연세대학교
YONSEIUNIVERSITY

FPIES NEWSLETTER

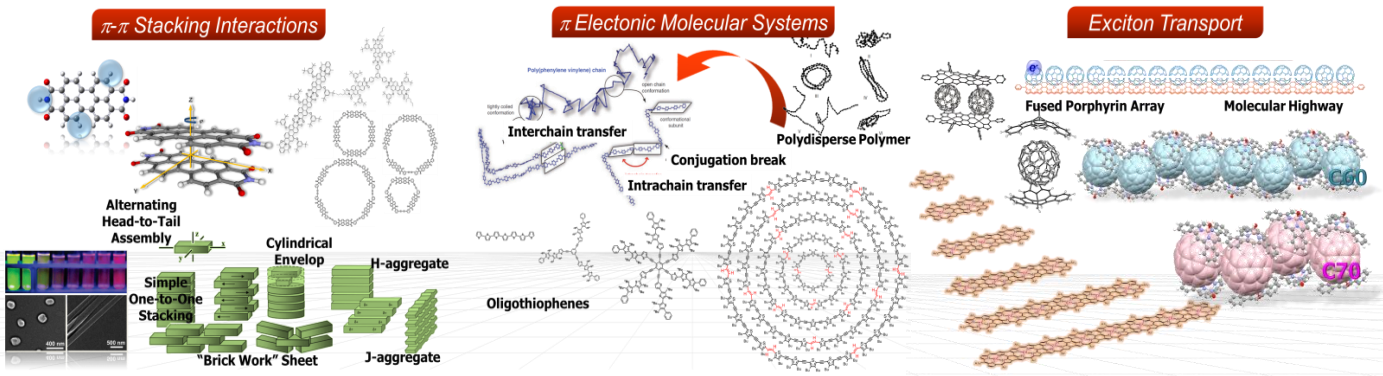
Vol. 18, October, 2015

기능성 파이전자 시스템 분광학 연구실

Spectroscopy Laboratory for Functional π-Electronic Systems

http: //www.FPIESlab.com

Strategies for Investigation of Functional π–Electronic Systems



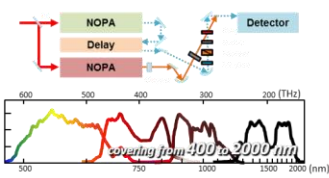
분자 광학 소자를 제작하는데 있어 사용되는 주요 전략은 집광, 에너지 전달, 광유도 전자 전달 과정과 같은 단일방향의 연속적인 반응으로 구성된 고효율의 자연계의 광합성 과정을 모방하는 것이다. 분자 소자가 갖고 있는 전자상태의 특성에 따라 들뜬 상태 동역학, 들뜬 에너지 및 광여기에 의한 전자 전달 과정과 양자 수율이 결정되기 때문에 들뜬 상태에 있는 분자 배열(array) 시스템의 엑시톤 상호작용(excitonic interaction)을 이해하는 것은 분자 소자 개발을 위한 기초 과정이라고 볼 수 있다. 뿐만 아니라, 보다 고효율의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

엑시톤 상호작용의 동역학을 조사하기 위해서 구성 단위체간의 연결 길이와 이면각을 체계적으로 변화시킴으로써 1차원, 2차원, 3차원 (선형, 원형, 상자 등)의 분자 배열 단위체에 대한 체계적인 해석이 가능하게 되었다. 방향성을 갖는 분자 시스템에서 π-공액경로(π-conjugation pathway)와 분자간 상호작용 조절을 통해 달라지는 이광자 흡수와의 상관관계를 정리하였으며, 이와 같은 결과를 바탕으로 하여 다양한 포피린 배열 시스템 및 확장 포피린 분자들에 적용시켜 이론적 계산, 3차원적 분자 구조, 방향성, 그리고 비선형 광학 성질과의 관계 정립에 지속적인 관심을 기울이고 있다. 더불어 포피린을 연구 주제에서 벗어나 안정성이 뛰어난 퍼릴렌비스아마이드 (PBI), 싸이오펜(thiophene)으로 연구를 확장시켰으며 분자 수준에서의 에너지 및 전자 전달 과정의 기본적인 이해를 바탕으로 중합체, 자기 조립된 단층막, 분자 aggregate, 초분자 dendrimer와 같은 여러 시스템으로의 이해를 확장시켰다. 단분자 수준에서의 PBI 삼량체 분자의 디포커스 이미징 실험을 통해 단량체 소멸에 따른 분자의 이중극자 모먼트 변화를 관찰하였고, 이를 토대로 분자의 폴리머 내 배향에 대한 정보를 얻을 수 있었다.

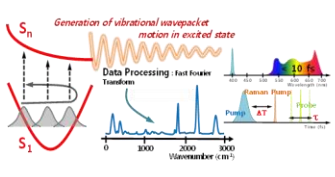
또한, 크게는 파이 공액이 가능한 유기물질에서의 엑시톤 연구를 통한 지식을 바탕으로 나노 크리스탈 (탄소 나노튜브(carbon nanotube), 그라핀(graphene), 양자점(quantum dot))에서의 엑시톤 동역학 연구로 최근 연구 분야를 확장시킨 바 있다. 이러한 여러 시스템에 대한 분자적인 접근은 공간분해 분광학에서 morphology, domain structure, polymer interchain-interaction, size distribution, orientation과 관련된 기본적인 특성을 이해할 수 있도록 해 주었으며 최근 각광받고 있는 양자점 및 이를 응용한 유기–무기하이브리드와 같은 시스템에서의 엑시톤 동역학 과정도 같은 맥락에서 설명할 수 있을 것으로 기대하고 있다.

Time-Resolved Spectroscopy

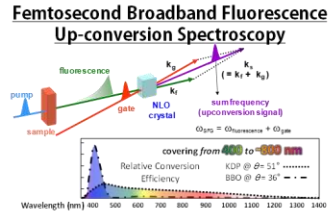
Femtosecond Broadband Transient Absorption Spectroscopy



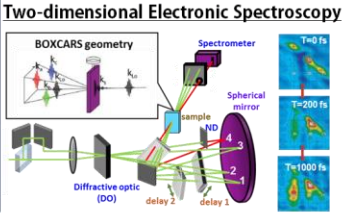
Femtosecond Impulsive Stimulated Raman Spectroscopy



Femtosecond Broadband Fluorescence Up-conversion Spectroscopy

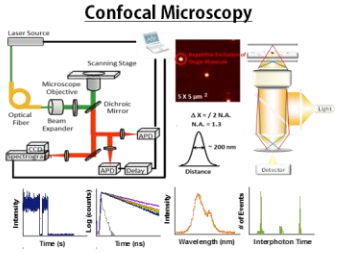


Two-dimensional Electronic Spectroscopy

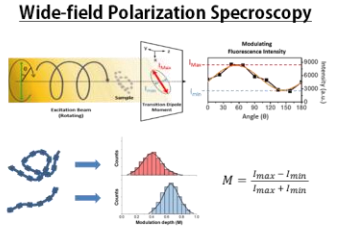


Space-Resolved Spectroscopy

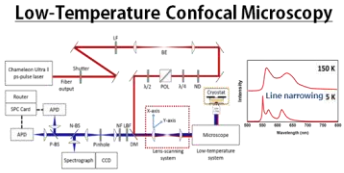
Confocal Microscopy



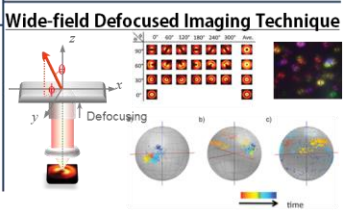
Wide-field Polarization Specroscopy



Low-Temperature Confocal Microscopy

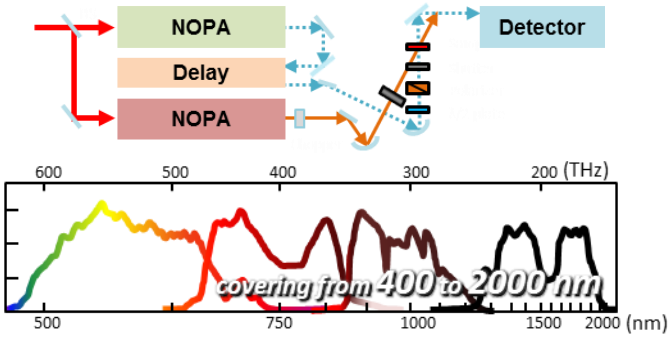


Wide-field Defocused Imaging Technique

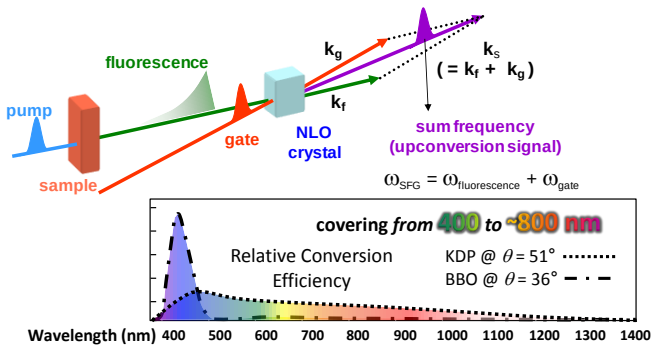


Time-Resolved Spectroscopy

Femtosecond Broadband Transient Absorption Spectroscopy



Femtosecond Broadband Fluorescence Up-conversion Spectroscopy



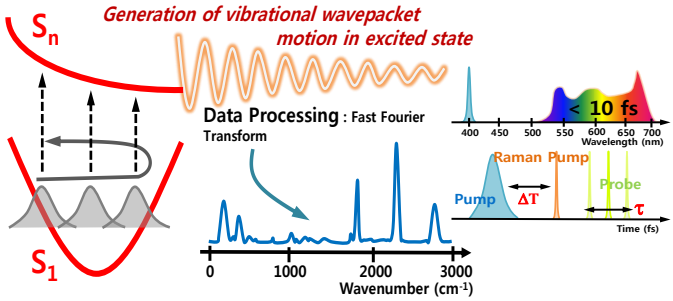
자연계에서 일어나는 매우 빠른 광화학적 반응들은 광여기된 분자의 구조적 변화를 유발시키므로, 극초단 영역에서의 분자구조에 대한 정보를 얻는 것은 매우 중요하다. 일반적으로 ps 레이저를 이용한 시간분해 라만 분광법 (time-resolved Raman spectroscopy)을 통해 극초단 영역의 분자구조 연구가 되어왔지만, 최근들어 fs의 시간 분해능을 가진 다양한 라만분광법이 개발되어져 왔다. 그 중에서 본 연구실에서는 여기-탐침(pump-probe)과 라만 분광법을 결합하여 fs의 시간 분해능을 얻은 새로운 개념의 시간 분해 라만 분광법인 fs 순간 유발라만 분광법 (femtosecond impulsive stimulated Raman spectroscopy) 을 구축 중에 있다. 이를 통해 분자 시스템의 들뜬 상태 라만 스펙트럼을 얻어, 들뜬 상태에서 구조변화에 의한 엑시톤 거동의 변화를 연구하고자 한다.

여러 분자들로 구성된 다중발색단 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. 이러한 일차원적 분광학의 한계를 넘어 엑시톤 상호작용이 엑시톤 동역학에 미치는 영향을 연구하기 위해 최근 들어 개발된 이차원 분광학 (two-dimensional electronic spectroscopy) 을 도입하려 한다. 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 enegy transfer)을 분석하고자 한다.

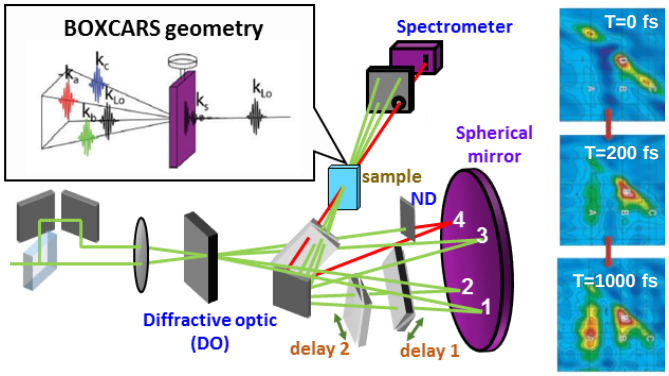
시간분해 분광학(time-resolved spectroscopy) 실험은 분자 시스템의 화학적, 물리적 성질 발현의 기반이되는 전자의 양자역학적 거동을 시간 추이에 따라 관찰할수 있다는 점에서 학문적으로 매우 중요한 위치를 차지한다. 순간흡수 분광법 (transient absorption spectroscopy)은 들뜬 상태의 엑시톤 동역학을 연구하는 데 있어서 널리 사용되면서 가장 강력한 방법으로 간주된다. 순간흡수 분광법은 여기광 (pump)으로 분자 시스템에 들뜬 상태를 생성한 후 탐침광 (probe)을 시간차를 두고 조 사해 탐침광의 변화를 관찰하므로서 들뜬 상태 스펙트럼의 변화를 시간에 따라 관찰, 분석하므로서 분자 시스템이 빛과 상호작용하므로서 만들어 내는 다양한 광화학적 및 광물리적 현상을 분석할 수 있다.

다양한 분광학 방법 중 형광 측정을 기반으로 하는 분광법은 다른 신호의 간섭 없이 순수하게 들뜬 상태의 population에서 기인한 형광만을 배타적으로 측정 할 수 있기 때문에 그 효용성이 매우 높다. 따라서 많은 연구들에서는 시간 분해 분광법을 적용한 형광 상위 측정법 (fluorescence up-conversion technique)을 도입하여 시간에 따른 시스템의 변화를 측정하고자 노력하고 있다. 본 연구실에서 도입한 광 대역 형광 상위전환 분광법은 들뜸 파장의 광원으로 NOPA에서 만들어진 빔을 하여 파장 선택의 자율성을 확보하였으며 시간 분해능을 수십 fs로 개선하는 효과를 얻었다. 결과적으로 관찰하고자 하는 분자 혹은 시스템에 따라 선택적으로 들뜸 파장을 선택할 수 있으며 한번에 다양한 파장의 형광 변화를 관찰 할 수 있는 시스템을 구비하게 되었다.

Femtosecond Impulsive Stimulated Raman Spectroscopy

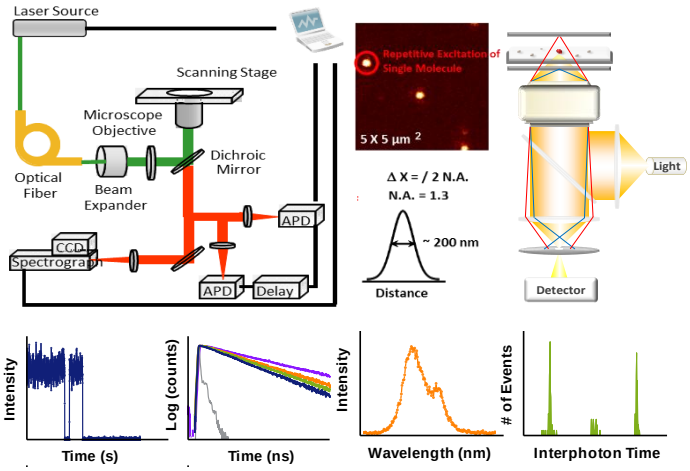


Two-dimensional Electronic Spectroscopy

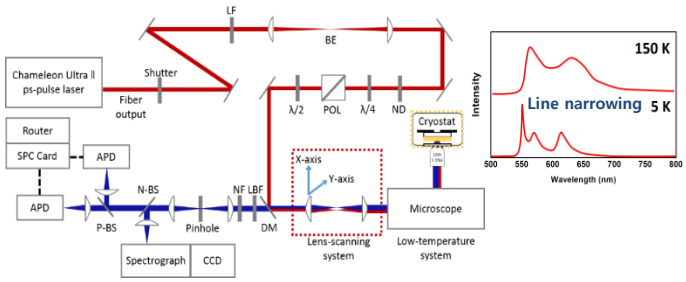


Space-Resolved Spectroscopy

Confocal Microscopy at Room Temperature



Confocal Microscopy at Low Temperature

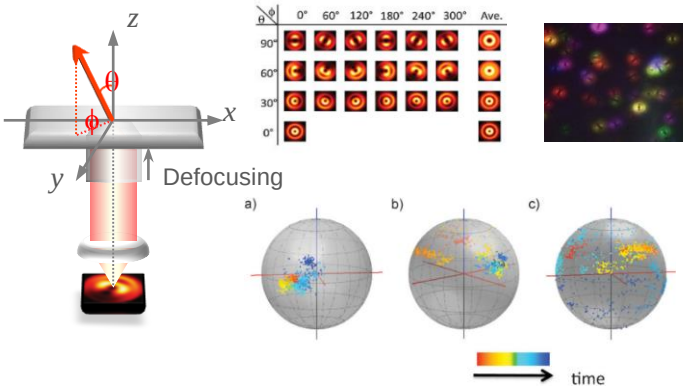


Wide-field 현미경 시스템을 이용하여, 단분자의 발색단에서 나오는 형광의 모양을 관찰함으로써 분자의 구조적 특성을 밝힐 수 있는 단분자 디포커스 이미징 실험(single-molecule defocused imaging experiments)이 활발히 시행되고 있다. 실험을 통하여 관찰된 이미지는 이중극자 모먼트에서 나오는 형광의 방사형 패턴이 xy평면으로 투사된 이미지이며, 이중극자 모먼트의 평면 안(φ)과 밖(θ)의 각도에 의하여 달라지게 된다. 여러 개의 발색단을 가진 분자의 경우, 형광을 내는 단량체가 바뀜에 따라, 보이는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

