

FPIES NEWSLETTER

Vol. 16, October, 2013

기능성 파이전자 시스템 분광학 연구실

Spectroscopy Laboratory for Functional π -Electronic Systems

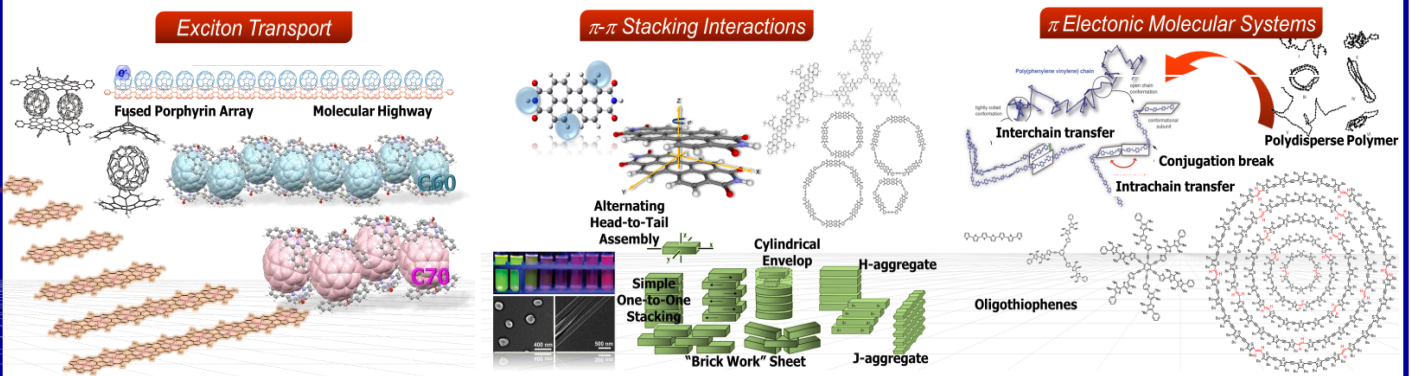
<http://chem.yonsei.ac.kr/~fpies>



YONSEI
UNIVERSITY

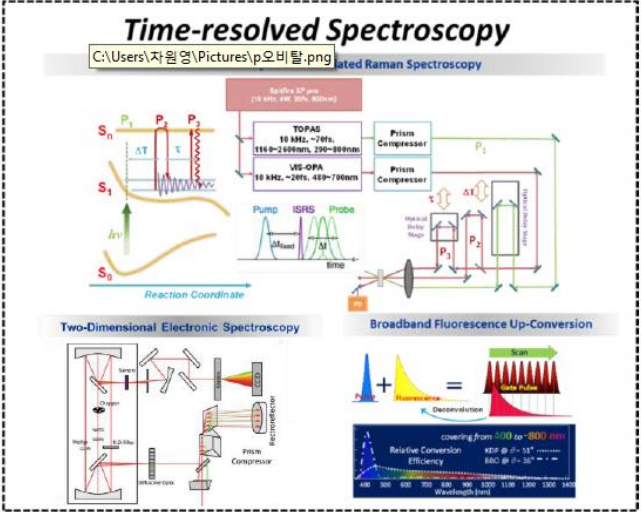
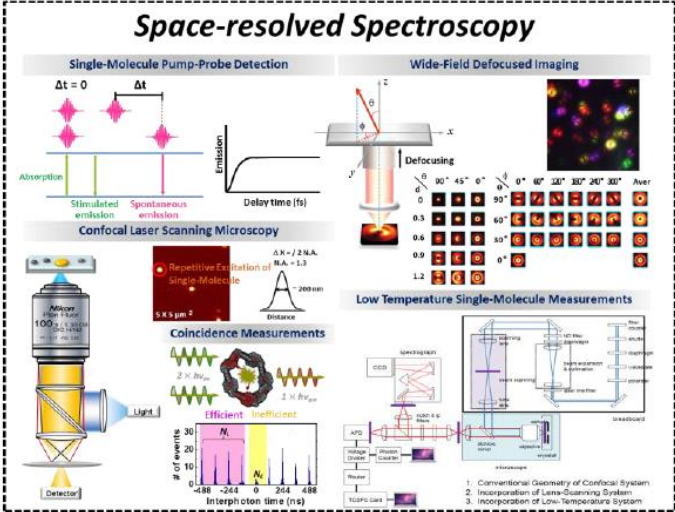


Main Strategy for Investigation of Molecular Devices



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

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



Femtosecond Impulsive Stimulated Raman Spectroscopy

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

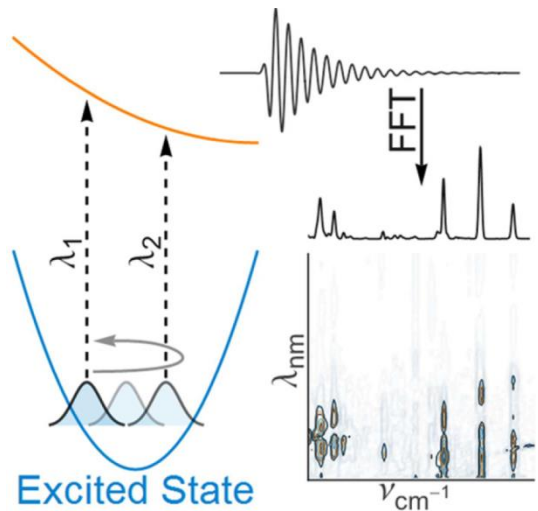


Figure 1. 펨토초 순간 유발라만 분광법을 통한 들뜬 상태에서의 진동 모드 측정을 표현한 모식도

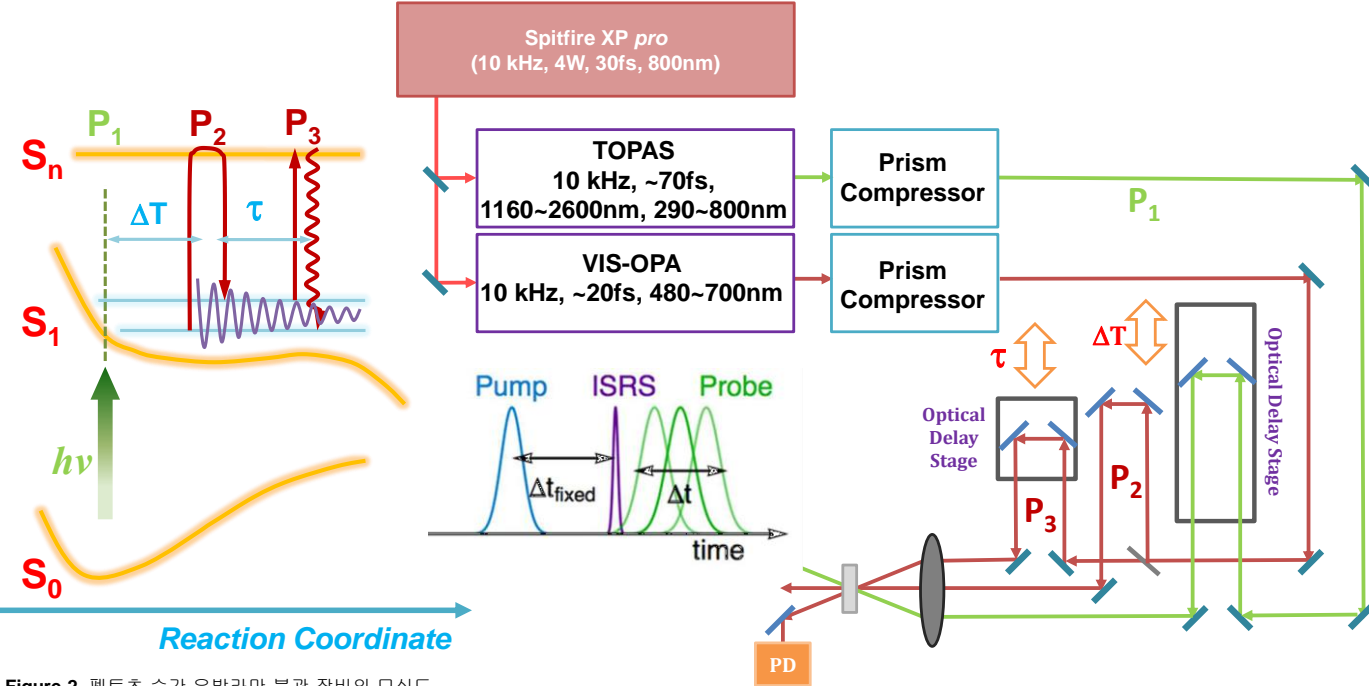


Figure 2. 펨토초 순간 유발라만 분광 장비의 모식도

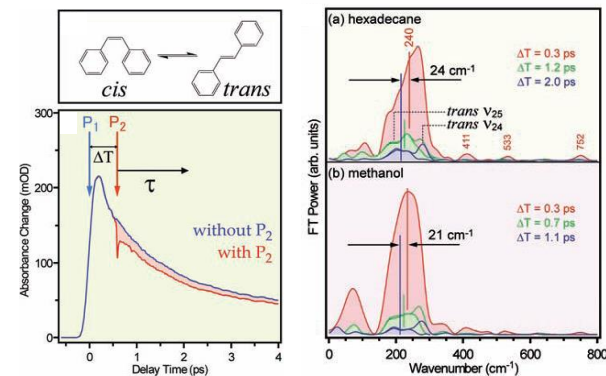


Figure 3. 들뜬 상태에서 일어나는 스틸벤의 이성질화 반응과 (좌) 이때 펨토초 순간 유발라만 분광법을 측정한 시간에 따른 라만 스펙트럼의 변화 (우)

일본 이화학 연구소의 T. Tahara 교수는 펨토초 순간 유발라만 분광법을 들뜬 상태에서 일어나는 스틸벤의 시스-트랜스 이성질화 반응에 적용하였고 이를 통해 실제로 반응이 일어나는 동안 실시간으로 out-of-plane 진동 모드의 변화를 관측하였다. (Science, 2008, 322, 1073) 본 연구단에서는 현재 들뜬 상태에서 높은 에너지를 가진 진동 모드의 진동 결맞음을 유도하기 위해 10 ~20 펨토초의 시간 분해능을 가진 광매개 증폭기를 제작 중이다. 그리고 향후 이 분광법을 이용하여 다양한 확장포피린 분자 또는 폴리머 계열 시스템에서 일어나는 광여기 후 구조 변화 메커니즘을 밝힐 예정이다.

Heterodyne-Detected Two-Dimensional Electronic Spectroscopy

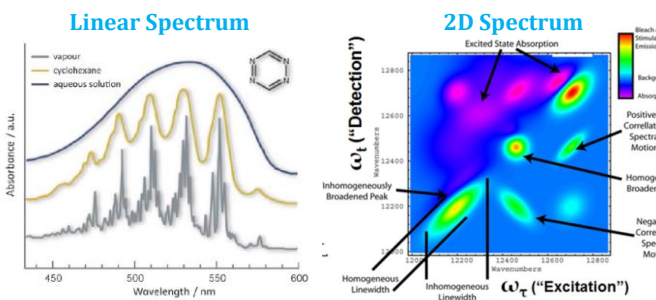


Figure 1. 일차원 흡수 스펙트럼 (좌)과 이차원 스펙트럼 (우).

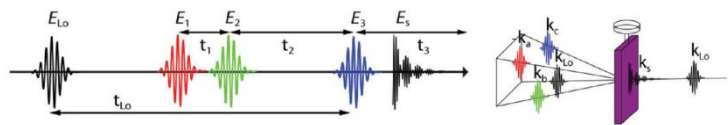


Figure 2. 이차원 분광법에서의 펄스 순서와 측정방법

이차원 분광학에서는 세 펄스초 펄스가 시료와 상호작용하여 결맞은 광매아리 신호펄스가 방출되며, 4광파 축합 (4-wave mixing)에 해당된다. 따라서 세가지의 측정시간이 정의되며, 각각을 결맞은 시간 (coherence time, t_1), 기다림 시간 (waiting time, t_2), 검출시간 (detection time, t_3)이라 한다 (Figure 2). 첫 번째 전기장에 의해 생성된 밀도상태 (density state)는 결맞음 시간 동안 전개 후 두 번째 전기장에 의해 바닥 또는 들뜬 전자상태에 여기 (population)가 된다. 기다림 시간 t_2 동안에 에너지 이완에 따른 색상확산 (spectral diffusion)이 일어나고, 세 번째 전기장에 의해 재위상화 (rephasing) 또는 비재위상화 (nonrephasing)을 통해 결맞음 시간 동안 생성된 위상정보가 복원되거나 위상정보역전이 일어나지 않는다. 단 검출시간에 생성되는 신호전기장의 세기가 너무 미약한 단점이 있다. 이를 극복하기 위해, 헤테로다인-측정의 이차원 분광학에서는 세 펄스초 펄스가 시료와 상호작용하여 결맞은 신호펄스가 방출되는데 이 신호의 전기장을 또 다른 레이저펄스와 시공간상에서 간섭시켜 그 스펙트럼을 단색화장치 결합된 CCD로 측정한다 (Figure 3).

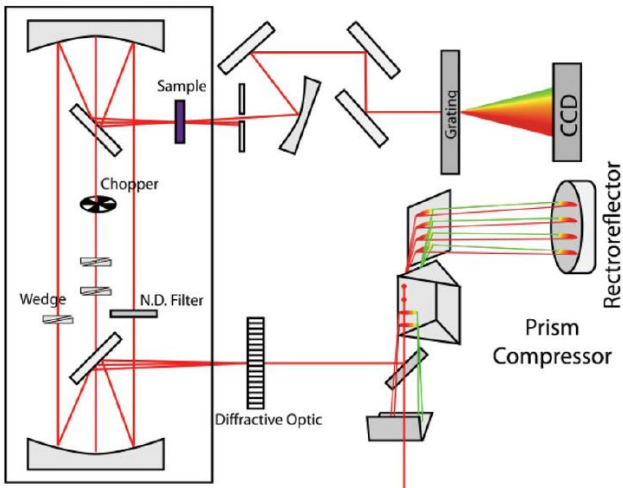


Figure 3. 이차원 분광법 측정 장비 모식도

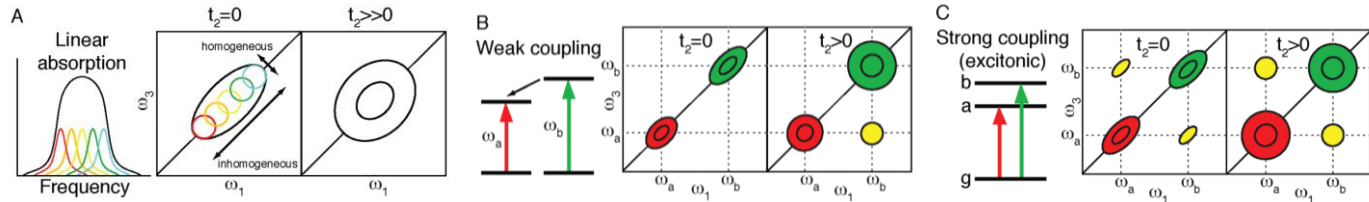


Figure 4. 이차원 스펙트럼 분석의 예. 균일, 불균일 퍼짐에 따른 스펙트럼 변화 (좌), 단위체 간의 상호작용 세기에 따른 이차원 스펙트럼의 변화 (중간, 우)

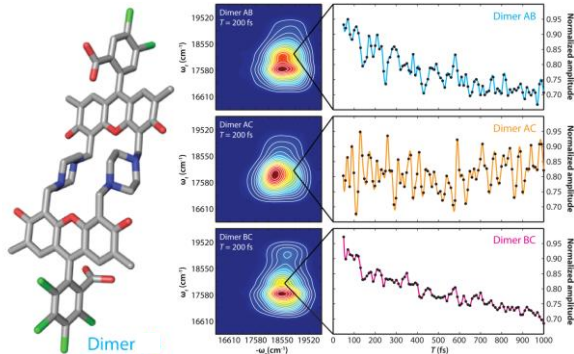


Figure 5. 헤테로 다이머 시스템에서 측정된 이차원 스펙트럼과 시간에 따른 결맞음 소멸과정.

여러 분자들로 구성된 다중발색단 (multichromophoric) 시스템에서의 단위체들간 엑시톤 동역학을 연구하는 것은 매우 중요하다. 하지만 분자 시스템은 주변 환경과의 강한 상호작용으로 인하여 불균일 퍼짐이 심하고 이점은 엑시톤 상호 작용에 대한 정보를 일차원 분광학을 통해 얻는 것에 큰 제약을 준다. 본 연구단에서는 시간분해 일차원적 분광학의 한계를 넘어 엑시톤 상호작용이 엑시톤 동역학에 미치는 영향을 연구하기 위해 최근 들어 개발된 이차원 분광학을 도입하고자 한다. 이차원 분광법은 불균일 퍼짐으로 인해 가려진 분자 고유의 균일 퍼짐 현상을 분리하여 측정함으로써 분자 단위체간의 상호작용에 대한 정보를 얻을 수 있다. (Figure 1)

이차원 분광법을 이용하여 얻은 시간에 따른 이차원 스펙트럼을 통해 균일 및 불균일 퍼짐 현상을 분리하여 측정할 수 있을 뿐 아니라 일차원 분광법에서는 관측할 수 없는 크로스 피크를 측정함으로써 단위체 간의 상호작용과 결맞음 에너지 이동 현상 (coherent energy transfer)을 분석할 수 있다. (Figure 4) 이차원 분광법을 이용한 연구결과로서 최근 헤테로 다이머 시스템에서의 에너지 전달과정이 발표되었는데 이 연구를 통해 단위체 하나의 결맞음 상태보다 두 단위체간의 결맞음 상태가 더 오랜 시간동안 유지되는 것을 관측함으로써 단위체 간의 상호작용과 에너지 전달과정의 자세한 메커니즘을 규명할 수 있게 되었다. (Figure 5) 본 연구단에서는 이러한 연구 동향에 발맞춰 이차원 분광법을 구축하고 다양한 분자체로 구성된 다중 발색단에서의 엑시톤 동역학을 연구하고자 한다.

Femtosecond Broadband Fluorescence Up-conversion Technique

본 연구실에서는 새로운 형광 상위 측정 방법 (fluorescence up-conversion technique)인 광대역 형광 상위 측정 방법 (broadband fluorescence up-conversion spectroscopy/ BB-FLUPS) 을 새로이 도입하기로 하였다. 기존의 형광 상위 전환 측정방법은 형광과 펄드초 레이저 펄스를 비선형 결정을 이용하여 frequency conversion을 일으켜 펄드초 시간 분해능을 가능하게 하는 기술이다 (figure 1). 특히 이 기술은 형광의 소멸 시간을 측정하기 때문에 순수하게 들뜬 상태의 population의 시간에 따른 변화를 볼 수 있는 장점이 있다. 하지만 비선형 결정을 이용한 frequency conversion efficiency가 낮고 형광 수명이 적은 들뜬 상태에서의 형광을 주로 측정하기 때문에 신호 세기가 약하다는 단점을 가지고 있다. 이에 본 연구실은 80MHz의 high repetition rate의 레이저를 그대로 사용함으로써 하나의 gate 펄스 파워는 낮아지지만 repetition rate이 높아 신호의 질이 좋아지는 효과를 얻고 있다.

