Newsletter

초고속광물성제어연구단

제 5 호

2002년 8월

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

<과학기술부 창의적 연구 진흥 사업단>

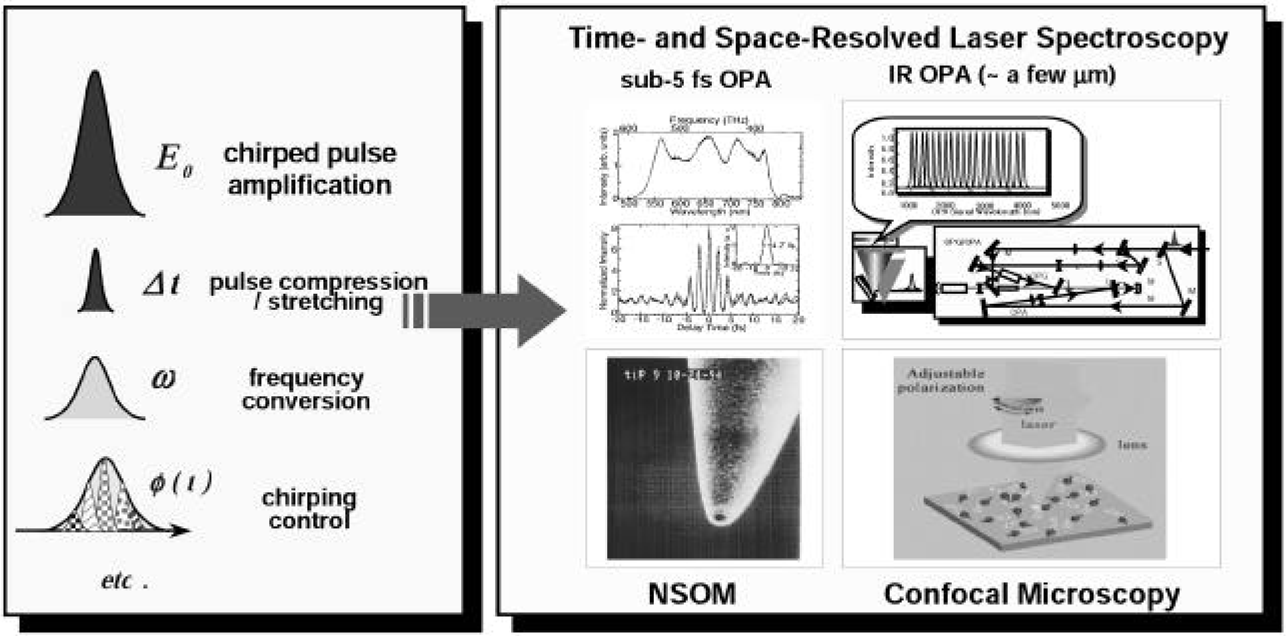
NCRI CUOCC

National Creative Research Initiatives

Center for Ultrafast Optical Characteristics Control

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

Ultrafast Optical Characterizations Extending to Space Domain

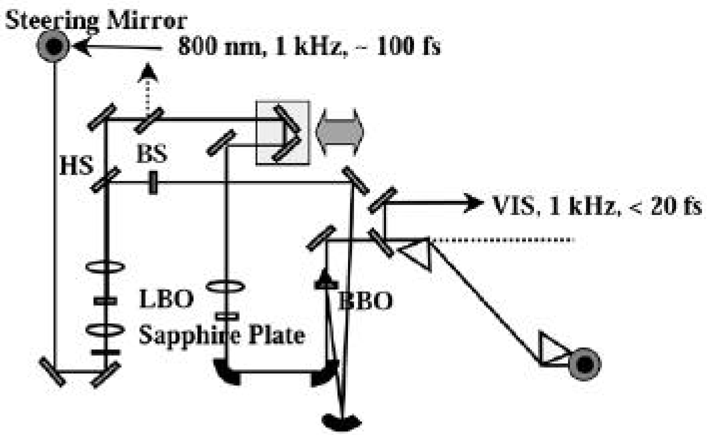


나노크기의 회로를 발달시키는 것은 끊임없이 증가하는 정보 처리 및 계산 능력에 매우 중요한 인자가 된다. 이러한 목적을 위하여 미래의 정보 처리 계에서 분자 크기의 소자로 쓰일 수 있는 여러 개의 포피린 분자로 구성된 분자 전자 소자를 개발하는데 많은 노력을 기울이고 있다. 이러한 분자 전자 소자들은 입력/출력 신호로 빛을 쓰고 신호를 전달하는 방법으로 엑시톤 이동을 이용하는 것으로 이해되고 있다. 분자 전자 소자의 빛 모으개 단에서 광자를 흡수하여 여기 상태를 형성하고 광자가 중간 단계의 분자 인자들을 거쳐 빛 방출계에 도달하여 빛을 낸다. 이러한 분자 집합체에서의 빛과 전자의 이동 속도 및 효율의 측정은 시간 분해 광학적 측정을 통해 가능하다. 이의 측정 결과는 빛과 전자의 이동간에 경쟁 과정이 금속 포피린 분자의 종류와 그 위치에 따라서 제어될 수 있다는 것을 보여주고, 포피린 분자를 근간으로 하는 전자 게이트들의 다양한 기능과 성질을 이루는 토대를 만들어준다. 포피린 분자 집합체에서의 여기 상태의 동역학과 소멸 경로에 대한 기본적인 정보는 여러 가지 연산 게이트들과 같은 복잡한 분자 전자계에서의 결과를 적절하게 설명하는데 매우 중요하고, 광 물리적 성질을 조절하는 것은 정교한 분자 전자적 성질을 구현하고 새로운 기능을 갖는 특수한 포피린 분자 계를 고안하는데 있어 중요한 역할을 한다.

창의적 연구 사업의 1 단계에서는 분자 선, 스위치, 트랜지스터, 그리고 빛 경작 집합체 등으로 작용할 수 있는 포피린 분자에 기초를 둔 분자 집합체의 광 물리적 성질을 연구하고 제어하기 위한 여러 가지 실험들을 수행하였다. 여기에는 시간 분해능을 향상시키고 광원의 분광 분포를 넓히기 위해 광 펄스를 조작하는 기술과 순간 흡수의 편광도와 시간 분해 형광 측정을 100 fs 이하로 측정 할 수 있는 기술을 고안하였다. 그러나 1 단계 연구의 제약은 대상 연구 분자계의 거시적 (앙상블 평균) 특성만을 조사한다는 것이다. 분자 크기의 전자 소자를 구현하고 특성을 완벽하게 평가하기 위해서는 공간 분해 분광 기술을 1 단계에서 개발 된 초고속 분광 기술과 접목시키는 것이 필요하다. 이렇게 함으로써 광 펄스의 능동적 제어와 현미경 기술을 접목시켜서 마이크로미터 이하에서의 동역학 정보와 morphology를 연관시키는 것이 가능하리라 기대된다. 이러한 접근은 미세한 수준의 구조가 유기 고체 재료에서의 에너지와 전하의 이동에 어떻게 영향을 주는지를 밝힘으로 인해서 외부의 신호에 반응하는 성능을 향상시키는데 기여할 것이다.

Construction of Sub-20 fs Blue-pumped Non-collinearly Phase-matched Optical Parametric Amplifier (NOPA) System

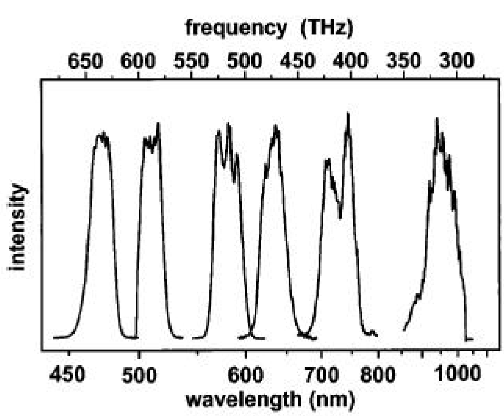
극초단 레이저의 출현은 분자 내에서 일어나는 매우 빠른 광학현상을 보다 쉽고 직접적으로 이해하는 데 많은 도움을 주게 되었다. 시간분해 분광학의 여러 기술은 레이저의 발전과 병행하여 발전을 거듭해 왔다. 초기의 마이크로초 레이저 펄스에서부터 최근의 수 펨토초 펄스까지의 시간영역에 걸치는 레이저 광원의 발전은 극초단 현상을 이해하기 위한 시간 분해능을 높여 주었다. 시간 분해능과 더불어 매우 중요한 레이저의 성질 중 하나인 파장의 조절 또한 보다 넓은 분자시스템에 대한 이해를 가능하게 하는데, 여러 펨토초 레이저 펄스의 파장조절 기술 중 가장 널리 쓰이는 것이 바로 optical parametric amplification (OPA) 이다. 이 방법은 수 십 펨토초의 펄스폭과 가시광선에서 적외선까지의 넓은 파장가변성을 동시에 제공한다.

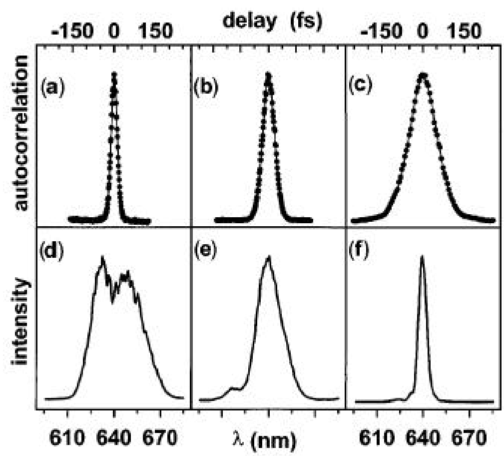


여기광은 800 nm, 1 kHz 의 반복률, 100 펨토초의 펄스 폭을 가진 amplified Ti:sapphire laser system의 고출력 레이저 펄스를 사용하게 된다. Lithium triborate (LBO) 를 이용하여 400 nm 영역의 이차조화파를 생성시키는데 이것은 OPA System의 pump beam이 된다. 그리고 이차조화파를 생성시키고 남은 800 nm 광펄스를 가지고 백색광 (white light continuum) 을 만들게 되는데 이것이 seed beam이 된다. pump beam 과 seed beam 은 같은 시간에 두 번째 비선형 광학물질인 beta barium borate (BBO)에 만나도록 시간적으로 조절이 된다.

이러한 seed beam은 pump beam에 의해 BBO와의 광 매개반응 (optical parametric interaction)을 통해 증폭되어 가시광선 영역대의 signal beam과 근적외선영역의 idler beam이 같이 나오게 된다. 이러한 비선형 물질에서의 매개반응 (parametric interaction)은 원하는 출력의 범위 (450 ~ 1000 nm) 전파장을 모두 생성시킬 수 있도록 입사 각도 및 두 빔간의 각도를 정밀하게 조절하도록 하며, 이와 같은 방법으로 증폭된 signal beam은 약 200 펨토초 정도로 넓어져 있으므로 prism pair를 이용하여 압축을 하면 약 20 펨토초 이내의 펄스를 얻어낼 수 있다.

본 연구단에서는 이렇게 구성된 광원으로 여러 분자전자소자의 극초단 특성 측정 및 광물성의 선택적 유도/유발을 시연하는 연구를 계속할 예정이다.

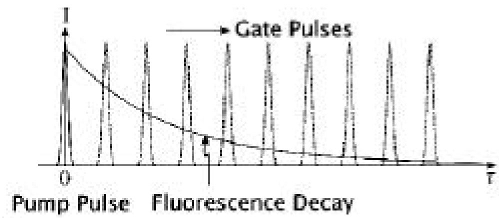


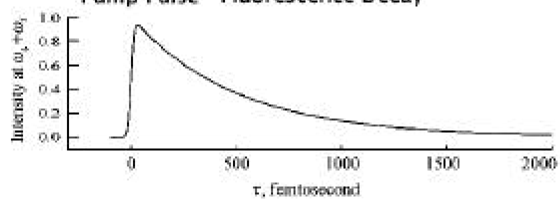


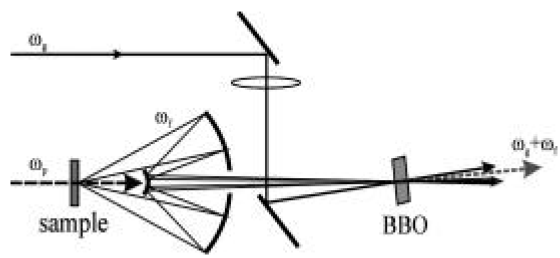
Time-resolved Femtosecond Fluorescence Up-conversion Spectroscopy

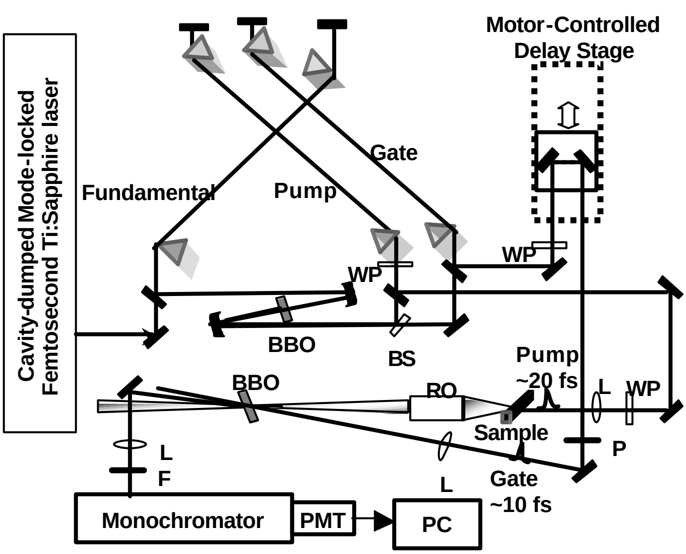
자연계에 있는 모든 물질은 에너지를 받으면, 흡수한 에너지를 방출하고 낮은 에너지 상태로 되돌아가려는 움직임을 보인다. 이러한 움직임들 가운데 형광은 스핀 상태에 변화 없이 흡수된 에너지가 빛으로 방출되는 현상을 말하며, 다른 움직임들과 비교해 빠른 속도로 일어나는 특징이 있다. 형광에는 물질에 다양한 정보가 내포되어 있기 때문에 형광 연구를 통해 물질이 가지고 있는 물리적 특성을 알아낼 수 있다. 일반적으로 형광 수명은 나노초 (10^{-9} s) 정도 이지만, 높은 에너지 혹은 불안정한 상태에서 일어나는 형광에 경우 피코초 (10^{-12} s) 혹은 펨토초 (10^{-15} s) 영역에서 순간적으로 나타나기도 한다. 이렇게 짧은 시간에 순간적으로 나타났다 사라지는 형광을 검출하는 것은 쉽지 않다. TCSPC (Time-correlated Single Photon Counting) 와 같이 전자 회로를 이용한 방법으로는 피코, 펨토 초에 일어나는 현상을 시간적으로 따라갈 수 없다. 이러한 전자 회로에 근본적 한계를 극복하고 시간에 대한 고 분해능을 얻기 위해 광학적 수단을 이용해 시간과 신호를 조절하는 fluorescence up-conversion 장치를 구성했다.