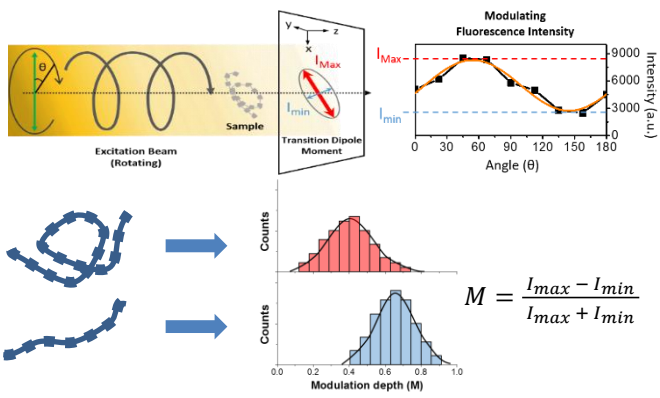
디포커스 이미징 실험이 단분자에서 발광하는 단량체들을 통해 분자의 입체 구조 정보를 알 수 있는 실험이라면, 여기편광형광분광학 (wide-field excitation polarization fluorescence spectroscopy) 시스템은 흡광하는 단량체들을 통해 분자의 입체구조를 연구할 수 있는 시스템이다. 이 셋업은 일정한 주기로 회전하는 직선 편광된 빛을 단분자에 가하면서 그 때의 형광 세기를 시간에 따라 측정하려 한다. 이 때, 분자의 이중극자 모먼트의 방향과 직선 편광된 여기광의방향 사이의 각도에 따라서 형광의 세기가 주기적으로 변하게 되는데, 이를 이용하여 변조깊이(modulation depth), $M = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_{max} + I_{min}}$ (0≤M≤1), 값을 정의할 수 있다. 여기편광형광분광학 시스템을 통해 얻은 구조정보와 디포커스 이미징실험으로 얻은 구조정보를 비교하면 실제 분자시스템의 구조정보를 보다 더 구체적으로 얻을 수 있을 것이라 생각된다.

단분자 분광학(single-molecule spectroscopy) 실험은 분자 집단이 내는 형광 신호에 가려진 단분자의 광 특이성을 시간 추이에 따라 관찰할 수 있다는 점에서 앙상블 실험과는 다른 실험적 이점을 가진다. 공초점 현미경법(confocal microscopy)은 공초점 원리를 이용하여, 광원인 레이저에서 시료의 초점과 맞지 않는 빛은 제거하고 초점과 일치하는 빛만을 선택적으로 검출하는 레이저 현미경법이다. 본 연구단에서는 이와 같은 공초점 현미경법을 이용하여 광 여기에 의한 에너지 및 전자 전달 과정, 분자 내 복수 형광체 간 상호작용 등의 자세하고 다양한 분광학적 특성을 단분자 레벨에서 밝혀 내었다. 단분자 수준에서 형광세기 추이(fluorescence intensity traces: FITs), 형광 소멸 시간(fluorescence lifetime) 및 형광 스펙트럼(fluorescence spectrum)을 동시에 측정 할 수 있으며, 편광 빔 분배기(polarized beam splitter)를 사용하면 분자의 형광 편광 정보 또한 동시에 얻을 수 있다. 이와 같은 실험들을 바탕으로 하여, 다양한 파이 전자 시스템 분자들의 시간 추이에 따른 광소멸(photobleaching) 과정을 연구하였을 뿐만 아니라, 더 나아가 상대적으로 센 펄스 레이저 광원을 이용하여 복수의 형광체를 가지는 단분자 시스템을 여기 시키는 공초점 동시성 측정법(coincidence measurement) 실험을 수행하여 대상 분자의 여기 에너지 전달 효율을 측정하였다. 또한, 상온 조건의 실험적 한계를 극복하기 위하여 저온에서의 단분자 실험이 가능하도록 새로운 공초점 현미경 시스템을 구축중에 있다.

Wide-field Defocused Imaging Technique



Wide-field Excitation Polarization Specroscopy



Aromaticity and Structure-Property Relationship in Expanded Porphyrins

지금 까지 알려진 많은 수의 유기 분자의 광학 특성은 자외선 및 가시광선 영역에서 발현 되는 것에 그치고 있으나, 확장포피린 (expanded porphyrins)은 근적외선 영역에 까지 이르는 흡수 및 형광 신호와 함께 이광자 흡수와 같은 비선형 광학 현상을 효과적으로 나타내는 분자 시스템으로 알려져 있다. 특히, 확장포피린의 안정적인 공액구조와 유연한 분자구조로 인하여 Hückel 방향성 및 반방향성 분자와 Möbius 방향성 및 반방향성 분자 그리고 라디칼 등의 다양한 분자시스템들이 구현되고 있다. 이러한, 확장포피린의 화학적 안정성과 다양한 구조 가능성에 따라, 확장포피린에서의 방향성과 구조 변화에 따른 광학 형질의 조절 가능성을 연구하고자 하였다.

1. 헥사피린 분자들의 들뜬상태 방향성 뒤집힘 (Reversal of Aromaticity) 현상의 분광학적 규명

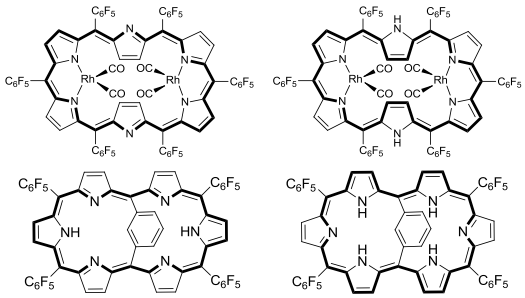


Figure 1. 실험에 사용된 헥사피린 분자들 (위: 로듐헥사피린들, 아래: 페닐로 묶인 헥사피린들)

공액 고리분자(π-conjugated cyclic molecule)의 방향성은 분자의 안정성을 결정짓는 중요한 요소로써 현대 화학에서 근본적인 개념으로 확립되어 있다. 방향성에 대해 가장 기본적인 원리를 제공하는 1931년에 Hückel이 제안한 방향성에 관한 개념 ([4n+2]:방향성 (aromatic), [4n]:반방향성 (antiaromatic), n은 분자 내 파이 전자 개수)은 바닥 상태 (ground state)에 한정되고, 삼중항 상태에서는 Hückel 의 방향성 개념이 역전된다는 것이 ([4n]:방향성, [4n+2]:반방향성) Colin Baird에 의해 1972년에 이론적인 가설로 제안되었다. 이 이후로, 바닥 상태에서의 방향성/반방향성에 대해서는 많은 이론 및 실험적인 결과들을 통해 방향성/반방향성 화합물들의 화학적, 물리학적 특성이 규명되어 왔지만, 삼중항 상태에서의 방향성 역전현상에 대해서는 이론적으로만 제안되었을 뿐, 이에 대한 실험적인 규명이 전혀 이뤄지지 않은 상황이다. 현재까지, Baird's rule 의 실험적 규명이 어려웠던 이유는 안정한 반방향성 분자의 합성과 삼중항 상태에서 방향성/반방향성 화합물에 대한 체계적인 분광학적 분석을 하기 어려웠기 때문이다. 이를 해결하기 위해, 바닥상태에서 안정한 방향성/반방향성 특성을 가지는 26/28 개의 파이전자를 갖는 헥사피린 분자들에 로듐 (Rhodium) 금속을 도입하여, 들뜬 상태의 쉽게 삼중항 상태로 전이되도록 하였다 (Figure 1). 흡수분광법 (absorption spectroscopy)과 펨토초 레이저를 이용한 순간 흡수분광법 (transient absorption spectroscopy)을 통한 비교 분석을 통해 얻은 흡수스펙트럼을 보면, 바닥 상태에서는 방향성 분자가 반방향성 분자에 비해 크기가 크고 좁은 봉우리가 있는 흡수스펙트럼을 보이지만, 삼중항 상태에서는 이와는 반대로 반방향성 분자가 더 크고 좁은 봉우리 형태의 흡수스펙트럼을 나타내는 것을 관측했다 (Figure 2). 이 실험 결과는 다양한 양자화학 계산 결과를 통해 로듐 헥사피린 분자들이 삼중항 상태에서 방향성이 뒤집히게 됨에 따라 흡수스펙트럼의 형태 변화가 나타난다는 것으로 증명되었다. 더 나아가 헥사피린의 단일항 들뜬 상태에서 방향성 변화양상도 확인하기 위하여, 안정한 방향성/반방향성 구현을 위해 페닐로 묶인 헥사피린 쌍을 이용해 실험을 진행하였다. 실험 결과, 단일항 들뜬 상태에서 역시 흡수 스펙트럼의 변화를 확인할 수 있었고, 양자화학 계산에 의해서 뒷받침을 통해 단일항 들뜬 상태 역시 바닥 상태와 비교할 때, 방향성이 뒤집힌다는 것을 확인할 수 있었다. 이 연구가 과학계에서 주목을 받는 이유는 현대 화학에서 가장 중요한 물성 중 하나인 분자의 방향성이 바닥상태에서와 삼중항에서 뒤집히는 현상에 대해서 분광학 실험을 이용해 최초로 관측했을 뿐만 아니라 양자화학 계산을 통해 실험결과를 모두 입증하였기 때문이다. 또한, 향후 이러한 연구 결과를 토대로 들뜬 상태 및 전이 상태 (transition state) 분자의 특성 규명, 들뜬 상태에서의 반응물의 안정성 예측을 통한 광 선택적 합성법 제안, 레이저 및 비선형 광스위치의 중요 물질인 NIR영역에서의 과포화 흡수체 (fast saturable absorber) 합성 등과 같은 후속 연구 및 응용에 기반을 마련한 것이라 기대되고 있다. 더욱이 이 연구는 들뜬 상태에서의 방향성 변화에 관한 연구에 대한 근본적인 시발점으로써 앞으로의 활용성에 많은 관심이 주목되고 있다.

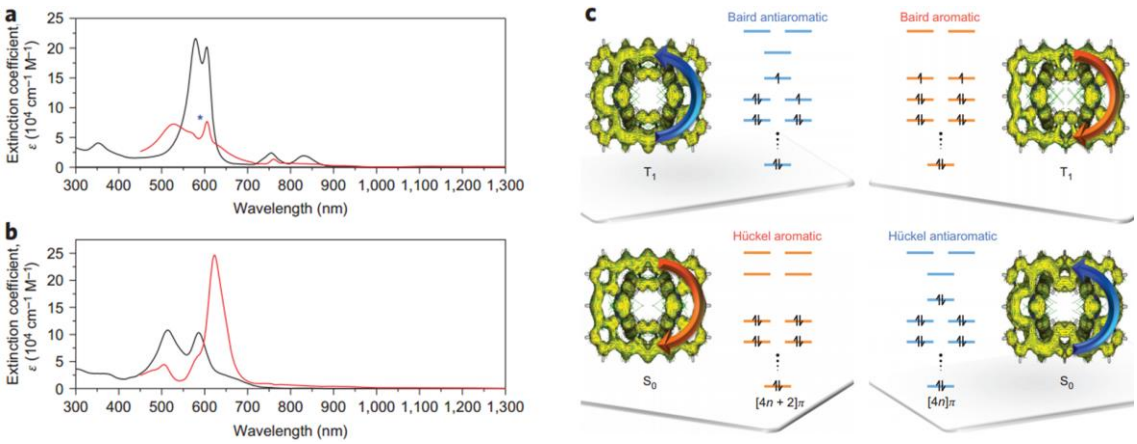


Figure 2. (a) [26]/ (b) [28] 로듐헥사피린 바닥상태(검은색) 삼중항상태(빨강색) 흡수스펙트라와 (c) 들뜬 상태의 방향성 변화

Aromaticity and Structure-Property Relationship in Expanded Porphyrins

2. 방향성 분자 다리를 적용한 [34]옥타피린에서의 삼차원 방향성 (Three Dimentional Aromaticity) 성질 규명

확장 포피린의 독특한 물리적, 화학적 성질과 광학 현상은 파이 공액구조 및 이에 수반 되는 방향성과의 밀접한 상관관계를 보이고 있으며, 이는 확장 포피린 분자 구조의 변화를 도모하는 다양한 시도로 이어 지고 있다. 본 연구에서는 피롤과 싸이오펜 단위체로 이루어진 옥타피린 분자의 두 메조 위치를 연결하는 적절한 크기의 방향성 분자 다리인 dithienothiophene (DTT) 를 이용하여, 분자의 평면성을 유지하는 것과 동시에 두 종류의 방향성을 한 분자 내에서 확인을 하였다 (Figure 3). 양성자 자기공명 스펙트럼에서 1번 분자의 분자다리 DTT의 양성자 신호가 두 종류의 방향 성 링 전류 (diatropic ring current)의 영향을 받아 7 ppm에서 난다. 이러한 신호가2번 분자에서 13 ppm에 나타나는 점과 비교시, DTT의 양성자는 [34]옥타피린 단위체의 내부에 존재하는 동시에 [26]헥사피린 단위체의 외부에 존재하여 shieldin과 deshielding 효과를 동시에 경험을 나타낸다. Nucleus independent chemical shift (NICS)와 anisotropy induced current density (ACID)와 같은 양자화학 계산은 1번 분자내의 두 종류의 방향성의 존재를 뒷받침해주고 있다. 분자다리 DTT가 존재 할 때 -9.51 ppm의 NICS 값을 보인 반면에, 분자다리 DTT를 제거한 후 -13.9 ppm의 값으로 크게 증가하였다. 이는 DTT로 흐르는 aromatic ring curren에 의하여 [34]옥타피린의 aromatic rung current의 영향이 경감한 것이라 할 수 있다. 반면, DTT를 제거하면 [34]옥타피린만의 방향성만 갖게 되어 더 큰 음의 영역으로 값이 변화 한 것이다. AICD 결과 또한 불규칙한 전류 밀도를 통해 두 종류의 방향성의 존재를 뒷받침 해준다. 이러한 연구결과는 헥사피린의 메조 위치를 연결하는 기존의 연구를 넘어, 또 하나의 독립적인 공액구조를 추가적으로 갖는 분자를 디자인하고 분석하는 새로운 연구분야에 단초를 제공 할 수 있다. 이를 위해 본 연구실에서는 추가적으로 여러가지 3차원 방향성 분자체를 디자인하고 합성을 진행 하고 있다.

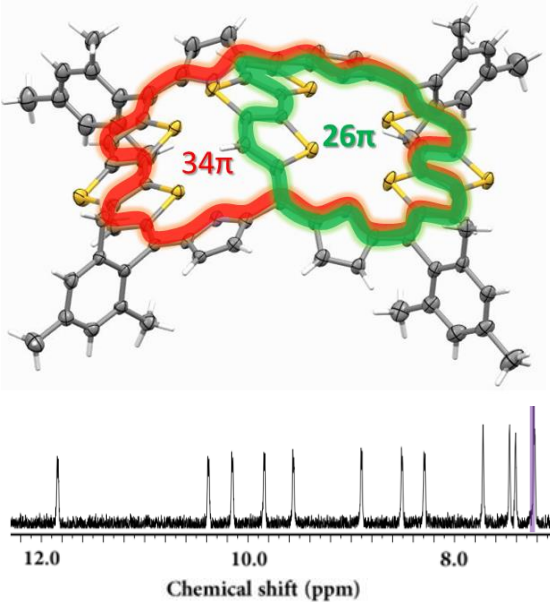


Figure 3. 방향성 분자 다리를 적용한 [34]옥타피린, **1**, 와 양성자 핵자기 공명 스펙트럼

3. 올리고싸이오펜 (Oligothiophene) 도입된 헥사피린에서의 분자스위치 성질규명

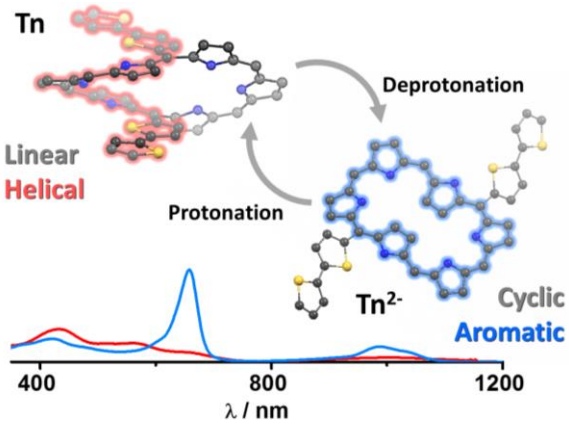


Figure 4. Tn 분자의 구조 및 π-공액경로의 스위치 현상

확장포피린 (expanded porphyrins) 은 피롤단위체와 탄소다리로 구성되어, 유연한 분자구조와 안정한 파이 공액시스템을 가지고 있어 다양한 구조변화에 따른 형질 조절 가능성을 보이고, 물리적, 화학적 성질과 광학 현상은 파이 공액구조 및 이에 수반되는 방향성과의 밀접한 상호작용을 가진다. 따라서 확장 포피린 분자 구조의 변화를 도모하는 다양한 시도들이 이어 지고 있다. 본 연구에서는 올리고싸이오펜이 두 메조 위치를 연결된 헥사피린 분자 (Tn) 을 이용하여, 분자의 구조와 π-전자구조를 조절하여 분자스위치 현상을 유도하고자 하였다 (Figure 4).