앞서 언급했듯이 본 연구실은 현재 펄드초의 펄스를 사용하여 형광 상위전환 측정방법 시스템을 구비하고 있고 이를 통해 분자의 빠른 동역학을 연구하고 있다. 이러한 방법은 비선형 결정의 비선형 현상을 이용하는데 이는 잘 정의된 광축을 가지고 있는 비선형 결정을 사용하여 게이트 빔과 특정 파장의 형광 사이에 위상접합 조건을 만족시켜 가장 효율적인 frequency conversion된 강한 신호를 얻음으로 활용되고 있다. 위 현상을 유도하는 최적의 비선형 결정은 BBO로 알려져 있다. 그런데 이 비선형 결정의 경우 특정영역에서 현상을 일으키는 위상접합 조건을 만족 시키는 조건이 매우 엄격하여 측정하고자 하는 형광의 파장에 따른 비선형 결정의 위상접합 각도에 매우 민감하게 반응하게 된다. 따라서 현재 대부분의 연구단에서 시행되고 있는 측정방법은 형광 상위 전환 단일 파장의 단순 형광 세기의 변화를 관찰하는데 그치고 있다. 그러나 형광을 통한 분자의 동역학을 관찰하는데 있어 단일 파장의 신호 세기의 변화 뿐 아니라 스펙트라 전체의 시간에 따른 변화를 관찰함이 매우 중요하다. 다양한 광유발 반응이나 혹은 들뜬 상태에서의 분자의 변화, 예를 들면 시스/트랜스 (cis/trans) 이합체 사이의 변화, 양성자 전달 (proton transfer), 전자 전달 (electron transfer), 혹은 용매화 과정에 대한 유용한 정보는 얻어 낼 수 있다. 따라서 스펙트라의 전 영역에 걸친 변화를 관찰하는 것이 그 중요성이 매우 크다.

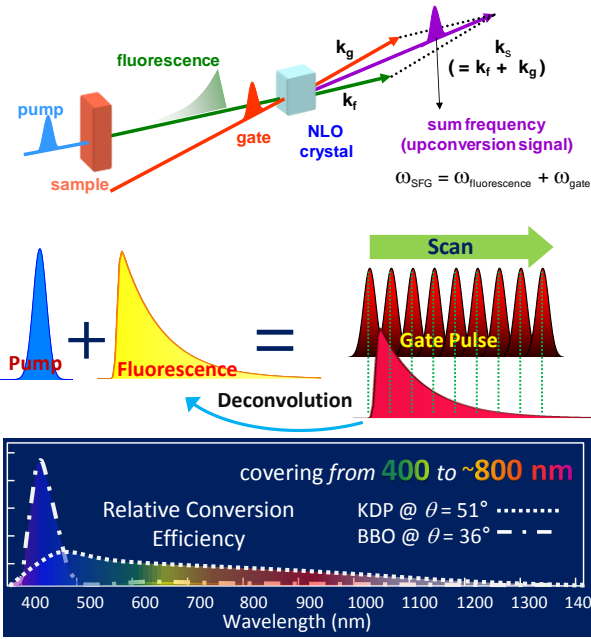


Figure 1. 형광 상위전환 분광법 모식도와 비선형 결정의 상위 전환 효율 그래프

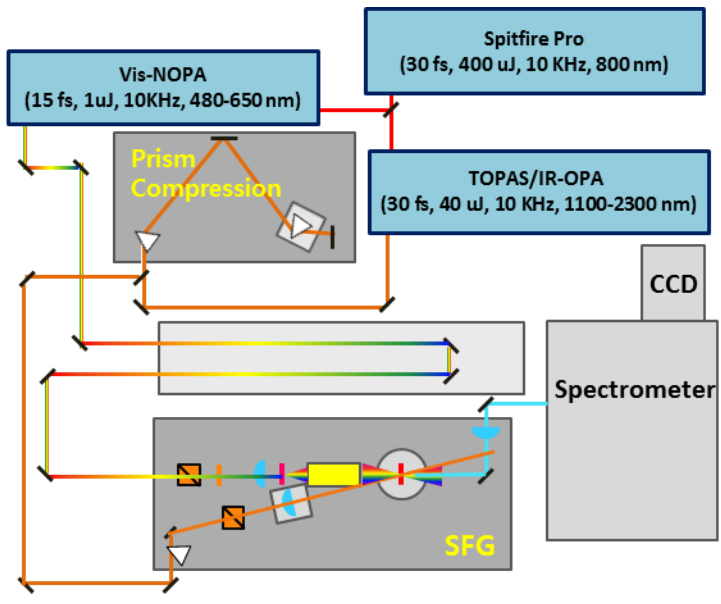


Figure 2. 펄드초 광 대역 형광 상위 전환 분광법의 설계도

따라서 본 연구실은 보다 넓은 영역의 형광을 효율적으로 측정하기 위하여 광 대역 형광 상위 전환 분광법을 도입하기로 결정하였다. 이전 분광법에서 달리 적외선 영역의 1300 nm를 게이트 빔으로 사용하고 위상 접합 조건이 덜 민감한 KDP 결정을 비선형 결정으로 사용함으로써 넓은 영역의 형광이 상위 전환된 스펙트라로서 신호를 측정할 수 있도록 하였다 (figure 1).

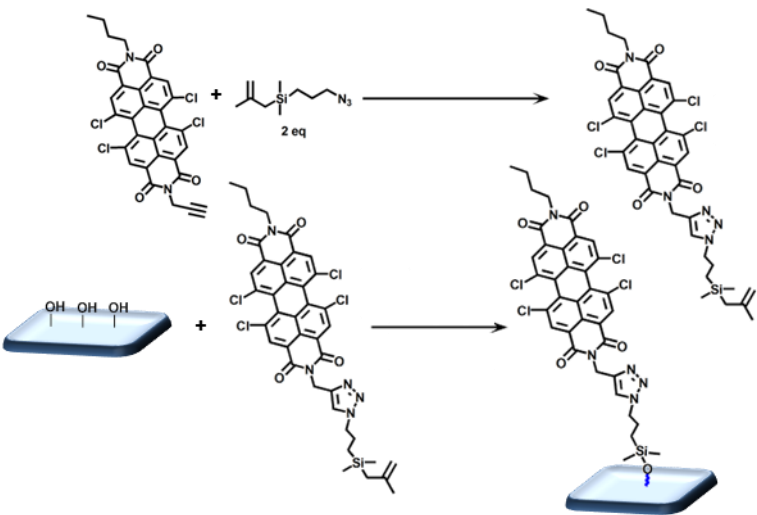
더욱이 현재 도입하고 있는 광 대역 형광 상위전환 분광법은 들뜬 파장의 광원(figure 2)으로 NOPA에서 만들어진 빔을 사용하고 있다. 이는 분자에 적합한 파장을 선택적으로 사용할 수 있게 되는 것을 의미한다. 결과적으로 관찰하고자 하는 분자 혹은 시스템에 따라 선택적으로 들뜬 파장을 선택할 수 있으며 한번에 다양한 파장의 형광 변화를 관찰 할 수 있는 시스템을 구비하게 되는 것이다. 따라서 위의 광 대역 상위 전환 분광법의 도입이 완료되면 국내 뿐 아니라 국외의 어느 연구단 보다도 뛰어난 측정 방법을 가지되 되는 것이라 자부할 수 있다.

Single-Molecule Fluorescence Spectroscopy in Solution Phase

본 연구단에서는 단일 분자 분광학 (Single-molecule spectroscopy) 기술을 이용하여 최근 다양한 단일 π -전자 시스템들의 들뜬 상태 동역학, 들뜬 에너지 및 광 여기에 의한 전자 전달 과정, 분자내간의 상호작용 등 앙상블 레벨에서의 평균화 정보가 아닌 자세하고 다양한 분광학적 특성들을 밝혀 내었다. 관심 분자 시스템들을 단일 분자 레벨에서 관찰하기 위해서는 일반적으로 굉장히 희석시킨 시료 용액($\sim 10^{-10}$ M)과 고분자 매트릭스 용액을 혼합하여 커버글라스 위에 스핀 코팅하여 고체상태에서 분자특성을 연구한다. 하지만 이러한 고체 상태의 단일 분자들은 공간적인 구속으로 단일 분자만의 순수한 분광 특성을 알아보는 데 제약을 가진다. 그리하여 용액 상태에서의 단일 분자 분광학 연구에 대한 관심이 높아지고 있으며 이는 평균화 정보 제거 뿐

아니라 고분자 매트릭스에 고정되어 생기는 구조적 섭동 효과를 줄일 수 있다. 하지만 이 또한, 유체 속 미립자들의 브라운 운동 (Brownian motion) 때문에 회절 한계의 공초점 부피 (Diffraction-limited confocal volume) 내에서 관심 대상의 관찰 가능한 시간은 수 밀리 초(several milliseconds) 범위라 보다 오랜 시간의 동역학을 관찰하기 어렵다.

이러한 문제점을 극복하기 위해, 본 연세대학교의 전철호 교수님 연구실과 공동 연구를 진행하였고, 특정 촉매에만 높은 반응성을 보이는 안정한 유기알케닐실란(Vinylsilane, Methallylsilane)을 사용하여 커버글라스에 관심 대상의 분자 시스템을 고정화 하였다 (Scheme 1). 이 고정화 방법은 온건한 반응조건, 작용기 변환의 용이함, 높은 고정화 효율을 보이는 장점을 가진다. 이 방법을 통해 시료 용액의 농도를 달리하여 단일 분자 수준까지의 고정화를 제어하였고, 용액상태에서의 연구를 위해 시료가 고정화 된 커버글라스와 특수 제작한 금속 챔버(Metal chamber)를 결합하였다. 이러한 조건은 용매 상태에서 분자들의 브라운 운동을 최소화하여 거의 정지되어 있는 분자시스템의 동역학을 포토블리칭(Photobleaching) 될 때까지 관찰 할 수 있게 되었다. Figure 1은 유기용매상태에서 페릴렌비스이미이드 (Perylenebisimide, PBI) 분자시스템의 공초점 형광 이미지이다. 흰색의 점들이 단일분자들이며, 농도의존성을 보이는 것을 확인할 수 있고, 10^{-11} M 시료용액으로 고정화 한 것이 단일 분자 분광학 실험을 하기에 가장 적합하다는 것을 알 수 있었다.



Scheme 1 . 페릴렌비스이미이드 (Perylenebisimide, PBI) 고정화

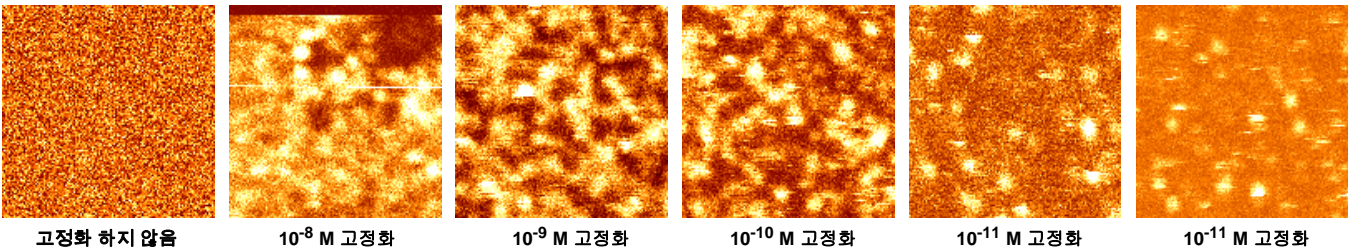


Figure 1 . 용매상태에서 PBI 분자의 공초점 형광 이미지 (λ_{ex} = 450 nm, 스캔사이즈 5 x 5 μ m, 유기 용매:1,4-dioxane)

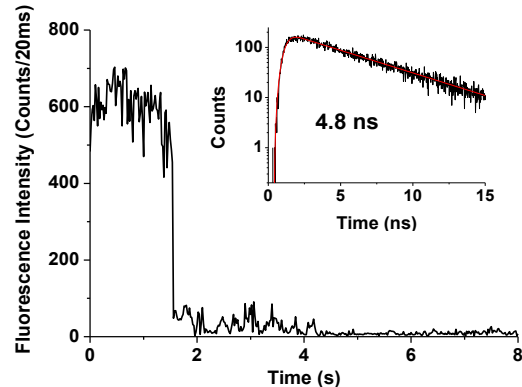


Figure 2 . 용매상태에서 PBI 단일분자의 형광추이와 형광수명

Figure 2는 커버글라스에 10^{-11} M 시료용액으로 고정화 한 PBI의 시간에 따른 형광세기추이와 형광수명이다. 앙상블 레벨의 형광수명과 비슷한 것을 통해 고정화 된 것은 PBI임을 알 수 있다. 형광세기 추이를 보면 fluctuation을 관찰하게 되는데, PBI가 고정되어 있긴 하지만 용매상태에서 미세한 움직임으로 인해 fluctuation 현상이 측정된 것이라 생각된다. 현재, 다양한 용매를 사용하여, 용매 상태에 따라 달라지는 PBI 단일 분자의 분광 특성을 연구 중이다. 더 나아가, 커버글라스와 PBI 사이의 링커 길이를 길게 하여 커버글라스의 표면과 상호작용을 줄이고, 달라지는 분광 특성을 연구하고자 한다. 이러한 연구는 전혀 없던 연구가 될 것이며, 용액 상태에서의 연구를 통해 관심대상 시스템의 보다 순수한 분광 특성을 관찰 할 수 있을 것이라 기대하는 바이다.

Low Temperature Laser Scanning Confocal Microscope

단일 분자 분광학 (Single-molecule Spectroscopy) 기술은 기존의 단순한 평균값만 제공하였던 앙상블 영역의 실험에서의 한계점을 극복하고, 이전에 관찰하지 못하였던 단일 분자들의 거동과 특성을 밝혀 분자내의 상호작용과 동역학을 관찰할 수 있다. 또한 저온 조건에서는 상온조건에 비해 단일 분자의 주변 환경의 다양성에 따른 불균일 확장 (Inhomogeneous Broadening : IB) 효과가 제거되어 보다 뚜렷하고 더 좁은 라인의 단일분자의 특정 주파수를 얻음으로써 단일 분자의 특성을 보다 뚜렷하게 관찰할 수 있다.

이에 본 연구단은 이런 저온의 실험조건과 공초점 현미경 기술을 병합한 레이저 주사 방식의 공초점 현미경 (Laser Scanning Confocal Microscope with Low Temperature)을 구축하여 (Figure 1), 단일 형광 분자의 스펙트럼 뿐만 아니라 형광소멸시간 (Fluorescence Lifetime)을 동시에 측정하여 분자의 광물리적 특성을 연구하였다.

저온에서의 (20K) 원형 페릴렌다이아마이드 삼량체 (Cyclic PDI trimer : C3) 단일 분자의 스펙트럼을 보면 상온에서 앙상블 조건에서의 스펙트럼에 비해 앙상블에서 일어나는 IB와, 저온에서 분자의 주변환경의 다양성에 따른 IB가 감소함에 따라 스펙트럼의 선폭 (Linewidth)이 상당히 뚜렷하고 좁아졌으며, 청색 이동이 나타난 것을 볼 수 있다 (Figure 2).

C3 단일분자의 형광세기추이를 관측한 결과 C3를 이루고 있는 3개의 발색단이 차례로 형광 소광이 일어남에 따라 3단계의 세기 변화가 일어나는 것을 볼 수 있었다 (Figure 3). 이를 각 단계별로 형광스펙트럼과 형광소멸곡선을 확인해본 결과 형광 소광이 일어남에 따라 그에 따른 스펙트럼의 이동과 형광소멸시간의 변화를 관측할 수 있었다 (Figure 4). 하지만 형광 소광에 따른 스펙트럼의 이동 폭이나 형광소멸시간의 변화폭이 크지 않고, 각 변화의 상관관계가 보이지 않는 것을 통해 C3분자는 각 발색단의 쌍극자 모멘트 간의 상호작용이 거의 없는 것으로 보이며, 이는 앙상블에서의 실험결과와도 일치한다.

결론적으로 본 연구는 단일 분자 분광학과 저온의 실험조건을 병합한 레이저 주사방식의 공초점 현미경을 통하여, C3 분자의 형광세기추이에서의 단계별 세기변화에 따른 형광스펙트럼과 형광소멸곡선을 관측함을 통해 C3 분자의 특성을 보다 뚜렷하게 관찰할 수 있었다.

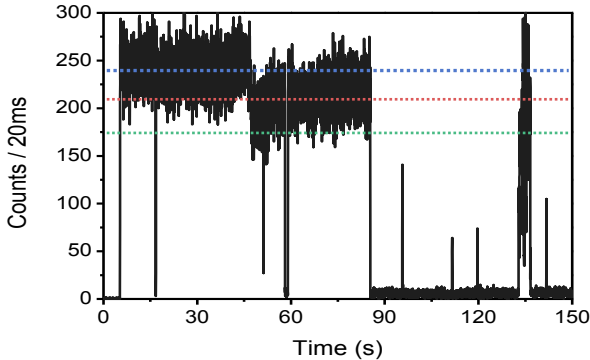


Figure 3. 저온(20K)에서 C3 단일분자의 형광세기추이.

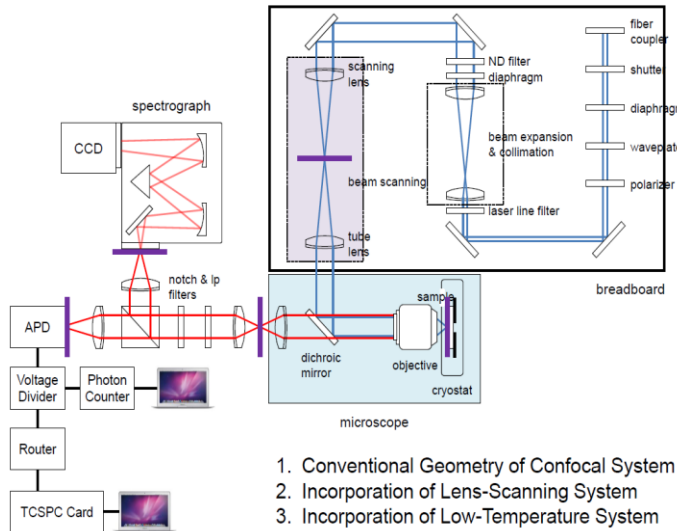


Figure 1. 저온 조건 방식을 병합한 레이저 스캐닝 방식의 공초점 현미경 모식도.

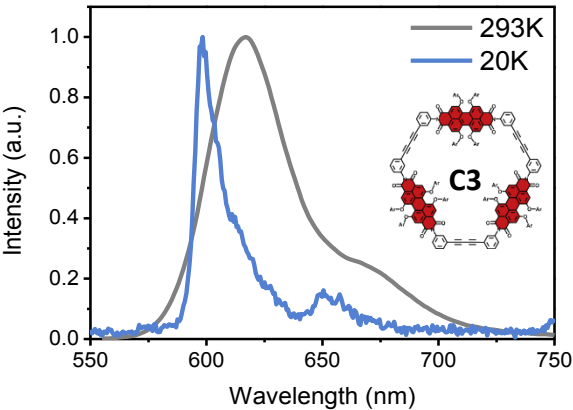


Figure 2. C3 분자의 상온(293K)에서의 앙상블 형광 스펙트럼과 저온(20K)에서의 단일 분자 형광 스펙트럼.