Fluorescence up-conversion 장치는 오른쪽 그림에서 보는 바와 같이 형광과 gate pulse 를 SFG (Sum Frequency Generation) 결정에서 frequency-conversion시켜 up-converted signal을 측정하기 때문에 형광과 gate pulse가 동시에 결정에 존재하는 순간에만 신호가 나타나게 되고, 따라서 잡음이 다른 형광측정방법에 비해 적으며, 시간을 gate pulse에 경로차를 이용해 조절할 수 있어서 펨토초 단위까지 분해능을 향상시킬 수 있기 때문에 우수한 신호대 잡음비와 분해능을 얻을 수 있다. 이를 위해서는 짧은 펄스의 광원이 필수적인데, 본 실험실에서는 자체 제작한 cavity-dumped mode-locked laser를 사용하여 실험을 수행하기 때문에 강한 강도와 짧은 펄스를 이용해 수십 펨토초 내에 나타나는 약한 형광도 정확히 측정할 수 있다. 이 장치를 이용해 고체 및 액체상에서 일어나는 전자 및 진동 상태의 이완 동력학, excitonic dynamics 그리고 electron transfer 와 같이 그 동안 측정하기 힘들었던 현상들을 실시간으로 볼 수 있어서 다양한 동력학 분야에 관한 연구가 가능하다.









현재 기존의 fluorescence up-conversion 장치의 문제점을 보안, 개선하는 작업을 수행하고 있다. 기존 장치는 parabolic mirror를 사용하기 때문에 실험을 위해 정렬하는데 오랜 시간과 노력이 필요하고 실험 장치를 이동시킬 수 없다는 단점이 있다. 이러한 문제를 보안하기 위해 parabolic mirror 대신 윗 그림과 같은 reflecting objective를 이용해 특별한 정렬이 필요 없이 형광을 모을 수 있고, 장치 크기를 혁신적으로 줄일 수 있다. 또한 광원을 cavity-dumped Ti:sapphire laser 를 이용해 pulse repetition time 을 80 MHz 에서 200 KHz 로 낮추고 검출방법을 photon counting 으로 전환시켰기 때문에 더욱 신호에 대한 민감도를 증가시키고, 신호대 잡음비를 향상시킬 수 있다. 따라서 향상된 분해능을 갖을 것이라 예상된다.

Development of Laser Scanning Confocal Microscope for Single Molecule Detection and Its Application

고분자 용액에 형광 분자를 약 10^{-10} M로 만들어 유리 기판에 spin coating을 하면 매트릭스 안에 충분히 거리가 먼 형광 분자들이 존재하게 되어 (1 μm 간격) 형광체 단분자의 광 특성을 측정하거나 대상 분자 주변의 나노 환경에 대한 다양한 정보를 얻는 것이 가능하다.

이러한 단분자 측정기술은 고분자 또는 나노 소자의 특성 연구에도 유용하게 사용되지만 생체 분자의 실시간 거동 분석에 매우 강력한 분석 기술로 자리잡아 가고 있는 중 이다. 또한 단분자 측정을 위해 사용되는 레이저 여기 공초점 현미경 측정장치는 형광체를 이용한 단일 생체 세포에 연구에 응용될 수 있으며, 레이저 분광 기술을 바탕으로 하여 생체세포에 가해지는 손상이나 생리활성의 저해를 최소화함으로써 살아 움직이는 세포들의 내부에서 일어나는 염색체나 단백질의 움직임을 관찰할 수 있다. 이러한 연구는 한국 표준연구원의 송남웅 박사와 공동으로 수행하고 있다. 그림 1은 레이저 여기 공초점 현미경 측정장치이며, 형광체 단분자를 관찰할 수 있는 감도와 미세 조정이 가능한 (10 nm resolution max.) 시료 stage를 갖추고 있다.

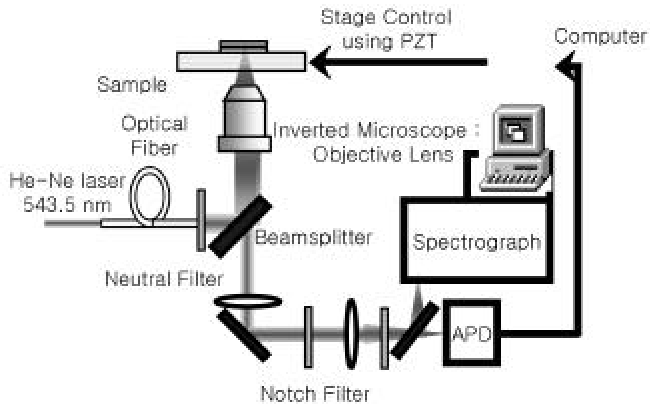
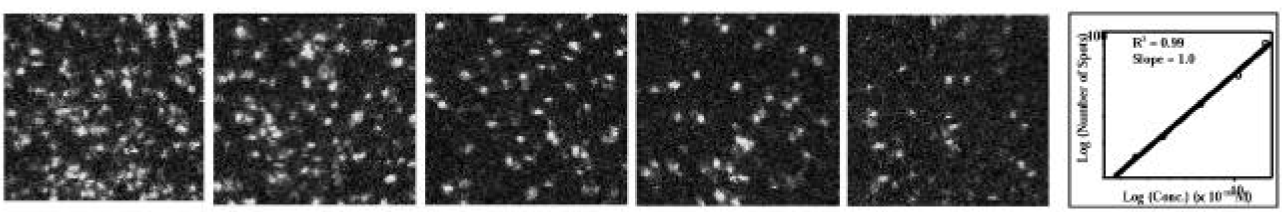


그림 1. Schematic diagram of laser scanning microscope for single molecule and single cell detection.

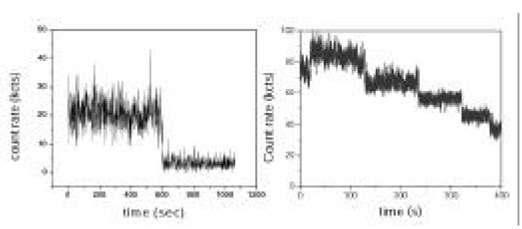
단분자 측정을 위한 공 초점 현미경의 검증 방법으로 다음과 같은 4가지 방법을 사용하였다. 1) 에서는 dye의 농도대 형광 spot의 갯수의 검증곡선으로 기울기가 약 1인 직선성을 보였다. 2) 에서는 형광 spot에 beam을 조사시켜 photobleaching의 one step을 확인할 수 있었다. 3) 에서는 단분자는 하나의 optical dipole 을 가지게 되므로 조사시켜 주는 beam의 polarity를 바꿔서 단분자임을 알 수 있었다. 마지막으로 4) 에서는사용한 dye의 형광 양자수율을 계산하고 실험한 형광 세기와 비교하여 단 분자임을 확인할 수 있었다.

1) Number of spot vs. concentration

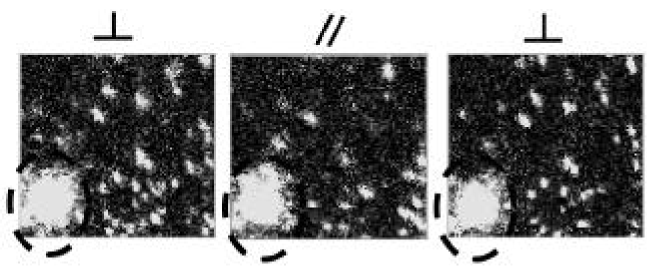


1.4×10^{-9} M　1.1×10^{-9} M　7.0×10^{-10} M　4.7×10^{-10} M　3.5×10^{-10} M

2) Photobleaching in one step



3) Well-defined optical transition dipole



4) Fluorescence quantum yield

Energy Transfer Processes in Zn(II)porphyrin Linear Arrays

광합성의 중요한 초기반응은 단백질로 둘러 쌓여 견고한 구조를 갖는 포피린 어레이들에서 일어나는 효과적이고 매우 빠른 에너지 전달 현상이다. 분자 수준에서 광전 소자의 응용 가능성을 위하여 다양한 형태의 포피린 어레이들을 합성하고 이들의 광물리적 현상에 대한 연구를 해왔다. 에너지 전달 효율은 에너지 주게와 받게 분자사이의 거리, 구조, 전자적 특성 등에 의해 결정된다고 알려져 있다.

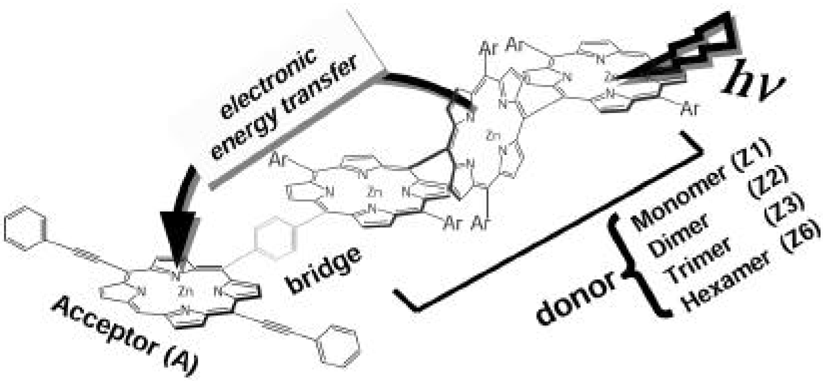


그림 1. Schematic diagram presenting the energy transfer direction and structure of energy donor and acceptor

Meso-meso directly-linked 포피린 어레이는 coherent length가 S_1 상태에서 5-6 개의 포피린 unit이고 비교적 견고한 구조를 갖는 매우 뛰어난 photosensitizer임을 밝힌 바 있다. 이러한 포피린 어레이를 에너지 주게로, diphenylethynyl substituted 포피린을 에너지 받게로 이용하여 두 unit 사이에 phenylene bridge를 연결한 비교적 견고한 구조를 갖는 시스템에 대한 에너지 전달 현상을 연구하였다 (그림 1). 그림 2는 에너지 주게가 trimer인 Z3A의 에너지 전달 현상을 펨토초 순간 흡수 분광법을 이용하여 관찰한 실험 결과이다.