정상상태 흡수 스펙트럼은 Tn 분자의 공액구조를 잘 반영하고 있다. Tn 분자의 경우 기존의 뚜렷한 방향성을 가지는 [26]헥사피린들의 흡수스펙트럼과 달리 Vis-NIR 범위에서 넓게 퍼진 스펙트럼을 보여준다. 이는 메조치환기에 붙은 올리고싸이오펜으로의 공액구조 확장으로 의해 선형의 헬리칼 공액구조가 형성됨을 나타낸다. 그러나, 탈양성자 반응을 진행시키면 Tn 분자의 흡수 스펙트럼이 변하면서 뚜렷한 B-와 Q-흡수 밴드가 나타나고, 이는 Tn^{2-} 분자에서 고리형 방향성을 지닌 공액구조가 형성됨을 보여준다. 이러한 분자 공액 구조의 변화에 따른 헥사피린 분자의 광학 성질의 변화는 시간 분해 분광학을 통해서도 확인 할 수 있었다. Tn 분자는 30 피코 이내의 짧은 수명시간을 보이는 것에 비해, Tn^{2-} 분자는 400 피코초 이상의 긴 수명시간을 보여줘, 전형적인 방향성을 지닌 [26]헥사피린 분자의 특성을 보여준다. 이러한 분자스위치 현상은 탈양성자/양성자 반응에 의한 분자구조와 그에 따른 공액구조의 변화에 기반한다. 헥사피린은 피롤단위체간의 수소결합에 의해 분자구조가 결정되게 되는데, 탈양성자 반응에 의해 수소결합이 끊어지면서 파이 공액구조의 변화를 동반한 구조변화가 일어나고, 양성자 반응은 수소결합 재형성시켜 다시 Tn 분자로 되돌아게 한다. 또한, 탈양성자 반응으로 형성된 Tn^{2-} 분자에서, [26]헥사피린과 달리 두개의 음이온 질소가 방향성 공액구조에 참여하여 더 강한 방향성을 지니게 되고 뚜렷한 분자스위치 성질을 보여주게 된다. 이러한 관찰 결과들은 탈양성자 반응이 헥사피린의 분자스위치 현상에 중요한 역할을 하고 있다는 점을 알려주고, 분자의 구조변화와 그에 따른 새로운 광학 형질의 발현 및 조절하는 독창적인 연구에 이바지할 것이라 기대된다.

Radical Behaviors and Exciton Dynamics in Perylene Bisimide Systems

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

1. 올리고페닐렌에티닐렌 (Oligophenylene Ethynylene)으로 연결된 PBI 폴다머 (Foldamer)의 들뜬 상태 동역학

PBI 단위체 한 개, 두 개 그리고 여덟 개로 구성된 이 폴다머 시리즈 (Figure 1) 는 극성이 낮은 용매에서 파이 전자 쌓임 상호 작용에 의해 나선형으로 접힘 (folding)이 일어나고 반면에 극성 용매에서는 PBI 단위체들끼리 멀리 떨어져 있는 구조로, 이에 따라 PBI 간의 에너지 전이나 전자 전이 과정의 효율이나 속도가 어떻게 달라지는지를 연구하였다. 정류 상태 흡광 및 형광 스펙트럼 (Figure 2) 과 시간 분해 형광 소멸 곡선 모두 용매에 강하게 의존하여 극성이 낮은 용매, 즉 접혀 있는 상태에서는 넓은 엑시머 형광이 관찰되며 형광 수명도 단일체에 비해 10배 정도 길어지는 것을 알 수 있었다. 한편, 형광 이방성 소멸 곡선을 측정하였을 때 분자가 커짐에 따라 초기 이방성 값이 현저히 감소하는 것을 확인하였으며, 이 현상은 특히 접힌 구조에서 두드러지게 나타났다. 이는 나선형 집합체에서 전이 쌍극자 (transition dipole) 들이 50°의 방위각을 가지고 배치되어 있어 에너지 이동 과정에서 이방성 값이 빠른 속도로 소멸하는 것으로 생각할 수 있다. 세기 의존 fs 순간 흡수법과 순간 흡수 이방성 측정법을 통해 구한 에너지 이동 속도는 펼쳐진 구조에서는 대략 2 ps, 접힌 구조에서는 대략 1 ps로, 분자가 접히면서 에너지 이동 단위체인 PBI 분자체 간의 거리가 가까워짐에 따라 에너지 이동은 가속화되었다. 반면 펼쳐진 구조에서 근적외선 영역을 관찰한 fs 순간 흡수 분광 스펙트럼에서는 올리고페닐렌 에티닐렌 뼈대로부터 PBI 중심부로 일어나는 광유도 전자 이동 현상의 증거로 960 nm 부근에서 PBI의 라디칼 음이온의 순간 스펙트럼이 관찰되었다. 이를 통해 에너지 이동 현상과는 반대로 오히려 펼쳐진 구조에서는 전자 이동이 에너지 이동보다 더 효율적으로 일어난다고 생각할 수 있으며, 결론적으로는 자기 조립체의 초분자 공간 구조가 단순히 구조 변화에 지나지 않는 것이 아니라 들뜬 상태 동역학의 변화를 수반하는 것이라는 결론을 얻었다.

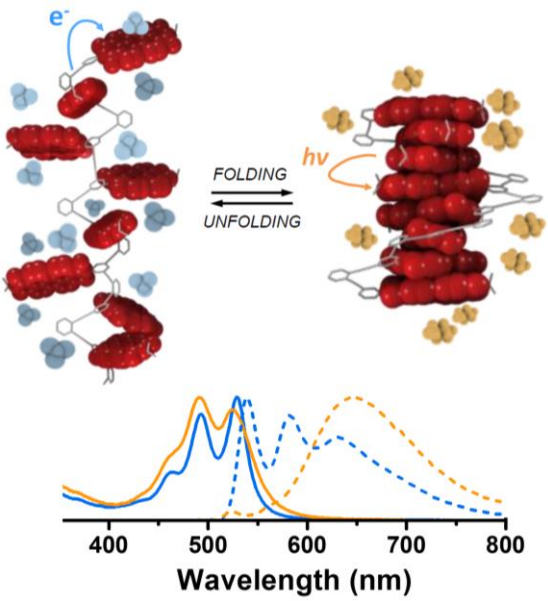


Figure 1. 올리고페닐렌에티닐렌으로 연결된 PBI 폴다머의 분자 구조 및 정류 상태 흡광 및 형광 스펙트럼 (파란색: $CHCl_3$,, 주황색: Methylcyclohexane을 용매로 사용).

2. 안정한 PBI 라디칼 (Radical) 및 이중라디칼 (Biradical) 구현

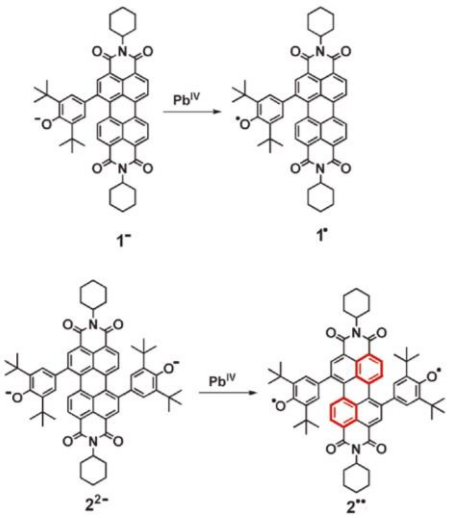


Figure 2. PBI 라디칼 1• 와 2•• 합성

유기 라디칼 연구은 화학반응을 이해하기 위한 근본적인 정보 뿐만 아니라 비선형 광학 및 스핀트로닉스 형질 등으로 다양한 소재 산업 분야의 관심을 끌고 있지만, 열린 껍질 (open-shell) 구조 고유의 불안정성으로 인해 안정한 유기 라디칼을 합성하기 힘들다는 태생적인 한계를 가지고 있다. 하지만 다륜성 방향족 탄화수소 (polycyclic aromatic hydrocarbon) 구조는 퀴논형 구조 (quinoidal structure) 를 통한 공명효과로 유기 라디칼의 안정성을 높이는 것으로 알려져 있어, 방향족 퍼릴렌로 구성된 PBI 에서 최초로 안정한 유기 라디칼을 구현하고자 하였다.

안정한 PBI 라디칼을 합성하기 위해, 하이드록시아릴 그룹이 베이 위치에 치환된 1, 2 PBI 분자를 합성하고 이를 산화시켜 1• 라이칼과 2•• 다이라디칼을 합성하였다 (Figure 2). 1• 과 2•• PBI 라디칼의 흡수 스펙트럼은 SOMO-SOMO 전자전이에 의한 라디칼 화합물의 특징적인 NIR 영역까지 퍼진 넓은 흡수 밴드를 보여준다 (Figure 3). 이러한 흡수 스펙트럼을 기준으로 이들 라디칼이 상온에서 오랫동안 유지된다는 것을 확인하였고, 2•• 와 같은 경우에는 최소 40시간의 반감기를 가지는 것이 확인되었다. 또한 전자상자 공명 (electron paramagnetic resonance) 분광법에서 1• 은 g=2.004 의 모노라디칼의 특성을 보여주었고, 2•• 다이라디칼은 두 독립적인 라디칼의 상호작용에 의해 신호가 나타나지 않았다. 1• 과 2•• 의 라디칼 형질은 순간 흡수분광법

Radical Behaviors and Exciton Dynamics in Perylene Bisimide Systems

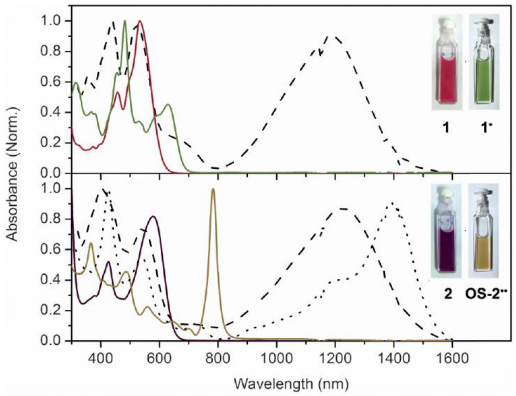


Figure 5. PBI **1** (빨간선), **1•** (대쉬선), **2** (보라선) 와 **2••** (점선)의 흡수 스펙트럼

(transient absorption spectroscopy)을 통해서도 확인할 수 있었다. 라디칼 성격을 지니지 않은 **1** 와 **2** PBI 분자의 경우, 일반적인 PBI 분자들에서 보이는 5.7~6.1 나노초의 긴 수명시간을 보여주는데에 비해, **1•** 과 **2••** 라디칼의 경우에는 SOMO 상태에 의한 중첩된 들뜬 상태들에 의해 1.9 와 11 피코초의 현저히 짧아진 수명시간이 측정되었다. 이러한 실험 결과들은 양자화학 계산 결과 통해 **1•** 과 **2••** 전체에 스핀밀도가 퍼져있음에 따라 안정적인 라디칼 형질이 나타난다는 것으로 증명되었다. 이 연구는 최초로 PBI 유도체에서 안정적인 라디칼을 합성하는 성과를 보여주었다. 또한 이 연구는 PBI를 기반으로 하는 새로운 열린껍질 구조 화합물 합성에 대한 근본적인 시발점으로써 앞으로의 활용성에 많은 관심이 주목되고 있다.

3. fs 광대역 형광 상위 측정법 (Femtosecond Broadband Fluorescence Upconversion Technique)을 통한 PBI 자기 조립체 (PBI Self-assembly) 내의 엑시톤 동역학 관찰

본 연구에서는 평면 구조의 파이전자 분자의 자기 조립체 형성 시 엑시톤 동역학을 밝히고자 했다. 파이전자 분자 시스템의 자기 조립체 들은 OLED, FIT 등 다양한 형태의 분자 소재로써 다양하게 응용될 수 있다. 따라서 이러한 자기 조립체 내의 엑시톤 동역학을 연구하는 것은 실제 분자소재로써의 응용 가능성을 타진하는데 있어 매우 중요한 역할을 함을 알 수 있다. 이에 본 연구 에서는 PBI 라는 대표적인 평면 구조의 분자를 도입하여 자기 조립체 내의 엑시톤 동영학을 연구하고자 하였다.

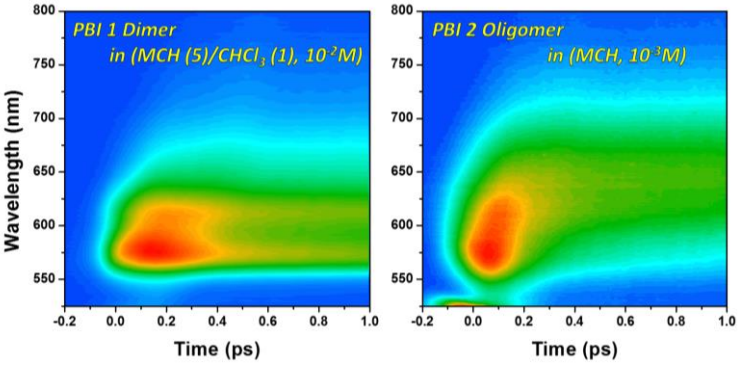


Figure 4. PBI 이합체 및 자기 조립체의 시간분해 광대역 형광 스펙트라

평면 구조의 파이전자 분자 시스템의 경우 단일 분자 들 사이의 상호 작용을 통해 면과 면이 맞닿은 구조를 갖는 파이 전자 쌓임 자기 조리체를 형성하게 된다. 이러한 분자 시스템의 가장 큰 특징은 장파장 영역에서 엑사이머 형광이라 칭하는 형광을 칭하는 형광을 낮은 수율로 보여준다는 것이다. 카샤의 법칙에 따르면 형광은 가장 낮은 전자 준위에서 발생하게 되는데 장파장 영역에 넓게 분포된 형광은 결국 해당 자기 조립체가 흡수를 일으켰을 때의 전자 상태와 형광을 보였을 때의 전자 상태가 매우 다름을 의미한다. 이에 본 연구에서는 파이전자 쌓임 자기 조립체의 최초 들뜬 상태에서 최종 바닥 상태로 돌아오기 까지의 밝혀지지 않은 동역학을 관찰 하고자 했다.

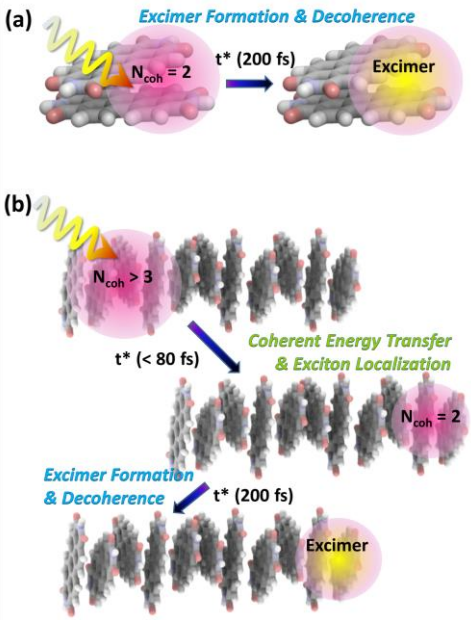


Figure 5. PBI (a) 이합체 및 (b) 자기 조립체에서의 엑시톤 동역학 모식도

분자 집합체를 형성하였을 경우 그 상호작용의 세기에 따라 전자기적 성질이 변화되어 복잡하고 다양한 동역학을 보이게 된다. 더욱이 fs 순간 흡수법은 스펙트럼간의 간섭을 통해 본질적으로 굉장히 복잡한 시그널을 보이게 되며 이로 인해 직접적인 엑시톤의 동역학을 관찰하고 분석하는데 실험적인 어려움이 따르게 된다. 따라서 본 연구에서는 스펙트럼 간의 간섭을 최소화하여 엑시톤의 본질적인 동역학을 관찰하기 위해 광대역 형광 상위전환법을 사용하여 연구를 진행하였다. 그 결과 Figure 4 에 보이듯이 매우 초기 시간의 시간분해 형광 스펙트라의 경우 정류상태와 구분되는 단파장 영역의 형광 스펙드럼이 관찰 되었다. 이러한 형광은 Frenkel 엑시톤의 특징을 나타내는 vibronic 밴드 구조가 보여지는데 이러한 세기 비율을 분석하여 에너지 전달 현상을 밝혔다. 이합체의 경우 두 개의 분자에 비편재화되어 있던 엑시톤이 약 200 fs에 엑사이머 상태로 전환됨을 관찰 하였다. 이에 비해 다합체의 경우 초기 흡광에 의해 3개 이상의 분자에 에너지가 비편재화 되어 있으며 이러한 에너지는 80 fs 동안 다합체 내를 빠르게 이동하는 결맞음 에너지 전달 현상을 보임을 관찰 할 수 있었다 (Figure 5).