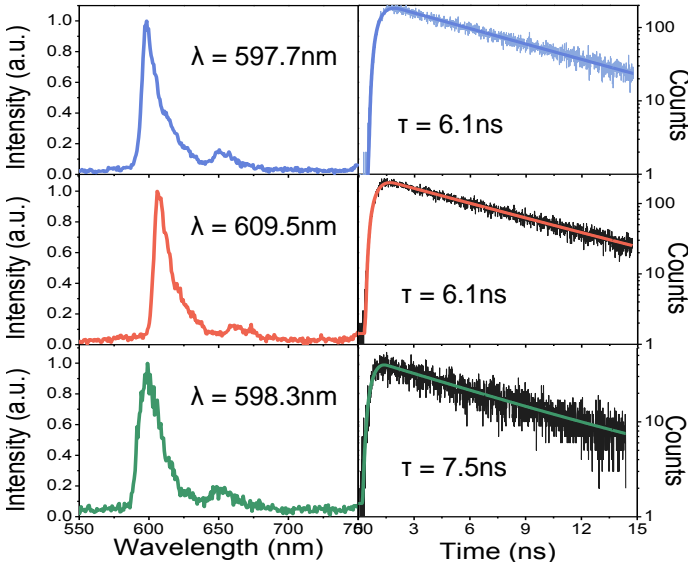


Figure 4. C3 분자의 형광세기추이에서 1단계(상), 2단계(중), 3단계(하)에서의 각각의 형광스펙트럼과(좌측) 형광소멸곡선(우측).

Nonlinear Optical Property : Dual-Arm Z-Scan Method

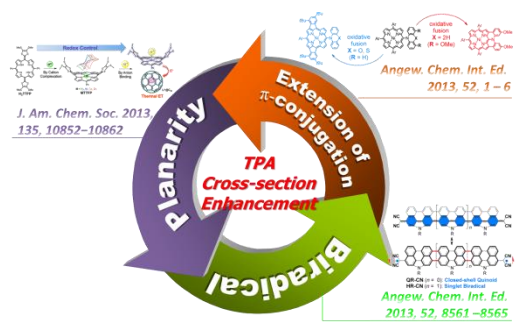


Figure 1. 다양한 분자들의 특징과 이광자 흡수현상과의 상관관계에 대한 연구성과

단일광자 흡수현상(One-Photon Absorption)에서는 얻을 수 없는 많은 장점들로 인하여 이광자 흡수현상(Two-Photon Absorption)은 광학 에너지 제한기, 3차원 광학 저장장치, 미세식각, 광 동역학 치료등의 다양한 응용분야에서 사용될 수 있기 때문에 많은 그룹에서 연구가 진행 중이다. 본 연구단에서도 지금까지 파이공액(π -conjugation), 평면성(planarity)의 증가, 방향성(Aromaticity), 전자주개(Donor)-받개(Acceptor) 그룹의 유무, 라디칼(Radical) 구조 등과 이광자 흡수 현상과의 상관관계에 대해서 많은 연구를 진행해왔다(Figure 1).

이러한 이광자 흡수현상 뿐만 아니라 다양한 분자시스템의 비선형 광학성질(Nonlinear Optical Property)을 측정하기 위해 용액상태의 시료를 효율적이면서 빠르게 측정할 수 있는 Z-scan 방법을 이용해왔다(Figure 2).

Z-scan 방법은 시료(sample)를 집속된 레이저(Focused beam)의 진행 경로인 Z 축 방향으로 이동을 시키면서 투과도(Transmittance)의 변화를 측정한다. 이때 측정된 정규화된(Normalized) 투과도를 바탕으로 이광자 흡수 단면적(Two-photon absorption cross-section)을 측정할 수 있다. 뿐만 아니라 조리개(Aperture)의 크기를 조절함으로써 얻은 열린 조리개(Open Aperture) 실험결과와 닫힌 조리개(Closed Aperture) 실험결과를 통해 비선형 굴절률(Nonlinear Refractive index)을 측정할 수 있다(Figure 3).

하지만 용액상태에서 분자의 비선형 광학성질을 측정할 때 용매 분자의 비율이 용질 분자보다 훨씬 많기 때문에 용매에 의한 비선형 광학성질의 오차를 보정해 줄 필요가 있다. 특히 비선형 굴절률의 경우 그 오차가 더 크기 때문에 분자의 기본적인 성질 중에 하나인 굴절률을 측정하기 위해선 용매에 의한 효과뿐만 아니라 셀(cell)에 의해서 굴절되는 것도 보정해 줄 필요가 있다. 또한 비선형 광학성질은 그 신호의 크기가 매우 작기 때문에 그 한계점을 극복하기 위해서 높은 시료의 농도와 굉장히 센 파워의 레이저를 이용해야만 했다. 그로 인해서 실험 중 시료의 변질이 발생할 수 있고 높은 농도의 시료 사용으로 인하여 많은 양의 시료를 필요로 하는 어려움을 겪어 왔다. 이를 해결하기 위해서 낮은 농도와 낮은 파워에서도 실험을 진행하면서 신호 대 잡음(signal to noise) 비율을 높일 수 있는 실험 방법의 필요성이 대두되었다.

이러한 기존 단일 경로 Z-scan (Single-arm Z-scan)방법의 단점을 보완하기 위해 도입한 새로운 실험 방법이 이중 경로 Z-scan (Dual-arm Z-scan) 방법이다(Figure 4). 이중 경로 Z-scan 방법에서는 한쪽 경로에는 기존과 똑같이 시료를 놓고 다른 새로운 경로에는 사용된 용매를 담은 셀을 놓으면서 동시에 열린 조리개와 닫힌 조리개 실험결과를 동시에 얻는다. 이를 통해서 용매에 의한 효과를 보정 해 신호 대 잡음 비를 높여 줄 뿐만 아니라 비선형 굴절률과 이광자 흡수현상을 동시에 측정할 수 있다는 장점이 있다. 이러한 새로운 측정 방법의 구축은 기존에 실험에 걸렸던 시간을 단축 시켜줄 뿐만 아니라 더 정확한 값을 측정함으로써 분자의 기본적인 광 물리적 성질을 규명하는데 큰 도움이 될 것이라고 기대 된다.

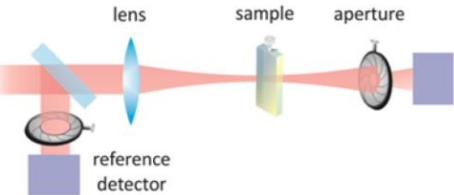


Figure 2. 비선형 광학성질을 측정하기 위한 Z-scan 방법

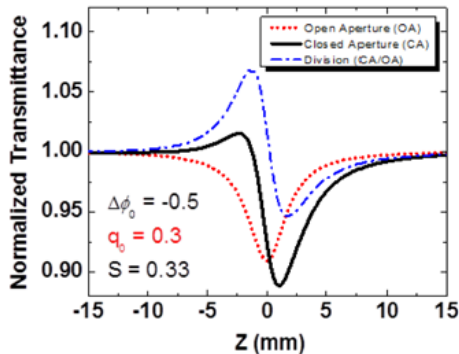


Figure 3. 열린 조리개 실험과 닫힌 조리개 실험을 통한 비선형 굴절률 측정결과

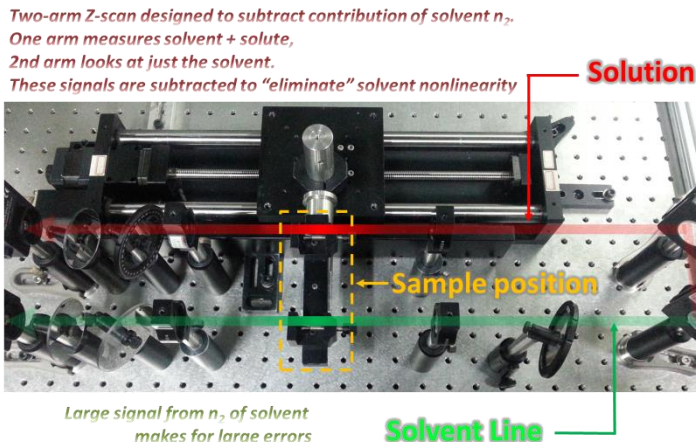
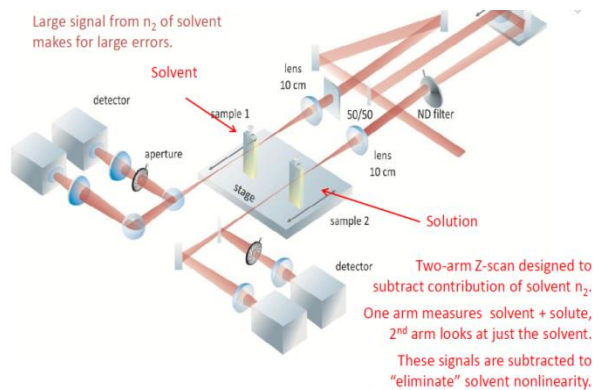


Figure 4. 용매에 의한 비선형 광학 성질의 오차를 보정하기 위한 이중 경로 Z- scan 모식도 및 현재 구축 모습

Torsional Angle Plays a Role in Exciton Coupling of Cyclic Oligothiophenes

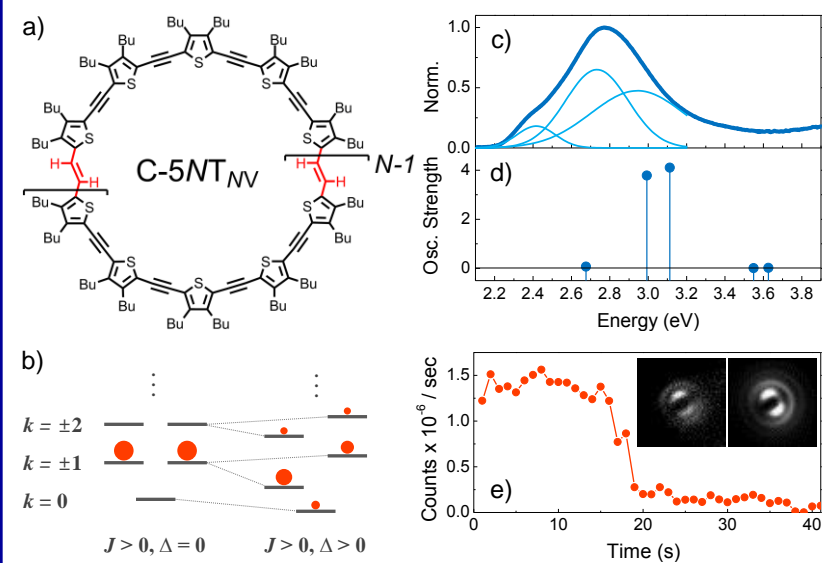


Figure 1. (a) C-5NT_{NV} (N = 2, 3, 4, 5, 6)의 분자구조. (b) 원형 대칭구조 분자 시스템 내에서의 구성 단위체간 엑시톤 상호작용. (c) C-10T_{2V}의 정류상태 흡수 스펙트럼 및 가우시안 곡선 분석. (d) C-10T_{2V}의 바닥상태 전이에 대한 TD-DFT 계산 결과. (e) 넓은장 허초점 현미경을 이용한 C-10T_{2V} 단분자 이미징.

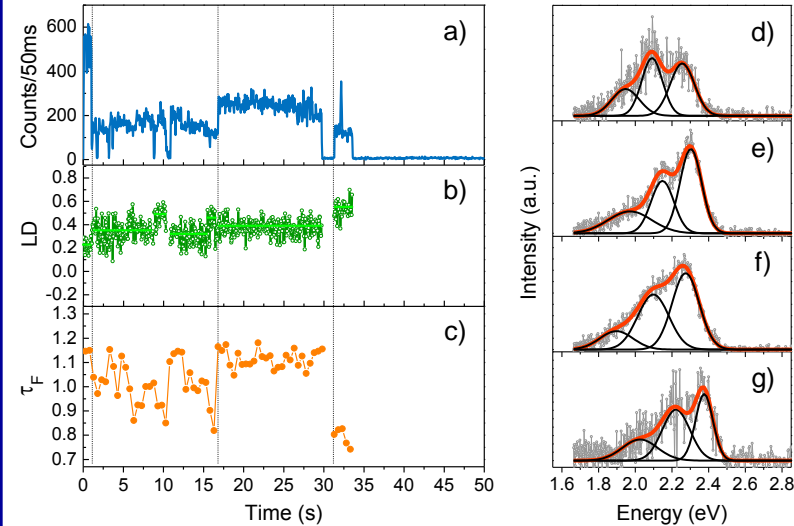


Figure 2. C-10T_{2V} 단분자의 형광세기 추이 (a) 및 형광세기 레벨에 따른 선형 이색성 (또는 편광도) (b), 형광 수명 시간 (c), 형광 스펙트럼 (d-g)의 변화 추이.

양상을 실험 결과들로부터 C-10T_{2V}는 단일 형광체로서 작용함을 예측하였으나, Figure 2에서 볼 수 있듯이 C-10T_{2V} 단분자들은 형광세기 추이에서 여러 개의 형광세기 레벨을 나타내며, 각각 레벨에서의 선형 이색성, 형광 수명 시간, 형광 스펙트럼이 다르다. 특히, 형광 수명 시간 0-1 전자진동 피크 분포에서 두 변수 사이에 뚜렷한 상관관계가 존재하고, 또한 두 가지 상태 (A, B states)가 존재함을 확인할 수 있다. 파란색으로 표시된 A state는 C-10T_{2V} 분자들의 형광 특성이 원형 대칭구조에 결정되고, 싸이오펜 단위체의 비틀림 각도에 따라 형광 특성이 연속적으로 변하는 것을 나타낸다. 반면에 B state는 비틀림 각도가 큰 단위체가 상태 전이에 참여하지 않음으로써, C-10T_{2V} 분자들이 더 이상 원형 대칭구조에 의한 엑시톤 상호작용을 하지 않음을 보여준다. Table 1로부터 상태전이의 확률과 그 속도를 확인할 수 있다.

본 연구에서는 원형 구조를 가지는 올리고 싸이오펜, C-10T_{2V},의 광물리적 특성을 단 분자 수준에서 연구하고자 하였다 (Figure 1a). C-10T_{2V} 분자를 구성하는 싸이오펜 단위체들은 원형 대칭구조 내에서 엑시톤 상호작용을 하여 새로운 들뜬 상태 집합체를 형성한다 (Figure 1b). 이상적으로 $k=0$ state는 forbidden 되어 있고 $k=\pm 1$ state에 대부분의 진동자 세기가 분포하나, 정적·동적 무질서도에 의해 $k=0$ state도 진동자 세기 분포를 가지게 된다. Figure 1c의 C-10T_{2V} 정류상태 흡수 스펙트럼은 $k=0, \pm 1$ states에 상응하는 세 개의 가우시안 분포로 나누어질 수 있으며, 이에 상응하여 TD-DFT 계산도 한 개의 약한 전이와 두 개의 강한 전이를 예측하고 있다 (Figure 1d). Figure 1e는 C-10T_{2V} 단분자의 넓은장 허초점 현미경 이미징 결과를 보여주고 있다. 이로부터 원형 구조를 가지는 분자 시스템들에서 형광방출 쌍극자가 한 가지 방향으로 잘 정의되는 것을 확인할 수 있다.

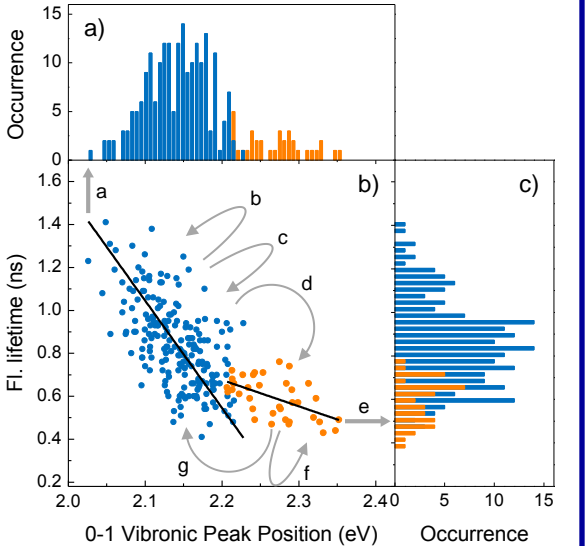
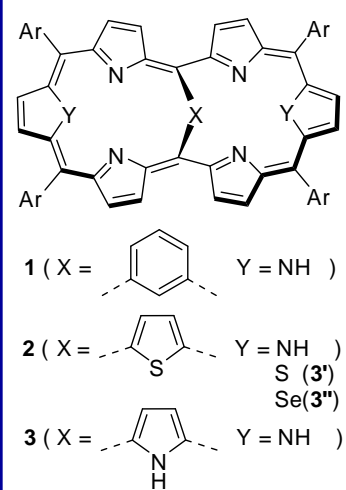


Figure 3. C-10T_{2V} 단분자들의 형광 수명 시간 (a) 및 0-1 전자진동 피크 에너지 (c) 히스토그램들과 두 변수들 사이의 상관관계 (b). (b)에서 a-g는 상태전이의 경로를 나타냄.

	Transition Probability	Transition Rate (S ⁻¹)
a	0.344	0.10
b	0.189	0.19
c	0.344	0.35
d	0.122	0.44
e	0.576	0.36
f	0.273	0.43
g	0.151	1.54

Table 1. Figure 3b에서 상태전이에 대한 확률과 그 속도.

Photophysical Properties of Bridged Hexaphyrins: Perturbation in Conjugation and Aromaticity



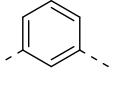
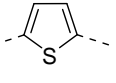
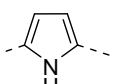
1 (X =  Y = NH)
2 (X =  Y = NH)
3 (X =  Y = NH)

Figure 1. 다양한 분자 다리를 적용한 헥사피린 분자 구조

세 분자다리 헥사피린 시스템의 정상 상태 흡수 스펙트럼(Figure 2)은 전술한 분자 구조 및 이들의 공액구조의 변화를 잘 반영하고 있다. 헥사피린의 평면 구조를 유지하게 되는 피롤 분자 다리 헥사피린(1)의 경우, 분자다리가 없는 경우와 비교하여 더욱 뚜렷해진 흡수 스펙트럼 밴드와 함께 줄어든 스톡스 변화 값을 보여주어, 헥사피린 공액 구조의 변화 없이 전체적인 분자의 안정성을 보여주고 있다. 그러나, 헥사피린 분자 구조와 다리 분자간의 공액 상호 작용이 예상되는 2, 3번 분자의 경우는 헥사피린의 흡수 및 형광 신호와는 다른 스펙트럼 구조를 보여주고 있다. 싸이오펜 분자 다리의 경우는 가시광선 영역에서 분리된 두 흡수 밴드를 보여주며 상당히 넓어진 형광 신호를 나타낸다. 특히, 헥사피린 분자체의 기본 구성 단위인 피롤 고리를 다리 분자로 적용하면, 매우 약해진 흡수 신호와 함께 형광신호의 **완형**을 관찰할 수 있었다. 이러한 분자 공액 구조의 변화에 따른 헥사피린 분자의 광학 성질의 변화는 시간 분해 분광학을 이용한 들뜬 상태 스펙트럼의 변화를 통해서도 잘 나타난다. 1번 분자는 헥사피린 (100 피코초)에 비해 늘어난 약 150 피코초의 수명시간 을 보여주어, 전형적인 헥사피린 분자의 특성을 잘 나타내고 있다.