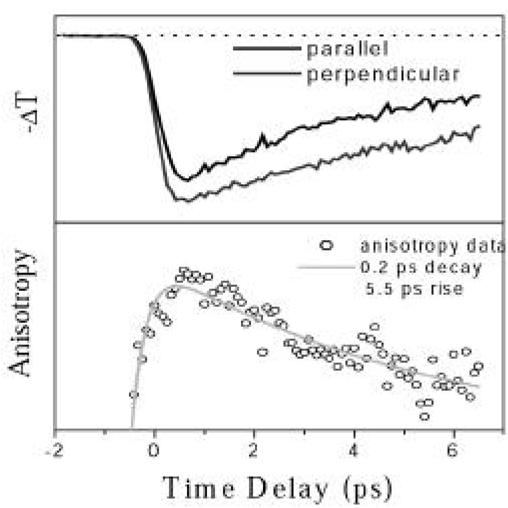


그림 3. Anisotropy decay dynamics of Z3A at 470 nm

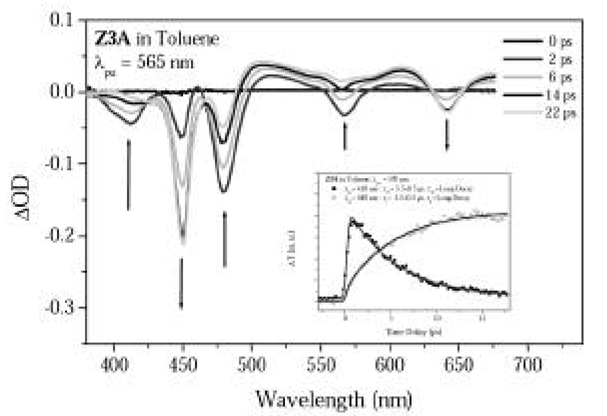
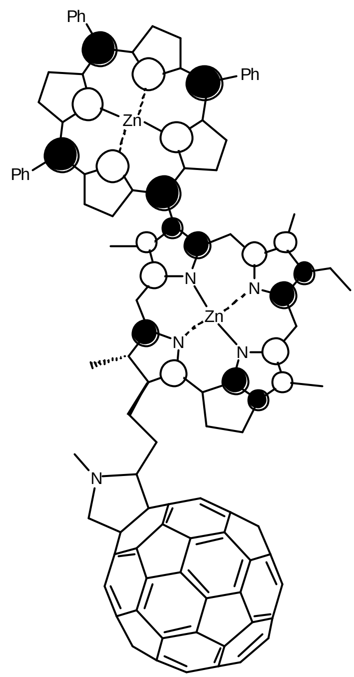


그림 2. The transient absorption and decay profiles of Z3A

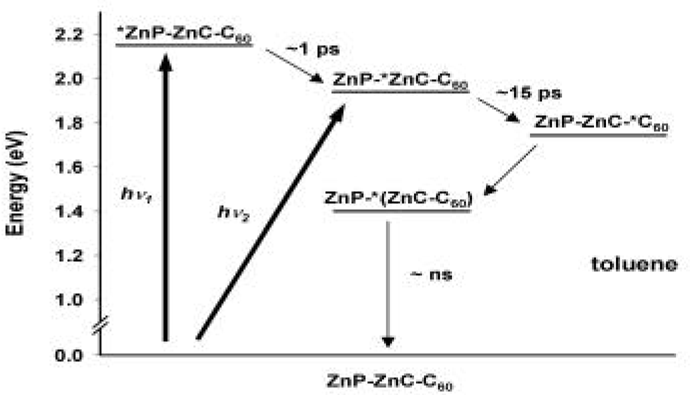
그림 2는 Z3A의 순간 흡수 스펙트럼을 보여주고 있다. 즉 에너지 전달 현상을 실시간으로 측정할 수 있었다. 측정 결과는 에너지 주게의 분자가 Z1에서 Z6로 길어짐에 따라 에너지 전달 속도는 $(2.5\ ps)^{-1}$에서 $(26\ ps)^{-1}$정도로 점차 느려진다는 것을 알 수 있었다. 순간 흡수 방법을 이용하여 빠른 시간에 있어서의 비등방성 변화를 관찰하였다. 그림 3은 Z3A의 비등방성 값이 200 fs정도의 빠른 시간 상수로 감소하고 5.5 ps의 시간상수를 갖고 서서히 증가함을 보여준다. 이는 Z3에서 Soret 밴드의 흡수 후 에너지가 분자의 긴 축상으로 delocalization 된 후, 에너지 받게로 에너지가 전달된다는 것을 의미한다.

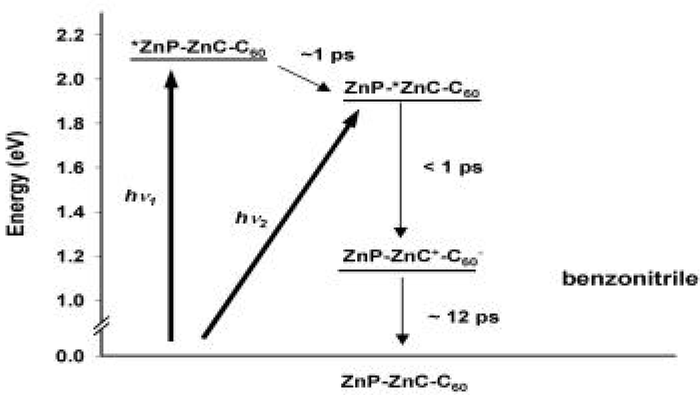
Time-resolved Study on Photo-induced Electron Transfer Processes in Artificial Photosynthetic System



자연계의 광합성계에서 중요한 초기 반응은 빛 에너지의 클로로필 같은 안테나 색소에 의한 흡수와 그에 따른 반응 중심으로의 에너지 및 전자 전이 반응이다. 이러한 자연 광합성계를 보다 심도 있게 이해하고 인공 광합성 광전 소자로의 모방 및 응용을 위해 여러 인공 광합성계가 고안되고 그 광물성이 연구되어 왔다. 최근 본 연구단에서는 이러한 전자주게-전자받게 계 개념을 적용하여 포피린-클로린-플러렌 (Zn^{II}porphyrin-Zn^{II}chlorin-fullerene) 트라이어드를 고안하여 합성하고 펨토초 펄스를 사용하여 Zn^{II}porphyrin 및 Zn^{II}chlorin를 각기 여기 시켜 에너지 및 전자 전이 과정을 펨토초 시분해 순간 흡수 분광학을 통하여 관찰하였다.

Zn^{II}porphyrin 여기시 여기 에너지는 모든 용매에서 ~1 ps 내에 Zn^{II}chlorin으로 전이 됨을 알 수 있었다. 비극성 용매인 톨루엔에서는 Zn^{II}chlorin으로 전이된 에너지가 플러렌으로 다시 전이되고 상대적으로 긴 나노 초의 수명을 가지는 분자내 여기 복합체를 빠른 시간 내에 형성함을 알 수 있었다.





한편, 극성 용매인 벤조나이트릴에서는 Zn^{II}porphyrin으로부터 Zn^{II}chlorin으로 전이된 에너지가 빠르게 (< 1 ps) 전하 분리 상태를 유발함이 관찰되었다. 이러한 전하 분리 상태는 ~12 ps 내에 다시 바닥 상태로 돌아왔다. 이러한 상대적으로 빠른 전자 전이와 전자 재결합 속도는 Zn^{II}chlorin와 플러렌의 강한 전자 커플링을 의미한다.

예상대로 이 트라이어드는 에너지 및 산화 포텐셜 경사를 따라 빠른 에너지 및 전자 전이를 유도하는 장점을 지닌 것으로 밝혀졌다. 동시에 전하 재결합 속도 또한 향상되었다. 결론적으로 이 트라이어드를 보다 효율적인 인공 광합성 광전 소자로 향상시키기 위해서는 페로신 (ferrocene) 같은 보다 낮은 산화 포텐셜을 가진 분자를 Zn^{II}chlorin에 붙여 전자 이동 (charge shift)을 유도하는 등의 전하 재결합 속도를 늦추는 전략이 필요함을 알 수 있었다

Photophysical Properties of Dihedral Angle Controlled Zn^{II}porphyrin Dimers

본 연구는 더욱 효율적인 분자 나노선을 디자인하기 위하여 포피린 단위체 사이의 상호 작용을 구조적 측면에서 이해하는 것을 목적으로 순간 흡수 분광법 및 형광 소멸 측정법 등의 다양한 시분해 분광학 방법을 이용하여 실시간에서 일어나는 분자의 동력학을 연구하였다.

분자 상호간의 구조적 변화에 따른 광물리적 특성을 알아보기 위하여 meso-meso에 직접 연결된 포피린의 이면각을 변화 시켰고 이에 따른 물성 변화를 관찰하였다. 그림 1의 분자구조에서 이면각은 Z2인 경우가 90°에서 S2인 경우 38°까지 줄어들게 되면 두 포피린 분자사이의 상호작용은 상당히 변화하게 된다. 이러한 변화 양상은 흡수스펙트럼에 나타나는데 즉, S2는 397과 483 nm에서 새로운 흡수밴드이 나타난다 (그림 2). 그림 3은 순간 흡수 분광법을 이용하여 이들 분자들의 에너지 소멸현상을 관찰한 결과이다. 실험 결과를 간단히 요약하면, 다음과 같다.

첫째, 단위체에 비해 이합체들은 매우 빠른 내부 전환 현상을 보인다는 것을 알 수 있었다. 둘째, S2의 경우 기저 상태까지의 이완 속도는 Z2에 비해 빨라진다. 셋째, 더욱 더 특징적인 것은 다른 포피린과 다르게 S2 이합체는 900 nm의 근적외선 영역에서 새로운 광유발 흡수 밴드가 존재함을 알 수 있었다.

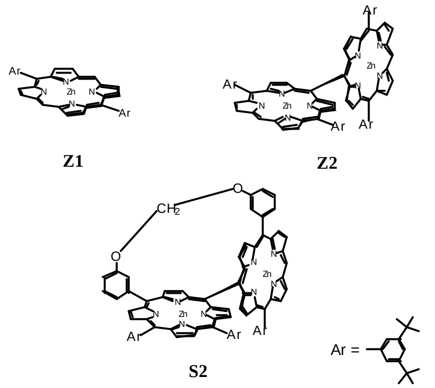


그림 1. The structure of Zn^{II}porphyrin monomer (Z1), meso-meso directly linked Zn^{II}porphyrin dimer (Z2), and strapped Zn^{II}porphyrin dimer (S2).

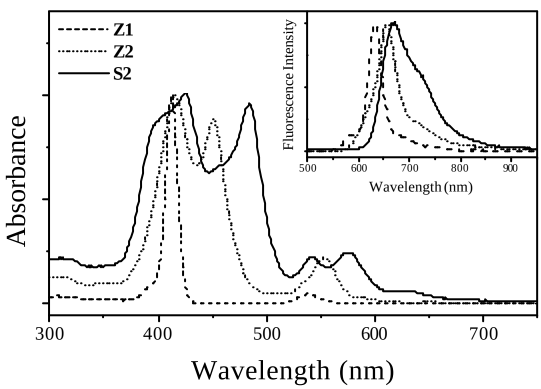


그림 2. The absorption and emission (inset) spectra of Z1, Z2 and S2 in toluene.

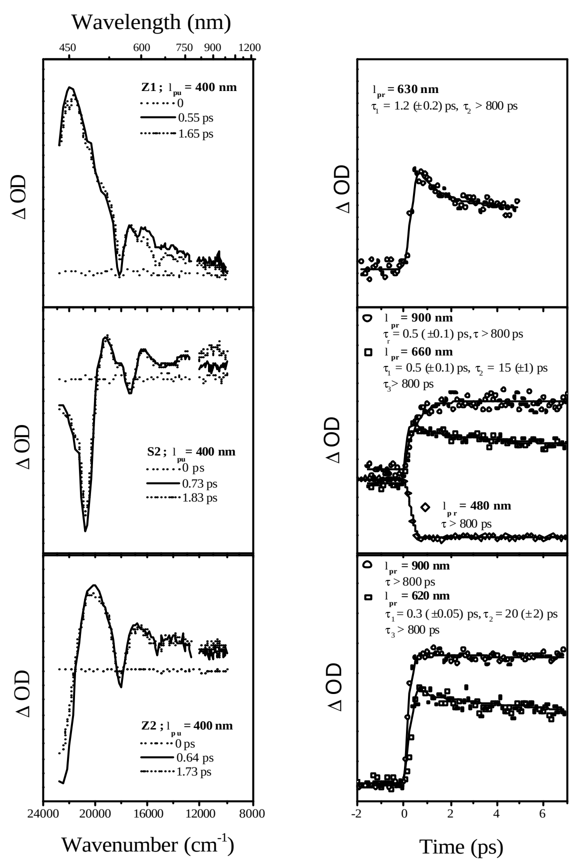


그림 3. Z1, S2, Z2의 transient absorption spectra (left) 와 decay profiles (right).

시간에 따른 decay profile을 관찰함으로써 S2 이합체는 두 개의 이성질체가 존재함을 알 수 있었고 이는 X-ray crystallograph의 결과와 잘 일치함을 알 수 있었다. 즉 이합체의 이면각 변화는 분자의 물성에 상당히 큰 영향을 주고 있음을 알 수 있었다. 결과적으로 포피린 이합체의 구조 변화를 이용하여 분자 사이의 상호 작용을 조절할 수 있었고 반대로 이면각에 따른 광물리적 현상의 변화를 예측할 수 있었다.

Coherent Vibrational Motion of Zn(II)porphyrin on Potential Energy Surface

여기-탐침 기술을 통한 순간 흡수 분광 방법으로 Zn^{II}포피린 단위체의 연구가 진행되었다. 순간 흡수 신호는 기저 상태 bleaching, 여기 상태의 흡수, 자극 방출 등과 같이 들뜬 전자상태 뿐만 아니라 바닥상태도 동시에 기여를 하기 때문에 매우 복잡하다. 게다가 에너지 전달, 전자 전달 과정 같이 분자전자소자로서의 광물리적 특성을 이해하기 위해서는, 그러한 과정이 주로 들뜬 전자상태에서 일어나므로 들뜬 전자상태의 직접적인 관측이 필요하다. 이를 위해서 fluorescence up-conversion 기술을 이용한 시간분해능이 약 60 펨토초에 해당하는 시간분해 형광스펙트럼을 얻었다.(그림 1) 여기-탐침 실험과 유사하게, 매우 빠른 펌프펄스에 의한 파동 뭉치의 움직임으로 인한 oscillatory 신호가 관측되었다. 이를 푸리에 변환하여 진동수 영역 스펙트럼이 얻어졌다. (그림 2a) 얻어진 진동수는 202, 383 cm^{-1}로서 각각 Zn^{II}TPP의 페닐기의 병진 운동과 4개의 pyrrole breathing 운동에 해당한다.