본 연구를 통해 최초로 파이전자 쌓임 구조의 형광을 관찰 하였을 뿐 아니라 그 동안은 알려지지 않은 에너지 전달 메커니즘을 실험적으로 직접 관찰 할 수 있었다는데 그 의의가 매우 크다.

Exciton Dynamics in Various Oligothiophenes

파이 전자 공액이 확장된 폴리머 및 올리고머 분자들은 높은 흡광도와 형광 양자 수율을 가지며, 전자 전달성이 뛰어나고, 구조적으로 안정한 특징을 갖고 있다. 특히 그중에서도 싸이오펜을 구성 유닛으로 하는 폴리머 및 올리고머들은 그 뛰어난 특성으로 인한 태양전지, 발광다이오드 등 다양한 광학 소자로의 응용 가능성으로 인해 많은 관심을 받아오고 있다. 이들을 응용하여 제작된 소자들의 효율성을 높이기 위해서는, 심도있는 연구를 통해 이들의 광물리적 특성을 이해하는 것이 중요하다. 따라서 본 연구실에서는 다양한 구조 또는 연결체를 갖는 올리고 싸이오펜 분자 시스템의 광물리적 특성을 시간 분해 분광법 및 단분자 분광법을 통해 알아보고자 하였다.

1. 선형 올리고 싸이오펜의 길이에 따른 엑시톤 동역학 연구

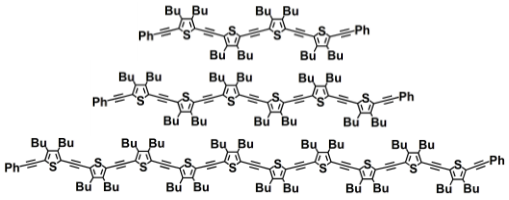


Figure 1. 다양한 길이의 선형 올리고 싸이오펜

선형 올리고 싸이오펜에서의 엑시톤 동역학을 관찰하기 위해 다양한 길이의 선형 올리고 싸이오펜에 대해 연구를 진행하였다 (Figure 1a). 먼저 펨토초 광대역 형광 상위 변환 분광법을 통해 동적 평면화 과정을 수반한 엑시톤 비편재화 과정을 관찰하였다. 세가지 분자에서 모두 들뜬 상태에서 동적 평면화에서 차이를 보이는 것을 알 수 있었다. L-4T에서는 뒤틀림 완화 시간이 8.2 ps와 24 ps, L-6T에서는 8.7 ps와 35 ps, L-10T에서는 9.1 ps와 45 ps로 얻어졌는데, 이는 분자의 길이가 길어짐에 따라 구조적 이질성이 크고, 유연성이 크기 때문에 평면화 과정이 느려지는 것으로 생각할 수 있다. 또한 들뜬 상태에서의 형광 스펙트럼이 시간이 지남에 따라 장파장으로 이동하면서, 형광 세기가 초기에 증가하다가 감소하는 것을 알 수 있다 (Figure 2). 이는 동적 평면화 과정이 일어남에 따라 엑시톤 비편재화가 증가하여 에너지가 낮아지고 형광 준위의 진동 세기가 증가함을 유추할 수 있었다. 그리고 그 정도는 L-4T < L-10T < L-6T 순으로 나타났는데, L-4T는 그 길이가 짧고 직선인 형태를 갖고 있기 때문에 엑시톤이 이미 분자 전체에 걸쳐 비편재화 되어있기 때문에 엑시톤 비편재화가 적게 일어나고, L-10T가 L-6T에 비해 적게 일어나는 것을 통해 L-10T가 휘어있는 구조로 인해 엑시톤 비편재화가 억제된 것으로 생각할 수 있다. 다음으로 분자 길이에 따른 엑시톤 동역학을 단분자 분광법을 이용하여 연구하였다. 엑시톤 비편재화 정도가 변함에 따라 형광 에너지와 스펙트럼에서의 봉우리 세기 비율이 어떻게 달라지는지 2차원 통계 분포를 통해 확인해보았다 (Figure3). 그 결과 전체적으로 형광 에너지가 커짐에 (작아짐에) 따라 봉우리 세기 비율이 작아지는 (커지는) 것을 알 수 있었고, 이는 엑시톤 비편재화 정도가 작아질 (커질) 때에 나타나는 현상으로 생각해볼 수 있다. 하지만 길이가 점점 길어질 수록 두 파라미터간의 선형 상관관계 (피어슨 상관계수)가 낮아지는 것을 볼 수 있다. 이는 휘어있는 구조에서 엑시톤은 비편재화 정도가 커지더라도 봉우리 세기 비율이 반대로 작아질 수 있다는 이론적인 선행 연구와 연결지어 생각해보면, 분자가 길어질 수록 분자가 휘어있는 구조로 존재할 가능성이 커지게 되어 선형 상관관계에서 벗어나는 경우가 많이 생기기 때문에 선형 상관관계가 낮아지는 것이라 볼 수 있다. 결과적으로 본 연구는 길이에 따른 선형 올리고 싸이오펜에서의 엑시톤 동역학을 밝혀내고, 이를 통하여 광학 소자 개발에 있어 효율성을 향상시킬 수 있는 가이드라인을 제시해 줄 수 있을 것이라 생각된다.

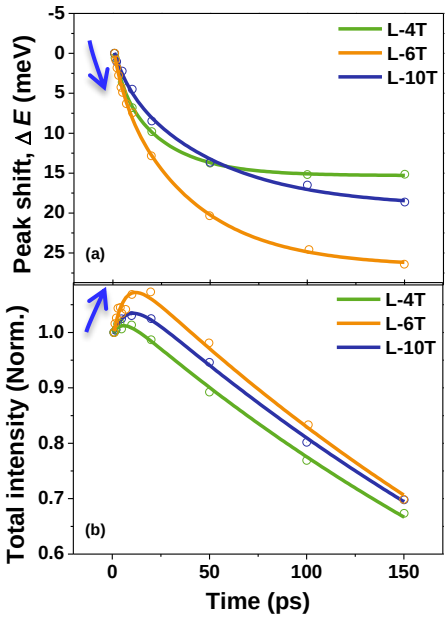


Figure 2. 시간 분해 형광 스펙트라의 (a) 위치 이동 및 (b) 형광 세기의 변화 추이

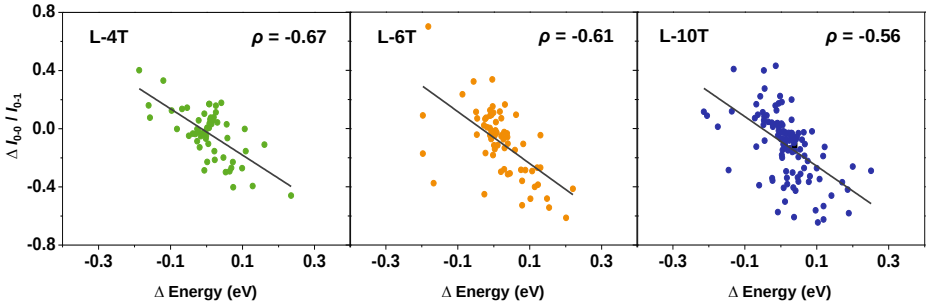


Figure 3. 시간 분해 형광 스펙트라의 (a) 위치 이동 및 (b) 형광 세기의 변화 추이

Exciton Dynamics in Various Oligothiophenes

2. 고리형 올리고 싸이오펜의 크기에 따른 엑시톤 동역학 연구

고리형 올리고 싸이오펜에서의 크기 의존 엑시톤 동역학을 알아보고자 Figure 4에 나타난 바와 같이 싸이오펜 단위체가 6개인 C-6T부터 12개인 C-12T까지 시간 분해 형광 실험을 통해 들뜬 상태에서의 구조 변화에 대해 연구하였다. 각 분자에 대하여 여러 파장의 형광 변화를 전역 곡선 맞춤을 통하여 시간 분해 형광 스펙트라(Figure 5a)를 재현하였고, 이를 다시 3개의 가우시안 함수를 이용하여 0-0, 0-1 그리고 0-2 진동-전자 봉우리에 대한 형광 세기를 얻어냈다. 전체 형광량 변화(Figure 5b)를 보게 되면, C-6T의 경우, 아주 빠른 시간 내에 형광이 급감하는 현상이 나타난다. 이는 고리 골격을 통한 아주 빠른 엑시톤의 비편재화를 의미한다. 하지만 C-12T의 경우는 C-6T처럼 급감하는 현상은 보이지 않지만, 반대로 이전 연구의 선형 분자처럼 형광량의 증가도 보이지 않고 있다.

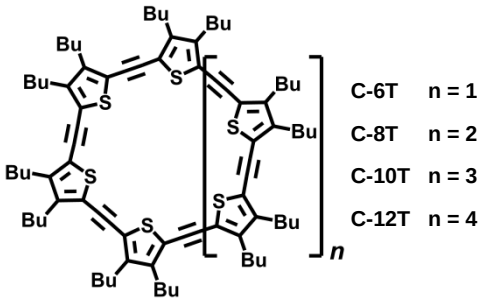


Figure 4. 고리형 올리고 싸이오펜

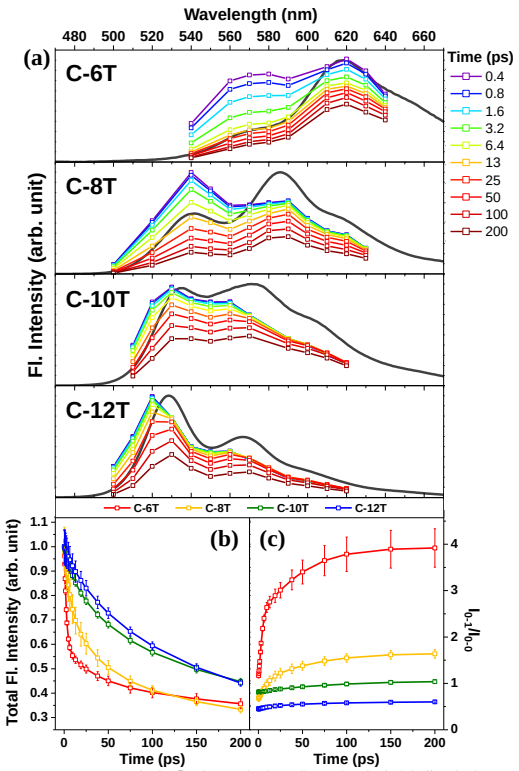


Figure 5. (a) 고리형 올리고 싸이오펜들의 시간 분해 형광 스펙트라 **(b)** 전체 형광량 변화 **(c)** 진동-전자 봉우리 비율 변화

이는 분자가 뒤틀림 이완을 통해 고리 대칭을 어느 정도 회복하는 것으로 보이며 이를 통해 S_1 준위의 진동 세기가 감소하는 현상을 의미한다. 이 경향성은 크기가 작은 C-10T, C-8T로 갈수록 두드러지게 드러난다. 전체 형광량 감소에 대한 시간 상수 중 빠른 것을 뒤틀림 이완 현상에 대한 상수라고 말할 수 있다. C-6T부터 C-12T까지 각각 11, 25, 45, 59 ps로 얻어졌다. 이는 단위체가 많을수록 내재된 구조적 유연성이 뒤틀림 이완을 방해하여 이상적인 고리형 구조로 변하는데 시간도 오래 걸리고, 고리 대칭을 많이 회복하지 못한다는 것을 의미한다. 또한 시간에 따른 진동-전자 비율(Figure 5c)도 분자의 평평함 정도를 말해주는데, C-6T가 빠른 시간내에 급격하게 평평함이 증가함을 볼 수 있고 단위체가 많아질 수록 아주 더디게 증가하는 것을 볼 수 있다. 이도 전체 형광량 감소와 같은 맥락으로 이미 내재된 구조적 유연성이 크기 때문에 평평한 퀴노이드 구조로 가는데 방해를 받는 것이라고 말할 수 있다. 다음으로 원형 분자에서의 엑시톤의 거동 특성을 직접적으로 관찰하고자 공초점 현미경법을 이용하여 단분자 분광법을 진행했다. 공초점 현미경법을 통해 단분자의 형광세기추이에서 관찰된 각각의 형광세기 레벨에서의 선형 이색성, 형광소멸시간, 형광 스펙트럼을 측정함으로써 특정 구조를 갖는 분자의 엑시톤이 어떻게 거동하는지 관찰 할 수 있었다 (Figure 6). 그 결과 분자의 크기가 작은 C-6T의 경우 앙상블에선 관찰되지 않았던 형광 소멸 시간이 긴 분자들이 보였다 (Figure 6a). 이는 C-6T가 완벽한 원형 대칭성 이루면서 형광 전이가 금지되기 때문에 나타나는 현상을 관찰한 것이다. C-8T의 경우 대부분 형광 소멸 시간이 앙상블 영역에 존재하지만 일부 형광 소멸 시간이 긴 분자들도 관찰되어서 완벽한 원형 대칭성을 유지하는 분자들도 일부 있다는 것을 확인할 수 있었다. 이차원 형광소멸시간-스펙트럼 에너지 준위 상관도표를 통해 C-10T와 C-12T의 엑시톤 거동의 차이를 관찰할 수 있었다 (Figure 7). C-10T의 경우 초기 상태에선 엑시톤이 고리 전체로 비편재화 되어 있지만 무질서도가 증가함에 따라서 엑시톤이 편재화되는 것을 확인 할 수 있었다. C-12T의 경우 구조적 이질성이 너무 커서 원형 대칭성이 심하게 깨져있기 때문에 초기 상태에서부터 엑시톤이 편재화 되어 있으며, 무질서도가 증가함에 따라 편재화 정도가 더 심해지는 것을 확인 할 수 있었다.

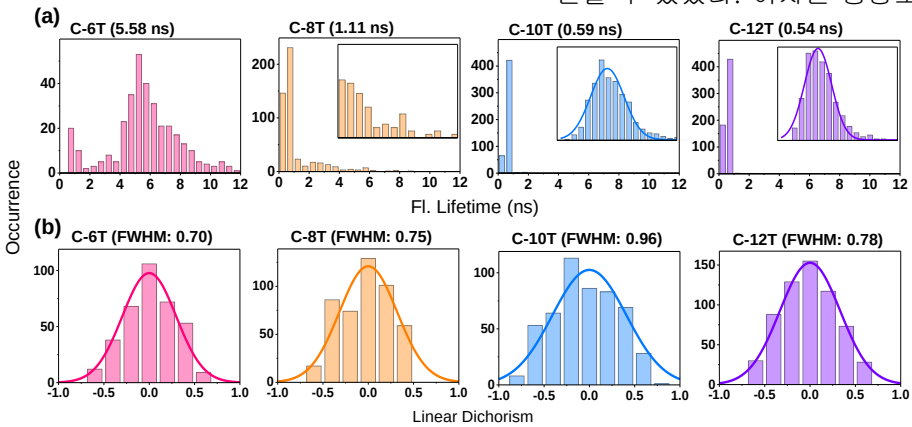


Figure 6. 원형 올리고싸이오펜의 (a) 형광 소멸 시간 분포, (b) 선형 이색성 분포

Exciton Dynamics in Various Oligothiophenes

또한 C-12T의 경우 크기가 작은 분자들에 비해 형광 소멸시간의 분포가 더 작게 나왔다. 이는 엑시톤이 원형 고리 내에서 편재화 되어 있을 경우 형광소멸시간이 포화된다는 선행 연구 결과를 바탕으로 C-12T가 초기 상태에서부터 편재화된 엑시톤을 형성한다는 사실을 뒷받침해준다. 그리고 선형 이색성 분석을 통해 형광의 편광 특징을 알 수 있었다. 분자의 크기가 커질수록 엑시톤이 비편재화 되있더라도 원형 대칭성을 잃게되면서 편광된 빛이 나오지만, C-12T의 경우에는 엑시톤이 편재화되어 있지만 그 위치가 여러 곳에 나타나므로 비편광된 빛이 관찰되었다. 결과적으로 이번 연구를 통해 고리형 시스템의 크기에 따라 실제 소자의 중요한 요소인 엑시톤 동역학 및 엑시톤 비편재화 정도가 달라지는 것을 관찰하였으며, 이를 통해 고리형 분자에 대한 이해와 향후 실제 소자로 응용함에 있어서 단초를 제공할 것으로 생각된다.