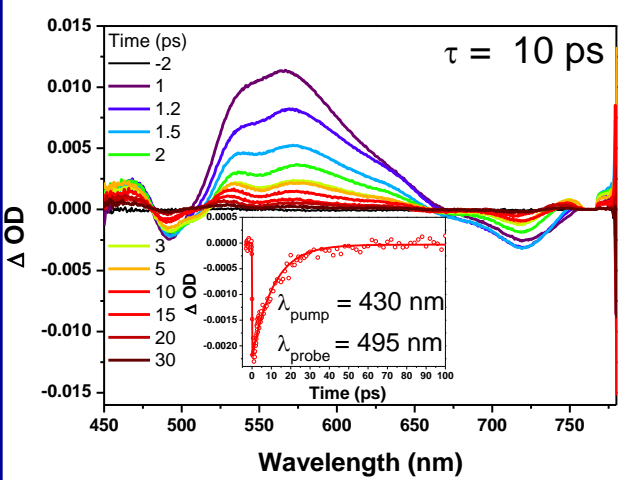


Figure 3. 피롤 분자 다리 헥사피린 분자의 들뜬상태 스펙트럼과 소멸곡선

지금 까지 알려진 많은 수의 유기 분자의 광학 특성은 자외선 및 가시광선 영역에서 발현 되는 것에 그치고 있으나, 확장 포피린은 근적외선 영역에 까지 이르는 흡수 및 형광 신호와 함께 이광자 흡수와 같은 비선형 광학 현상을 효과적으로 나타내는 분자 시스템으로 알려져 있다. 특히, 확장 포피린의 화학적 안정성과 다양한 구조 변화에 따른 광학 형질의 조절 가능성은 독특한 선형 및 비선형 광학 형질을 가진 물질이 요구되는 다양한 소재 산업 분야의 관심을 끌고 있다.

확장 포피린의 독특한 물리적, 화학적 성질과 광학 현상은 파이 공액 구조 및 이에 수반되는 방향성과의 밀접한 상호작용의 측면에서 해석되고 있으며, 이는 확장 포피린 분자 구조의 변화를 도모하는 다양한 시도로 이어 지고 있다. 본 연구에서는 피롤 고리 6개가 연결된 헥사피린 분자의 두 메조 위치를 연결하는 ‘분자 다리’를 이용하여, 분자의 평면성을 유지하는 것과 동시에 안정적인 공액 구조를 유도하고자 하였다 (Figure 1). 이는 헥사피린의 메조 위치를 연결하는 기존의 연구를 넘어 하나의 독립적인 공액 구조를 갖는 분자 다리와 헥사피린의 분자 공액 구조와의 상호작용을 연구하는 새로운 시도이다. 페닐 고리(1)로 이루어진 분자 다리는 헥사피린 분자 구조에 대하여 수직으로 배치되어 공액 구조간의 상호작용이 배제될 것이라 판단되며, 피롤 (2) 및 싸이오펜(3) 분자 다리의 경우는 헥사피린 구조의 변화와 함께 상대적으로 기울어진 분자 다리 고리의 구조를 확인 할 수 있었다.

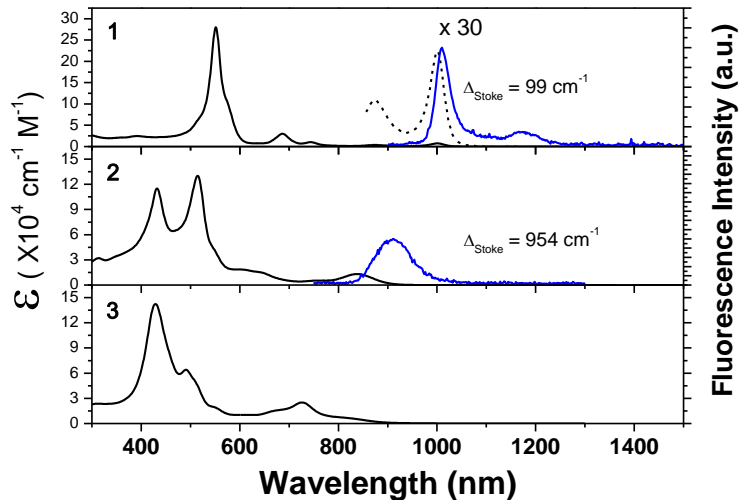


Figure 2. 공액 분자다리가 연결된 헥사피린 분자의 정상 상태 흡수 및 형광 스펙트럼

또한, 싸이오펜 다리 헥사피린은 약 300 피코초로 매우 길어진 들뜬 상태 수명시간을 보이는데, 황 이온에 영향으로 인한 스핀-오빗 결합이 삼중항 상태로의 전이 현상을 쉽게 유도하기 때문이라 예상된다. 이에 비하여, 피롤 분자 다리 헥사피린(3)의 경우는 10 피코초의 매우 빠른 들뜬 상태 수명 시간을 나타내며, 형광 신호가 나타나지 않는 정상상태의 결과와도 잘 일치하고 있다. 이러한 결과는 나노초 영역에서 관찰되는 포피린 분자의 형광 및 들뜬 상태 수명 시간과는 대조적인 결과이다. 즉, 정상 상태에서 관찰되는 3번 분자 가시광선 영역에서의 흡수 신호가 4개의 피롤 고리 구조에 기반한 포피린의 공액 구조에 기인한지 않는다는 사실을 시사하며, 다리 분자인 피롤 고리와 헥사피린의 공액적 상호 작용이 중요한 역할을 하고 있다는 점을 알려준다. 이러한 관찰 결과들은 헥사피린 분자의 구조 변화를 시도해 왔던 기존의 접근 방법을 넘어, 입체적·삼차원적인 공액 구조의 구현과 그에 따른 새로운 광학 형질의 발현을 유도하는 독창적인 연구의 단초를 제시할 것이라 기대된다.

Covalently Functionalized Graphene Oxide Composites: Mechanistic Study of Interfacial Quenching and Recovery Processes

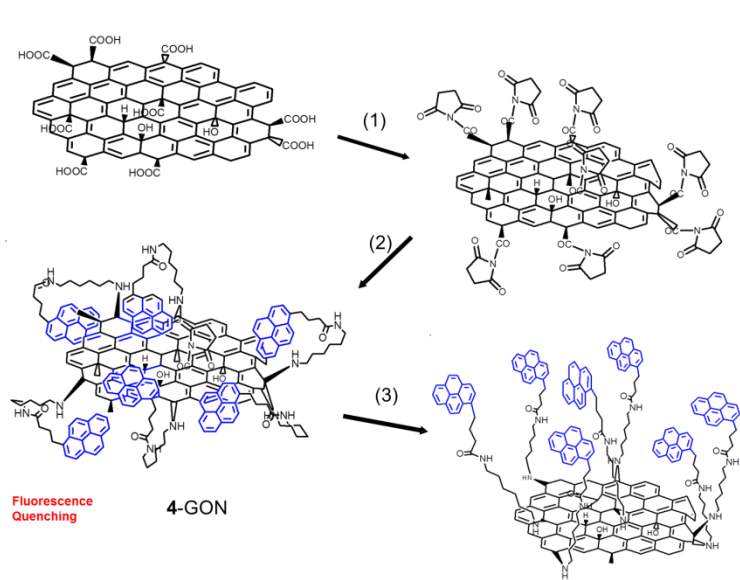


Figure 1. 그래핀 합성과정 및 파이렌과의 상호작용을 나타냄

농도를 이용하여 상호작용이 강하게 있을 때부터 상호작용이 전혀 없는 경우를 정확하게 나누어 (mechanically) 실험을 진행 할 수 있다. (3)의 과정은 sodium dodecyl sulfate (SDS)의 micelle 형성을 이용하는 것으로 그에 따른 변화를 Figure 2에서 정확하게 확인 할 수 있다. 4-GON에서는 파이렌의 quenching이 전자이동(electron transfer)과 에너지전달(energy transfer)의 과정에 의하여 강하게 일어나는 것을 확인 할 수 있다. 또한 (3)의 과정을 거치는 동안엔 다시 파이렌의 형광이 크게 증가하는 것을 확인 할 수 있었다. 이것은 Figure 2의 아래 그림과 같이 전자이동과 에너지전달의 비율에 따라서 나타난 다는 것을 간접적으로 확인 할 수 있었으며, Figure 3의 TCSPC 실험을 이용하여 (3)의 과정을 직접적으로 관찰 할 수 있었다. 결과에 나타나 있는 것처럼 B에서 D의 그래프로 갈 수록 10ps 미만의 전자이동의 비율이 점차 줄어들고, 약 2~4ns 정도의 에너지전달만이 조금의 영향을 주게 되는 것을 확인 할 수 있다. 또한 IPCE나 전기화학 실험을 통하여 전자이동이 활발하게 일어나고 있음을 확인 할 수 있었다. 이러한 결과는 이전의 연구와 비교하여 전자이동이 발색단(chromophore)의 quenching에 가장 큰 영향을 주며, 에너지전달의 과정은 크게 영향을 주지 않는다는 것을 확인 할 수 있었다. 뿐만 아니라 SDS를 이용한 방법은 카본물질의 상호작용을 연구하는 팀들에게 좋은 방향을 제시해 줄 것으로 보인다. 마지막으로 이러한 방법을 이용하여 광전자흡수 장치에 적용해 본 결과 0.5%정도의 효율을 얻을 수 있었다. 이는 활발한 전자이동에 의한 p-n junction이 그래핀에서도 잘 형성됨을 알 수 있다.

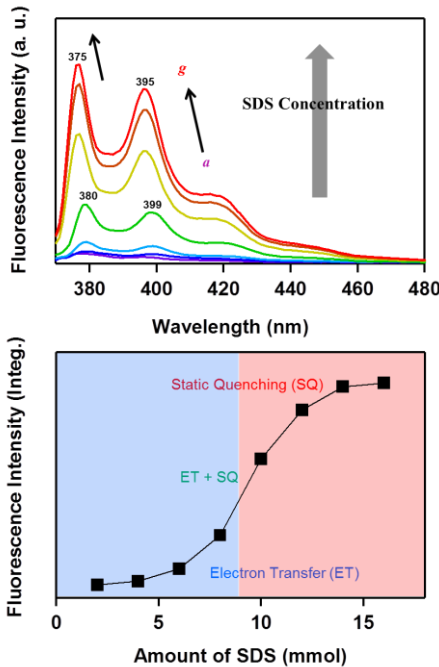


Figure 2. SDS를 이용한 (3)과정의 형광변화

최근 그래핀(Graphene) 이나 카본나노튜브(CNT)에 대한 관심이 높아지고 있다. 이 분야의 연구에는 본연의 물질 특성을 밝혀내는 것과 이 물질과 다른 물질 사이의 상호 작용에 대한 연구와 같이 크게 두 가지 분야로 나누어 볼 수 있다. 그 중에서 우리 그룹에서는 최근 그래핀과 파이렌 (Pyrene) 사이의 상호작용이 어떻게 되는지에 대하여 연구해 보았다. Figure 1에 나타난 것 처럼 이번 연구에서는 그래핀에 파이렌을 직접 연결하여 그 사이의 상호작용을 연구하였다. (2)의 과정을 거치게 되면 그래핀과 파이렌 사이의 상호작용이 강하게 일어나게 된다. 또한 (3)의 과정을 거치게 되면 상호작용을 최소한으로 줄일 수 있게 된다. 이러한 일련의 과정을 만들어 분석하는 이유는 다른 연구들과 대조적으로 물질의 동질성 (homogeneity)를 크게 향상시킬 수 있다. 뿐만 아니라 (3)의 과정을 거치게 되면 정확히 같은 양의 파이렌의

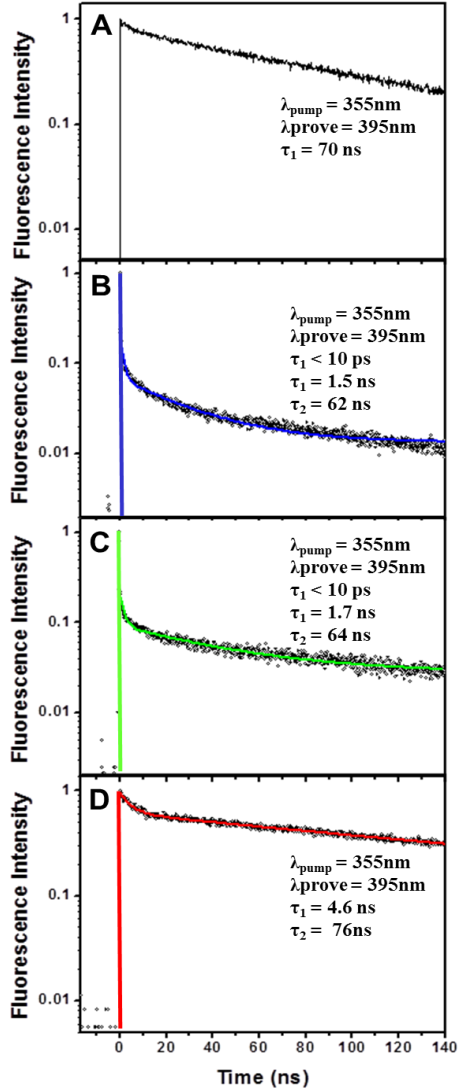


Figure 3. SDS농도에 따른 (3)과정의 TCSPC를 이용한 lifetime 변화

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

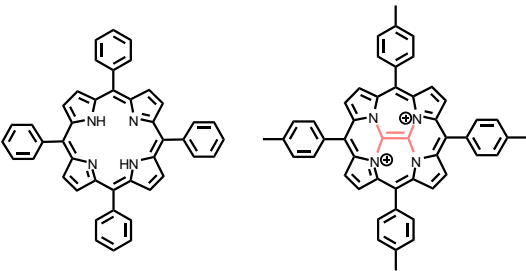


Figure 1. freebase TPP(좌) 와 (C=C)TTP²⁺(우)의 분자 구조.

금속치환, 수소첨가와 같이 포피린 내부를 변화시키는 방법은 포피린의 전기화학적 특성을 쉽게 변화시킬 수 있으며, 치환된 포피린 화합물이 광역동치료제, 태양전지의 재료 등으로 사용되기 때문에 많은 각광을 받아왔다. 이런 와중에 포피린 내부에 ethene이 치환된 (C=C)TTP²⁺가 합성되었고, 이에 대한 광동역학 성질은 전혀 밝혀진 것이 없어 이를 freebase포피린과 비교 연구하여 화학적, 광동역학적 성질을 밝히는 것은 포피린 치환체의 전기화학, 광역학 성질을 연구하는데 기반을 제공할 것이다.

(C=C)TTP²⁺는 Figure1에 나온 것처럼 tetra-*p*-tolylporphyrin의 내부에 ethene을 치환 시켜 합성한 분자이다.

(C=C)TTP²⁺의 흡수 스펙트럼은 freebase포피린의 흡수 스펙트럼과는 상당히 차이를 보인다. 포피린 흡수 스펙트럼의 특징이라 할 수 있는 B와 Q밴드가 전혀 보이지 않고, 굉장히 많은 뚜렷한 흡수 밴드가 600 nm 이전까지 존재하며, 800 nm이후로는 broad한 흡수가 존재한다. 또한 (C=C)TTP²⁺에서는 형광도 관측할 수 없었다 (Figure 2).

이런 일반적인 포피린과는 다른 특이한 결과들을 설명하기 위해서 양자역학 계산을 통해 분자 구조내의 전자 분포와 전이를 확인해보았다. 계산 결과 분자 오비탈이 내부의 ethene에 의해 크게 변형되어 일반적인 포피린에서 보이는 원형 대칭형태의 오비탈이 아니라 바둑판 형태의 상하좌우 대칭 형태의 오비탈이 형성되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 이런 변형된 오비탈은 전자 전이에도 영향을 줘 일반적인 포피린과는 달리 1100 nm부근에서 전자전이가 나타나는 것을 확인할 수 있었으며, 600 nm 부근에서는 tolyl기에서 포피린으로 전이되는 전하 전이가 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

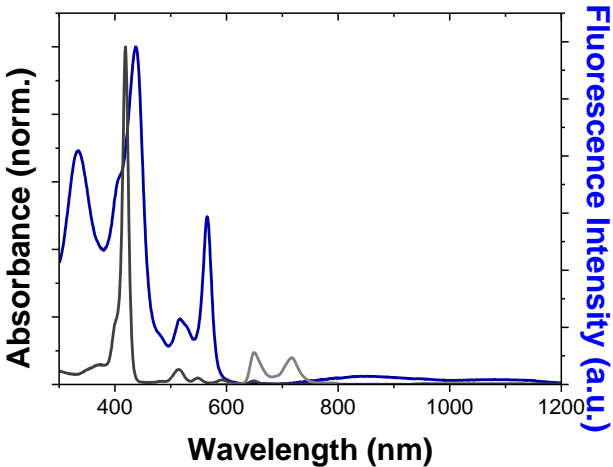


Figure 2. freebase TPP (검정)과 (C=C)TTP²⁺(파랑)의 흡수 스펙트럼

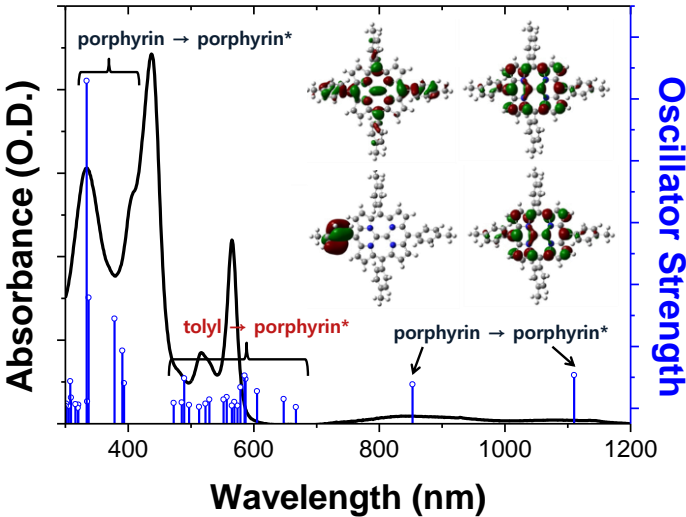


Figure 3. (C=C)TTP²⁺의 흡수 스펙트럼과 계산된 전자 전이 그래프, 내부의 그림은 (C=C)TTP²⁺의 4개의 4frontier오비탈을 보여줌.

다. 따라서 이 분자의 전하 전이 밴드는 들뜬 상태 동역학에 크게 영향을 주지 않는 것을 알 수 있었다. 또한 소멸시간이 짧은 이유는 변형된 오비탈로 인해 전자전이가 1100 nm까지 일어나게 되고, 이로 인해 lifetime이 다른 분자들에 비해 매우 빠르게 나타나는 것을 알 수 있었다.

이 결과를 통해 포피린 내부에서 파이전자를 갖고 있는 분자의 역할을 알 수 있었으며, 이는 변형 포피린의 합성에 지표를 제공할 것이다.

즉, 계산 결과를 통해서 볼 때, 포피린과 달리 특이한 흡수 스펙트럼을 보이는 이유는 ethene에 의해서 변형된 오비탈과 포피린 내부의 전하로 인해 생긴 포피린과 메조위치의 치환체간의 전하 전이현상으로 인해서 이런 특이한 현상이 나타난 것으로 생각된다.