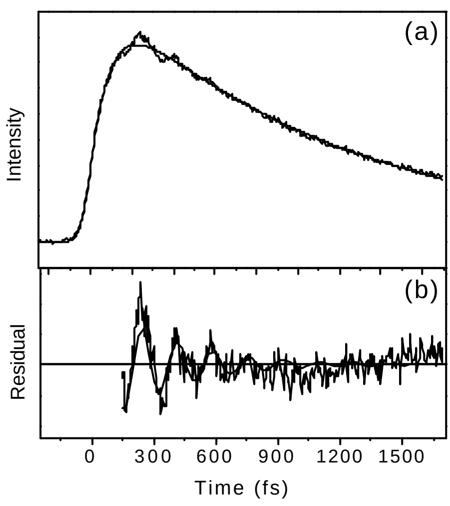


그림 1. Zn^{II}TPP의 시간분해 형광스펙트럼

본연구단에서 스펙트럼과 순간 흡수 스펙트럼, 그리고 time-resolved emission 스펙트럼에서 얻은 결과를 토대로 Zn^{II} 포피린의 potential energy surface (PES)를 그림 3 같이 도식적으로 표시할 수 있었다. 두 가지 형태 모두 우리가 관측한 바닥상태 (S_0)와 들뜬상태 (S_2)의 PES의 minimum의 변위 차이는 거의 없음을 알 수 있으나 Zn^{II}OEP의 경우 매우 빠른 (<20 펨토초) $S_2 \rightarrow S_1$ 내부 전환 속도와 상대적으로 넓은 흡수밴드로 보아 PES의 경사가 완만할 것으로 예상된다.

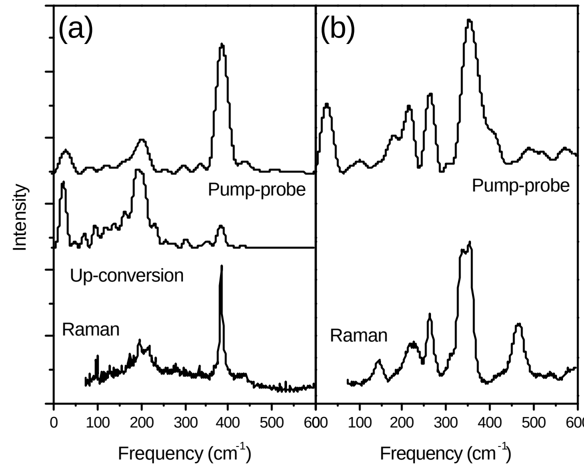


그림 2. Fourier transformed power spectrum과 resonance Raman spectrum (a) Zn^{II}TPP (b) Zn^{II}OEP

지금까지 연구되어진 포피린은 모두 평면구조를 가지므로 전자적으로 바닥상태와 들뜬상태의 구조변화가 크지 않기 때문에 진동영역 스펙트럼상에서 그 변화를 보기 힘들었다. 반면 distorted-porphyrin (ruffled, saddle, twisted, dome, etc)은 매우 큰 구조변화가 예상되므로 다음 단계의 주된 연구 대상 시스템이 될 것이다. 또한 chirped 펨토초 펄스를 이용하면 그러한 분자들의 PES에 대한 더욱 많은 정보를 얻어 낼 수 있을 거라 예상된다.

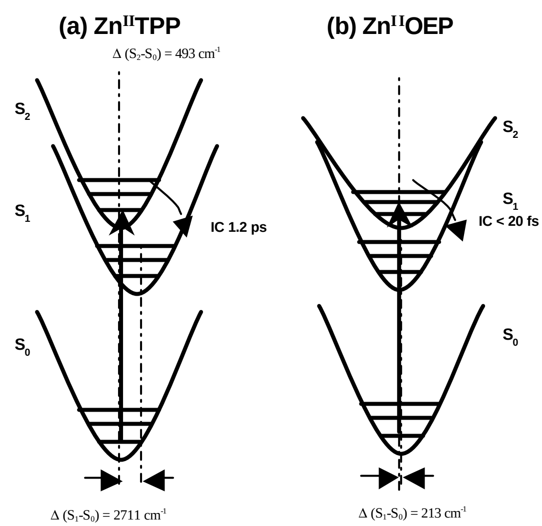


그림 3. Schematic diagram of potential energy surface

Photophysics of Zn(II)porphyrin Box

포피린은 집광 (light-harvesting), 광합성,광동력학적 치료 (photodynamic therapy), 전자 통신 시스템 등 매우 다양한 분야에서 뛰어난 응용성을 가지고 있다. 최근에는 포피린의 성능을 향상시키기 위한 목적으로 기존의 포피린에 대한 연구와 더불어 다양한 구조의 포피린에 대한 연구가 수행되고 있다. 본 연구에서는 직교 연결 포피린 이합체, 포피린의 중심금속 Zn^{2+}와 치환체인 pyridine 사이의 정전기적 상호작용(electrostatic interaction) 등을 이용하여 삼차원적 포피린 상자(box)를 만들고 이들의 광물리적 특성을 포피린 이합체의 것과 비교 해석하였다. 그림 1 에 포피린 이합체와 포피린 상자를 도시하였다.

(a) (b)

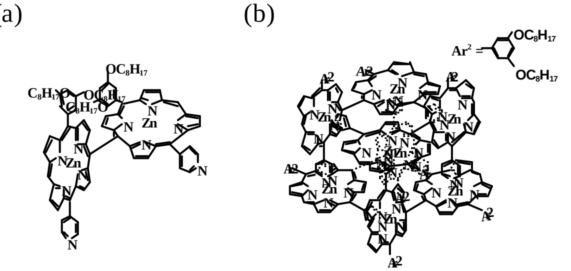


그림 1. 포피린 이합체 (a) 와 상자 (b) 의 분자 구조

본 연구에서는 연구방법으로 정류상태 들뜸 (excitation) 및 형광, 시간분해 형광 및 형광 비등방성, 공명 라만 분광법 등을 이용하였다. 그림 2 에 이합체와 상자의 정류상태 들뜸 및 형광 스펙트럼들을 나타내었다.

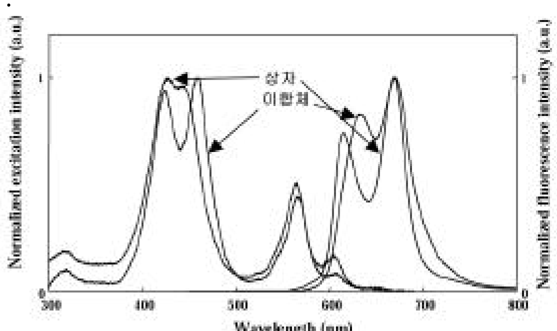


그림 2. 포피린 이합체와 상자의 들뜸 및 형광 스펙트럼

그림 2 에서와 같이 포피린 상자는 400 nm - 500 nm 의 파장 영역에서 상대적으로 약한 excitonic Soret band splitting과 615 nm의 단파장 영역에서의 Q(0,0) 형광 band를 나타내고 있다. 본 연구에서는 이러한 포피린 상자의 분광학적 특성을 형광 수명시간 (lifetime), 시간 분해 형광 비등방성, 공명 라만 스펙트럼 측정 등의 결과들과 비교 해석함으로써 포피린 상자에서 포피린 단분자의 평면성 (planarity)이 깨지며 따라서 이합체에서 나타나는 long axis dipole coupling도 깨진다는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 포피린이 5-배위 (coordination)됨으로써 포피린이 dome형태를 띄기 때문이다.

그림 3 은 THF (tetrahydrofuran) 용매에서 온도의 변화에 따른 포피린 이합체의 형광 스펙트럼을 나타내고 있다. 그림 3 에서는 등발광점(isoemissive point)이 나타나는데 이것은 온도가 높아짐에 따라 포피린의 배위가 분자간 배위에서 용매 배위로 바뀐다는 것을 나타내고 있다.

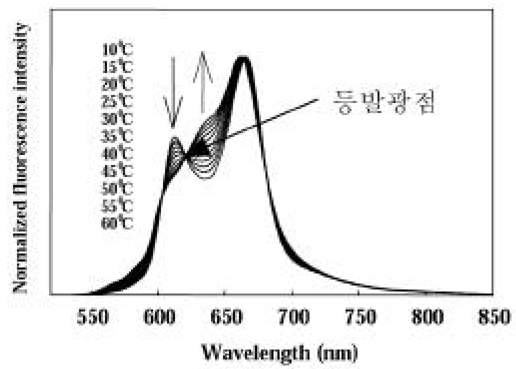


그림 3. THF 용매에서 온도의 변화에 따른 포피린 이합체의 형광 스펙트럼

그림 4 는 포피린 이합체의 용매 또는 분자간 배위에 따른 시간분해 형광 비등방성 소멸곡선을 나타내고 있다. 그림 4 의 (c) 에서 우리는 4.7 ns 라는 포피린 상자의 거대 분자계 형성에 의한 상대적으로 느린 회전 상관시간 (rotational correlation time) 을 관찰할 수 있다.

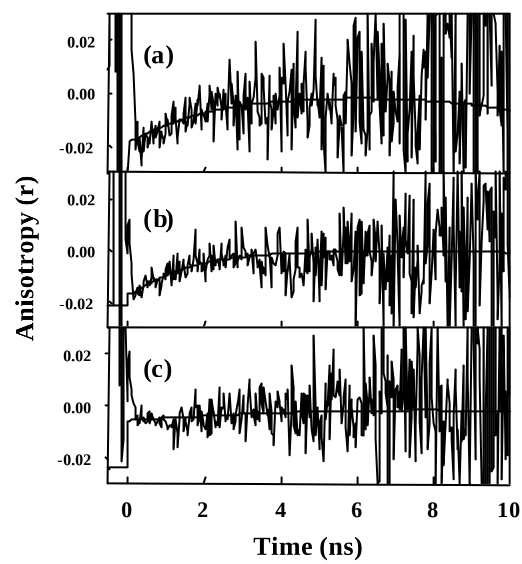


그림 4. (a) 강한 용매 배위 (in pyridine), (b) 약한 분자간 배위 (in THF), (c) 강한 분자간 배위 또는 상자 형성 (in CH_2Cl_2)에 따른 포피린 이합체의 시간분해 형광 비등방성 소멸곡선

Resonance Raman Study of Triply Linked Fused Zn(II)porphyrin Arrays

Triply-linked fused porphyrin array (Fn)는 포피린 단위체들이 meso-meso, β-β 위치에서 직접 연결된 평면 구조를 가진다 (그림 1). 이와 같은 구조로 인해 effective conjugated length (ECL)가 커지고 그림 2와 같이 흡수 밴드들이 orthogonally-linked porphyrin array (Zn)보다 더 낮은 에너지 방향으로 이동된다. Fn의 흡수 스펙트럼을 보면 Zn에서와 같이 3개의 밴드(I, II, III)가 나타나는데 밴드 I은 포피린 단위체의 소렛 (Soret) 밴드와 비슷한 위치에 있지만 밴드 II, III는 상당히 장파장으로 이동되는 것을 볼 수 있다.

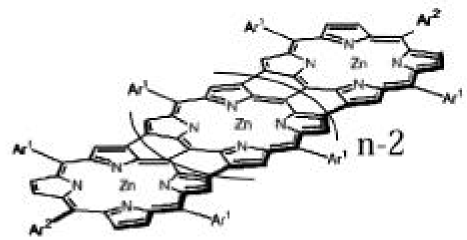


그림 1. Fn 의 화학 구조

밴드 II는 900 nm 근처에서 더 이상 밴드가 이동하지 않지만 밴드 III는 12mer에서도 ECL이 커져서 3500 cm^{-1}까지 장파장 이동하며 그 세기는 점점 더 증가한다. 이렇게 세기가 증가하는 것은 포피린 단위체에서는 LUMO 오비탈인 e_{gx}와 e_{gy}가 축퇴되어 있지만 F2에서는 β-β의 결합으로 인하여 e_{gx}와 e_{gy} 오비탈들의 축퇴가 깨지게 되고, 따라서 (a_{1u},e_g)와 (a_{2u},e_g) configuration에 의한 전이 쌍극자 모멘트간의 상쇄 간섭으로 생성되는 쌍극자 전이 모멘트가 포피린 단위체보다 커지기 때문이다.

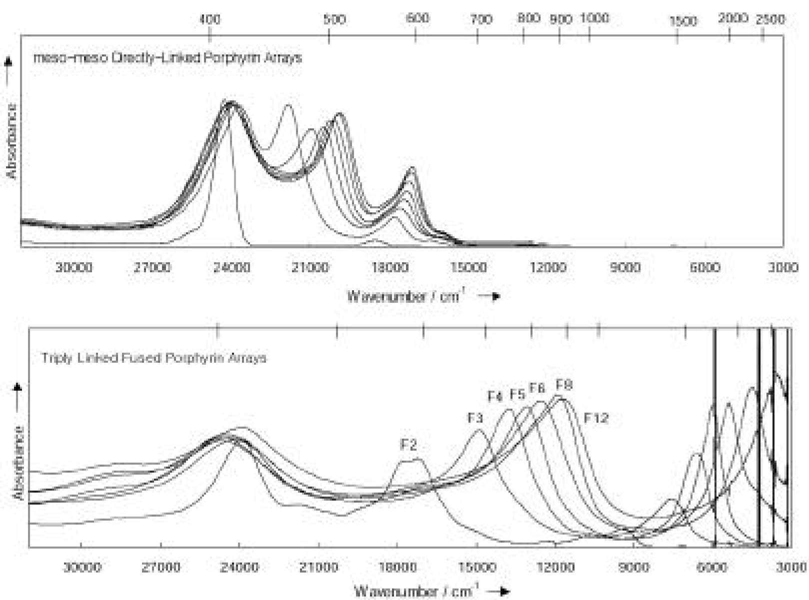


그림 2. Fn의 흡수 스펙트럼

D_{2h} symmetry하에서 F2는 A_g와 B_{3g} 두 종류의 라만 진동 모드를 갖는다. A_g는 완전 대칭 진동 (totally symmetric vibration) 모드이고 편극 해소비 (depolarization ratio, ρ)값은 0 에서 0.75 사이의 값을 갖는다.