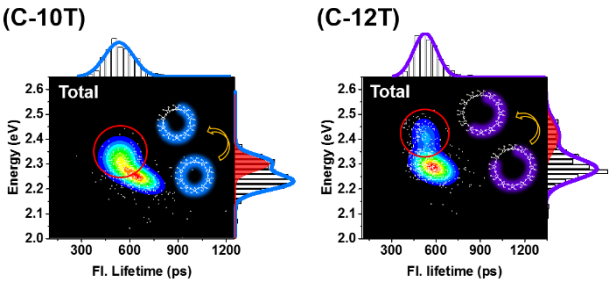


Figure 7. C-10T와 C-12T의 이차원 형광소멸시간-스펙트럼 에너지 준위 상관도표

3. 고리형 올리고 싸이오펜 십이량체의 들뜬 상태 동적 평면화 과정에서 연결체의 역할에 대한 연구

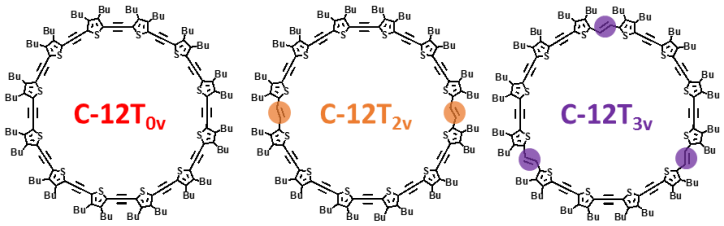


Figure 8. 이중 결합 연결체가 포함된 고리형 올리고 싸이오펜

공액 분자들 사이의 연결체는 분자체의 구조를 바꿔주어 공액 길이 또는 전하, 에너지 전달 효율과 같은 광물리적 성질들을 변화시킨다고 알려져 있다. 하지만 지금까지 연결체가 공액 분자 시스템에 미치는 영향은 선형 분자에만 국한 되었으며, 고리형 시스템에서는 연구된 적이 없다. 이에 본 연구에서는 이중결합(vinylene)과 삼중결합(ethynylene) 연결체의 비율이 다른 고리형 올리고 싸이오펜 십이량체들 ($C\text{-}12T_{NV}$, N = 0, 2, 3, N은 이중결합 연결체의 개수)을 펨토초 광대역 형광 상위 변환 분광법을 이용하여 연결체에 기인한 동적 평면화 과정의 차이를 밝히고자 했다. Figure 9a에 나타듯이, 세 분자의 시간 분해 형광 스펙트라 모두 250 피코초 내에 동적 스토크스 이동과 진동-전자 봉우리의 형태와 세기가 변하는 양상을 보였다. 이는 들뜬 상태에서의 동적 평면화 과정에 기인하는 변화로써, 이를 더 자세히 분석하기 위하여 스펙트라의 무게중심 이동과 진동-전자 봉우리 비율의 변화를 시간 분해 형광 스펙트라로부터 얻어내었다 (Figure 9b, c). 스펙트라의 무게 중심 변화를 분석한 결과, 이중결합이 없는 $C\text{-}12T_{0V}$의 경우 32.4 피코초, 이중 결합이 있는 $C\text{-}12T_{2V}$와 $C\text{-}12T_{3V}$는 각각 25.2 그리고 25.5 피코초의 동적 평면화 시간 상수를 얻어낼 수 있었다. 뿐만 아니라 진동-전자 봉우리 비율의 변화를 통해서도 $C\text{-}12T_{0V}$, $C\text{-}12T_{2V}$ 그리고 $C\text{-}12T_{3V}$의 동적 평면화 시간 상수를 각각 51.2, 31.4 그리고 30.7 피코초의 값으로 얻을 수 있었는데, 이 또한 스펙트라의 무게 중심 이동의 변화 경향성과 일치함을 알 수 있었다. 결과적으로, 이러한 결과는 들뜬 상태 포텐셜 곡선의 가장 안정한 위치로 분자의 평면화가 일어나는 속도를 연결체의 종류를 바꿈으로써 조절할 수 있다는 점을 시사한다. 따라서 본 연구는 고리형 공액 시스템의 광물리, 화학적 성질을 조절하기 위한 합성과 같은 기초연구에 있어 중요한 자료가 될 것으로 사료된다.

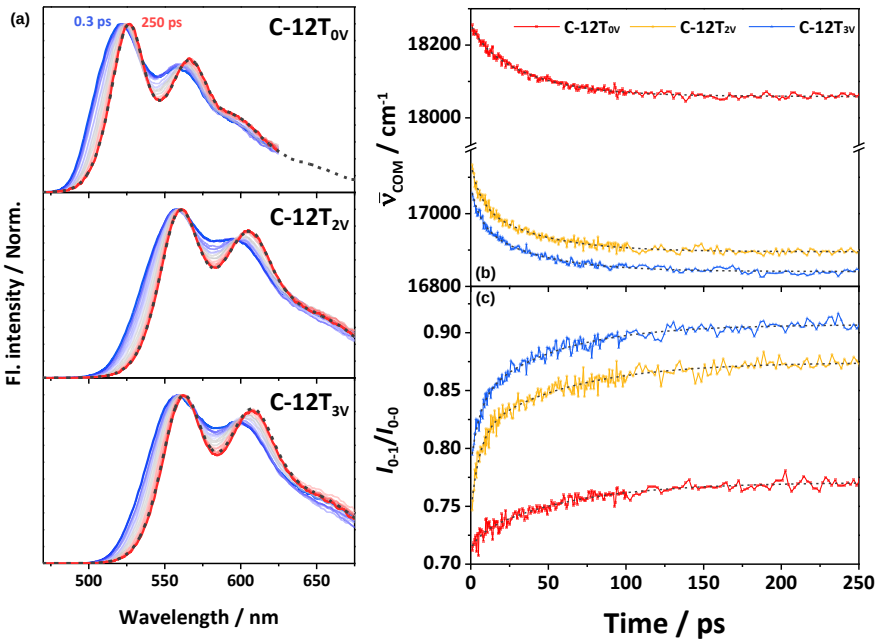


Figure 9. $C\text{-}12T_{NV}$의 (a) 시간 분해 형광 스펙트라, (b) 무게중심, (c) 봉우리 세기 비율 변화 추이

Structure-Dependent Photophysical Properties of Various Molecular Arrays

1. 단분자 분광학을 통한 다중발생단 분자의 상호작용과 구조적 특성 연구

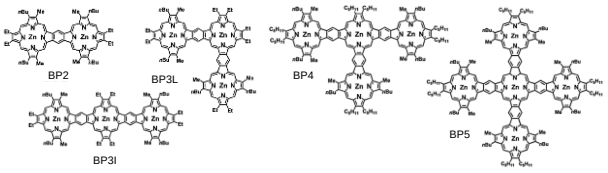


Figure 1. 포피린 올리고머의 분자 구조

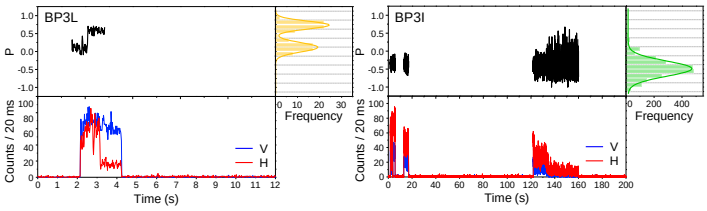


Figure 2. **BP3L**과 **BP3I**의 구조에 따른선형 이색선 차이

본 연구실에서는 benzene으로 fused된 포피린 시리즈의 광물리적 특성을 공초점 현미경 기술과 넓은 장 현미경법을 사용하여 연구하였다 (Figure 1). 형광 세기 변화에 따른 형광 소멸시간 및 형광스펙트럼의 위치 변화를 통해, 포피린 올리고머 내의 포피린 서브유닛의 형광 소광 현상을 관찰할 수 있었다. 포피린 서브유닛의 형광소광에 따라 각 단계에서 측정된 분광학적 특징은 시간 순서에 따라 스펙트럼이 단파장으로 이동하고, 형광 소멸시간은 증가하였다. 또한 선형 이색선 (linear dichroism) 실험을 통해 같은 서브유닛 수를 가지고 있음에도 불구하고 구조에 따라 다른 특징을 보이는 것을 관찰할 수 있었다 (figure 2). 이를 확인하고자 단분자 디포커스 이미징 실험을 하였고, 이중극자 모먼트가 90° 차이로 변하는 것도 관찰할 수 있었다.

2. 단분자 분광학을 통한 포피린 다이머의 연결길이에 따른 분광학적 특성 변화 연구

포피린 다이머 사이의 삼중결합 수를 달리 갖는 알킬릴렌 포피린 다이머 시스템들을 준비, 삼중결합의 수에 따라 달라지는 구조적 특성과 그에 따른 분광학적 특성을 공초점 현미경을 이용, 단분자 영역에서 살펴보았다. 형광 스펙트라에서 삼중결합 수가 증가할수록 파이전자의 비편재화로 공액 경로가 확장되어 Z2O가 가장 장파장 영역에 나타날 것이라 예상했지만, 반대로 Z2E의 스펙트럼이 가장 장파장 영역에서 측정되었다. 이는, 긴 연결고리 때문에 뒤틀어진 구조를 가지는 Z2O보다, 대부분이 평면 구조를 가지는 Z2E가 포피린 간 더 강한 상호작용을 하고 있기 때문이다 (Figure 3). 시간에 따른 형광세기 추이를 살펴보면 (Figure 4), 50% 이상 원스텝 photo-leaching을 보이고 연결길이가 증가할수록 그 비율이 감소하였다. 평면상 포피린 다이머는 공액 경로의 확장으로 포피린 간 상호작용이 강해 하나의 양자시스템으로 작용했지만 Z2O는 긴 연결길이 때문에 뒤틀린 구조가 많아 보다 적은 비율의 원스텝 photobleaching을 보였다.

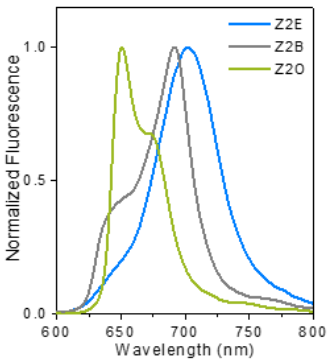


Figure 3. (a) PMMA matrix에서의 형광 스펙트라

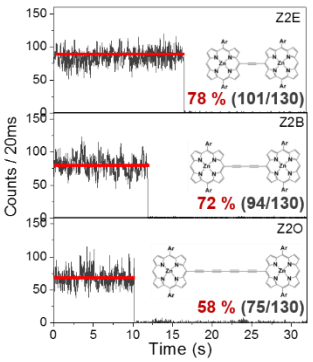


Figure 4. 알킬릴렌 포피린 다이머(**Z2X**)의 분자구조와 시간에 따른 형광세기

3. 단분자 분광학을 통한 이방성 흡광 및 형광체의 분석

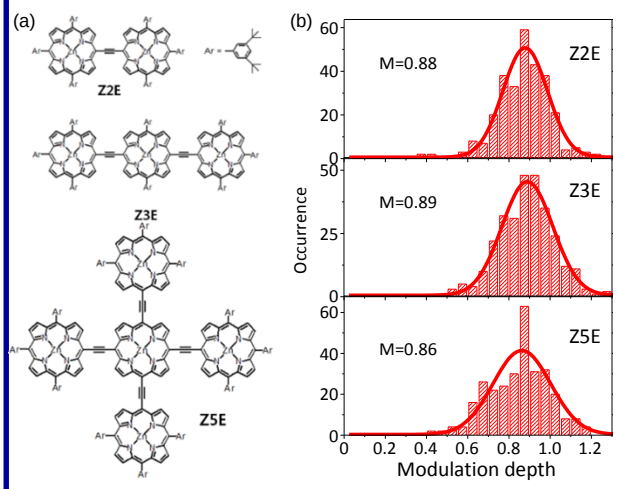


Figure 5. (a) Ethyne으로 연결된 포피린 다합체, (b) 여기 편광 실험에서 Z2E,Z3E,Z5E 분자에 대한 Modulation depth값들의 histogram

Ethyne으로 연결된 포피린 이합체 Z2E, 삼합체 Z3E 그리고 오합체 Z5E의 광물리적 특성을 연구하였다 (Figure 5a). 상온에서의 공초점 현미경법을 이용한 단분자 형광 분광학 연구를 통해 대부분의 분자들이 스펙트럼 변화 없이 한 단계의 형광 소광을 보이는 것을 확인 하였다. 이는 분자들이 하나의 양자 시스템을 가진다는 것을 의미한다. 그리고 분자의 흡광 및 형광을 하는 이중극자 모먼트의 방향을 연구하고자 여기 편광 분광학 (excitation polarization spectroscopy) 실험과 디포커스 이미징 실험을 하였다. 여기 편광 분광학 결과(Figure 5b)에서 Z2E, Z3E, 그리고 Z5E 분자에서 M값이 0.85 이상으로 1에 가까운 값을 보였다. 이는 이 분자 들이 선형의 흡광 단위체를 갖는다는 결과라고 할 수 있다. 또한, 디포커스 이미징 실험을 통해서도 95% 이상의 분자들이 한 방향의 이중극자 모먼트의 방향을 보이는 것을 확인하였다. 이러한 결과를 바탕으로 선형분자인 Z2E, Z3E 뿐만 아니라 십자가 모양의 Z5E도 하나의 선형의 흡광 및 형광의 이중극자 모먼트를 갖는 다는 것을 알 수 있다.

Exciton Dynamics in Photovoltaic Devices and their Performances

석유 에너지원의 고갈 문제 및 환경오염 문제로 미래 신재생 에너지의 개발 및 상용화에 대한 연구가 활발하다. 이러한 신재생 에너지 중 무한한 태양빛을 에너지원으로 하는 태양전지가 각광받고 있다. 상용화 되었지만 제조단가가 높은 1 세대 실리콘 태양전지를 이어, 높은 효율과 동시에 전지의 제조단가를 낮출 수 있는 염료감응형 태양전지(Dye-Sensitized Solar Cell)와 유·무기 할라이드 페로브스카이트 태양전지 (Perovskite Solar Cell)가 차세대 태양전지로 주목 받고 있다. 본 연구실에서는 다양한 유기 분자 및 무기 나노물질을 이용한 염료감응형 태양전지 그리고 유·무기 할라이드 페로브스카이트 태양전지 내에서의 엑시톤 및 자유 전하의 거동을 극초단 시분해 분광학을 이용하여 관찰하고 있다. 위 연구들을 통해 소자에 사용되는 물질의 종류, 조성, 구조, 배열 등 다양한 요인이 어떠한 메커니즘을 통해 전지의 효율에 영향을 주는지 기초적, 근본적으로 접근하고, 차세대 태양전지의 개발 방향을 보여줄 것이다.

1. 파이공액 스페이서 종류에 따른 푸시-풀 방식 유기 분자(포피린) 에너지 전환 효율 비교

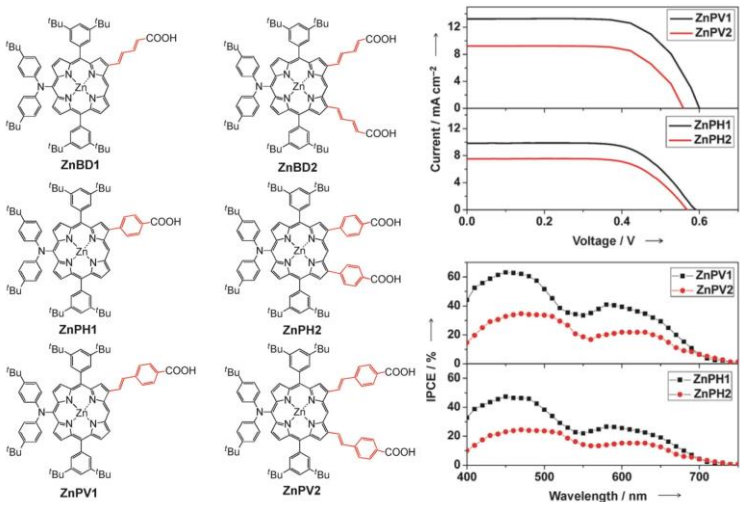


Figure 1. 피롤 베타 위치 치환체의 종류 및 개수에 따른 염료감응형 태양전지의 I-V 곡선과 IPCE 곡선

Suzuki-Miyaura 반응과 Heck 산화 반응을 이용하여, 포피린 피롤의 베타위치가 파이공액 스페이서(π-Conjugated Spacers)로 치환된 푸시-풀 방식의 다양한 포피린 염료(β-Functionalized Push-Pull Porphyrin Sensitizers)를 합성하였다. 이 분자로 구성된 태양전지를 제작하고 그 효율을 측정한 결과, 파이공액 스페이서가 태양전지 효율에 주는 영향을 알 수 있었다. 파이공액 스페이서가 페닐(ZnPH1, ZnPH2)인 경우 5.7, 3.8%의 효율을, 바이닐렌 혹은 페닐렌바이닐렌(ZnBD1, ZnBD2 혹은 ZnPV1, ZnPV2)인 경우 각각 7.1, 8.2, 6.6, 5.3%의 효율을 나타내었다. 유연성이 높은 바이닐렌 혹은 페닐렌바이닐렌 치환체의 경우 산화티타늄에 염료가 더 밀집되어 배열되어 있을 수 있기 때문에 효율이 높다고 생각된다. 광자-전자 변환 효율 (IPCE)의 경우 염료의 흡수효율(LHE), 전자주입효율(Φ_{inj}) 그리고 전하수집효율(η_{col})으로 구성되는데(IPCE = LHE·Φ_{inj}·η_{col}), 우리 분자들에 대해 측정한 결과 페닐렌바이닐렌 치환체의 IPCE가 페닐 치환체에 비해 더 큰 값을 가지는 것을 확인 할 수 있었다 (그림 1). 이는 바이닐렌 페닐렌바이닐렌 치환체가 산화티타늄의 전도띠와 분자의 LUMO와의 상호작용이 커서 전자주입효율이 높을 뿐 아니라 전자 역전달(back electron transfer)또한 적어, 높은 전하수집효율을 가지기 때문이라고 설명할 수 있다. 이번 연구를 통해 본 연구실은 효율이 높은 염료감응형 전지를 설계하기 위한 포피린 베타 위치의 치환기 선택의 방향을 제시하였다.