이분자의 들뜬상태에서의 성질 역시 일반적인 포피린과는 달리 10 ps의 매우 빠른 들뜬 상태 소멸시간을 보이는 것을 확인할 수 있었고, 전하 전이 밴드가 존재하기 때문에 여기 파장을 변화시켜 여기 파장에 따라 들뜬 상태 소멸시간의 차이를 확인하고자 해봤지만, 여기 파장에 따른 들뜬 상태 소멸시간 차이는 관측되지 않았

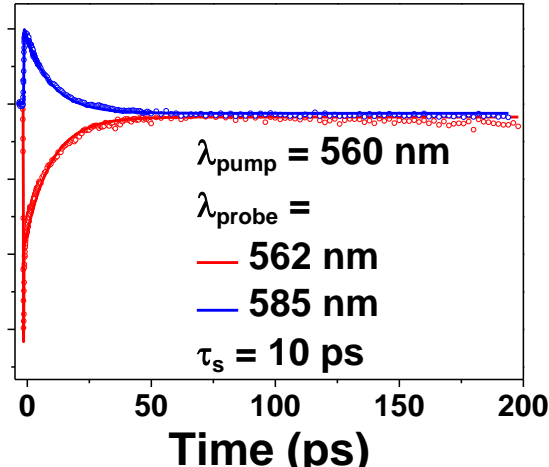


Figure 3. (C=C)TTP²⁺의 들뜬상태 소멸 시간 그래프

Conjugation Effect on Thiabenzoporphyrin

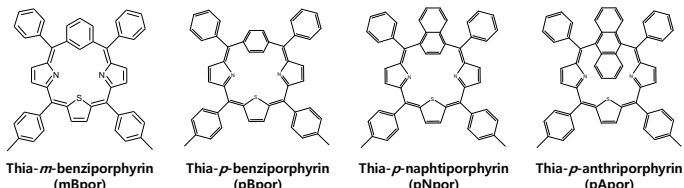


Figure 1. thiabenzoporphyrin series의 분자 구조 (좌측부터 mBpor, pBpor, pNpor, pApor)

합성했다 (Figure 1). 이 분자들은 예상했던 것처럼 분자의 구조가 벤젠, 나프탈렌, 안트라센이 치환됨에 따라 포피린의 구조가 상당히 뒤뉘었으며, 이 분자들의 광물리학적 특성들을 확인하는 것은 포피린에서 공액효과가 미치는 영향을 조사하는데 도움을 줄 것이라고 생각이 된다.

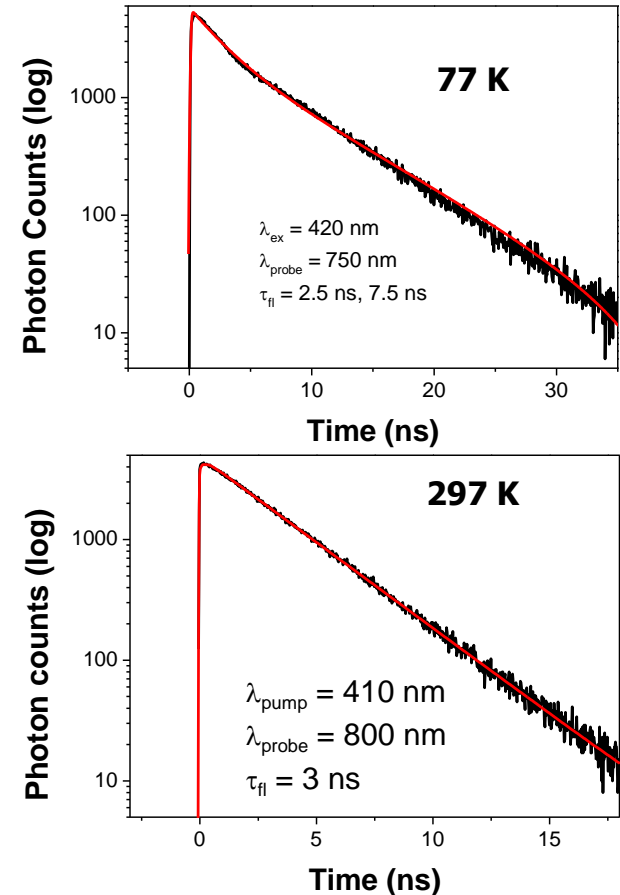


Figure 2. 77 K과 297 K에서의 pBpor의 들뜬상태 형광 소멸 시간 그래프

나타나는 파이공액이 연결된 것과 연결되지 않은 것의 차이가 어떻게 나타나는지를 보여주며, 포피린내에서 파이공액의 효과가 들뜬상태 동역학에 상당한 영향을 준다는 것을 밝혀주는 결과이다.

이 결과들을 통해, 포피린 내에서의 파이 공액 효과를 조절하여 광학재료, 광역학 치료제 등과 같은 다양한 용도의 물질을 제조하는데 있어서 지침을 제시할 것으로 기대하고 있다.

파이 전자의 공액효과 (conjugation effect)는 분자의 안정성을 높이고, 분자의 구조를 단단하게 유지하는 역할을 하여, 분자의 광역학적 특성을 결정하는데 영향을 미친다. 또한 이 공액효과는 포피린내에서도 분자 자체의 안정성을 유지하는데 있어 영향을 주는데, 포피린내에서 공액효과는 꺾어진 구조 형태에 따라 정도가 차이가 발생한다. 이런 구조에 의한 차이를 보기 위해 폴란드의 Latos Grazynski 연구실은 thiabenzoporphyrin series를

이 분자들에서 pApor을 제외한 세개의 분자는 모두 형광을 내는 데, 이형광의 들뜬상태 소멸시간은 분자의 종류에 따라 상당히 다른 경향을 보인다. pBpor의 경우에는 phenyl링이 변형될 수 있는 정도가 적고, 페닐링이 돌아가기에 충분한 에너지를 온도가 주고 있기 때문에 3 ns의 단일 형광 소멸시간을 보인다. 하지만 저온에서는 페닐링이 돌아가기에 충분한 에너지를 제공하지 않고, 이로 인해서 형광 소멸시간 역시 2.5 ns와 7.5 ns 두 개의 형광 소멸시간이 나타난다. 이 두 개의 소멸시간은 mBpor의 저온 실험 결과를 통해서 확인할 수 있는데, 파이 공액이 끊어져 있는 mBpor이 저온에서 1.5 ns 정도로 나타나는 것을 통해서 빠른 형광 소멸시간이 나타내는 것이 파이 공액이 끊어져 있는 형태 (figure3에서 오른쪽그림)에서 나타나는 것이고, 느린 형광 소멸시간이 나타내는 것이 파이공액이 포피린 전체에 연결된 형태에서 나타나는 것 (Figure 3에서 왼쪽그림)으로 설명할 수 있다.

다른 pNpor, pApor역시 pBpor에서 나타나는 광학적 성질을 보인다. pApor의 경우에는 분자 자체가 포피린 평면에서 상당히 꺾여진 형태로 나타나기 때문에, 실온에서는 꺾여진 형태가 주로 나타나 빠른 들뜬 상태 소멸시간을 보인다. 저온에서는 형광 소멸시간이 증가하지만, 분자 자체가 상당히 꺾여 있기 때문에 형광 소멸시간이 상대적으로 빠른 것을 확인할 수 있었다. 즉, 형광 소멸시간이 분자의 꺾인 구조로 인해서 빨라지고, 파이 공액이 연결된 것과 끊어진 것이 동시에 나타나기 때문에 이와 같은 형광소멸시간을 보이는 것을 확인할 수 있다. pNpor의 경우에는 상대적으로 꺾여있는 정도가 적기 때문에 pBpor과 거의 동일한 형태의 결과를 확인할 수 있었다.

즉, 이 결과들은 포피린 분자내에서 분자구조가 꺾임에 따라

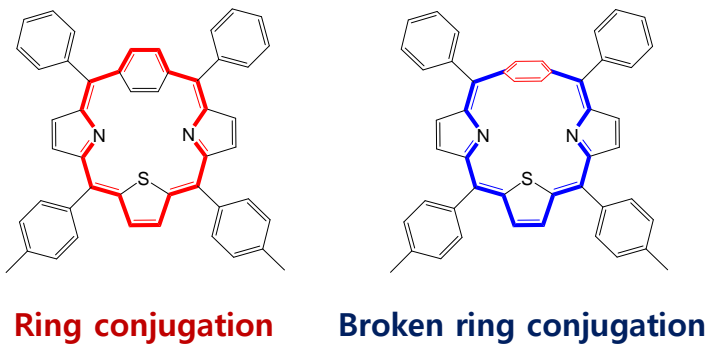


Figure 3. pBpor의 변형 가능한 구조에 대한 모식도

Deprotonation Induced Formation of Möbius Aromatic [32]Heptaphyrins

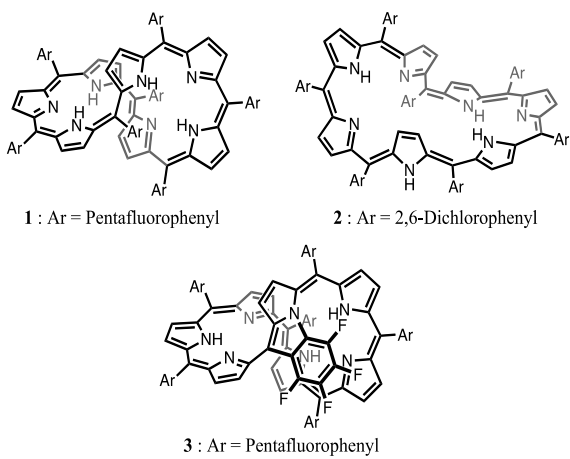


Figure 1. 중성의 분자 구조 1, 2 그리고 3

끼친다는 점을 밝혀냈다. 탈 양성자화를 통하여 정류상
태 흡수와 형광에서의 큰 변화를 확인하였다. 1의 흡수
스펙트럼이 장파장 영역으로 크게 이동하는 것으로 공
역의 확장을 확인하였고, 적외선 영역에서의 형광을 검
출해 내었다. 이는 일반적으로 포르피린 계열에서의 방
향성을 확인하는 방법으로, 비교 분자인 3은 1200 nm
영역까지 길게 끌리는 흡수 스펙트럼과 함께 형광은 검
출할 수 없었다. 2는 메조 위치 치환체가 염소를 포함하
는 페닐기로서, 중성에서도 방향성을 보였으며 탈-양성
자 후에는 추가적으로 증가된 방향성을 나타냈다. 이러
한 정류상태 흡수와 방출 스펙트럼과 함께 양성자-핵자
기 공명법에서는 내부로 향하는 베타-양성자의 신호를
음의 ppm영역에서 검출하여 실제로 탈-양성자화
에 따른 방향성 고리 전류의 유무를 밝혀낼 수 있었다. 1
과 2의 경우와 달리 3은 탈-양성자 후에, N-H 시그널은
모두 제거되었으나 단단하게 고정된 분자 성향으로 인
해 분자 구조가 방향성을 갖는 상태로 변화하지 못하고
방향성 고리 전류를 보이지 않았다.

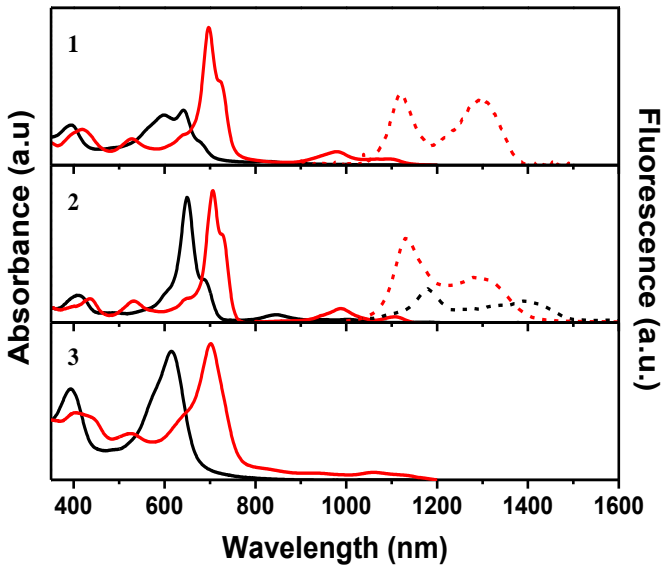


Figure 2. 중성과 탈-양성자화된 분자 1, 2 그리고 3의 정류상태 흡
수와 형광 스펙트럼

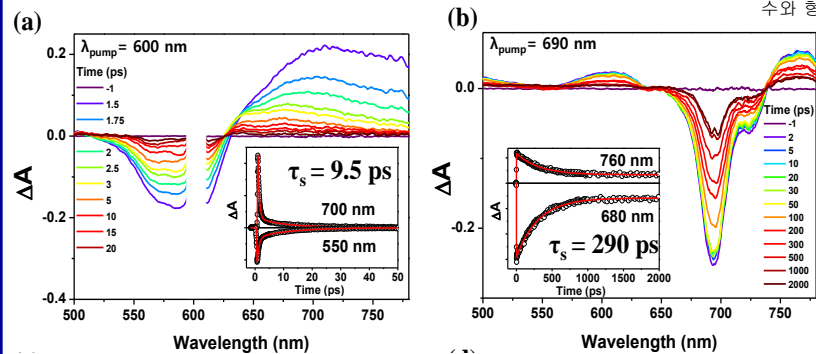


Figure 3. (a)중성 과 (b)탈-양성자화된c1번 분자의 들뜬상태 스펙트럼과 소멸곡선

자기적, 분광학적 특성을 비롯하여, 우리는 컴퓨터 계산을 통하여 구조의 변화, HOMA, NICS 값을 얻었다. 계산
결과는 모두 우리의 실험 결과를 뒷받침 해주었으며, [26]헥사피린과 [32]헵타피린의 탈-양성자화의 경험을 바
탕으로 큰 고리확장 포르피린과 여러 가지 다른 피롤 고리를 포함하는 분자시스템으로의 적용을 시도하고 있다.

Topological Effects on Exciton Delocalization in Linear and Cyclic Oligothiophenes

올리고/폴리싸이오펜을 비롯한 공액확장 구조체들은 광전자 소자 등으로의 높은 응용성으로 인해 많은 연구의 대상이 되고 있지만 흔히 합성되는 선형 분자체들의 경우 전자와 분자의 진동 모드가 매우 강하게 상호작용 (electron-phonon coupling) 하여 구조가 불균일하고 분자 전체에 이르는 공액확장이 사실상 불가능하게 하는, 이른바 말단효과 (end-effect) 를 가진다. 이를 해결하기 위한 노력으로 최근 말단을 서로 연결한 원형 구조체를 합성했고 (Figure 1), 이로써 기존 선형 올리고머의 한계를 극복한 전자 비편재화의 극대화를 이룰 수 있을 것으로 생각된다. 이러한 맥락에서 본 연구

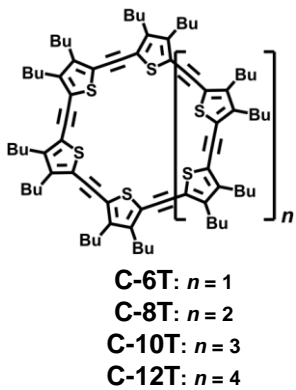
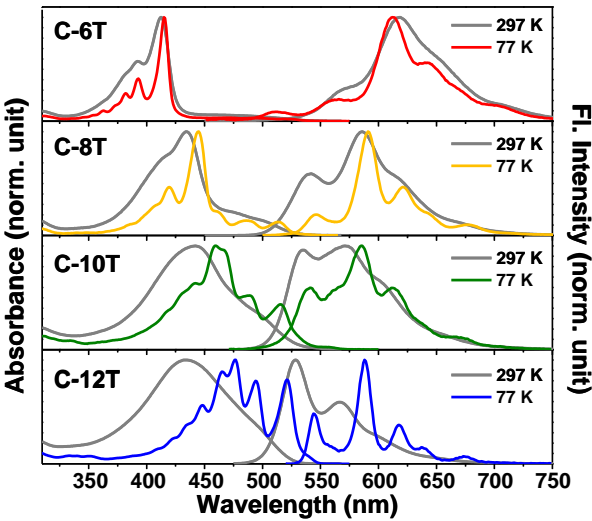


Figure 1. 원형 올리고싸이오펜 C-*n*T의 분자구조.



PL Intensity (norm. unit)

Figure 2. 297 K (회색선) 과 77 K (유색선) 에서의 정류상태 흡광, 형광 스펙트럼.

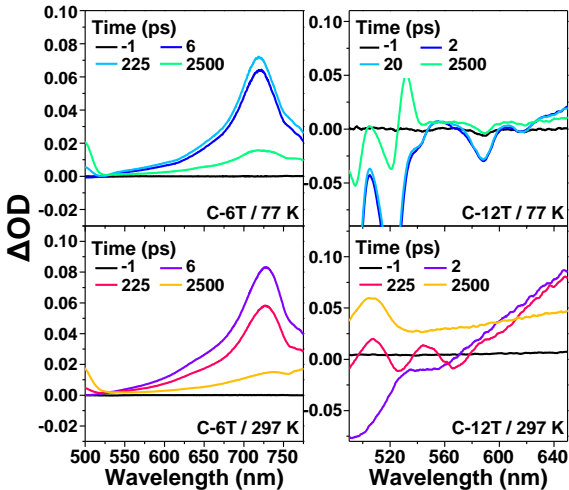


Figure 3. C-6T (좌) 와 C-12T (우) 의 297 K (상) 과 77 K (하) 에서의 과도기 흡수 스펙트럼.

해 엑시톤 비편재화 정도가 커지지만 그 정도가 10개 단위체를 넘지 못하는 것을 밝혔다. 추가적으로, 시분해 형광 스펙트럼의 진동-전자 피크의 비율변화를 통해 뒤틀림 이완현상이 C=C 스트레칭 진동모드에 강하게 결합되어 있으며 이를 통해 분자의 크기가 작을수록 평면성의 회복이 더 커지고, 광포집 복합체를 설명하는 이론에 따라, 형광을 빠르게 억제하게 된다는 것을 확인했다. 결과적으로 본 연구는 원형 구조체의 크기에 따른 전자전이 형태와 여기 상태의 뒤틀림 이완 동역학이 실제 소자의 구현에 중요한 요소인 전자 비편재화와 연관되어 있다는 것을 보였으며, 실질적 이해를 도모할 수 있는 자세한 청사진을 제시한 것으로 생각된다.

진은 시간 분해 형광 상위 분광법과 과도기 흡수 분광법을 통해 원형 구조체의 특징적 전자 전이 형태를 이해하고 분자 형태의 변화가 유발하는 전자 비편재화 현상을 자세히 규명하고자 한다.

먼저 크기에 따른 분자의 구조적 특징을 규명하기 위해 정류상태 흡광을 관찰한 결과 (Figure 2) 가장 작은 C-6T의 경우 광포집 복합체의 전자 전이 형태를 잘 따르지만 크기가 커질수록 이러한 특성이 줄어드는 것을 확인했다. 이 특징적 전이가 편평한 원형 공액구조에서 일어난다는 것을 기반으로 작은 구조체일수록 잘 정의된 원형의 구조를 갖고 크기와 함께 분자의 자유도가 커짐에 따라 뒤틀림이 커져 선형 올리고머의 광학적 특징을 보인다는 것을 밝혔다. 더 나아가, 큰 원형 분자에서 열적 평형상태의 뒤틀림각 이형질체 분포를 줄이기 위해 온도를 낮춤에 따라 광학적 성질이 어떻게 변하는지를 관찰했다. 흡광의 체계적인 장파장 이동과 형광 형태의 유사화를 통해, 결과적으로 큰 분자체 또한 저온에서 이상적인 원형 구조체에 접근하는 것을 밝혔다. 본 연구진은 이 상태의 구조체에서 전자 비편재화가 분자 전체에 걸쳐 잘 이루어져 있을 것으로 판단하고 이를 상온의 전자 비편재화 현상과 비교해 여기 상태에서의 뒤틀림 이완현상이 전자 비편재화에 미치는 영향과 정도를 확인하려 했다 (Figure 3). 가장 작은 원형 구조체의 과도기 흡수 스펙트럼은 상온과 저온 모두 피크 이동 없이 서로 동일한 형태와 위치를 보인다. 큰 원형 구조체에서는 자극형광 피크가 뒤틀림 이완 현상의 시간에 맞춰 장파장으로 이동하지만 완벽한 전자 비편재화를 보이는 저온의 그것에 미치지 못함을 보았다. 이 결과를 통해 원형 구조체는 뒤틀림 이완현상을 통

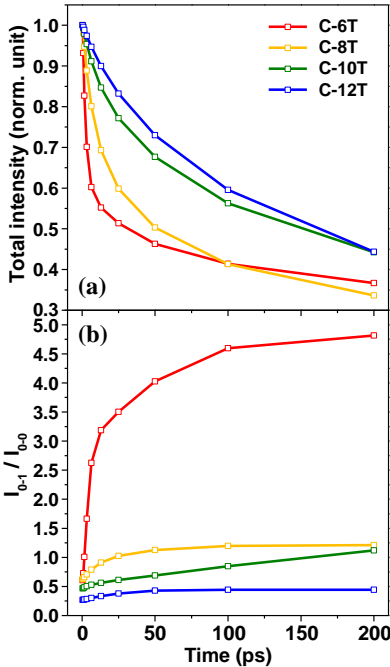


Figure 4. (a) 전체 형광량 변화와 (b) 0-1 전자진동 피크와 0-0 전자진동 피크의 세기 비율 변화 그래프.