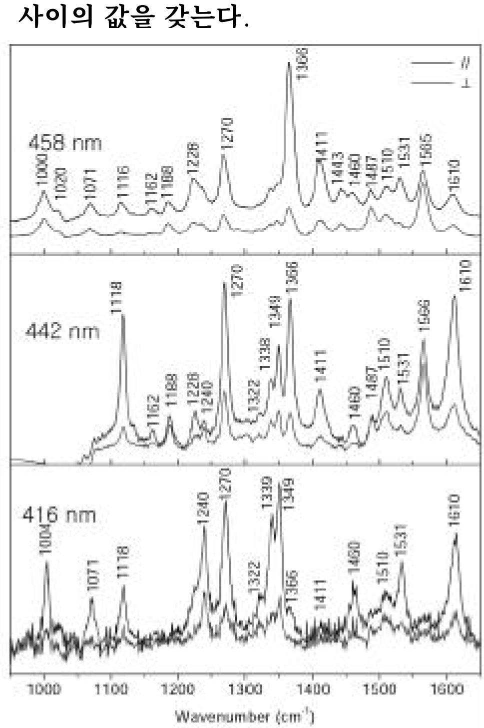


그림 3. F2의 편극 해소비 (ρ)

B_{3g}는 완전 비대칭 진동 (non -totally symmetric vibration) 모드로써 ρ 값은 0.75보다 크거나 (anomalously polarized mode) 같은 값 (depolarized mode)을 갖는다. 그림 3을 보면 416 nm에서 공명 여기시켰을 때 증강되는 RR 밴드들은 대부분 완전 대칭 진동 모드들이고 반면에 458 nm로 공명 여기시켰을 때는 소극되거나 (depolarized) 또는 비정상 소극된 (anomalously polarized) 모드들이 나타나게 된다. 그림 4에서는 INDO/S-SCI 방법으로 계산한 기저 상태와 여기 상태에서의 결합 길이의 변화를 보여주고 있다. 458 nm는 CT_x로 416 nm는 B_y에 공명 여기시켰을 때를 나타낸다.

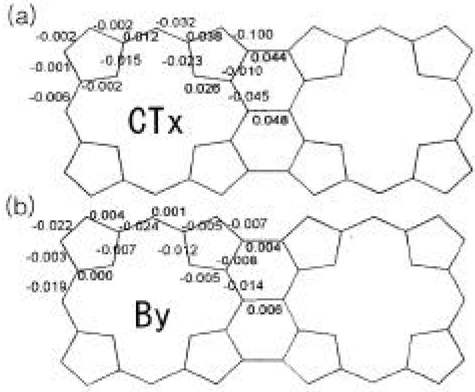


그림 4. 여기 상태에서의 결합 길이 변화

416 nm (B_y)로 공명 여기하였을 때는 Franck-Condon 산란 메카니즘에의해 완전 대칭 진동 모드들이 증강된다. 그림 4의 (b)를 보면 C_β-C_β와 C_m-C_α결합이 여기 상태에서 결합 길이의 변화가 크게 나타나는데 이런 결합의 움직임을 포함한 완전 대칭 진동 모드가 416 nm에서 공명 여기하였을 때 증강되게 된다. 또한 458 nm (CT_x)에서 공명 여기하였을 때는 Herzberg-Teller 산란 메카니즘에 의해 소극되거나 또는 비정상 소극된 모드들이 나타나게 된다.

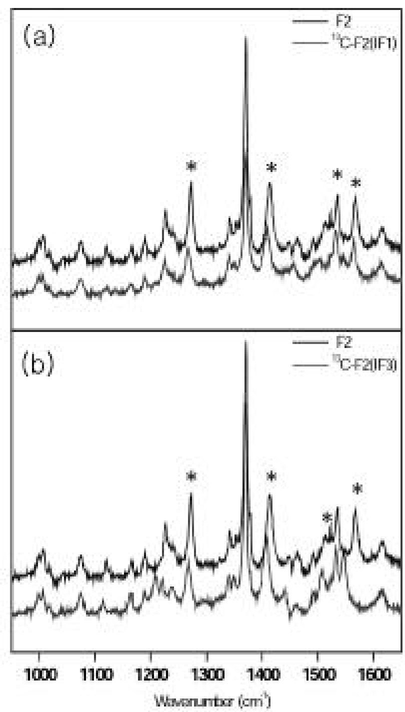


그림 5. 동위 원소 치환 실험
(a) IF1 와 (b) IF3.

그림 5를 보면 낮은 에너지 방향으로 이동한 밴드들을 볼 수 있는데 이것은 모두 meso 위치 탄소의 움직임을 포함한 모드들이다. ^{13}C 동위 원소 치환 실험과 B3LYP/6-31G 수준의 노말 모드(Normal Mode) 계산을 통하여 F2의 RR 밴드를 지정하였고 노말 모드 분석을 통하여 meso-meso 신축 모드를 포함하는 RR 밴드는 RR 스펙트럼에서 그 세기가 클 뿐만 아니라 공액 (conjugation) 길이가 길어 짐에 따라서 밴드가 이동하는 것을 관찰했다.

그림 6의 (a)는 Fn의 RR 스펙트럼으로서 407 nm에서 공명 여기하였을 때 이 스펙트럼은 포피린 단위체의 스펙트럼과는 조금 다르나 몇몇 ν_2 (1531 cm^{-1}), ν_4 (1339 cm^{-1}) 모드들의 근원을 포피린 단위체에서 찾을 수 있다. (b)는 458 nm에서 공명 여기시킨 Fn의 RR 스펙트럼으로서, 몇몇 밴드들은 포피린의 수가 증가함에 따라 밴드가 이동하는 것을 볼 수 있는데 이것은 포피린에서 meso-meso 탄소의 움직임을 포함하는 것들이다. 이들 진동 모드의 진동수의 변화는 F2에서 F6으로 갈 때 meso 위치의 치환에 의한 영향때문에 나타나게 된다. 그러나 1610 cm^{-1}의 모드는 C_β-C_β 움직임을 포함하고 있으나 포피린의 수가 증가함에 따라 밴드의 이동이 없는 것을 볼 수 있다. 따라서 포피린의 수가 증가함에 따라서 진동의 상호 작용은 C_β-C_β 움직임 보다는 meso-meso 탄소의 움직임이 더 큰 것을 알 수 있다.

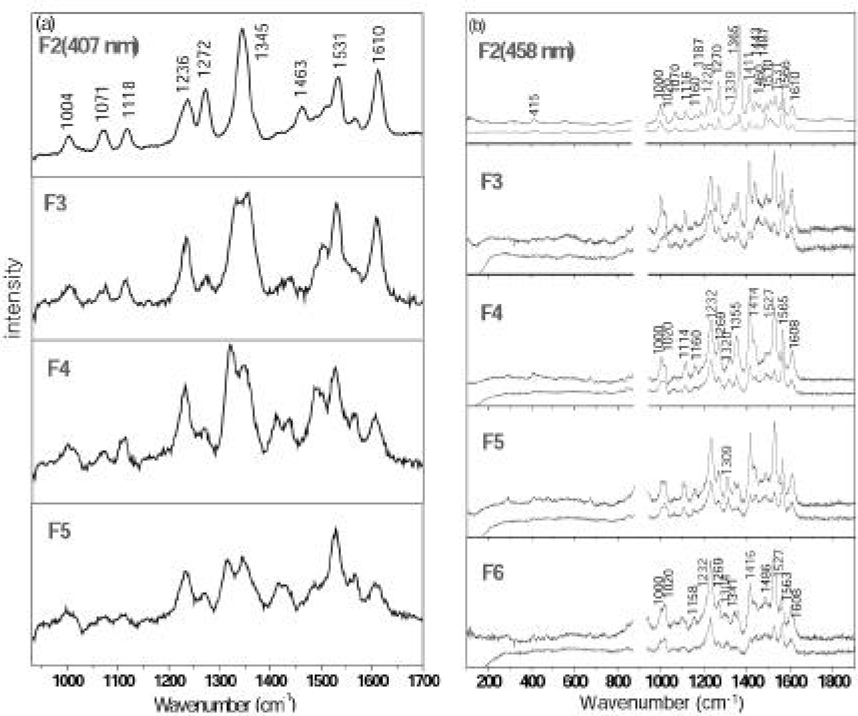


그림 6. 407 nm (a) 와 458 nm (b) 로 여기시킨 RR 스펙트럼

Photophysics of Gold Nanoparticles

나노 크기의 금속 입자들은 높은 표면대비 부피비에 기인하여 bulk 상태의 물질과 원자상태의 중간적인 성질을 보여준다. 이러한 Quantum confinement effect에 의한 나노 크기의 금속 입자의 특징적인 물리, 화학적 성질은 최근 광학소자, 태양전지, 그리고 나노 크기의 장치 개발 등에 그 응용성이 연구되고 있으며 특히, 금과 은이 그 연구의 중심에 있다. 본 연구단에서는 들뜸 파장과 외부환경에 따른 금 나노 입자에서의 에너지 방출과정에 대한 연구를 위하여 그림 1에서 보여지듯이 금 나노 입자에 폴리피롤을 입혔으며 코팅에 의한 시간에 따른 bleach recovery 의 변화를 순수한 금 나노 입자의 bleach recovery 와 비교함으로써 금 나노 입자에서 외부로의 에너지 전달과정에대한 연구를 수행하였다.

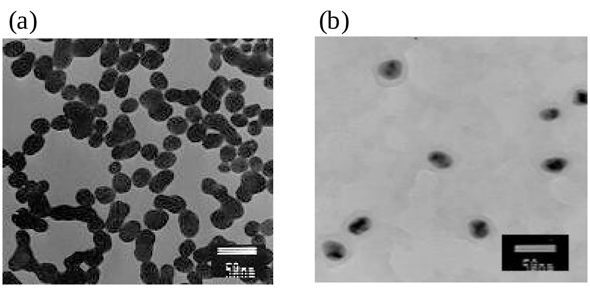


그림 1. 순수한 금 나노 입자 (a) 와 금에 폴리피롤을 흡착시킨 나노 입자 (b) 의 TEM 사진 (평균 지름 = 25 nm)

들뜸 파장에 따른 순수한 금 나노 입자의 bleach recovery profile 은 그림 2에서 보여지는 바와 같이 0.5 피코 초 동안의 증가와 두개의 지수함수 감소로 나타내어진다. 위에서 보여지는 바와 같이 들뜸 에너지에 의한 시간 프로파일의 변화를 통하여 600 nm 에 의해 들뜬 전자는 400 nm 와 565 nm 에 의해 들뜬 전자의 이완과정과는 다른 통로를 통하여 이완이 일어나고 있음을 말해주고 있다.

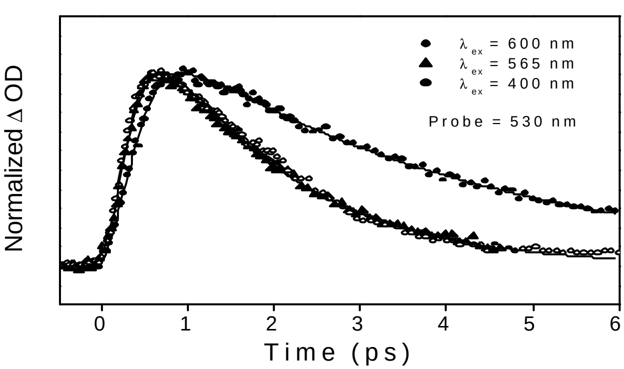


그림 2. 들뜸 파장에 따른 금 나노 입자의 Decay profile

이 결과를 바탕으로 에너지 전달 과정에 대하여 추론한 결과 다음의 그림 3과 같은 과정을 통하여 에너지가 흡수 되고 전달됨을 알 수 있게 되었다.

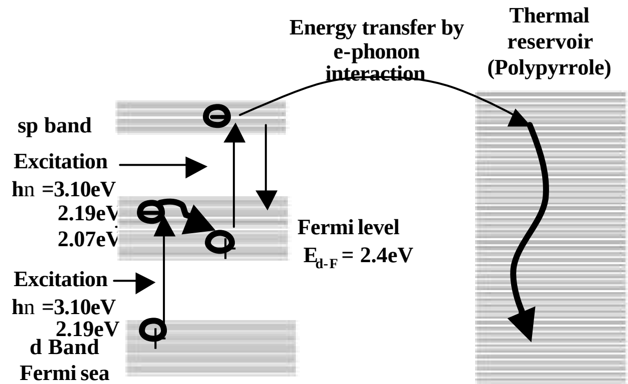


그림 3. 400, 565 그리고 600 nm 에서 들뜬 전자의 에너지 전달 과정.