2. 유·무기 할라이드 페로브스카이트내 엑시톤 및 자유 전하 거동 연구

염료감응형전지의 염료로서 유·무기할라이드 페로브스카이트 물질 ($CH_3NH_3PbI_3$)을 사용한 연구가 진행된 이후, 박막 페로브스카이트를 이용한 태양전지 개발이 이루어지면서 이례 없는 효율의 상승을 나타내었다. 이로 인해 최근 5년간 폭발적인 연구가 진행되어 왔고, 이러한 결과로 20.1%의 효율을 갖는 페로브스카이트 태양전지가 개발되었다. 그러나 전지의 효율 향상에 있어서는 많은 연구가 진행되어온 반면, 페로브스카이트 내 혹은 계면 간 엑시톤 거동을 연구하는 기초적인 광전지 (Photovoltaic) 메커니즘에 대한 연구는 시작단계에 불과하다. 본 연구실에서는 극초단 시분해 분광학을 이용하여 유·무기할라이드 페로브스카이트 내에서의 엑시톤 및 자유 전하의 거동 관찰 및 해석을 진행할 것이다. 특히 온도 의존 시분해 분광학을 이용하면 유·무기할라이드 페로브스카이트 내의 유기이온 (메틸암모늄이온, $CH_3NH_3^+$)의 운동을 조절할 수 있고(그림2), 이를 이용해 유기이온의전하 전달에 대한 영향을 확인할 수 있을 것이다. 이 결과는 효율이 높거나 빛에 더 안정한 (Photostable) 페로브스카이트를 설계할 수 있는 기초를 제시할 것이다. 이뿐 아니라 양자점과 같은 다른 물질에서 유·무기할라이드 페로브스카이트로의 엑시톤 에너지 전달 연구 또한 진행할 예정이다.

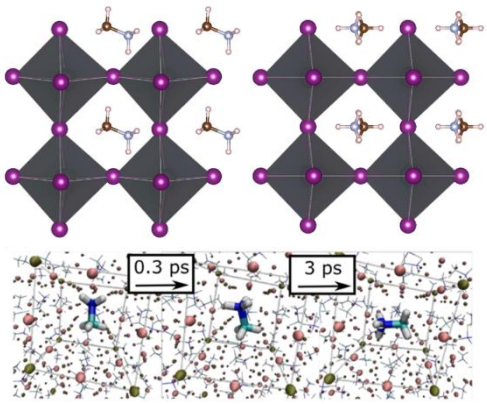


Figure 2. 페로브스카이트의 결정 구조와 격자 내 유기분자 (메틸암모늄 이온)의 회전 운동

Exciton Dynamics in Photovoltaic Devices and their Performances

3. 무기 나노입자 (CdSe 양자점)의 배열에 따른 입자간 에너지 전달 효율 조절 및 태양전지에의 응용

광전자 소자(Optoelectronic devices)의 성능 및 효율에 있어, 증착 및 도포 방법에 따른 기본 단위체들 (분자 및 그래핀, 나노입자, 양자점 등의 나노물질)의 배열은 결정적인 영향을 주는 요소이다. 특히 고체 박막에서 형성되는 기본 단위체들의 응집현상의 경우, 기본 단위체 간 상호작용을 유발한다. 이 상호작용은 기존에 설계한 분광학적인 성질을 잃어버리게 하거나 (양자수율의 감소 및 흡수 및 발광 스펙트럼의 변화), 포집한 에너지의 손실을 유발하여, 소자의 성능을 변질 시키거나 효율을 저하시킬 수 있음.

고체 박막을 만들 수 있는 방법 중에 전자 방사법(Electrospinning)이 있는데, 이 방법을 이용하여 일정 두께의 고분자 나노 섬유로 구성된 박막을 합성할 수 있다. 카드뮴셀레나이드 양자점과 PMMA 고분자를 클로로포름 조용매(cosolvent)를 사용하여 혼합한 뒤, 고전압 하에서 추출하여 양자점을 포함하는 고분자 나노 섬유를 제작하였다.

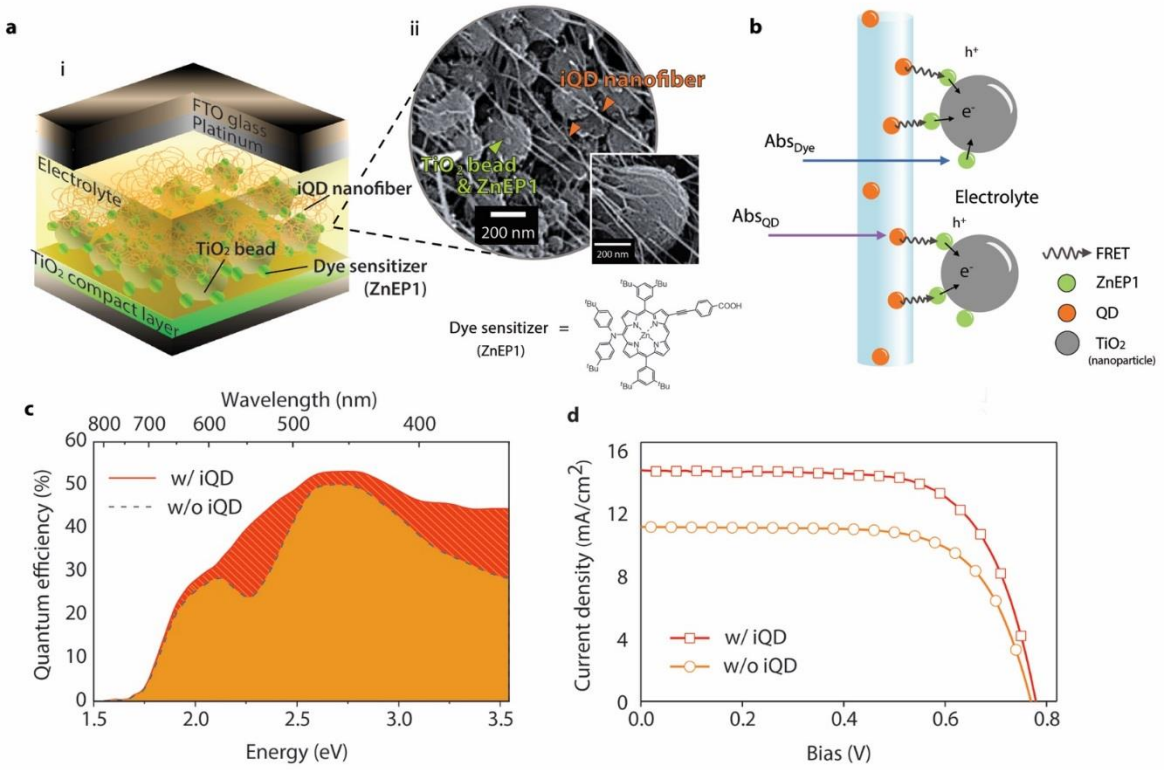


Figure 3. 단분자성 양자점 나노섬유를 추가한 포피린 기반 염료감응형전지의 (a)구조 및 (b)작동원리. 단분자성 양자점 유무에 따른 (c)양자 효율 및 (d)전류 대 전압 그래프 변화

또한 나노 섬유의 두께를 다양하게 조절(5~15, 25, 250, 1000 nm)하여, 섬유 두께 감소에 따른 양자점간 거리 증가를 확인하였다. 특히 (초)미세 두께의 나노섬유 (d< 250 nm) 내에 양자점을 삽입할 경우, 고체 박막에서도 양자점의 단분자성이 유지되는 것을 앙상블 분광학, 단분자 분광학을 이용하여 확인하였다. 이 결과는 나노섬유를 이용한 박막형성 방법이 기존 박막 연구들에서 실현하기 어려웠던 고체 박막 내에서의 기본 단위체의 단분자 성질을 유지하기 위한 범용 기술로 사용될 수 있음을 의미한다.

이에 더하여 나노섬유 내의 단분자성 양자점을 포피린 기반 염료감응형 태양전지의 보조염료로서 사용하였다. 이때 보조염료란 에너지 전달 메커니즘을 이용하여 주염료가 흡수하지 못하는 영역을 보완해주는 염료를 말하는데, 본 연구에서는 단분자성 양자점이 태양광을 흡수하여 엑시톤을 형성하고, 쌍극자 커플링 (Dipole coupling)을 통해 엑시톤의 에너지를 주염료 (포피린)으로 전달하는 시스템을 구현하였다. 이에 대한 결과로 단분자성 양자점을 포피린 기반 태양전지에 추가하는 것만으로도 기존 전지 대비 25 % 이상 효율 향상을 유도할 수 있었다. 단분자성을 유지시킨 양자점이 양자점 응집의 특성들(양자점간 에너지 전달로 인한 에너지 손실, 발광스펙트럼의 적색이동)을 미연에 방지함으로 위와 같은 비약적인 성능 향상을 유발한 것으로 생각할 수 있다. 이 연구는 ①박막 내에서의 기초단위체의 배열 조절 방법을 제시했을 뿐 아니라, ②고체 소자 내에서 쌍극자 커플링을 이용한 엑시톤 에너지 전달 시스템 구현 및 이를 이용하여 ③실제 소자의 효율 향상 방법에 대한 기초를 마련하였다는 점에서 큰 의미가 있다.

Exciton Dynamics in Photovoltaic Devices and their Performances

4. 전하 트래핑 메커니즘에 대한 무기 나노입자 (양자점)의 크기, 구성 성분 및 계면의 영향 연구

양자점이 가지는 높은 흡광 및 고효율 발광 등 양질의 분광학 성질로 인해 기초적인 광학 성질을 규명하기 위한 많은 노력에도 불구하고, 양자점 기반의 소자의 성능에 결정적인 영향을 갖는 전하 트래핑 (Charge carrier trapping) 현상에 대한 메커니즘은 현재까지 정확히 보고되지 않은 상태이다. 본 연구실에서는 순간 흡수 분광법 및 공초점 현미경법을 이용하여 양자점의 종류(크기, 구성성분)에 따라 다르게 나타나는 표면/계면의 결함에 의한 전하 트래핑 현상을 관찰하였다. 본 연구를 통하여 양자점의 크기에 따른 전하 트래핑 속도 뿐만 아니라 양자점의 구성성분에 따른 결함의 에너지적 분포를 확인하였다.

4-1. PbS 양자점의 크기 및 여기광의 조건에 따른 전하 트래핑 메커니즘 연구.

엑시톤 이완 동역학 분석을 통하여 양자점 크기에 따른 표면으로의 빠른 전하 트래핑 속도 (< 1 ps) 및 효율을 정량 분석하였다. 본 연구에서는 여기광의 에너지 및 크기를 체계적으로 변화시키며 순간 흡수 분광학 실험을 진행하였고, 그 결과 여기광의 에너지 및 세기가 높아짐에 따라 양자점 내부에서 표면으로의 전하 트래핑 현상 효율이 증가하는 것을 관찰하였다. 또한, 표면으로의 트래핑 속도는 여기광의 에너지와 세기와 상관없이 동일 양자점에 한해서는 일정한 값을 보이는 결과를 얻었다. 한편, 양자점에서 일어나는 표면 결함에 의한 전하 트래핑 속도와 양자점의 크기는 양자점의 사이즈가 커질수록 증가하는 선형 상관 관계를 보였다. 위 결과들을 토대로 양자점에서의 전하 트래핑 속도는 엑시톤 결합에너지 (Exciton binding energy)에 의해 결정되며, 구조적 결함의 에너지적 분포에 따라 양자점 크기와 상관없이 여기광의 에너지가 높을수록 전하 트래핑 효율이 증가함을 알 수 있었다.

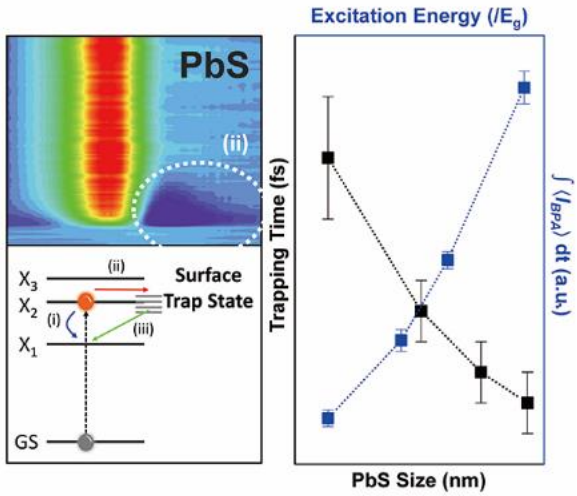


Figure 4. PbS 양자점의 표면 결함으로 인한 빠른 전하 트래핑 현상

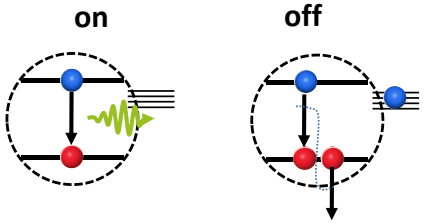


Figure 5. 양자점의 간헐적 소광 현상에 대한 메커니즘. 전하가 양자점 내부로부터 결함으로 방출된 경우, 대전된 엑시톤 (Charged exciton)의 빠른 오제 재결합으로 인해 소광상태가 지속됨.

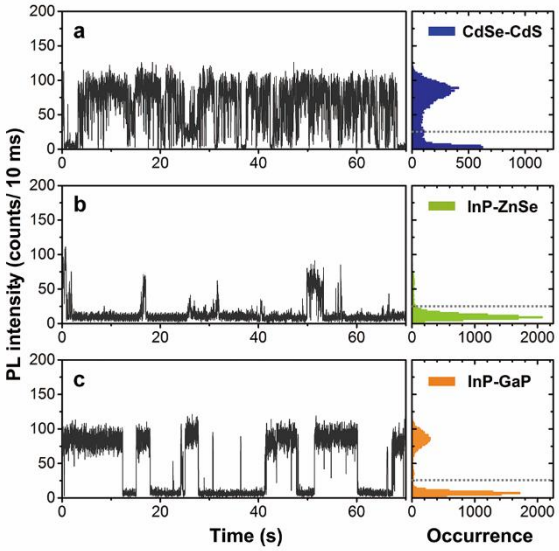


Figure 6. 양자점의 구성 성분 (a, CdSe-CdS; b, InP-GaP; c, InP-ZnSe)에 따라 나타나는 특징적인 간헐적 소광 현상.

4-2. 양자점 내부 구성 성분 및 계면 제어를 통한 결함 구조 분석.

양자점의 기반이 되는 원소가 바뀌거나 구조가 바뀔 경우, 양자점의 광물리적 성질이 크게 변화하기 때문에 비독성의 3-5족 양자점의 엑시톤 동역학과 메커니즘은 기존의 2-6족 양자점과는 크게 다를 것으로 예상된다.