Conformation Control of *meso-meso* Vinylene-Bridged Zn(II) Porphyrin Dimers

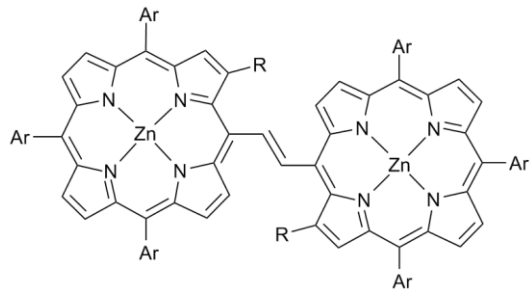


Figure 1. 본 연구에서 연구된 포피린 이합체의 구조. Ar = 3,5-다이-터셔리부틸페닐, R = 수소 (1Zn), 3,5-다이메틸페닐 (2Zn).

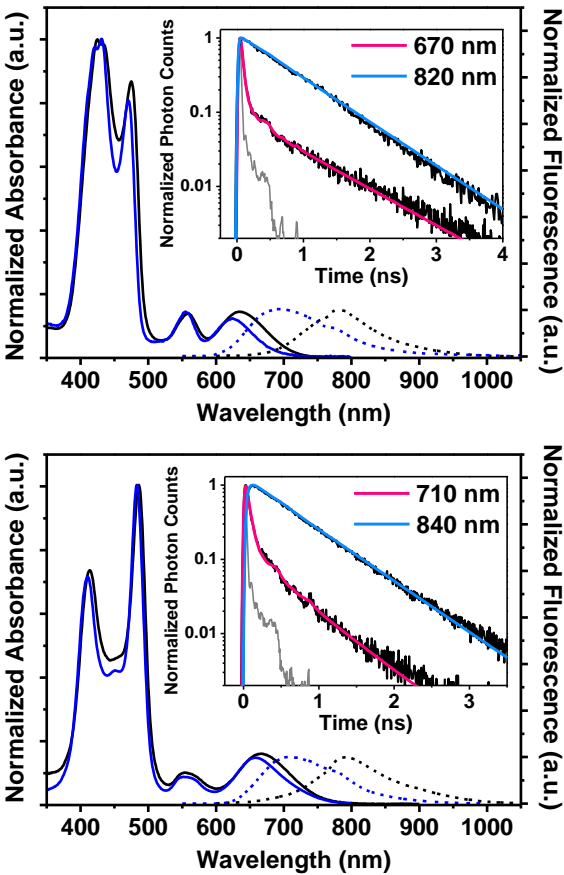


Figure 2. 1Zn와 2Zn의 정류 상태 흡광 및 형광 스펙트럼 (흑색은 톨루엔 용매에서, 청색은 점성도가 높은 파라핀 오일에서 측정), 그리고 시간 분해 형광 소멸 곡선. (여기 파장은 470 nm 를 사용)

한편 중심부 금속끼리의 거리보다 현저하게 짧거나 긴 리간드의 경우 구조 변화를 막는 효과가 크지 않아 원래의 흡광, 형광 스펙트럼에서 그 모양이나 위치가 거의 변화하지 않는 양상을 나타냈다. 특히 7DA가 배워된 시스템에 대해서 흡광 스펙트럼의 모양은 저온에서의 흡광 스펙트럼과 유사한 형태를 보임으로써 구조 변화를 실제로 억제했음이 확인되었다. 앞으로는 양자 화학적 계산을 통해 포피린 간의 평면 각이 변화함에 따라 에너지 장벽이 어떻게 달라지는지를 알아보고 이것을 실험 결과와 결합시켜 이중 결합 연결 포피린 이합체의 회전 운동을 더욱 자세히 규명할 예정이다.

이중 결합을 중심으로 한 회전 운동에 관한 연구는 가장 간단한 이중 결합 이량체에 속하는 스틸벤의 시스-트랜스 광이성질체화 연구로부터 출발해 다양한 분자 시스템에 대해서 그 시간이나 에너지 장벽 등에 대해 진행되어 왔다. 그러나 **Figure 1** 에서와 같이 가운데가 이중 결합으로 연결된 포피린 이량체는 부타다이인과 같은 상중 결합이나 단일 결합으로 연결된 이량체에 비해 합성상의 어려움과 불안정성 등으로 인해 그 동안 연구가 거의 진행되지 않아 왔다. 그럼에도 불구하고 최근에 이중 결합 연결자로 연결된 포피린 이량체가 합성되었고, 본 연구에서는 이중 결합으로 연결된 포피린 이량체의 회전 운동에 따른 구조 변화와 그 조절 방법을 중점적으로 관찰하였다.

이번 연구에서는 이렇게 회전 운동으로 구조 변화가 쉽게 일어나는 시스템에 대해 기존에 이미 보편적으로 진행되어 왔던 점성도 변화, 온도 변화 실험에 더하여 화학적 변화를 통하여 분자의 구조 변화를 억제 혹은 차단하는 가능성을 제시한다. 포피린 중심부의 Zn 금속이 5배위 착물을 형성할 수 있다는 것을 이용해 다양한 길이의 탄소 사슬의 양 끝이 아민기로 치환된 다이아미노알케인 (nDA, n = 3, 4, ..., 12) 리간드를 도입하였고, 각각의 끝이 이합체의 금속에 두자리 배워됨으로써 포피린 사이의 이중 결합이 회전하는 것을 차단하고자 하였다.

정류 상태 흡광 및 형광 스펙트럼 (**Figure 2**) 에서 알 수 있듯이, 상온에서 톨루엔을 용매로 하여 측정한 형광 스펙트럼은 다른 포피린 시스템에 비해 넓고 형태가 없는 양상을 보였으며, 특히 다른 포피린 시스템의 경우에 비해 스토크스 이동이 3-4배 큰 값을 가진다. 이를 통해 이중 결합을 중심으로 양쪽 포피린 고리가 회전하여 다양한 평면각을 가지는 이형태체 분포를 형성함을 예상할 수 있다. 시간 분해 단일 광자 계수법으로 측정한 형광 소멸 곡선에서도 정류 상태 형광 스펙트럼의 앞부분에서는 소멸, 뒷부분을 조사했을 때는 같은 시간 (~ 30 ps) 동안 생성되는 성분이 관측됨을 통해 이중 결합의 회전 운동이 존재함을 확인하였다.

두자리 리간드인 다이아미노알케인을 배워시킨 시스템의 흡광 스펙트럼 (**Figure 3**) 에서는 공통적으로 두 번째 Soret 밴드의 밴드폭이 좁아지고 그 세기 또한 증가하였으며, 특히 Q 밴드의 장파장 이동 현상이 두드러지게 나타났다. 형광 스펙트럼 또한 배워되지 않은 분자에 비해 장파장으로 이동하였으나, 흡광에 비해 이동 정도가 상대적으로 작아 스토크스 이동 값은 크게 감소하였고, 이 값은 리간드 배워가 효과적으로 일어나는 시스템 (7DA 배워)에 대해 가장 작게 나타났다.

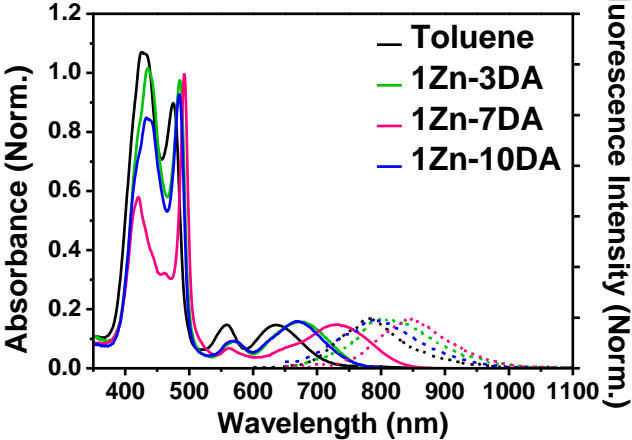


Figure 3. 1Zn-nDA (n = 3, 7, 10) 의 정류 상태 흡광 및 형광 스펙트럼.

Coordination Process of Modified Nickel Porphyrins in Ground and Excited States with Neutral and Anionic Ligands

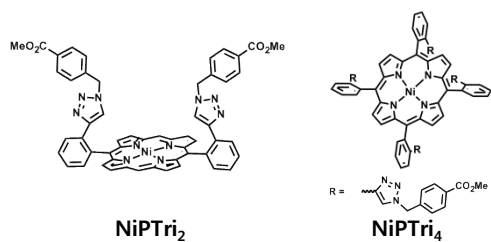


Figure 1. 트리아졸 치환체가 메조위치에 도입된니켈포피린

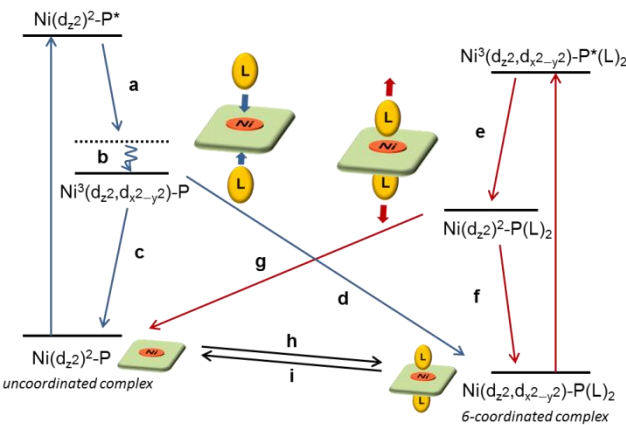


Figure 2. 니켈포피린의 들뜬상태 동력학 모식도 및 광유발 리간드 결합/방출 메커니즘

정류상태 흡광 스펙트럼을 분석을 통해, 기능성 트리아졸 치환체가 리간드의 종류에 따라 서로 다른 역할을 하는 것이 확인 되었다. 중성 리간드인 Pyridine의 배위결합 대해서는 부피가 큰 치환체가 포피린 평면을 가리는 입체장애 효과를 보여주며, 음성 리간드인 Cyanide의 배위결합에서는 수소결합을 통해 니켈포피린 복합체 형성을 도와주는 역할을 하는 것으로 확인되었다. 또한 들뜬상태 흡광 스펙트럼 분석을 통해 정류상태 흡광 스펙트럼의 결과와 같이 광유발 리간드 결합이 Pyridine에서 억제되고, Cyanide에서는 촉진되는 것이 관찰되었다. 여기서 주목할 만한 사실은 배위결합 외적요소인 기능성 치환기의 도입이 분자수준에서의 배위결합의 조절할 수 있고, 이를 통해 니켈포피린 복합체의 성질까지 제어할 수 있다는 점이다.

추가적으로 기존에 널리 연구된 중성 Pyridine 리간드를 통한 니켈포피린 복합체에서 나타나던 광유발 리간드 결합/방출 현상이 음성 리간드인 Cyanide를 통해 형성된 니켈포피린 복합체에서도 같은 작용 원리를 지닌다는 것을 확인 할 수 있었다. 또한 전이상태 흡광 스펙트럼을 통한 광유발 리간드 결합/방출 현상의 분석을 통해 니켈포피린 복합체 형성과정에서 나타나는 파장에 따른 소멸시간의 차이에 의해 리간드 결합과정에서 5배위 중간체가 존재한다는 것을 추정할 수 있었다. 반면 니켈포피린 복합체의 리간드 방출현상에서는 소멸 시간의 차이가 없는 것으로 보아 중간체 없이 리간드가 한번에 방출된다고 추정할 수 있었다.

결론적으로, 본 연구는 배위결합 외부요인의 도입을 통해 니켈포피린의 배위결합이 조절됨과 새로운 니켈복합체의 성질 및 그 형성과정에 대해 연구하였고, 이는 외부요소에 의한 금속포피린의 배위결합을 조절하여 금속포피린 복합체의 성질을 제어하는 연구에 방향을 제시할 것이라 사료된다.

금속포피린의 배위화학에서, 전이상태에서 유도되는 리간드 결합, 방출 효과는 하나의 분자시스템에서 나타나는 두 가지 양상을 통해 분자의 성질을 구분할 수 있어 분자센서로의 큰 가능성을 보여주고 있다. 이러한 기능성 분자의 일환으로 뚜렷한 광유발 리간드 결합/방출 (Photoinduced Ligand Association /Dissociation) 효과를 가지는 니켈포피린에 대한 연구가 많은 관심을 받고 있다. 니켈포피린의 배위결합은 리간드의 염기성 및 포피린 고리의 전자밀도, 포피린평면의 뒤틀린 정도 등의 배위결합에 직접적인 요인들에 의해 배위결합이 다양하게 나타나고, 그에 따라 니켈포피린 복합체의 성질이 조절될 수 있다고 연구되어 왔다. 하지만 이러한 직접적인 요인들에 의한 조절이 아니라 분자의 배위결합 시스템에 간접적인 요소로서 포피린의 주변부에 다양한 변형을 통해 배위결합과 광유발에 의한 리간드 결합/방출 작용을 제어하는 것이 배위결합을 조절의 효율적인 방법으로 제안되고 있다.

이에 본 연구에서는 니켈포피린에 기능성 트리아졸 치환체가 도입하여 분자수준에서의 배위결합 제어를 통해, 니켈포피린 복합체의 형성과 광유발 리간드 결합 및 방출현상을 파악하고자 하였다. 트리아졸 작용기는 음이온 포집 시스템에서 트리아졸 고리의 sp^2 탄소에 연결된 수소의 C-H...음이온 수소결합을 통해 음이온을 고정시키는 것으로 알려져 있다. 본 연구는 트리아졸 치환기가 한쪽 평면과 양쪽 상에 위치하게 하여 이들의 바닥상태 및 들뜬상태에서의 리간드 결합에 대해 연구하였다.

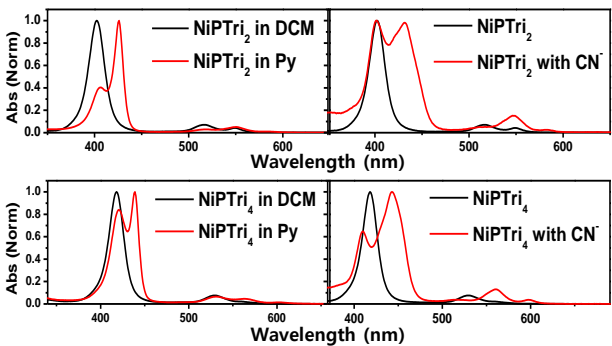


Figure 3. Pyridine (Py) 과 Cyanide (CN-) 리간드에서의 정류상태 스펙트럼

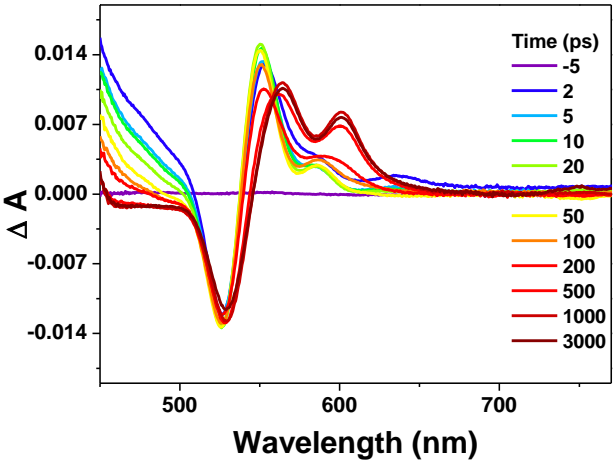
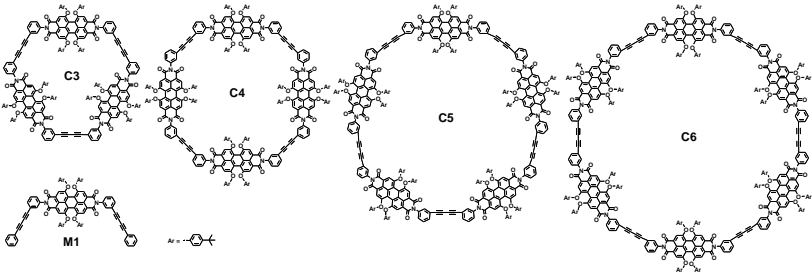


Figure 4. 니켈포피린의 들뜬상태 리간드 결합 순간 흡수 스펙트럼

Reconstruction of Molecular Structures from Single-Molecule Wide-Field defocused Image

일련의 여기 에너지 전달과정을 통해 일어나는 광합성은 자연계에서 가장 효율적인 반응중의 하나이다. 이러한 높은 효율성은 계를 구성하는 발색단들의 적절한 구조를 통해 가능하다. 이에 착안하여 합성된 분자 시스템을 이용하여 효율적이고 빠른 에너지 전달 시스템을 구현하는 일은 큰 관심거리였으며 특히나 분자 전자소자의 개발에 있어 매우 중요하다. 합성된 분자 시스템 중의 하나인 Perylenebisimide (PBI) 는 형광 수율이



Scheme 1. PBI (M1) 분자체들로 구성된 원형 인공 광합성 시스템 (CN, N=3, 4, 5, 6).

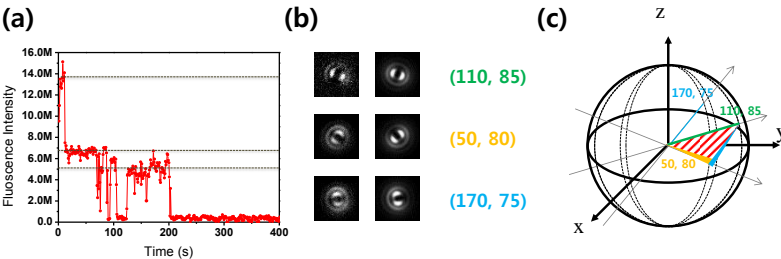


Figure 1. C3의 (a) 형광세기추이, (b) 형광소광에 따른 디포커스 이미지의 변화와 (c) 분자 방향 변화.

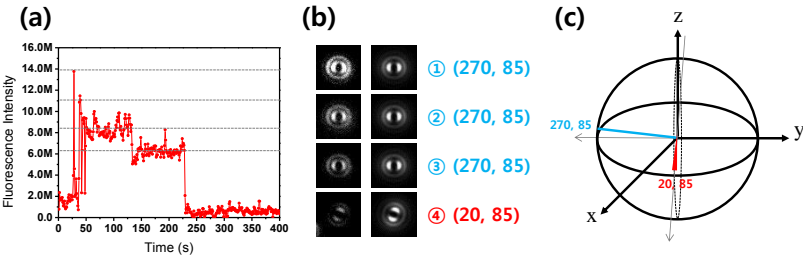


Figure 2. C4의 (a) 형광세기추이, (b) 형광소광에 따른 디포커스 이미지의 변화와 (c) 분자 방향 변화.