이 결과를 바탕으로 폴리피롤에 의한 에너지 전달과정에 대한 영향을 조사 연구하였다. 그림 4에서 보여지는 바와 같이 금 나노 입자와 금 나노 입자에 폴리피롤을 흡착시킨 입자의 bleach recovery 를 비교하여 보면 금 나노 입자에 폴리피롤을 흡착시킨 입자의 경우 들뜸 빛의 세기가 증가함에 따라 격자진동-격자진동 과정이 증가되나 전자와 격자진동 에 대한 시간 상수는 크게 변화하지 않았다. 이 사실은 폴리피롤에 의하여 외부로의 에너지 전달과정이 강화되었음을 말해준다.

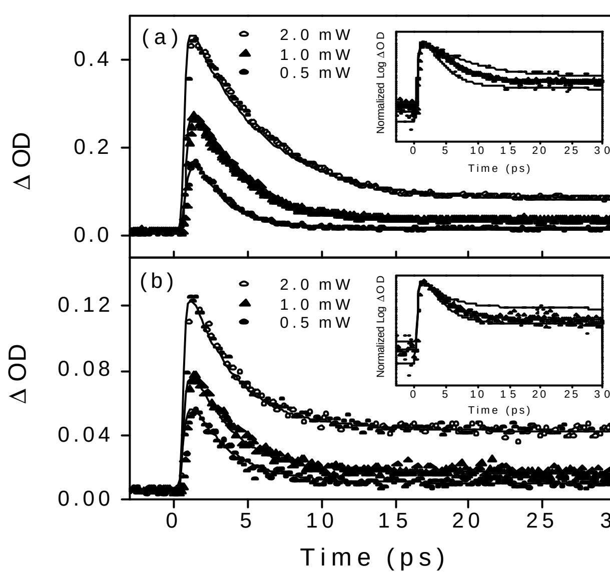


그림 4. 조사 빛의 세기에 따른 bleach recovery의 temporal Profile 금 나노 입자 (a) 폴리피롤로 입힌 금 입자 (b)

일반적으로 5 nm 이하의 크기에서는 금 나노 입자에서 형광이 강하게 나오지만 25 nm 이상 크기의 금 나노 입자는 빛이 나오지 않는다고 알려져 있다. 하지만 최근 연구단에서는 25 nm 크기의 금 나노 입자에서 발광을 측정하였다. 측정된 발광 스펙트럼을 보면 그림 1 과 같다. 특징적으로 표면 플라즈몬의 흡수 스펙트럼과 거의 같은 위치에서 나타남을 알 수 있다.

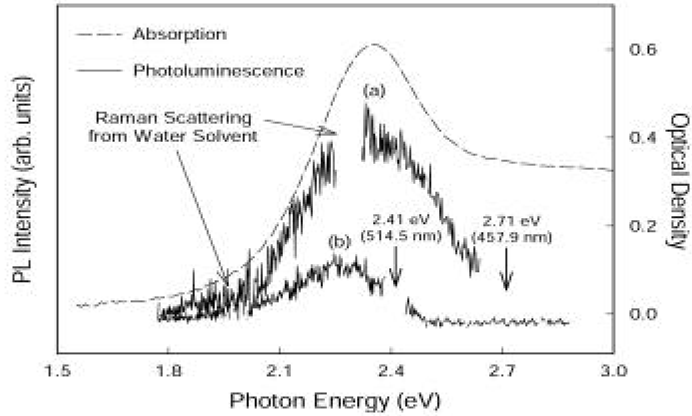


그림 1. 25 nm 크기의 금 나노 입자에서의 흡수 스펙트럼과 방출 스펙트럼

금 나노 입자에서 나오는 빛을 시분해 형광으로 fluorescence up-conversion 을 이용하여 얻은 시간 프로파일 을 살펴보면 그림 2와 같다. 그림에서 보여지는 바와 같이 펌프 빔의 세기가 증가함에 따라 산란 현상과 와 비슷하게 나오는 방출되는 빛의 세기도 함께 증가함을 알 수 있다. 또한 (b)에서 보여지듯이 lifetime 이 TA 실험 결과와 비슷한 경향을 가지며 조사되는 빛의 세기가 증가함에 따라 늘어나는 것을 볼 수 있다. 하지만 (a) 에서 보여지듯이 측정되는 위치에 관계없이 같은 decay profile 을 보여준다. Fluorescence up-conversion 실험에 의하여 얻어진 빛의 방출은 0.3-0.4 ps 의 전자-전자 상호과정과 1.5-3.0 ps 의 전자-격자진동상호과정을 통하여 decay 하고 있다. 이는 여기-탐침 실험으로 얻어진 530 nm 에서의 bleach recovery profile 과 거의 비슷한 시간상수를 보여준다. 따라서 fluorescence up-conversion 을 통하여 얻어진 실험 결과는 전자와 격자의 열용량 차이의 영향을 고려하여 설명하는 다음의 Tow Temperature Model (TTM) 을 통하여 설명될 수 있으며 TTM 을 통하여 계산상으로 얻어진 값과 거의 일치하는 경향을 보여준다.

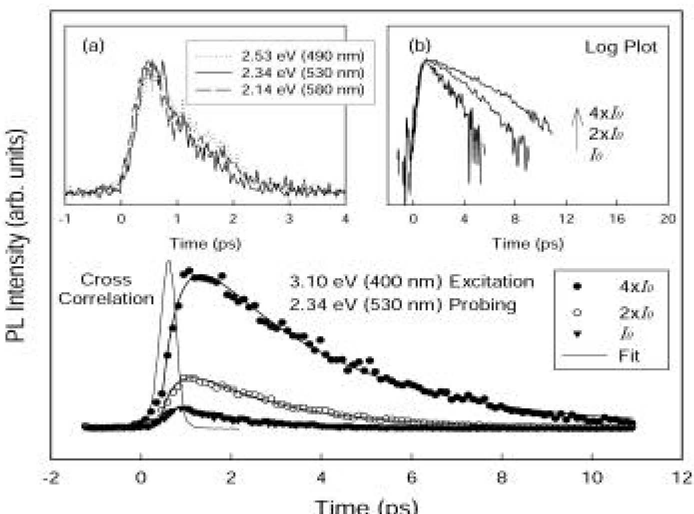


그림 2. Fluorescence up-conversion 방법으로 얻어진 금 나노 입자에서의 형광

$$A(t)=A_{NT}\exp(-(t-t_o)/t_{NT})+A_T\exp(-(t_0/t_{ep})\{1-\exp(-(t-t_o)/t_{ee}\}$$

$$1/t_{NT}=1/t_{ee}+1/t_{ep}$$

t_{ee} : 전자-전자 상호작용의 시간 상수

t_{ep} : 전자-격자진동 상호작용의 시간 상수

A_{NT}: 비 열적 과정

A_T : 열적 과정

결과적으로 일반적인 형광 스펙트럼과 같이 스톡 이동하지 않고 그 모양과 그 위치가 흡수 스펙트럼의 모양 그리고 위치와 거의 일치하며 방출된 빛의 세기는 조사된 빛의 산란과정에서 일어나는 현상과 비슷하게 조사된 빛의 세기에 비례하여 증가하는 경향성을 보여준다. 마지막으로 금 나노 입자에서 방출되는 형광은 일반적으로 관측되는 형태인 지수함수의 형태가 아니라는 사실로부터 금 나노 입자에서 나오는 빛은 d-밴드의 홀과 전자의 재 결합과정이 아닌 조사된 빛과 금 입자내의 자유 전자의 진동과의 상호작용에 기인함을 알 수 있었다.

연구단 구성

연구단장

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

Post Doc. *Dr*. Dae Hong Jeong
jeongdh@alchemy.yonsei.ac.kr

Post Doc. *Dr*. Hyun Sun Cho
hscho@alchemy.yonsei.ac.kr

Post Doc. *Dr*. Jeong-Hyon Ha
hajh@yonsei.ac.kr

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

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

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

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

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

Grad. Student Sung Moon Jang
jangsm@yonsei.ac.kr

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

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

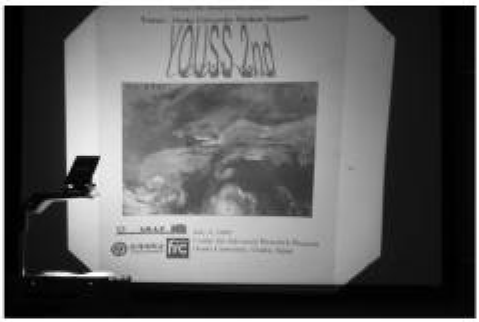
Undergrad. Student Myung Kim
ikinye33@yonsei.co.kr

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

연구단 소식

2002년 2월 28일 연세대학교에서 일본 오사카대학의 석·박사과정 학생들과 오사카대학 Hiroshi Masuhara 교수가 참석한 가운데 제 1회 **YOUSS (Yonsei Osaka University Student Symposium)** 심포지움을 가졌으며 2002년 7월 8일에는 일본의 Osaka 대학에서 제 2회 **YOUSS** 심포지엄을 열었다. 1·2차 YOUSS 심포지움은 연세대학과 오사카대학이 서로 정보를 교류하고 경쟁력을 높이며 더 나아가 친분을 돈독히 하는 계기가 되었다.

2002년 4월 27일 연세대학교에서 개최하여 국내의 여러 기관 소속의 연구자들이 참석, 발표한 제 4회 펨토초 레이저 워크샵은 국내 펨토초 레이저 연구그룹의 증가추세에 따라 국제 경쟁력이 있는 연구 성과를 필요로 하는 국내 관련 연구자들이 정보를 교류하고 상호 협력과 경쟁력을 도모하는 대화의 장이 되었다.



YOUSS2 SYMPOSIUM

FEMTOSECOND LASER WORKSHOP

2002년 3월 12-13일 이틀에 걸쳐 포항공대 주태하 교수의 연구실을 방문하여 femtosecond fluorescence up-conversion, femtosecond coherent spectroscopy, femtosecond transient absorption의 measurement technique, non-collinear optical parametric amplifier, cavity-dumped Ti:sapphire laser operation 등에 관한 informal workshop과 laboratory tour를 가짐으로써, 참가한 석, 박사과정의 학생들은 많은 정보를 교류할 수 있었다.

2002년 6월 30일부터 7월 5일까지 일본의 Kyoto에서 열린 **ICPP2** 학회 **(The 2nd International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines)**에 창의단의 많은 연구원이 참석하여 총 7 편의 논문 (초청 강연 1 편과 poster 발표 6 편)을 발표하였고 이는 관련 분야의 연구 동향을 파악하는 좋은 계기가 되었다. 아울러 이 conference 바로 다음에 열린 **CREST symposium**에서도 초청 강연을 가졌으며 Conference에 참여한 연구원들에게는 세계적으로 저명한 California Institute of Technology의 Harry B. Gray 교수 등 많은 과학자들로부터 전자 전달 현상에 대한 강연도 들을 수 있는 좋은 기회가 되었다.

포항공대 방문

Kyoto 에서 열린 ICPP2 참가

연구원 동정

당 연구단에서 일해왔던 김 용훈 연구원이 일본의 Institute for Molecular Science 로 박사 과정을 밟기 위하여 2002년 3월 출국하였다.

새로운 연구원으로는 하 정현 박사와 황 인욱 박사, 박사 과정의 박 미라와 석사과정의 신 현종, 조 성 그리고 학부생 김 명이 2002년 3월부터 본 연구단에 참여하게 되었다.

장 성문은 2002년 4월에 대한 화학회 총회에서 " Raman Spectrum of the meso-meso Linked Porphyrin Dimer" 란 제목으로 발표한 논문이 우수 Poster 상을 수상하였다.

연구단 활동

1. 2단계 사업의 2차년도 연구 결과

Molecular electronic device 관련 연구로는 directly-linked porphyrin array로부터 완전히 평평한 구조의 fused porphyrin array를 합성하여 이것들의 energy relaxation dynamics를 연구하였다. 이러한 분자는 π-전자 비편재화가 분자의 전체에 걸쳐서 일어나므로 가장 낮은 여기 상태의 에너지가 매우 낮아져서 HOMO-LUMO 에너지 gap이 far-IR인 수 μm까지 낮아지게 되므로 여기 상태의 에너지 relaxation dynamics도 매우 빠르게 일어날 것으로 예측된다. 이러한 연구를 위하여 순간 흡수를 far-IR 영역에서 측정하였으며 실제로 여기 상태의 decay process가 수 picosecond (fused dimer) 에서 subpicosecond (fused hexamer)로 빠르게 일어남을 관찰하였다. 이러한 decay dynamics는 orthogonally-linked porphyrin oligomer에 비하여 대략 수 백배 정도 빠르게 여기 상태가 이완되는 것을 보여준다. 이러한 일련의 연구들이 국제적으로 인정을 받아서 올해 *J. Photochem. Photobiol. C: Review*에 초청 review article을 게재하게 되었다. 이 review article은 그 동안의 연구 결과가 비교적 잘 정리되어 있으므로 우리 연구단 뿐 아니라 우리 연구에 관심이 있는 많은 연구진들에게 좋은 자료가 될 것으로 판단된다. 포피린 이합체에서 각각의 포피린 분자들간의 상호 작용은 linker의 길이에 의해서 지배되는 두 분자 사이의 center-to-center 거리와 두 분자간의 이면각에 의해서 많은 영향을 받는다. 따라서 이러한 효과를 연구하기 위하여 directly-linked porphyrin dimer의 페닐 그룹에 -O-$(CH_2)_n$-O-spacer로 연결하면 n에 따라서 알킬 체인의 길이가 변하므로 이면각이 38 °에서 90 °까지 변하게 된다. 이렇게 이면각이 변하면서 일어나는 분자의 구조적 변화, 여기 상태의 이완 현상 그리고 전자 상태 변화에 대해서 이론적인 계산 뿐 아니라 Raman 및 여러 가지 시간 분해 분광학 방법으로 연구하여 그 결과를 *Eur.Chem. J.* 과 *J. Phys. Chem.* 등의 학술지에 투고하였다.