본 연구실에서는 양자점의 구성 성분에 따른 결함의 에너지적 분포를 확인하기 위해, 세 종류 (**CdSe-CdS**, **InP-GaP**, **InP-ZnSe**)의 양자점을 대상으로 공초점 현미경 법을 이용한 단일 양자점의 형광세기를 실시간으로 관찰하였다 (그림 5). 그 결과 비독성인 3-5족 양자점(**InP**)의 경우에도 기존의 2-6족 양자점 (**CdSe**)에서 나타나는 특징적인 간헐적 소광현상 (Blinking)이 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 뿐만 아니라, 간헐적 소광현상으로부터 양자점의 종류에 따른 전하 트래핑/디트래핑 (Trap/detrap) 속도 및 오제 광이온화 효율 (Auger ionization efficiency) 그리고 오제 재결합 (Auger recombination) 속도를 계산하였다. **CdSe** 양자점의 경우, 전하 트래핑 속도가 디트래핑 속도 보다 빠르고, 오제에 의한 광이온화 또한 **InP**보다 효율적으로 일어나는 것을 확인하였다. **CdSe** 양자점의 경우, 결함의 에너지 준위가 양자점의 전도대보다 더 높은 곳에 주로 분포하지만, **InP** 양자점의 경우, 반대로 양자점의 전도대 주변 혹은 아래에 결함의 에너지 준위가 주로 분포하고 있음을 알 수 있었다. 또한, **InP** 양자점의 경우 코어-쉘 (Core-shell) 계면 조절을 통하여, 효과적으로 전도대 아래에 주로 위치하는 결함들을 제어할 수 있음을 확인하였다. 본 연구는 분광학적 소광현상으로부터 양자점의 전도대와 결함 간 에너지 준위를 상대적 기술이 가능하다는 점에서 매우 중요하다.

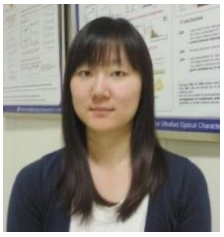
연구실 구성

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

Secretary Suk-Young Yun
wcu-nanobio@yonsei.ac.kr

Post.Doctor Young Mo Sung
seongym@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 Heejae Chung
chjhjhj@yonsei.ac.kr

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

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

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

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

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

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

M.S. Student Tae-woo Kim
ktw0922@yonsei.ac.kr

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

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

M.S. Student Jae-won Cho
dreadcupper@yonsei.ac.kr

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

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

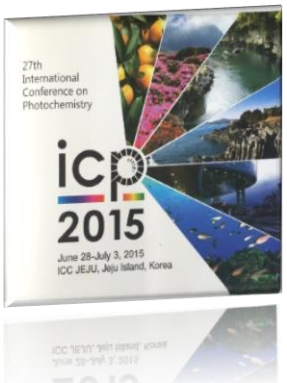
Ph.D. Student Taeyeon Kim
ty1211@yonsei.ac.kr

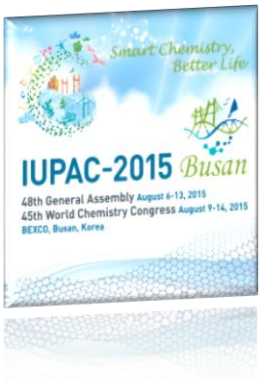
Ph.D. Student Yongseok Hong
yshong@yonsei.ac.kr

Ph.D. Student Seok Il Jung
sij92@yonsei.ac.kr

Ph.D. Student Juno Kiim
kevinkjo@yonsei.ac.kr

국제 학술 회의에서의 기조 강연





연세대학교 화학과의 김동호 교수는 수년간의 연구 성과를 인정 받아 국제 규모의 학술 회의에 두 차례에 걸쳐 기조 강연 연사로서 초청받아 각기 다른 주제를 가지고 강연을 펼쳤다. 이는 김동호 교수 연구진의 연구가 분광학 분야에서 세계적으로 크게 각광받고 있음을 의미한다.

특히, 올 해 6월과 8월 한국에서 개최된 ICP-27과 IUPAC 2015는 세계적으로 저명한 과학자들이 참석하는 국제적 규모의 학술회의로서 두 학회에서의 기조강연이 시사하는 바는 매우 크다.

27th International Conference on Photochemistry (28 June – 03 July, 2015)

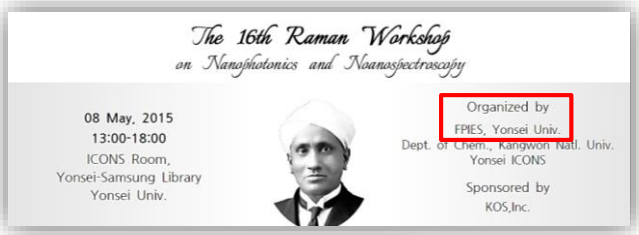
: The Role of Electronic Coupling in Modulating the Photophysical Properties of Various Molecular Assemblies

45th IUPAC-2015 World Chemistry Congress (9 - 14 August, 2015)

: Reversal of Hückel (Anti)Aromaticity in the Lowest Triplet-states of Hexaphyrins and Spectroscopic Evidence for Baird's Rule

국제 학술 회의 개최

1. **The 16th Raman Workshop on Nanophotonics and Nanospectroscopy** (2015. 05. 08)
2. **27th International Conference on Photochemistry** (2015. 06. 28 – 07. 03)
3. **2015 Yonsei International Symposium** (2015. 07. 04 – 07. 05)



본 연구실에서는 화학 분야의 저명한 학자들이 대거 참석하는 제 27차 광화학 국제학술대회 (27th International Conference on Photochemistry) 를 지난 6월 28일 – 7월 3일 제주 국제 컨벤션 센터에서 개최하였다.
또한, 연세대학교에 전 세계 화학 분야의 전문가들을 초청하여, 제 16회 라만 워크숍 (5월 8일) 과 2015 연세 국제 심포지움 (7월 4일 – 7월 5일) 을 각각 개최하였다. 각각의 학술회의에서 세계적으로 저명한 과학자들의 강연을 듣고, 함께 미래 연구에 대한 토론과 심도있는 의견 교류의 장을 여는 시간을 가졌다.

네이처 자매지 'Nature Chemistry', 'NPG Asia Materials' 및 'Nature Communications' 논문 게재

연세소식 YTN

본 연구실의 1) 헥사피린 분자들의 바닥상태와 삼중항 상태에서의 방향성 뒤집힘에 관한 연구, 2) 태양 전지 효율 향상을 위한 나노섬유 내 양자점 배열 조절, 3) 파이전자 쌓임 구조의 퍼릴린비스이마이드 분자 집합체 내에서의 엑시톤 동역학에 대한 결과들이 세계 저명 학술지 Nature의 자매지인 "Nature Chemistry" (IF 25.325), "NPG Asia Materials" (IF 10.118) 그리고 "Nature Commnunications" (IF 11.470)에 게재 되었다.

1) 현대 화학에서 가장 중요한 물성 중 하나인 분자의 방향성이 바닥상태에서와 빛에 의해 생성된 삼중항 상태에서 역전되는 현상을 분광학 실험을 통해 최초로 규명한 연구 결과이다. 공액 고리분자(p-conjugated cyclic molecule)의 방향성(aromaticity)은 분자의 안정성을 결정짓는 중요한 요소로써 현대 화학에서 중요한 물성으로 확립되어 왔다. 1972년 콜린 베어드(Colin Baird)는 야누스의 얼굴과 같이 분자의 상태에 따라서 분자의 방향성이 역전될 수 있다는 것을 이론적으로 제안했지만, 실험적으로는 전혀 입증이 되지 않아 40년간 확인되지 않은 가설로 남아 있었다. 이 가설을 실험적으로 증명하기 위해, 본 연구실 새로운 분자(Rhodium hexaphyrins)를 합성하여 분광학 실험 및 양자역학 계산을 진행하였고, 그 결과 분자의 방향성 변화를 실험적으로 확인했다. 이러한 연구의 중요성을 인정받아 교내 소식지인 연세소식 및 YTN, 사이언스 투데이 등 다양한 국내 언론 매체에 보도되었다.

2) 기존 박막 제조법으로는 실현하기 어려운 고체 박막 내에서의 단분자성 유지를 위한 방법을 고안하고, 이를 적용하여 성능이 대폭 향상된 태양전지 개발에도 성공하였다. 양자점이 가까운 거리에 응집되면, 양자점 고유의 광물리적 특성을 잃어버리게 된다. 특히 고체 박막에서는 이러한 양자점의 응집현상이 매우 쉽게 발생하게 되어, 고체 박막을 포함하는 많은 광전기적 소자에서 그 성능을 저하시키는 원인으로 작용하였다. 이러한 고체 내 양자점 응집 현상을 두께가 매우 얇은 나노 섬유를 이용하여 효과적으로 막을 수 있다는 사실이 밝혀졌다. 이 저널에 게재된 연구 중 주요 연구를 소개하는 'Research Summary'에 이 연구가 소개되었다.

3) 쌓임 구조 분자 집합체의 Frenkel 상태에서 매우 짧은 시간만 존재하는 형광을 최초로 확인, 에너지 전달 메커니즘을 체계적으로 밝혔다. 세계 최초로 쌓임 구조 분자체 내의 Frenkel 상태에서 발현되는 형광을 확인 했을 뿐만 아니라, 그 특성을 이용하여 수 십 펨토 초 내의 에너지 전달 현상을 직접적으로 관찰하였다. 이번에 보고된 수 십 초 내의 에너지 전달 속도는 일반적으로 알려진 횡렬 구조 분자 집합체 내의 에너지 전달 속도에 비해 수 십배 빠른 것으로, 상대적으로 미진한 쌓임 구조의 근본적인 연구의 시발점으로써 차세대 물질 개발의 단초를 제시할 수 있어 앞으로의 그 활용성에 더욱 관심이 주목되고 있다.

연구원 동정

박사 후 연구원인 김표상 연구원은 2015년 4월부터 미국 일리노이 주에 위치한 노스웨스턴 대학교에서 박사 후 연구원으로 활동을 시작하였다. 석·박사 통합과정이었던 이지은 연구원은 2015년 2월 졸업하여 박사학위를 받은 후 박사 후 연구원으로 본 연구실에서 활발한 연구를 하였고, 2015년 7월부터 영국 케임브릿지에 위치한 케임브릿지 대학교에서 박사 후 연구원으로 활동을 시작하였다. 그리고 석사과정 연구원이었던 손민정 연구원도 2015년 2월 졸업하여 석사학위를 받은 후 석사 후 연구원으로 본 연구실에서 활발히 연구를 하였고, 2015년 7월부터 미국 보스턴에 위치한 메사추세츠 공과대학교에서 박사과정을 시작하였다.

김태연, 정석일, 홍용석 연구원이 2015년 3월 석·박사 통합과정으로 우리 연구실에 입학하였다. 이어 9월에 김준오 연구원이 석·박사 통합과정으로 입학하였으며, 차원희 연구원이 새롭게 합류하였다. 현재 김태연 연구원은 베타 위치로 결합된 포피린 중합체의 특성에 대한 연구, 정석일 연구원은 단분자 실험을 통한 포피린 이합체의 연결체 종류에 따른 특성에 대한 연구, 홍용석 연구원은 페릴렌 비스이미드 복합체의 합성 및 분광학적 특성 연구, 김준오 연구원은 유기 분자에서의 자기저항효과 (organic magnetoresistance, OMAR) 에 대한 연구, 차원희 연구원은 다양한 포피린 유도체의 분광학적 특성에 대한 연구를 진행하고 있다. 성영모 연구원은 올해 8월 박사학위를 취득하고 박사 후 연구원으로서 본 연구실에서 활발한 연구를 이어나가고 있다.

석·박사 통합과정인 차원영 연구원은 지난 2015년 6월 9일부터 16일까지 일본 교토대학교의 오스카 교수님 연구실에 방문하였다. 이번 교류 방문을 통해 저온에서의 염기 적정을 통한 양성자 핵자기공명 실험을 수행하여 분자의 구조 및 방향성을 밝히는 데에 큰 도움이 될 거라 예상된다. 또한 박사과정인 성주영 연구원과 석·박사 통합과정인 박규형 연구원은 지난 2015년 7월 20일부터 23일까지 독일의 훔볼트 대학과 뷔르츠버그 대학을 차례로 방문하였다. 이를 통해 Nikolaus Ernsting 교수 연구실의 순간흡수 분광학 기술과 Tobias Brixner 교수 연구실의 이차원 자외선/가시광선 분광학 기술 및 데이터 분석 방법을 배워 자가조립체 시스템의 결맞음 에너지 전달 과정에 대한 연구를 진행하고자 한다. 이에 이어 성주영 연구원은 7월 27일부터 8월 28일까지 영국의 옥스포드 대학 Phillip Kukura 교수 연구실을 방문하여 진동 분광학 기술 및 데이터 분석 기술을 배울 수 있었고, 이를 통해 전자 주개/받개 분자 시스템의 진동 운동에 따른 전하 이동 현상 연구에 큰 도움이 될 거라 예상된다.

석·박사 통합과정 졸업생이자 박사 후 연구원인 이지은 연구원은 우수한 연구 결과를 바탕으로 2015년 4월 대한화학회 제 115회 총회 및 학술발표회에서 우수 포스터상을 수상하였다. 그리고 성영모 연구원 또한 2015년 9월 대한화학회 제 116회 학술발표회에서 우수박사학위논문상을 수상하였다.

연구실 활동

본 연구실은 동계 워크샵과 하계 워크샵을 2015년 2월, 8월에 각각 실시하여 연구원들의 성과를 보고하고 미래 연구에 대한 토론과 의견 교류의 장을 열었다.

동계 워크샵은 강원도 평창에서 실시하였으며, 세미나를 통해 2014년 하반기에 진행되었던 연구 내용 및 향후 계획에 대하여 발표 및 토론을 하였다. 그리고 스키장에서 스키, 보드를 탔으며 치악산 구룡사를 방문하여 관람하는 등의 활동을 하였다.

하계 워크샵은 우리 연구실과 공동연구를 진행중인 서울대학교 화학과 박수영 교수님 연구실에서 박사과정을 진행중인 정혜연 연구원이 함께 참석한 가운데 연세대학교에서 실시하였다. 세미나를 통해 2015년 상반기 연구 내용에 대하여 토론 및 의견을 교류하였으며, 향후 계획의 미흡한 점을 보완하는 시간을 가졌다. 그리고 회식 및 안산 자락길 등반을 하는 등의 활동을 하며, 서로의 마음을 열고 선후배간의 미뤄두었던 이야기를 나누는 돈독한 시간을 가졌다.

5월 16일 스승의 날을 기념하여 기념하여 지도교수님이신 김동호 교수님과, 연구실 연구원 및 본 연구실을 거쳐간 많은 선배님들이 모여 제 9회 기능성 파이전자 시스템 분광학 연구실 홈커밍데이를 개최하였다.

이 행사로 현 연구원과 경희대학교 송재규 교수님, 기초과학연구원 하정현 박사님, 조선대학교 임종국 교수님 등 본 연구실을 거쳐간 많은 선배님들이 추억과 덕담을 나눌 수 있었고 사제지간의 깊은 정을 확인할 수 있는 시간을 가졌다.

국내 외 연구논문 발표 (2014. 10 ~ 2015. 10)

1. Nathan L. Bill, Masatoshi Ishida, Yuki Kawashima, Kei Ohkubo, Young Mo Sung, Jong Min Lim, Vincent Lynch, Dongho Kim, Jonathan Sessler, and Shunichi Fukuzumi
"Long-Lived Charge-Separated States Produced in Supramolecular Complexes between Anionic and Cationic Porphyrins"
Chem. Sci., **2014**, *5*(10), 3888–3896.

2. Hao Cai, Keisuke Fujimoto, Jong Min Lim, Chaojie Wang, Weiming Huang, Yutao Rao, Senmiao Zhang, Hui Shi, Bangshao Yin, Bo Chen, Ming Ma, Jianxin Song, Dongho Kim, and Atsuhiro Osuka
"Synthesis of Direct β-to-β Linked Porphyrin Arrays with Large Electronic Interactions: Branched and Cyclic Oligomers"
Angew. Chem. Int. Ed., **2014**, *53*(41), 11088–11091.

3. Minjung Son, Kyu Hyung Park, Changzhun Shao, Frank Würthner, and Dongho Kim
"Spectroscopic Demonstration of Exciton Dynamics and Excimer Formation in a Sterically Controlled Perylene Bisimide Dimer Aggregate"
J. Phys. Chem. Lett., **2014**, *5*(20), 3601–3607.

4. Xueliang Shi, Paula Mayorga Burrezo, Sangsu Lee, Wen-Hua Zhang, Bin Zheng, Gaole Dai, Jing-Jing Chang, Juan T. López Navarrete, Kuo-Wei Huang, Dongho Kim, Juan Casado, and Chunyan Chi
"Antiaromatic Bisindeno-[*n*]thienoacenes With Small Singlet Biradical Characters: Syntheses, Structures and Chain Length Dependent Physical Properties"
Chem. Sci., **2014**, *5*(11), 4490–4503.

5. Jae-Won Cho, Hyejin Yoo, Ji-Eun Lee, Qifan Yan, Dahui Zhao, and Dongho Kim
"Intramolecular Interactions of Highly π-Conjugated Perylenediimide Oligomers Probed by Single-Molecule Spectroscopy"
J. Phys. Chem. Lett., **2014**, *5*(21), 3895–3901.