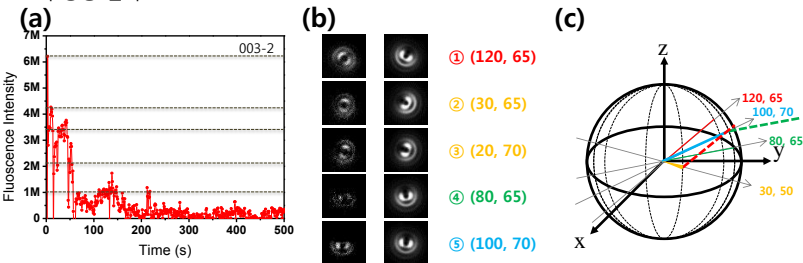


Figure 3. C5의 (a) 형광세기추이, (b) 형광소광에 따른 디포커스 이미지의 변화와 (c) 분자 방향 변화.

을 통해 계산한 결과이다. 모든 가능한 조합을 계산하여 그래프에는 가장 각도가 크게 나타난 값을 넣었다. 히스토그램을 보면 C3는 대부분의 분자에서 각각 단량체가 한 평면에서 정의가 되었고 C5 분자의 각 단량체는 대부분이 하나의 평면에서 벗어난 위치에서 존재하는 것을 확인할 수 있다. 현재 C6에 대한 디포커싱 이미지 실험을 진행하는 중에 있으며 C6 또한 C5와 마찬가지로 비평면 구조를 가지는 분자가 압도적으로 많을 것이라 예상된다. 디포커싱 이미지 실험을 통하여 PBI 원형 배열 구조에서 구성 단량체 간의 각도를 알아내고 이를 바탕으로 분자구조를 예측해 볼 수 있었고 이를 바탕으로 원형 고리의 크기가 커질 수록 분자가 비평면 구조를 가진 것을 확인할 수 있었다. 이는 양상불 수준의 실험으로는 관찰할 수 없었던 내용이며, 분광학적 특성을 단분자 수준에서 조절하고 분석하여 전기/광학 기기의 소형화에 따른 새로운 분석 방법으로 사용될 수 있는 청사진을 제시하였다.

100%에 가깝고 열이나 빛에 대해 안정한 분자로서 광학적 방법을 이용하여 그 특성에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 본 연구에서는 형광수율이 높은 PBI 분자체들을 기본으로 하여 아세틸렌 (Acetylene)의 연결고리로 형성된 PBI 원형 배열구조 (CNs: C3, C4, C5, 그리고 C6)를 가지고 실험을 진행하였다. 단분자 디포커스 이미징 실험을 통해 단량체 소멸에 따른 분자의 이중극자 모멘트 변화를 관찰하였다. 초점이 흐려진 단분자의 이미지를 통해 분자의 이중극자 모멘트의 방향을 알 수 있고, 이를 토대로 분자가 폴리머 안에서 어떤 방향으로 놓여져 있는지도 알 수 있다. 먼저 Figure 1에서 C3의 세 단량체의 방향을 밝혀낼 수 있었고 이를 토대로 분자의 구조를 예측하여 그림을 그려 나타내어 볼 수 있었다. 이와 마찬가지로 방법으로 C4와 C5에 대해서도 실험을 진행하였고 각각 Figure 2와 Figure 3에 나타내었다. 그림에서 봐도 알 수 있듯이 C3와 C4는 평면의 분자구조를 가지고 있는데 반해 (Figure 1과 Figure 2의 (c)) C5는 비평면 분자구조를 가지고 있는 것을 볼 수 있다 (Figure 3의 (c)). Figure 4는 C3와 C5에서 세 개 이상의 dipole이 확인된 분자들에 한하여 두 개의 dipole로 하나의 평면을 잡고 나머지 dipole에 대해 평면과 dipole의 각도를 벡터 계산

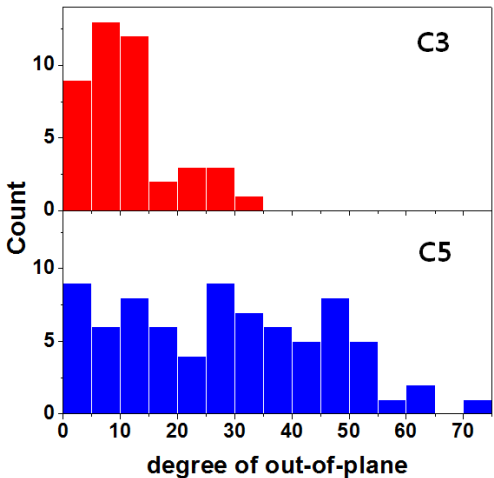


Figure 4. C3와 C5의 분자평면에서 벗어난 단량체의 최대각도

연구단 구성

▶ 연구단장



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



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

▶ 연구원



Ph.D. Jaesung Yang
ip8315@yonsei.ac.kr



Ph.D. Jong Min Lim
austerritch@yonsei.ac.kr



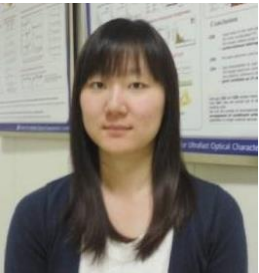
Ph.D. Pyosang Kim
terabithia@yonsei.ac.kr



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



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



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



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



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



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



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



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



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



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

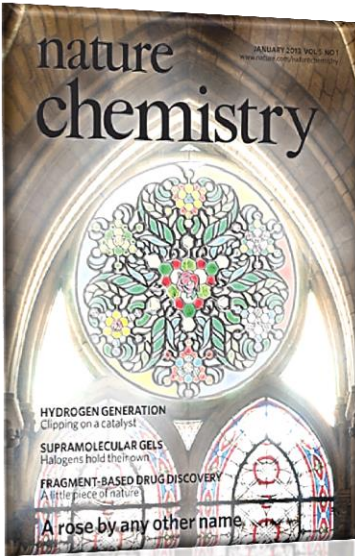


Ph.D. Student Sujin Ham
realfn@yonsei.ac.kr



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

‘ Nature Chemistry’ 학술지 표지논문으로 선정



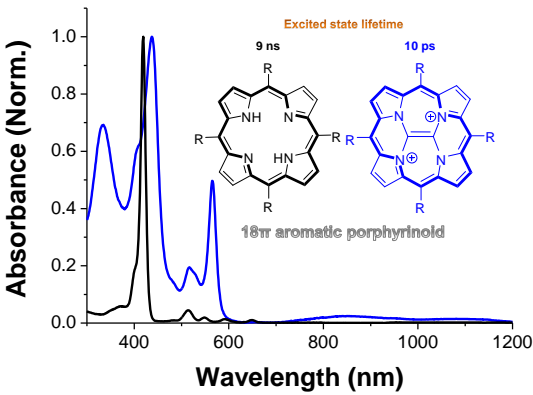
연세대학교 화학과의 WCU팀의 김동호 교수와 세슬러 교수 연구팀은 안정한 반방향성 물질을 합성하고 그 중간체를 최초로 확인, 특성을 밝힌 연구 결과를 세계적인 권위의 과학저널인 ‘네이처 (Nature)’의 자매지, ‘네이처 케미스트리 (Nature Chemistry)’ (IF 21.751)에 12월 10일 온라인판 표지논문으로 발표하였다.



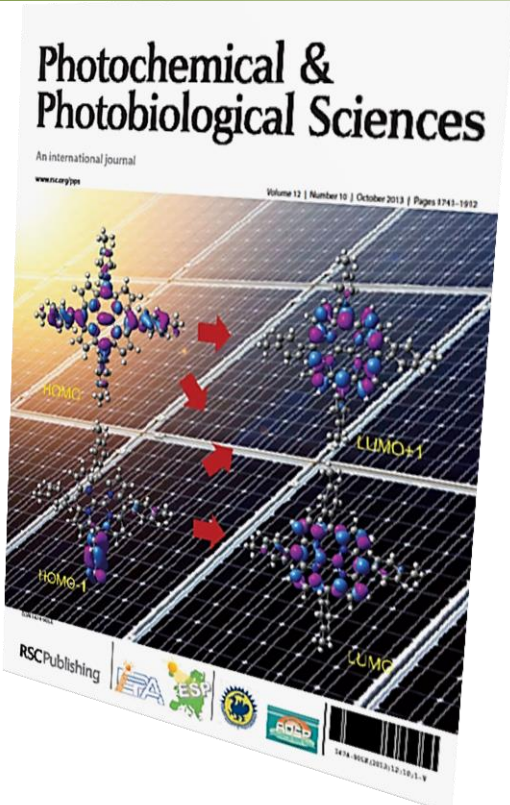
방향성 분자는 분자결합간 전자가 공유되는 고리형 분자로 휴켈 법칙(Hückel's rule)을 만족시키는 매우 안정한 분자이지만 반방향성 분자는 휴켈 법칙의 만족시키지 못해 불안정하며 이를 해소하기 위해 필연적으로 구조가 뒤틀리게 된다. 이번 연구결과는 반방향성의 뒤틀어진 구조의 로자린 분자를 평면에 구속시켜 안정한 반방향성 평면 분자를 합성하고, 산 첨가를 통해 방향성 분자로 전환되는 중간체를 최초로 관측한 것에 의미가 있다.

세슬러 교수와 김동호 교수 연구진은 방향성-반방향성 파이전자 구조체 중 생물학적 및 광전자 공학적으로 산업 이용가치가 큰 포피린 분자와 다양한 유도체들을 합성하고 온도, 용매의 변화, 외부 물질의 첨가 등의 변화에 따른 물리화학적 특성을 시분해 분광학 기법으로 심도있게 분석한 연구들로 널리 알려져 있다. 이 연구진은 포피린 분자와 그 유도체들의 구조-성질 관계를 정립하고 태양광 에너지 변환, 광 동역학 치료, 차세대 디스플레이 등의 다양한 기술 적용 가능성을 보여줄 것으로 기대된다.

‘ Photochemical & Photobiological Sciences’ 학술지 표지논문으로 선정



본 연구실의 “에텐이 내부에 치환된 포피린의 전자 구조와 광물리학적 성질”에 대한 연구 결과가 영국 왕립 화학회 에서 출 간 한 “Photochemical & Photobiological Sciences” 지 의 2013년 10호 표지 논문으로 선정되었다. 본 논문에서는 포피린 내부에 치환된 에텐의 영향으로, 전형적인 포피린의 전자구조가 바뀌게 된다는 것을 양자화학 계산 및 시간분해 분광학을 통하여 고찰하였다.



연구원 동정

석·박사 통합과정을 마친 임종민과 유혜진 연구원은 올 해 2월 박사학위를 취득하여, 각각 본 연구실과 미국의 노스캐롤라이나 주에 위치한 듀크 대학교(Duke University)에 박사 후 연구원으로 활동 중이다. 석사 과정인 이병선 연구원은 올해 2월 석사학위를 취득한 후 LG화학에 입사 하였다.

곧이어 3월에 석·박사 통합과정으로 손민정, 오주원, 함수진 연구원이 입학하였고, 그리고 9월에 김태우 연구원이 석·박사 통합과정으로 입학하였다. 현재 손민정 연구원은 다양한 PDI 집합체 시스템의 엑시톤 확산에 대한 연구, 함수진 연구원은 단분자 디포커스 이미징 실험을 통하여 분자구조를 가시적으로 확인하는 연구, 오주원 연구원은 니켈 포피린에서의 음이온 배위 결합에 대한 연구, 김태우 연구원은 저온조건에서의 공초점 현미경 기술을 이용한 단분자 분광학을 연구하고 있다. 김표상 연구원은 올해 8월 박사학위를 취득하고 박사 후 연구원으로서 본 연구실에서 활발한 연구를 이어 나가고 있다.

특히 본 연구실의 석·박사 통합과정 졸업생이자 현재 박사 후 연구원인 양재성 연구원은, 올해 7월 독일의 린다우에서 열리는 63회 독일 린다우 회의에 한국을 대표하는 젊은 과학도로 선정되어 참석하였다. 독일 린다우 회의는 노벨상 수상자들과 노벨상을 목표로 하는 젊은 과학도와의 만남을 통하여 아이디어를 공유하고, 젊은 연구자들에게 영감을 제공하기 위한 목적으로 일주일간 개최되는 세계적인 행사이다.



특히 올해 하계 워크샵에서는 학부 실험생들을 포함하여 연구원 전원과 설악산의 울산바위를 등정하고, 선 후배간에 미뤄두었던 이야기를 하는 등 서로의 마음을 알고 단합하는 돈독한 시간을 가졌다.



5월 18일 스승의 날을 기념하여 지도교수님이신 김동호 교수님과 연구실 연구원과 본 연구실을 거쳐간 많은 선배님들이 모여 제 7회 기능성 파이프 시스템 분광학 연구실 홈커밍데이를 개최하였다. 이 행사로 현 연구원과 서울대학교 정대홍 교수님, 경희대학교 송재규 교수님, 성균관대학교 안태규 교수님, 기초과학연구소 하정현 박사님 등 본연구실을 거쳐간 많은 선배님들이 추억과 덕담을 나눌 수 있었고 사제지간의 깊은 정을 확인할 수 있는 시간을 가졌다.

연구실 활동



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

또한, 우리 연구실은 2013년 7월 GRL (Global Research Laboratory) 프로그램에 최종 선정 되었다. 향후 6년간 일본 교토 대학의 Atsuhiko Osuka 교수와의 공동 연구를 통하여 다양한 확장 포피린, 파이-파이 작용으로 쌓인 초분자, 상향식의 합성을 통한 2차원의 나노 물질 등의 엑시톤의 전주기적 성질(Lifecycle of an exciton)을 밝혀내는 데 주력할 것이다. 나아가 2차원 전자 전이 분광법, 펄스초 광대역 순간 흡수 및 형광 상위전환 분광법, 초극단 시간 분해 라만 측정법 등의 분광학 방법을 새롭게 제작하고 이용하여 엑시톤의 확산, 이동 및 전하 이동현상과 엑시톤 구조 변화 연구 결과가 세계적 반열에 오를 것을 기대하고 있다.

국내 외 연구논문 발표 (2012. 10 ~ 2013. 09)

1. Felix Schlosser, Jooyoung Sung, Pyosang Kim, Dongho Kim and Frank Würthner

“Excitation Energy Migration in Covalently Linked Perylene Bisimide Macrocycles”

Chem. Sci., **2012**, 3(9), 2778-2785.

2. Jung Su Park, Christopher Bejger, Karina R. Larsen, Kent A. Nielsen, Atanu Jana, Vincent M. Lynch, Jan O. Jeppesen, Dongho Kim and Jonathan L. Sessler

“Synthesis and Recognition Properties of Higher Order Tetrathiafulvalene (TTF) Calix[n]pyrroles (n = 4-6)”

Chem. Sci., **2012**, 3(9), 2685-2689.

3. Young Mo Sung, Ewa Pacholska-Dudziak, Lechoslaw Latos-Grażyński and Dongho Kim

“The Role of Nitrogen Bridges Perturbing the Photophysical Properties in the Porphyrin Framework”

Chem. Commun., **2012**, 48(69), 8643-8645.

4. Koji Naoda, Hirotaka Mori, Naoki Aratani, Byung Sun Lee, Dongho Kim, and Atsuhiko Osuka

“Hexaphyrin Fused to Two Anthracenes”

Angew. Chem. Int. Ed., **2012**, 51(39), 9856-9859.

5. Zebing Zeng, Young Mo Sung, Nina Bao, Davin Tan, Richmond Lee, José L. Zafra, Byung Sun Lee, Masatoshi Ishida, Jun Ding, Juan T. López Navarrete, Yuan Li, Wangdong Zeng, Dongho Kim, Kuo-Wei Huang, Richard D. Webster, Juan Casado and Jishan Wu

“Stable Tetrabenzo-Chichibabin’s Hydrocarbons: Tunable Ground State and Unusual Transition between Their Closed-Shell and Open-Shell Resonance Forms”

J. Am. Chem. Soc., **2012**, 134(35), 14513-14525.

6. Yuan Li, Wee-Kuan Heng, Byung Sun Lee, Naoki Aratani, Jose L. Zafra, Nina Bao, Richmond Lee, Young Mo Sung, Zhe Sun, Kuo-Wei Huang, Richard D. Webster, Juan T. Lopez Navarrete, Dongho Kim, Atsuhiko Osuka, Juan Casado, Jun Ding and Jishan Wu

“Kinetically Blocked Stable Heptazethrene and Octazethrene: Closed-Shell or Open-Shell in the Ground State?”

J. Am. Chem. Soc., **2012**, 134(36), 14913-14922.

7. Yusuke Mitsushige, Shigeru Yamaguchi, Byung Sun Lee, Young Mo Sung, Susanne Kuhri, Christoph A. Schierl, Dirk M. Guldi, Dongho Kim, and Yutaka Matsuo

“Synthesis of Thieno-Bridged Porphyrins: Changing Antiaromatic Contribution by Direction of the Thiophene Ring”

J. Am. Chem. Soc., **2012**, 134(40), 16540-16543.

8. Hyejin Yoo, Shu Furumaki, Jaesung Yang, Ji-Eun Lee, Heejae Chung, Tatsuya Oba, Hiroyuki Kobayashi, Boris Rybtchinski, Thea M Wilson, Michael R. Wasielewski,

Martin Vacha and Dongho Kim

“Excitonic Coupling in Linear and Trefoil Trimer Perylenediimide Molecules Probed by Single-Molecule Spectroscopy”

J. Phys. Chem. B, **2012**, 116(42), 12878–12886.

9. Masatoshi Ishida, Jong Min Lim, Byung Sun Lee, Fumito Tani, Jonathan L. Sessler and Dongho Kim

“Photophysical Analysis of 1,10-Phenanthroline-Embedded Porphyrin Analogues and Their Magnesium(II) Complexes”

Chem. Eur. J., **2012**, 18(45), 14329-14341.

10. Won-Young Cha, Jong Min Lim, Min-Chul Yoon, Young Mo Sung, Byung Sun Lee, Sho Katsumata, Masaaki Suzuki, Hirotaka Mori, Yoshiya Ikawa, Hiroyuki Furuta, Atsuhiko Osuka and Dongho Kim

“Deprotonation-Induced Aromaticity Enhancement and New Conjugated Networks in meso-Hexakis(pentafluorophenyl)[26]Hexaphyrin”

Chem. Eur. J., **2012**, 18(49), 15838-15844.

11. Tomohiro Higashino, Byung Sun Lee, Jong Min Lim, Dongho Kim and Atsuhiko Osuka

“A Möbius Antiaromatic Complex as a Kinetically Controlled Product in Phosphorus Insertion to a [32]Heptaphyrin”

Angew. Chem. Int. Ed., **2012**, 124(52), 13105-13108.

12. Hirotaka Mori, Young Mo Sung, Byung Sun Lee, Dongho Kim and Atsuhiko Osuka

“Antiaromatic Hexaphyrins and Octaphyrins Stabilized by the Hydrogen-Bonding Interactions of meso-Imidazolyl Groups”

Angew. Chem. Int. Ed., **2012**, 51(50), 12459-12463.