Nanoparticle 관련 연구는 gold nanoparticle 에서 나오는 약한 형광이 통상적으로 생각하는 전자-홀 재결합 과정이 아니라, surface plasmon과 들어오는 빛과의 상호 작용으로 인해서 발생한다는 것을 fluorescence up-conversion으로 100 fs 이하의 time-resolution을 사용하여 dynamics를 처음으로 측정한 결과를 *J. Phys. Chem. B*에 *Letter* 형식으로 게재하였다. 이 연구를 기초로 gold nanoparticle 의 encapsulation이 전자의 dynamics에 미치는 영향에 대해 femtosecond transient absorption spectroscopy 방법을 이용하여 연구하였고, 이 결과를 역시 *J. Phys. Chem. B*에 투고 하였다. 이 연구는 앞으로 size effect, encapsulation effect 그리고 semiconductor nanosphere와 nanorod의 비교 연구 등으로 점차 확대될 예정이다.

또한 **electroluminescent polymer**의 물성 연구로는 spectral line narrowing 의 mechanism을 밝히는데 초점을 맞추어 이루어져 왔으며, 여러 연구 결과를 토대로 하여 그것의 mechanism이 amplified spontaneous emission이라는 것을 fluorescence up-conversion 및 transient absorption 방법과 model simulation 등을 통하여 명쾌히 설명하여 이전에 제기 되었던 strongly coupled exciton state의 존재 가능성을 부인하는 연구 결과를 *J. Phys. Chem. B*에 발표하였다. 그 외에도 Zn(II)porphyrin-Zn(II)chlorin-C_{60}로 이루어진 triad system에서의 에너지 및 전자 전달 과정에 대한 연구를 수행하였으며 이러한 일은 Kyoto 대학의 H. Imahori 교수와의 공동 연구 형태로 ITO glass에서 film이나 박막의 여러 현상 규명에 대해서 계속 진행할 계획이다.

Fused Porphyrin array는 Z-scan을 이용한 nonlinear optical property, 라만 스펙트럼과 노말 모드 분석을 통해 분자 구조와 포피린 box의 여러 가지 광물리적 성질에 대하여 연구 중이다. 앞으로는 좀 더 material science에 가까운 material에 대한 여러 성질 규명을 위하여 time-resolved fluorescence 기술과 confocal microscope를 결합하여 small space domain 에서의 photoexcitation dynamics 연구를 더 활발히 진행 할 예정이고 시료 합성을 위하여 LB film trough, spin coater 등을 이용한 시료 제작이 이루어질 계획이다.

Laser technology로는 two-color 여기-탐침 (UV에서 far IR region 까지) 실험을 위하여 기존의 하나의 OPA(optical papametric amplifier)에서 두 개의 OPA를 만들 예정이다. 이렇게 되면 실험할 수 있는 파장 영역이 매우 넓어져서 광물리적 성질 규명에 많은 도움이 되리라 기대 된다. 또 다른 하나는 femtosecond coherent spectroscopy 를 위하여 noncolinear optical parametric amplifier (NOPA) system을 구성하고 있으며 이것이 완성되면 coherent spectroscopy가 visible 영역에서도 가능할 것이다. 아울러 fluorescence up-conversion의 time-resolution을 60 fs 이하로 줄이기 위한 여러 가지 기술적 연구가 진행 중이다.

2. 국내외 연구논문 발표 (2001.9-2002.8)

◆ **Full Paper**

1. J.-W. Choi, Y.-S. Nam, H.-G. Choi, W. H. Lee, D. Kim, and M. Fujihira, "Rectified Photocurrent of the Protein-Based Bio-Photodiode", *App. Phys. Lett*. **79**, 1570-1572 (2001).

2. Y. H. Kim, S. C. Jeoung, D. Kim, J. Y. Han, M. S. Jang and H. K. Shim, "Ultrafast Energy-Transfer Dynamics Between Block Copolymer and π-Conjugated Polymer Chains in Blended Polymeric Systems", *Chem. Mat.* **13**, 2666-2674 (2001).

3. Y.-N. Hwang, K.-C. Je, D. Kim and S.-H. Park, “Observation of Enhanced Biexcitonic Effect in Semiconductor Nanocrystals", *Phys. Rev. B. Rapid Comm*. **64**, 41305(1)-41305(4) (2001).

4. J.-W. Choi, Y.-S. Nam, H.-G. Choi, W. H. Lee, D. Kim, M. Fujihira, "Photoinduced electron transfer in GFP/viologen/TCNQ structured hetero-LB film", *Synthetic Metals* **126**, 159-163 (2002).

5. D. H. Jeong, M.-C. Yoon, S. M.Jang, D. Kim, D. W. Cho, N. Yoshida, N. Aratani and A. Osuka "Resonance Raman Spectroscopic Investigation of Directly Linked Zinc(II) Porphyrin Linear Arrays", *J. Phys. Chem*. A **106**, 2359-2368 (2002). (**Invited Article**)

6. Masayoshi Takase, Rami Ismael, Ryo Murakami, Masako Ikeda, Dongho Kim, Hideyuki Shinmori Furoyuki Furuta and Atsuhiro Osuka, "Efficient synthesis of benzene-centered cyclic porphyrin hexamers", *Tetrahedron Letters* **43**, 5157-5159 (2002).

7. Y. -N. Hwang, H. J. Shin, D. H. Jeong, D. Kim, S. C. Jeoung, S. H. Han, J.-S. Lee and G. Cho, "Femtosecond photoluminescence studies on gold nanoparticles", *J. Phys. Chem B. Letters* **106**, 7581-7584 (2002).

8. S. Kim, D. W. Chang, S. Y. Park, S. C. Jeoung, and D. Kim, "Excited-State Intramolecular Proton Transfer and Stimulated Emission from Phototautomerizable Polyquinone Film", *Macromolecules* **35**, 6064-6066 (2002).

9. S. C. Jeoung, D. H. Jeong, T. Ahn J.-Y. Han, M.-S. Jang, H.-K. Shim, and D. Kim, "Direct Probe of Spectrally Narrowed Emission from π-Conjugated Polymers: The Elucidation of Mechanism for Spectral Line Narrowing", *J. Phys. Chem. B* **106**, 8921-8927 (2002).

10. Naoya Yoshida, Dae Hong Jeong, Hyun Sun Cho, Dongho Kim, Yoichi Matsuzaki, Kazuyoshi Tanaka, and Atsuhiro Osuka, “Fine Tuning of Photophysical Properties of *meso-meso* Linked Zn(II)-Diporphyrins by Dihedral Angle Control”, *Chem. Eur. J.* in press (2002).

11. Hyun Sun Cho, Dae Hong Jeong, Sung Cho, Dongho Kim, Yoichi Matsuzaki, Kazuyoshi Tanaka Akihiko Tsuda and Atsuhiro Osuka, “Photophysical Properties of Porphyrin Tapes”, *J. Am. Chem. Soc.* in press (2002).

12. Dae Hong Jeong, Sung Moon Jang, In-Wook Hwang, Dongho Kim, Naoya Yoshida and Atsuhiro Osuka, “Study of *Inter* porphyrin Charge Resonance of Dihedral Angle Controlled Porphyrin Dimers by Resonance Raman Spectroscopy and MO Approaches”, *J. Phys. Chem.* In press (2002).

13. Min-Chul Yoon, Dae Hong Jeong, Sung Cho, Dongho Kim, Han Ju Rhee and Taiha Joo, "Ultrafast Transient Dynamics of Zn(II)porphyrins: Observation of Vibrational Coherence by Controlling the Chirped Femtosecond Pulses”, *J. Chem. Phys.* In press (2002).

14. Jeong-Hyon Ha, Hyun Sun Cho, Dongho Kim, Jong-Cheol Lee, Tae-Young Kim, and Young Key Shim, “Time-resolved Spectroscopic Study on Photoinduced Electron Transfer Processes in Zn(II)porphyrin-Zn(II)chlorin-Fullerene Triad”, *J. Phys. Chem.* submitted (2002).

15. Han Ju Rhee, Taiha Joo, Min-Chul Yoon, Dae Hong Jeong, Sung Cho, and Dongho Kim, "Energy Relaxation Dynamics of Zn(II)porphyrin Dimer, Trimer and Hexamer”, *J. Chem. Phys.* submitted (2002).

16. Young-Nam Hwang, Hyun Jong Shin, In-Wook Hwang, Dongho Kim, Seon Hee Han, Jae-Suk Lee, Gyoujin Cho, “Comparative Investigation of Energy Relaxation Dynamics of Gold Nanoparticles and Gold-Polypyrrole Encapsulated Nanoparticles”, *J. Phys.*

Chem. submitted (2002).

17. Hyun Sun Cho, Jeong-Hyon Ha, Sung Cho, and Dongho Kim, Naoya Yoshida, and Atsuhiro Osuka, "Comparative Studies on Energy Relaxation Dynamics of Directly Linked Zn(II)porphyrin with Different Dihedral Angle", *J. Phys. Chem.* submitted (2002).

18. J.-W. Choi, Y.-S. Nam, D. Kim, W. H. Lee, and M. Fujihira, "Time-Resolved Fluorescence Study of GFP Homo-Film", *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **370,** 93-96 (2001).

19. J.-W. Choi, Y.-S. Nam, D. Kim, W. H. Lee, and M. Fujihira, "Transient Fluorescent Characteristics of GFP/ Viologen/Cytochrome-C Hetero-LB Films", *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **371,** 383-386 (2001).

20. J.-W. Choi, Y.-S. Nam, D. Kim, W. H. Lee, and M. Fujihira, "Shift Register Memory Function of Molecular Photodiode Consisting of Flavin/ Viologen/TCNQ Molecular Hetero-LB Films", *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **371,** 403-406 (2001).

21. J.-W. Choi, Y.-S. Nam, D. Kim, W. H. Lee, and M. Fujihira,"Photoinduced Electron Transfer of GFP/Viol-ogen/TCNQ Hetero-Film", *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **371,** 447-450 (2001).

22. J.-W. Choi, Y.-S. Nam, S.-J. Park, W. H. Lee, D. Kim, and M. Fujihira, "Rectified photocurrent of molecular photodiode consisting of Cytochrome C/ GFP hetero-thin films" *Biosensors & Bioelectronics* **16**, 819-825 (2001).

23. K. S. Cho, Y. S. Nam, J. W. Choi, W. H. Lee, J. Choi, N. W. Song, and D. Kim, "Investigation of charge transport in the molecular photodiode consisting of ferrocene/flavin/viologen/TCNQ molecular Heterojunction", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **202**, 93-99 (2002).

24. K. S. Cho, D. Kim, J.-W. Choi and W. H. Lee, "Investigation of Photoinduced Electron Transport in Electron Sensitizer/Relay/Acceptor Hetero LB Films using Transient Absorption Technique", *Thin Solid Film* in press (2002).

25. J.- W. Choi, Y.- S. Nam, Dongho Kim, W. H. Lee, and Masamichi Fujihira, "Fractal-time response function of GFP/viologen/TCNQ structured molecular photodiode", *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **377**, 245-248 (2002).

◆ Invited Paper

1.**A special issue for Prof. K. H. Jung**
N. W. Song, H. S. Cho, M.-C. Yoon, N. Aratani, A. Osuka and D. Kim, "Energy Relaxation Dynamics of Excited Triplet States of Directly Linked Zn(II)porphyrin Arrays", *Bull. Kor. Chem. Soc.* **23**, 271-276 (2002).

2. **A special issue for the 10th TRVS conference.**
N. W. Song, H. S. Cho, M.-C. Yoon, S. C. Jeoung, N. Yoshida, A. Osuka and D. Kim, "Fluorescence from the Highly Excited States and Vibrational Energy Relaxation in Directly Linked Porphyrin Arrays", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **75**, 1023-1029 (2002).

◆ Invited Review Article

1. N. Aratani, A. Osuka, H. S. Cho, and D. Kim, "Photochemistry of synthetic covalently-linked multi-porphyrinic systems", *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **3**, 25-52 (2002).

◆ Conference Proceedings

1. Dae Hong Jeong, Dongho Kim, and Atsuhiro Osuka, "Interporphyrin Charge Resonance Character of meso-meso Linked Porphyrin Dimers Studied by Mo Calculation and Raman Spectroscopy", *The 2nd International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines*, Kyoto TERRSA, Japan, June 30 - July 5, 2002.

2. Min-Chul Yoon, Dongho Kim, Dae Hong Jeong, "Femtosecond Coherent Vibrational Study of Zinc(II) Porphyrins by Chirping-Controlled Optical Pulses" *The 2nd International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines*, Kyoto TERRSA, Japan, June 30 - July 5, 2002.

3. Sung Moon Jang, Dae Hong Jeong, Dongho Kim, Akihiko Tsuda, Atsuhiro Osuka, "Resonance Raman Spectroscopic Investigation of Triply Linked Fused Zinc(II) Porphyrin Arrays" *The 2nd International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines*, Kyoto TERRSA, Japan, June 30 - July 5, 2002.

