyeonggi-do, Korea.

YongSeok Hong "The Extension of Baird's Rule to Twisted Heteroannulenes: Aromaticity Reversal of Singly and Doubly Twisted Molecular Systems in the Lowest Triplet State", **119th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 20, **2017**, Kintex, Goyang, Gyeonggi-do, Korea.

[포스터 발표]

Heejae Chung "The Role of Chloride as Dopant on the Bright Trion States in Cesium Lead Iodide (CsPbI₃) Perovskite Quantum Dots", **119th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 20, **2017**, Kintex, Goyang, Gyeonggi-do, Korea.

Won Young Cha "Bicyclic Baird-type Aromaticity", **119th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 20, **2017**, Kintex, Goyang, Gyeonggi-do, Korea.

Sangsu Lee "Electron Transfer from Triplet State of TIPS-Pentacene Generated by Singlet Fission Processes to MAPbI₃ Perovskite", **119th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 20, **2017**, Kintex, Goyang, Gyeonggi-do, Korea.

Kyu Hyung Park "Exciton and Polaron Diffusion Processes in Polythiophene Films with Localized Aggregates", **119th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 20, **2017**, Kintex, Goyang, Gyeonggi-do, Korea.

Juwon Oh "Aromaticity Reversal in the Excited Triplet State of Archetypical Möbius Heteroannulenic Systems", **119th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 20, **2017**, Kintex, Goyang, Gyeonggi-do, Korea.

Sujin Ham "Composition-dependent quantum-confined Stark effect in lead bromide perovskite nanocrystals", **119th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 20, **2017**, Kintex, Goyang, Gyeonggi-do, Korea.

Yung Ji Choi "Non-stoichiometric MAPbBr₃ perovskite and its highly efficient light-emitting diodes", **119th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 20, **2017**, Kintex, Goyang, Gyeonggi-do, Korea.

Wonhee Cha "Stable and Size-controlled Perovskite Quantum Dots/Polymer Composite Film", **119th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 20, **2017**, Kintex, Goyang, Gyeonggi-do, Korea.

Sang Hyeon Lee "Size-Dependent Structure of meso-meso Directly Linked Porphyrin Arrays Probed by Single-Molecule Fluorescence Spectroscopy", **119th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 20, **2017**, Kintex, Goyang, Gyeonggi-do, Korea.

Woojae Kim "Effect of Pendant Side Chains of π -Linkers on Symmetry Breaking Intramolecular Charge Transfer Dynamics in Centrosymmetric Diketopyrrolopyrrole Derivatives", **119th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 20, **2017**, Kintex, Goyang, Gyeonggi-do, Korea.

Taeyeon Kim "Symmetry-Breaking Charge Transfer in Directly Linked Push-Pull Porphyrin Arrays", **119th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 20, **2017**, Kintex, Goyang, Gyeonggi-do, Korea.

Seok Il Jung "Size-dependent Photophysical Properties of CH₃NH₃PbBr₃ Perovskite Quantum Dots", **119th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 20, **2017**, Kintex, Goyang, Gyeonggi-do, Korea.

YongSeok Hong "The Extension of Baird's Rule to Twisted Heteroannulenes: Aromaticity Reversal of Singly-Twisted and Doubly-Twisted Molecular Systems in the Lowest Triplet State", **119th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 20, **2017**, Kintex, Goyang, Gyeonggi-do, Korea.

Juno Kim "Dynamic Planarization Process in the excited-state of Cyclic Oligothiophene 12-Mers Modulated by its π -Linkers", **119th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 20, **2017**, Kintex, Goyang, Gyeonggi-do, Korea.

Yoon Hee Koo "Aromaticity change upon chemical reduction of pentabenzotriazasmaragdyrin", **119th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 20, **2017**, Kintex, Goyang, Gyeonggi-do, Korea.

Yun Hee Koo "Change in Aromaticity of Antiaromatic Expanded Phthalocyanine Upon Chemical Reduction", **16th Advanced Lasers and Their Applications (ALTA) 2017**, May 10-13, **2017**, Busan (Haeundae Tivoli Hotel), Korea.

**학술회의 개최 및 연사 초청
(2016.10 ~ 2017. 09)**

연사 초청

Prof. Sungjee Kim (POSTECH, Korea) "Quantum Dot Modulation for Imaging", **연세대학교 화학과 세미나**, March 2, **2017**, Yonsei University, Seoul, Korea.

Prof. Shigeru Yamago (Kyoto Univ.) "New Organic Chemistry of Cyclic π -Conjugated Molecules", **연세대학교 화학과 세미나**, March 2, **2017**, Yonsei University, Seoul, Korea.



Spectroscopy Laboratory for
Functional π -Electronic Systems

기능성 파이전자 시스템 분광학 연구실

Spectroscopy Laboratory for Functional π -Electronic Systems

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

TEL: (02)2123-2436, 7620

FAX: (02)2123-2434

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



YONSEI
UNIVERSITY