13. Jong Min Lim, Pyosang Kim, Min-Chul Yoon, Jooyoung Sung, Volker Dehm, Zhijian Chen, Frank Würthner and Dongho Kim

“Exciton Delocalization and Dynamics in Helical π -Stacks of Self-Assembled Perylene Bisimides”

Chem. Sci., **2013**, 4(1), 388-397

14. Daesub Hwang, Horim Lee, Yongsok Seo, Dongho Kim, Seong Mu Jo and Dong Young Kim

“Enhanced Charge Collection Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells Based on Size-Tunable Hierarchically Structured TiO₂ Beads”

J. Mater. Chem. A, **2013**, 1(4), 1359-1367.

15. Daesub Hwang, Dong Young Kim, Sung-Yeon Jang and Dongho Kim

“Superior Photoelectrodes for Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells Using Amphiphilic TiO₂”

J. Mater. Chem. A, **2013**, 1(4), 1228-1238.

16. Atanu Jana, Masatoshi Ishida, Kyuju Kwak, Young Mo Sung, Dong Sub Kim, Vincent M. Lynch, Dongil Lee, Dongho Kim and Jonathan L. Sessler

“Comparative Electrochemical and Photophysical Studies of Tetrathiafulvalene Annulated Porphyrins and their Zn^{II}-Complexes: The Effect of Metallation and Structural Variation”

Chem. Eur. J., **2013**, 19(1), 339-349.

17. Ryuichi Yamaguchi, Satoru Ito, Byung Sun Lee, Satoru Hiroto, Dongho Kim and Hiroshi Shinokubo

“Functionalization of Hexa-Peri-Hexabenzocoronenes: Investigation of the Substituent Effects on a Superbenzene”

Chem. Asian J., **2013**, 8(1), 178-190.

18. Masatoshi Ishida, Soo-Jin Kim, Christian Preihs, Kei Ohkubo, Jong Min Lim, Byung Sun Lee, Jung Su Park, Vincent M. Lynch, Vladimir V. Roznyatovskiy, Tridib Sarma, Pradeepta K. Panda, Chang-Hee Lee, Shunichi Fukuzumi, Dongho Kim and Jonathan L. Sessler

“Protonation-coupled Redox Reactions in Planar Antiaromatic meso-Pentafluorophenyl-substituted o-Phenylene Bridged Annulated Rosarins”

Nat. Chem., **2013**, 5(1), 15-20.

19. Thanh-Tuan Bui, Aude Escande, Christian Philouze, Gianluca Cioci, Sudip Ghosh, Eric Saint-Aman, Jong Min Lim, Jean-Claude Moutet, Jonathan L. Sessler, Dongho Kim and Christophe Bucher

“X-ray Structure and Properties of a Cyclo[6]Pyrrole[3]Thiophene”

Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, **2013**, 17, 27-35.

20. Ganesan Karthik, Mahima Sneha, V. Prabhu Raja, Jong Min Lim, Dongho Kim, A. Srinivasan and Tavarekere K. Chandrashekar

“Core-Modified meso-Aryl Hexaphyrins with an Internal Thiophene Bridge: Structure, Aromaticity, and Photodynamics”

Chem. Eur. J., **2013**, 19(6), 1886-1890.

21. Min-Chul Yoon, Sangsu Lee, Sumito Tokuji, Hideki Yorimitsu, Atsuhiko Osuka and Dongho Kim

“Homoconjugation in Diporphyrins: Excitonic Behaviors in Singly and Doubly Linked Zn(II)porphyrin Dimers”

Chem. Sci., **2013**, 4(4), 1756-1764

22. Tomohiko Nishiuchi, Keita Tanaka, Yoshiyuki Kuwatani, Jooyoung Sung, Tohru Nishinaga, Dongho Kim and Masahiko Iyoda

“Solvent-Induced Crystalline-State Emission and Multichromism of a Bent π -Surface System Composed of Dibenzocyclooctatetraene Units”

Chem. Eur. J., **2013**, 19(13), 4110-4116.

23. Zebing Zeng, Masatoshi Ishida, José L. Zafra, Xiaojian Zhu, Young Mo Sung, Nina Bao, Richard D. Webster, Byung Sun Lee, Run-Wei Li, Wangdong Zeng, Yuan Li, Chunyan Chi, Juan T. López Navarrete, Jun Ding, Juan Casado, Dongho Kim and Jishan Wu

“Pushing Extended p-Quinodimethanes to the Limit: Stable Tetracyano-oligo(N-annulated perylene) quinodimethanes with Tunable Ground States”

J. Am. Chem. Soc., **2013**, 135(16), 6363-6371.

24. Ji-Eun Lee, Vladimir Stepanenko, Jaesung Yang, Hyejin Yoo, Felix Schlosser, Daniel Bellinger, Bernd Engels, Ivan G. Scheblykin, Frank Würthner and Dongho Kim

“Structure-Property Relationship of Perylene Bisimide Macrocycles Probed by Atomic Force Microscopy and Single-Molecule Fluorescence Spectroscopy”

ACS Nano, **2013**, 7(6), 5064-5076.

25. Mustafa Supur, Young Mo Sung, Dongho Kim and Shunichi Fukuzumi

“Enhancement of Photodriven Charge Separation by Conformational and Intermolecular Adaptations of an Anthracene-Perylenediimide-Anthracene Triad to an Aqueous Environment”

J. Phys. Chem. C, **2013**, 117(24), 12438-12445.

26. Pyosang Kim, Sujin Ham, Juwon Oh, Hiroki Uoyama, Hajime Watanabe, Kazunari Tagawa, Hidemitsu Uno and Dongho Kim

“Shape-Dependent Two-Photon Absorption in Two-Dimensionally Extended Benzoporphyrin Arrays”

Phys. Chem. Chem. Phys., **2013**, 15(26), 10612-10615.

27. Heejae Chung, Tomoyuki Narita, Jaesung Yang, Pyosang Kim, Masayoshi Takase, Masahiko Iyoda and Dongho Kim

“Structure-Dependent Electronic Natures of Star-Shaped Oligothiophenes Probed by Ensemble and Single-Molecule Spectroscopy”

Chem. Eur. J., **2013**, 19(20), 9699-9709.

28. Nathan L. Bill, Masatoshi Ishida, Steffen Bähring, Jong Min Lim, Sangsu Lee, Christina M. Davis, Vincent M. Lynch, Kent Albin Nielsen, Jan O. Jeppesen, Kei Ohkubo, Shunichi Fukuzumi, Dongho Kim and Jonathan L. Sessler

“Porphyrins Fused with Strongly Electron Donating 1,3-Dithole-2-ylidene Moieties. Redox Control by Metal Cation Complexation and Anion Binding”

J. Am. Chem. Soc., **2013**, 135(29), 10852-10862.

29. Masatoshi Ishida, Pyosang Kim, Jiyoung Choi, Juyoung Yoon, Dongho Kim and Jonathan L. Sessler

“Benzimidazole-Embedded N-fused Aza-Indacenes: Synthesis and Deprotonation-Assisted Optical Detection of Carbon Dioxide”

Chem. Commun., **2013**, 49(62), 6950-6952.

30. Shun Saga, Shin-ya Hayashi, Kouta Yoshida, Eiji Tsurumaki, Pyosang Kim, Young Mo Sung, Jooyoung Sung, Takayuki Tanaka, Dongho Kim and Atsuhiko Osuka

“Subporphyrins with an Axial B-C Bond”

Chem. Eur. J., **2013**, 19(34), 11158-11161.

31. Zebing Zeng, Sangsu Lee, José L. Zafra, Masatoshi Ishida, Xiaojian Zhu, Zhe Sun, Yong Ni, Richard D. Webster, Run-Wei Li, Juan T. López Navarrete, Chunyan Chi, Jun Ding, Juan Casado, Dongho Kim and Jishan Wu

“Tetracyanoquaterrylene and Tetracyanohexarylenequinodimethanes with Tunable Ground States and Strong Near-Infrared Absorption”

Angew. Chem. Int. Ed., **2013**, 52(33), 8561-8565.

32. Norihito Fukui, Won-Young Cha, Sangsu Lee, Sumito Tokui, Dongho Kim, Hideki Yorimitsu and Atsuhiko Osuka

“Oxidative Fusion Reactions of Meso-(Diaryl amino) porphyrins”

Angew. Chem. Int. Ed., **2013**, 52(37), 9728-9732.

33. Hua-Wei Jiang, Sujin Ham, Naoki Aratani, Dongho Kim and Atsuhiko Osuka

“A 1,3-Phenylene-Bridged Hexameric Porphyrin Wheel and Efficient Excitation Energy Transfer along the Wheel”

Chem. Eur. J., **2013**, 19(40), 13328-13336.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

“S₂ Fluorescence Dynamics of Meso-Aryl-Substituted Subporphyrins”

Angew. Chem. Int. Ed., **2013**, accepted

국내 외 학술회의 발표 (2012. 10 ~ 2013. 09)

국제 학술회의 초청 강연

Dongho Kim “Excited-state Dynamics of Various PBI Molecular Assemblies Probed by Ensemble and Single Molecule Spectroscopy” **Cambodian Malaysian Chemical Conference 2012**, October 19-21, **2012**, Angkor Century Resort & Spa, Siem Reap, Cambodia.

Dongho Kim “Excited-state Dynamics of Various PBI Molecular Assemblies Probed by Ensemble and Single Molecule Spectroscopy” **7th Asian Photochemistry Conference 2012**, November 11-15, **2012**, Osaka Univ., Japan.

Dongho Kim “The Role of Electronic Couplings in Photophysical Properties of Various Molecular Assemblies” **The 1st Symposium of the Institute for Basic Science in 2013**, March 19-20, **2013**, The K-Seoul Hotel, Korea.

Dongho Kim “Exciton Delocalization Processes of Various p-Expanded Oligothiophenes” **XVIth International Conference on Time-Resolving Vibrational Spectroscopy**, May 19-24, **2013**, Beppu, Oita, Japan.

Dongho Kim “Photophysical Properties of Various Molecular Assemblies at Ensembles and Single Molecular Level” **30th Analytical and Inorganic Chemistry Colloquium**, May 31-June 1, **2013**, Sendai, Japan.

Dongho Kim “Novel Strategy for Highly Efficient Zn₂SnO₄ (Zinc Stannate) Based Light Harvesting Device” **The Second International Conference on Photocatalysis and Solar Energy Conversion: Development of Materials and Nanomaterials**, July 8-13, **2013**, Kyoto Univ., Japan.

Dongho Kim “Exciton Delocalization Processes of Various pi-Expanded Oligothiophenes” **26th International Conference on Photochemistry**, July 21-26, **2013**, KU Leuven, Belgium.

해외 초청 강연

Dongho Kim “Aromaticity and Antiaromaticity of Expanded Porphyrins” **MURI Review Meeting**, November 7-8, **2012**, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia, USA.

Dongho Kim “The Role of Electronic Couplings in Photophysical Properties of Various Molecular Assemblies”, November 5, **2012**, Northwestern Univ., Illinois, USA

Dongho Kim “Photophysical Properties of PBI Arrays Probed by Ensemble and Single Molecule Spectroscopy”, July 9, **2013**, Kyoto Univ., Kyoto, Japan.

Dongho Kim “The Role of Electronic Coupling in Modulating the photophysical Properties of Molecular Assemblies”, July 17, **2013**, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen-Nürnberg, Germany.

Dongho Kim “The Role of Electronic Coupling in Modulating the photophysical Properties of Molecular Assemblies”, July 18, **2013**, Universität Würzburg, Germany.

Dongho Kim “The Role of Electronic Coupling in Modulating the photophysical Properties of Molecular Assemblies”, July 19, **2013**, Universität Bayreuth, Germany.

국내 초청 강연

Dongho Kim “The Role of Electronic Couplings in Photophysical Properties of Various Molecular Assemblies”, 울산과기대 초청강연, November 29, **2012**, UNIST, Korea.

국제 학술회의 발표

[구두발표]

Jaesung Yang “Single-molecule Fluorescence Dynamics of Macrocyclic Oligothiophenes”, **7th Asian Photochemistry Conference 2012**, November 11-15, **2012**, Osaka Univ., Japan.

Jaesung Yang “Single-Molecule Photophysical Properties of p-Expanded Macrocyclic Oligothiophenes”, **26th International Conference on Photochemistry**, July 21-26, **2013**, KU Leuven, Belgium.

Ji-Eun Lee “Structure-Property Relationship of Perylene Bisimide (PBI) Macrocycles Probed by Atomic Force Microscopy and Single-Molecule Fluorescence Spectroscopy”, **26th International Conference on Photochemistry**, July 21-26, **2013**, KU Leuven, Belgium.

[포스터 발표]

Jaesung Yang “Single-molecule Fluorescence Dynamics of Macrocyclic Oligothiophenes”, **13th Asian Photochemistry Conference 2012**, November 11-15, **2012**, Osaka Univ., Japan.

Jong Min Lim “ π -conjugation Expansion in Cyclo[m]pyridine[n]pyrroles”, **13th Asian Photochemistry**

Conference 2012, November 11-15, **2012**, Osaka Univ., Japan.

Pyosang Kim “The Relationship between Exciton Delocalization and Excited-state Conformational Dynamics in Linear and Cyclic p-conjugated Oligothiophenes”, **7th Asian Photochemistry Conference 2012**, November 11-15, **2012**, Osaka Univ., Japan.

Jooyoung Sung “Excitation Energy Migration in Covalently Linked Perylene Bisimide Macrocycles”, **7th Asian Photochemistry Conference 2012**, November 11-15, **2012**, Osaka Univ., Japan.

Young Mo Sung “The Role of Nitrogen Bridges Perturbing the Photophysical Properties in Porphyrin Framework”, **7th Asian Photochemistry Conference 2012**, November 11-15, **2012**, Osaka Univ., Japan.

Heejae Chung “Structure-dependent Electronic Natures of Star-shaped Oligothiophenes Probed by Ensemble and Single-molecule Spectroscopy”, **7th Asian Photochemistry Conference 2012**, November 11-15, **2012**, Osaka Univ., Japan.

Won-Young Cha “Deprotonation-Induced Aromaticity Enhancement in meso-Hexakis(pentafluorophenyl) [26]Hexaphyrin(1.1.1.1.1.1)”, **7th Asian Photochemistry Conference 2012**, November 11-15, **2012**, Osaka Univ., Japan.

Sangsu Lee “Different Excitonic Features in Singly and Doubly Alkyl-bridged Zn(II) porphyrin Dimers”, **7th Asian Photochemistry Conference 2012**, November 11-15, **2012**, Osaka Univ., Japan.

Jong Min Lim “Exciton Delocalization and Dynamics in Helical π -stacks of Self-assembled Perylene Bisimides”, **XVIth International Conference on Time-Resolvent Vibrational Spectroscopy**, May 19-24, **2013**, Beppu, Oita, Japan.

Pyosang Kim “Relationship Between Exciton Delocalization and Excited-State Conformational Dynamics in Linear and Cyclic π -Conjugated Oligothiophenes”, **XVIth International Conference on Time-Resolvent Vibrational Spectroscopy**, May 19-24, **2013**, Beppu, Oita, Japan.

Jooyoung Sung “S₂ Fluorescence Dynamics of meso-Aryl-substituted Subporphyrins”, **XVIth International Conference on Time-Resolvent Vibrational Spectroscopy**, May 19-24, **2013**, Beppu, Oita, Japan.

Heejae Chung “Structure-dependent Electronic Natures of Star-shaped Oligothiophenes Probed by Ensemble and Single-molecule Spectroscopy”, **26th International Conference on Photochemistry**, July 21-26, **2013**, KU Leuven, Belgium.

Won-Young Cha "Charge Transfer Phenomena in Subporphyrins", **26th International Conference on Photochemistry**, July 21-26, 2013, KU Leuven, Belgium.

국내 학술회의 발표

[구두 발표]

Jaesung Yang "Single-Molecule Photophysical Properties of π -Expanded Macrocyclic Oligothiophene", **111th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 17-19, 2013, Kintex, Goyang, Korea.

Jong Min Lim "Exciton Delocalization and Dynamics in Helical π -stacks of Self-assembled Perylene Bisimides", **111th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 17-19, 2013, Kintex, Goyang, Korea.

Hyejin Yoo "Exciton Coupling in Linear and Trefoil Trimer Perylenediimide Molecules Probed by Single-Molecule Spectroscopy", **111th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 17-19, 2013, Kintex, Goyang, Korea.

[포스터 발표]

Hyejin Yoo "Exciton Coupling in Linear and Trefoil Trimer Perylenediimide Molecules Probed by Single-Molecule Spectroscopy", **111th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 17-19, 2013, Kintex, Goyang, Korea.

Pyosang Kim "Relationship between Exciton Delocalization and Excite-State Conformational Dynamics in Linear and Cyclic π -Conjugated Oligothiophenes", **111th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 17-19, 2013, Kintex, Goyang, Korea.

Ji-Eun Lee "Structure-Property Relationship of Perylene Bisimide Macrocycles Probed by Atomic Force Microscopy and Single-Molecule Fluorescence Spectroscopy", **111th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 17-19, 2013, Kintex, Goyang, Korea.

Dae Sub Hwang "Superior Photoelectrodes for Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells Using Amphiphilic TiO_2 ", **111th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 17-19, 2013, Kintex, Goyang, Korea.

Jooyoung Sung "Fluorescence Dynamics of Meso-Aryl-Substituted Subporphyrins", **111th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 17-19, 2013, Kintex, Goyang, Korea.

Jooyoung Sung "The Role of the Nitrogen Bridges Perturbing the Photophysical Properties in Porphyrin Framework", **111th General Meeting of the Korean**

Chemistry Society, April 17-19, 2013, Kintex, Goyang, Korea.

Heejae Chung "Structure-Dependent Electronic Natures of Star-Shaped Oligothiophenes Probed by Ensemble and Single-Molecule Spectroscopy", **111th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 17-19, 2013, Kintex, Goyang, Korea.

Won-Young Cha "Charge Transfer Phenomena in Subporphyrins", **111th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 17-19, 2013, Kintex, Goyang, Korea.

Sangsu Lee "Diffrenet Exciton Coupling Dynamics in Alkyl-Bridged Zn(II) Porphyrin Dimers", **111th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 17-19, 2013, Kintex, Goyang, Korea.

Kyu Hyung Park "Spectroscopic Study on Size-Dependent Ring-Symmetry Manifestation in Acetylene Bridged Macrocyclic Oligothiophene Oligomers", **111th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 17-19, 2013, Kintex, Goyang, Korea.

Kyu Hyung Park "Size-dependent Excited State Torsional Relaxation Processes of Macrocyclic Oligothiophenes", **Advanced Lasers and Their Applications 2013**, May 1-4, 2013, Seogwipo Kal Hotel, Jeju, Korea.

Sujin Ham "Excitation Energy Transfer Processes in Cyclic Porphyrin Array", **Advanced Lasers and Their Applications 2013**, May 1-4, 2013, Seogwipo Kal Hotel, Jeju, Korea.

Minjung Son "Charge Transfer Character in Mono-bay Substituted Perylene Bisimide Molecules", **Advanced Lasers and Their Applications 2013**, May 1-4, 2013, Seogwipo Kal Hotel, Jeju, Korea.

Juwon Oh "Ligation Process of Nickel(II) Porphyrin Dericatives with Cyanide by Cooperative Quadruple Hydrogen Bonding", **Advanced Lasers and Their Applications 2013**, May 1-4, 2013, Seogwipo Kal Hotel, Jeju, Korea.

Tae-woo Kim "Excitation Energy Transfer Processes in Cyclic Porphyrin Array", **Advanced Lasers and Their Applications 2013**, May 1-4, 2013, Seogwipo Kal Hotel, Jeju, Korea.

학술회의 개최 (2012. 10 ~ 2013. 09)

2013. 06.14

The 13th Raman Workshop on Nanophotonics and Nanospectroscopy, Yonsei Univ., Seoul, Korea



기능성 파이전자 시스템 분광학 연구실

Spectroscopy Laboratory for Functional π -Electronic Systems

서울 특별시 서대문구 신촌동 134번지

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