4. Hyun Sun Cho, Jeong-Hyon Ha, Sung Cho, Dongho Kim and Atsuhiro Osuka, "Intramolecular Energy Transfer Reaction Between Directly Linked Zn(II) Porphyrin Array and Diphenylethynyl-Substituted Zn(II)-Porphyrin" *The 2nd International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines*, Kyoto TERRSA, Japan, June 30 - July 5, 2002.

5. Hyun Sun Cho, Jeong-Hyon Ha, Sung Cho, Dongho Kim and Atsuhiro Osuka, "Ultrafast Dynamics of Molecular Wires Based on Multiporphyrin Linear Arrays" *The 2nd International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines*, Kyoto TERRSA, Japan, June 30 - July 5, 2002.

6. Jeong-Hyon Ha, Hyun Sun Cho, Dongho Kim, Jong-Cheol Lee, "Photo-Induced Electron Transfer in Novel ZnII Porphyrin-ZnII Chlorin-Fullerene Molecular Triad" *The 2nd International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines*, Kyoto TERRSA, Japan, June 30 - July 5, 2002.

7. Yoichi Matsuzaki, Dongho Kim, Atsushi Nogami, Akihiko Tsuda, Atsuhiro Osuka, and Kazuyoshi Tanaka, "Electronic Structures and Nonlinear Optical Properties of Fused Porphyrin Arrays" *The 2nd International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines*, Kyoto TERRSA, Japan, June 30 - July 5, 2002.

8. Hyun Sun Cho and Dongho Kim, “Ultrafast Dynamics of Molecular Wires based on Multiporphyrin Linear Arrays”, *The 13th International Conference on Ultrafast Phenomena*, Hyatt Regency, Vancouver, Canada, May 12-17, 2002.

3. 전문가 초청 및 세미나 개최

전문가 초청

♣2002.4.2
주 태하 교수(포항공대 화학과)
Fluorescence up-conversion technique**에서 특히** microscope**를 사용하여** fluorescence collection **효율을 높이고** instrument response function**을** 100 fs **이하로 낮추는 방법에 대한 기술 자문.**

♣ 2002.4.12
서 영덕 박사(Pacific Northwest National Laboratory)
Near field scanning optical microscope**의 전문가인 서 영덕 박사에게서 이 분야의 최근 동향과** single molecule detection**에 관한 기술 동향에 대한 자문.**

♣2002.4.19
Professor Richard N. Zare (Stanford University)
Richard N. Zare **교수가 창의단을 방문하여 실험실 실험실을 둘러보고 특히** confocal microscope **와** time-correlated single photon counting **이 결합된 우리** system**에 대해서 많은 관심을 표명했으며 연구 관심사에 대해서 창의단 연구원들 에게 많은 조언을 해주었다.**

세미나 개최

1. The 1st Yonsei Osaka University Student Symposium **개최**, 2002. 2. 28.
<연구단 발표내용>
Min-Chul Yoon, “Femtosecond Coherent Spectroscopy of Zn(II)porphyrins by Chirping Controlled Optical Pulse Excitations”
Jung Hyun Ha, “Time-resolved Spectroscopic Investigations on Porphyrin-Chlorin-Fullerene Triad”
Sung Moon Jang, “Resonance Raman Spectroscopic Investigations of Porphyrin Arrays”

2. “Polymers as Optoelectronic Devices" **김 장주 교수 (광주 과기원 신 소재 공학과)**, 2002. 3. 29.

3. The 4th femtosecond laser workshop **개최**, 2002. 4. 27.
<연구단 발표내용>
Dongho Kim, “Femtosecond Coherent Vibrational Study of Zn(II)porphyrins by Chirping-Controlled Ultrashort Optical Pulses”

4. "Photophysical Properties of InAs Quantum Dots" **이 성훈 교수 (광주 과기원 신소재 공학과)**, 2002. 5. 7.

5. The 2nd Yonsei Osaka University Student Symposium **개최**, 2002. 7. 8.
<연구단 발표내용>
Hyun Sun Cho, “Photophysical Properties of Fused Multiporphyrin Linear Arrays”
In-Wook Hwang, “Photophysical Properties of 3-dimensional Zn(II) Porphyrin Box”
Dae Hong Jeong, “Resonance Raman Studies of Various Porphyrin Arrays”

Mira Park, "Development of the Laser Scanning Confocal Microscope for Single Molecule Detection"
Hyun Jong Shin, "Femtosecond Emission Studies on Gold Nanoparticles"

6. "Coherent Control of Molecular Dynamics by Chirped Optical Pulses" **장 보영 박사** (KAIST **화학과**), 2002. 7. 24.

4. 학술회의 초청 발표

국제 학술회의 초청 발표

1. **Dongho Kim**, "Femtosecond Coherent Vibrational Spectroscopy of Zn(II)porphyrins in Solution", *The 9th International Conference on Laser Spectroscopy*, KAERI, Taejon, November. 2-3, 2001.

2. **Dongho Kim**, "Photophysical Properties of long linear porphyrin arrays", *The 2nd Symposium on Coherent Photochemical Reactions in Biological and Artificial Molecular Systems*, Hokkaido University, Sapporo, Japan, January 21-22, 2002.

3. **Dongho Kim**, "Ultrafast Dynamics of Molecular Wires based on Multiporphyrin Linear Arrays", *The 2nd Asian Conference on Ultrafast Phenomena*, *Takigawa Memorial Hall*, Kobe, Japan, January 25-26, 2002.

4. **Dongho Kim**, "Photophysical Properties of Molecular Photonic Materials based on Various Porphyrin Arrays by Time-resolved Spectroscopic Techniques", *The 13th Molecular Electronics & Devices Symposium*, Electronics and Telecommunication Research Institute, Taejon, Korea, April 25-26, 2002.

5. **Dongho Kim**, "Femtosecond coherent vibrational study of Zn(II)porphyrins by chirping-controlled ultrashort optical pulses" , *The 4th Femtosecond Laser Workshop*, Yonsei University, Seoul, Korea, April 27, 2002.

6. **Dongho Kim**, "Resonance Raman Spectroscopic Investigation of Various Zinc(II)Porphyrin Linear Arrays", *The 2nd International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines*, Kyoto TERRSA, Japan, June 30-July 5, 2002.

7. **Dongho Kim**, "Photophysical Properties of Molecular Photonic Materials based on Various Porphyrin Arrays by Time-resolved Spectroscopic Techniques", *CREST International Symposium on Electron Transfer Chemistry*, Convention Center, Osaka University, Osaka, Japan, July 6-7, 2002.

국내 초청강연

1. **Dongho Kim**, "Ultrafast Dynamics of Molecular Wires based on Multiporphyrin Linear Arrays" *The 88th Annual Korean Chemical Society Meeting*, Pukyung University Pusan, October 22-23, 2001.

2. **Dongho Kim**, "Femtosecond Coherent Vibrational Study by Chirping-Controlled Ultrashort Optical Pulses" New Trends in Molecular Spectroscopy and Reaction Dynamics Symposium, *The 89th Annual Korean Chemical Society Meeting*, Military Academy, Korea, April 20-21, 2002.

3. **Dongho Kim**, "Investigation of Photophysical Properties of Various Porphyrin Arrays by Time-resolvedn Spectroscopic Techniques" ***제 5회 BK21 화학.분자공학연구단 서울대.고려대 공동학술대회***, **서울대학교 문화관 중강당**, June 25, 2002.

국외 초청강연

1. **Dongho Kim**, "Photophysical Properties of Various Porphyrin Arrays Based on Time-resolved Spectroscopic Measurement", Venture Business Laboratory, Osaka University, Suita, Osaka, Japan, January 17, 2002.

2. **Dongho Kim**, "Investigation of Photophysical Properties of Various Porphyrin Arrays by Time-resolved Spectroscopic Techniques", JAIST, Kanazawa, Japan, January 31, 2002.

3. **Dongho Kim**, "Photophysical Properties of Molecular Wires based on Multiporphyrin Linear Arrays", Department of Material and Life Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita, Osaka, Japan, February 4, 2002.

5. 국내 학술회의 발표

1. 2001**년** 10**월** 19-20**일 부경대학교에서 열린 제** 88**회 대한화학회에서** "Femtosecond Coherence Spectroscopy of Zn(II)porphyrin in Solution using Phase Controlled Ultrashort Pulses" **외** 2**건의 포스터를 발표하였다**.

2. 2002**년** 4**월** 20-21**일 육군사관학교에서 열린 제** 89**회 대한화학회에서** "Photo-Induced Electron Transfer in Novel Porphyrin-Chlorin-Fullerene Triad" **외** 8**건의 포스터를 발표하였다**.

3. 2002**년** 7**월** 11-12**일 지리산에서 열린 하계 물리화학분과 심포지움에서** 4**건의 포스터 발표 및 당 연구단의 정 대홍 박사가** "Resonance Raman Spectroscopic Investigation of Various Zinc(II)Porphyrin Linear Arrays" **란 제목으로 구두 발표를 하였다**.

Center for Ultrafast Optical Characteristics Control

광기술 연구·개발현황

NCRI CUOCC

National Creative Research Initiatives

Center for Ultrafast Optical Characteristics Control

초고속 광물성 제어 연구단

김동호

연세대학교 자연과학부

dongho@yonsei.ac.kr

1 연구실 개요

Nanoscale의 회로를 발달시키는 것은 끊임없이 증가하는 정보처리 및 계산능력에 매우 중요한 인자가 된다. 이러한 목적을 위하여 미래의 정보처리계에서 분자 크기의 소자로 쓰일 수 있는 여러 개의 포피린 분자로 구성된 분자전자 소자를 개발하는데 많은 노력을 기울이고 있다. 이러한 분자전자소자들은 입력/출력 신호로 빛을 쓰고 신호를 전달하는 방법으로 엑시톤 이동을 이용하는 것으로 이해되고 있다. 분자전자소자의 빛 모으기 단에서 광자를 흡수하여서 여기상태를 형성하고 광자가 중간단계의 분자 인자들을 거쳐 빛 방출기에 도달하여서 빛을 내게 된다. 시간분해 광학적 측정이 이러한 분자 집합체에서의 빛과 전자의 이동속도 및 효율의 측정을 가능케 한다. 이러한 측정 결과는 빛과 전자의 이동간에 경쟁 과정이 금속 포피린 분자의 종류와 그 위치에 따라서 제어될 수 있다는 것을 보여준다. 또한 이러한 연구결과는 포피린 분자를 근간으로 하는 전자 게이트들의 다양한 기능과 성질을 이루는 토대를 만들어준다. 포피린 분자 집합체에서의 여기상태의 동역학과 소멸경로에 대한 기본적인 정보는 여러 가지 연산 게이트들과 같은 복잡한 분자전자계에서의 결과를 적절하게 설명하는데 매우 중요하다. 정교한 분자전자적 성질을 구현하는데 있어서 광 물리적 성질을 조절하는 것이 새로운 기능을 갖는 특수한 포피린 분자 계를 고안하는데 있어 매우 중요하다.

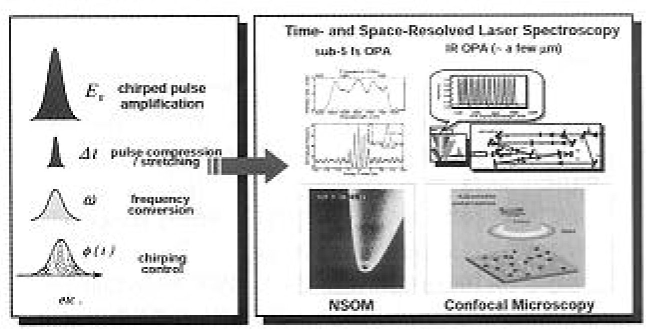


그림 1. Ultrafast Optical Characterizations extending to Space Domain

Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews
3 (2002) 25–52

Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews

www.elsevier.com/locate/jphotochemrev

Review

Photochemistry of covalently-linked multi-porphyrinic systems

Naoki Aratani [a], Atsuhiro Osuka [a,*], Hyun Sun Cho [b], Dongho Kim [b,*,1]

[a] *Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto 606-8502, Japan*
[b] *Center for Ultrafast Optical Characteristics Control and Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea*

Received 1 November 2001; received in revised form 1 February 2002; accepted 22 March 2002

Contents

Abstract

Synthesis, structural characteristics, and optical and electrochemical properties of various covalently-linked porphyrin arrays are described. First, aromatic-spacer bridged diporphyrins were prepared in which the diporphyrin geometries were conformationally-restricted and thus suitable for detailed studies on the exciton coupling and the intramolecular energy and/or electron transfer reactions. Secondly, the Ag(I)-salt oxidation of 5,15-diaryl Zn(II) porphyrins provided *meso–meso*-linked Zn(II)-diporphyrins. This reaction is advantageous in light of its high regioselectivity and easy extension to longer porphyrin arrays. The doubling reaction was repeated up to the synthesis of a discrete 128-mer, which is, to the best of our knowledge, the longest man-made molecule. Finally, the oxidation of *meso–meso*-linked Zn(II) porphyrin arrays with a combination of 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ) and $Sc(III)(OTf)_3$ produced fused porphyrin

NCRI CUOCC

National Creative Research Initiatives

Center for Ultrafast Optical Characteristics Control

서울특별시 서대문구 신촌동 134번지

연세대학교 부설 연구소 초고속광물성제어연구단

Tel. (02) 2123-2436, Fax. (02) 2123-2434, http://chem.yonsei.ac.kr/~CUOCC