6. Tomoki Yoneda, Young Mo Sung, Jong Min Lim, Dongho Kim and Atsuhiro Osuka
"Pd^{II} Complexes of [44]- and [46]Decaphyrins: The Largest Hückel Aromatic and Antiaromatic, and Möbius Aromatic Macrocycles"
Angew. Chem. Int. Ed., **2014**, *53*(48), 13169–13173.

7. Dongdong Su, Juwon Oh, Sung-Chan Lee, Jong Min Lim, Srikanta Sahu, Xiaotong Yu, Dongho Kim, and Young-Tae Chang
"Dark to Light! A New Strategy for Large Stokes Shift Dyes: Coupling of a Dark Donor with Tunable High Quantum Yield Acceptors"
Chem. Sci., **2014**, *5*(12), 4812–4818.

8. Ding Luo, Sangsu Lee, Bin Zheng, Zhe Sun, Wangdong Zeng, Kuo-Wei Huang, Ko Furukawa, Dongho Kim, Richard D Webster, and Jishan Wu
"Indolo[2,3-b]carbazoles with Tunable Ground States: How Clar's Aromatic Sextet Determines The Singlet Biradical Character"
Chem. Sci., **2014**, *5*(12), 4944–4952.

9. Daiki Shimizu, Hirotaka Mori, Masaaki Kitano, Won-Young Cha, Juwon Oh, Takayuki Tanaka, Dongho Kim, and Atsuhiro Osuka
"Nucleophilic Aromatic Substitution Reactions of meso-Bromosubporphyrin: Synthesis of a Thiopyrane-Fused Subporphyrin"
Chem. Eur. J., **2014**, *20*(49), 16194–16202.

10. Daesub Hwang, Jun-Su Jin, Horim Lee, Hae-Jin Kim, Heejae Chung, Dong Young Kim, Sung-Yeon Jang and Dongho Kim
"Hierarchically Structured Zn2SnO4 Nanobeads for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells"
Sci. Rep. **2014**, *4*, 7353(1–7).

11. Benjamin Fimmel, Minjung Son, Young Mo Sung, Matthias Grüne, Bernd Engels, Dongho Kim and Frank Würthner
"Phenylene Ethynylene-Tethered Perylene Bisimide Folda-Dimer and Folda-Trimer: Investigations on Folding Features in Ground and Excited States"
Chem. Eur. J., **2015**, *21*(2), 615–630.

12. Satoru Ito, Satoru Hiroto, Sangsu Lee, Minjung Son, Ichiro Hisaki, Takuya Yoshida, Dongho Kim, Nagao Kobayashi, and Hiroshi Shinokubo
"Synthesis of Highly Twisted and Fully π-Conjugated Porphyrinic Oligomers"
J. Am. Chem. Soc., **2015**, *137*(1), 142–145.

13. Eiji Tsurumaki, Jooyoung Sung, Dongho Kim, and Atsuhiro Osuka
"Subporphyrinato Boron(III) Hydrides"
J. Am. Chem. Soc., **2015**, *137*(3), 1056–1059.

14. Pyosang Kim, Kyu Hyung Park, Woojae Kim, Tomoya Tamachi, Masahiko Iyoda, and Dongho Kim
"Relationship between Dynamic Planarization Processes and Exciton Delocalization in Cyclic Oligothiophenes"
J. Phys. Chem. Lett., **2015**, *6*(3),451–456.

15. Hirotaka Mori, Takayuki Tanaka, Sangsu Lee, Jong Min Lim, Dongho Kim, and Atsuhiro Osuka
"meso-meso Linked Porphyrin–[26]Hexaphyrin–Porphyrin Hybrid Arrays and Their Triply Linked Tapes Exhibiting Strong Absorption Bands in NIR Region"
J. Am. Chem. Soc., **2015**, *137*(5), 2097–2106.

16 Hua-Wei Jiang, Takayuki Tanaka, Hirotaka Mori, Kyu Hyung Park, Dongho Kim, and Atsuhiro Osuka
"Cyclic 2,12-Porphyrinylene Nanorings as a Porphyrin Analogue of Cycloparaphenylenes"
J. Am. Chem. Soc., **2015**, *137*(6), 2219–2222.

17. Jie Luo, Sangsu Lee, Minjung Son, Bin Zheng, Kuo-Wei Huang, Qingbiao Qi, Wangdong Zeng, Gongqiang Li, Dongho Kim and Jishan Wu
"N-Annulated Perylene-Substituted and Fused Porphyrin Dimers with Intense Near-Infrared One-Photon and Two-Photon Absorption"
Chem. Eur. J., **2015**, *21*(9), 3708–3715.

18. Hirotaka Mori, Masaaki Suzuki, Woojae Kim, Jong Min Lim, Dongho Kim and Atsuhiro Osuka
"5,20-Bis(α-Oligothienyl)-Substituted [26]Hexaphyrins Possessing Electronic States Strongly perturbed by meso-Oligothienyl Substituents"
Chem. Sci., **2015**, *6*(3), 1696–1700.

19. Shota Ooi, Takayuki Tanaka, Kyu Hyung Park, Sangsu Lee, Dongho Kim and Atsuhiro Osuka
"Fused Corrole Dimers Interconvert between Nonaromatic and Aromatic States through Two-Electron Redox Reactions"
Angew. Chem. Int. Ed., **2015**, *54*(10), 3107–3111.

20. Jaesung Yang, Sujin Ham, Tae-Woo Kim, Kyu Hyung Park, Kazumi Nakao, Hideyuki Shimizu, Masahiko Iyoda, and Dongho Kim
"Inhomogeneity in the Excited-State Torsional Disorder of a Conjugated Macrocycle"
J. Phys. Chem. B, **2015**, *119*(10), 4116–4126.

21. Wangdong Zeng, Sangsu Lee, Minjung Son, Masatoshi Ishida, Ko Furukawa, Pan Hu, Zhe Sun, Dongho Kim and Jishan Wu
"Phenalenyl-Fused Porphyrins with Different Ground States"
Chem. Sci., **2015**, *6*(4), 2427–2433.

22. Heejae Chung, Hyekyoung Choi, Dongho Kim, Sohee Jeong, and Jiwon Kim
"Size Dependence of Excitation-Energy-Related Surface Trapping Dynamics in PbS Quantum Dots"
J. Phys. Chem. C, **2015**, *119*(13), 7517-7524.

23. Tomohiro Higashino, Takanori Soya, Woojae Kim, Dongho Kim and Atsuhiro Osuka
"A Möbius Aromatic [28]Hexaphyrin Bearing a Diethylamine Group: A Rigid but Smooth Conjugation Circuit"
Angew. Chem. Int. Ed., **2015**, *54*(18), 5456-5459.

24. Anup Rana, Sangsu Lee, Dongho Kim and Pradeepta K. Panda
"β-Octakis(methylthio)porphycenes: Synthesis, Characterisation and Third Order Nonlinear Optical Studies"
Chem. Commun., **2015**, *51*(36), 7705-7708.

25. Young Mo Sung, Min-Chul Yoon, Jong Min Lim, Harapriya Rath, Koji Naoda, Atsuhiro Osuka, and Dongho Kim
"Reversal of Hückel (Anti)aromaticity in the Lowest Triplet States of Hexaphyrins and Spectroscopic Evidence for Baird's Rule"
Nat. Chem., **2015**, *7*(5), 418-422.

26. Daiki Shimizu, Juwon Oh, Ko Furukawa, Dongho Kim and Atsuhiro Osuka
"meso-Hydroxysubporphyrins: A Cyclic Trimeric Assembly and a Stable meso-Oxy Radical"
Angew. Chem. Int. Ed., **2015**, *54*(22), 6613-6617.

27. Hae-Jin Kim, Jooyoung Sung, Heejae Chung, Yung Ji Choi, Dong Young Kim, and Dongho Kim
"Covalently Functionalized Graphene Composites: Mechanistic Study of Interfacial Fluorescence Quenching and Recovery Processes"
J. Phys. Chem. C, **2015**, *119*(21), 11327-11336.

28. Takanori Soya, Woojae Kim, Dongho Kim and Atsuhiro Osuka
"Stable [48]-, [50]-, and [52]Dodecaphyrins(1.1.0.1.1.0.1.1.0.1.1.0): The Largest Hückel Aromatic Molecules"
Chem. Eur. J., **2015**, *21*(23), 8341-8346.

29. Minjung Son, Benjamin Fimmel, Volker Dehm, Frank Würthner and Dongho Kim
"Folding-Induced Modulation of Excited-State Dynamics in an Oligophenylene–Ethynylene-Tethered Spiral Perylene Bisimide Aggregate"
ChemPhysChem, **2015**, *16*(8), 1757-1767.

30. Juwon Oh, Hongsik Yoon, Young Mo Sung, Philjae Kang, Moon-Gun Choi, Woo-Dong Jang, and Dongho Kim
"Modulation of Axial-Ligand Binding and Releasing Processes Onto the Triazole-Bearing Nickel (II) Picket-Fence Porphyrins: Steric Repulsion Versus Hydrogen-Bonding Effects"
J. Phys. Chem. B, **2015**, *119*(23), 7053-7061.

31. Yutaka Hisamune, Keiichi Nishimura, Koji Isakari, Masatoshi Ishida, Shigeki Mori, Satoru Karasawa, Tatsuhisa Kato, Sangsu Lee, Dongho Kim and Hiroyuki Furuta
"Stable π Radical from a Contracted Doubly N-Confused Hexaphyrin by Double Palladium Metalation"
Angew. Chem. Int. Ed., **2015**, *54*(25), 7323-7327.

32. Minjung Son, Kyu Hyung Park, Min-Chul Yoon, Pyosang Kim, and Dongho Kim
"Excited-State Vibrational Coherence in Perylene

Bisimide Probed by Femtosecond Broadband Pump-Probe Spectroscopy"
J. Phys. Chem. A, **2015**, *119*(24), 6275-6282.

33. Zebing Zeng, Sangsu Lee, Minjung Son, Kotaro Fukuda, Paula Mayorga Burrezo, Xiaojian Zhu, Qingbiao Qi, Run-Wei Li, Juan T. López Navarrete, Jun Ding, Juan Casado, Masayoshi Nakano, Dongho Kim, and Jishan Wu
"Push-Pull Type Oligo(N-annulated Perylene)quinodimethanes: Chain Length and Solvent Dependent Ground States and Physical Properties"
J. Am. Chem. Soc., **2015**, *137*(26), 8572-8583.

34. Yung Ji Choi, Daesub Hwang, Heejae Chung, Dong Young Kim and Dongho Kim
"Controlling the spatial distribution of quantum dots in nanofiber for light-harvesting devices"
NPG Asia Mater., **2015**, *7*, e202.

35. Shunichi Fukuzumi, Kei Ohkubo, Masatoshi Ishida, Christian Preihs, Bo Chen, Weston Thatcher Borden, Dongho Kim, and Jonathan L. Sessler
"Formation of Ground State Triplet Diradicals from Annulated Rosarin Derivatives by Triprotonation"
J. Am. Chem. Soc., **2015**, *137*(31), 9780-9783.

36. Anup Rana, Sangsu Lee, Dongho Kim and Pradeepta K. Panda
" β-Octamethoxy-Substituted 22π and 26π Stretched Porphycenes: Synthesis, Characterization, Photodynamics, and Nonlinear Optical Studies"
Chem. Eur. J., **2015**, *21*(34), 12129-12135.

37. Xueliang Shi, Sangsu Lee, Minjung Son, Bin Zheng, Jingjing Chang, Linzhi Jing, Kuo-Wei Huang, Dongho Kim and Chunyan Chi
"Pro-aromatic Bisphenaleno-thieno[3,2-b]thiophene versus Anti-aromatic Bisindeno-thieno[3,2-b]thiophene: Different Ground- state Properties and Applications for Field-effect Transistors"
Chem. Commun., **2015**, *51*(67), 13178-13180.

38. Fengkun Chen, Yong Seok Hong, Soji Shimizu, Dongho Kim, Takayuki Tanaka and Atsuhiro Osuka
"Synthesis of a Tetrabenzotetraaza[8]circulene by a "Fold-In" Oxidative Fusion Reaction"
Angew. Chem. Int. Ed., **2015**, *54*(36), 10639-10642.

39. Masatoshi Ishida, Daesub Hwang, Zhan Zhang, Yung Ji Choi, Juwon Oh, Vincent M. Lynch, Dong Young Kim, Jonanthan L. Sessler and Dongho Kim
"β-Functionalized Push–Pull Porphyrin Sensitizers in Dye-Sensitized Solar Cells: Effect of π-Conjugated Spacers"
ChemSusChem, **2015**, *8*(17), 2967-2977.

40. Young Mo Sung, Juwon Oh, Woojae Kim, Hirotaka Mori, Atsuhiro Osuka, and Dongho Kim
"Switching between Aromatic and Antiaromatic 1,3-Phenylene-Strapped [26]- and [28]Hexaphyrins upon Passage to the Singlet Excited State"
J. Am. Chem. Soc., **2015**, *137*(37), 11856-11859.

41. Weiming Huang, Seung-Kyu Lee, Young Mo Sung, Fulei Peng, Bangshao Yin, Ming Ma, Bo Chen, Shubin Liu, Steven Robert Kirk, Dongho Kim and Jianxin Song
"Azobenzene-Bridged Porphyrin Nanorings: Syntheses, Structures, and Photophysical Properties"
Chem. Eur. J., **2015**, *21*(43), 15328-15338.

42. Kyu Hyung Park, Pyosang Kim, Woojae Kim, Hideyuki Shimizu, Minwoo Han, Eunji Sim, Masahiko Iyoda, and Dongho Kim
"Excited-state Dynamic Planarization of Cyclic Oligothiophenes in the Vicinity of Ring-to-Linear Behavioral Turning Point"
Angew. Chem. Int. Ed., **2015**, *54*(43), 12711-12715.

43. Jooyoung Sung, Pyosang Kim, Benjamin Fimmel, Frank Würthner, and Dongho Kim
"Direct observation of ultrafast coherent exciton dynamics in helical π-stacks of self-assembled perylene bisimides"
Nat. Commun., **2015**, *6*, 8646.

44. Sung Cho, Jong Min Lim, Jung-Min You, Seungwon Jeon and Dongho Kim
"Efficient Electron Transfer Processes and Enhanced Electrocatalytic Activity of Cobalt(II) Porphyrin Anchored on Graphene Oxide"
Isr. J. Chem., **2015**, Accepted Manuscript.

45. Koji Naoda, Hirotaka Mori, Juwon Oh, Kyu Hyung Park, Dongho Kim, and Atsuhiro Osuka
"5,20-Di(pyridin-2-yl)-[28]Hexaphyrin(1.1.1.1.1.1): A Stable Hückel Antiaromatic Hexaphyrin Stabilized by Intramolecular Hydrogen Bonding and Protonation Induced Conformational Twist to Gain Möbius Aromaticity"
J. Org. Chem., **2015**, Accepted Manuscript.

46. Agnieszka Nowak-Król, Benjamin Fimmel, Minjung Son, Dongho Kim and Frank Würthner
"Photoinduced electron transfer (PET) versus excimer formation in supramolecular p/n-heterojunctions of perylene bisimide dyes and implications for organic photovoltaics"
Faraday Discuss., **2015**, Accepted Manuscript.

47. Woojae Kim, Jooyoung Sung, Kyu Hyung Park, Hideyuki Shimizu, Mika Imamura, Minwoo Han, Eunji Sim, Masahiko Iyoda, and Dongho Kim
"The Role of Linkers in the Excited-State Dynamic Planarization Processes of Macrocyclic Oligothiophene 12-Mers"
J. Phys. Chem. Lett., **2015**, Accepted Manuscript.

48. David Schmidt, Minjung Son, Jong Min Lim, Mei-Jin Lin, Ivo Krummenacher, Holger Braunschweig, Dongho Kim and Frank Würthner
"Perylene Bisimide Radicals and Biradicals: Synthesis and Molecular Properties"
Angew. Chem. Int. Ed., **2015**, Accepted Manuscript.

국내 외 학술회의 발표 (2014. 10 ~ 2015. 10)

국제 학술회의 강연

[초청 강연]

Dongho Kim "Spectroscopic Evidence for Baird's Rule: Reversal of Huckel Aromaticity in the Lowest Triplet-states of Hexaphyrins" **Michinoku International Symposium on Pophyrins, Phthalocyanines and Functional pi Molecules**, October 13-16, **2014**, Tohoku University, Japan.

Dongho Kim "Time and Space Resolved Spectroscopic Invesitgation" **Organic Materials Chemistry 2014 Program Review**, October 27-31, **2014**, Air Force Office of Scientific Research, U.S.A.

Dongho Kim "Spectroscopic Evidence for Baird's Rule: Reversal of Huckel Aromaticity in the Lowest Triplet-states of Hexaphyrins" **2015 Yonsei International Symposium on Nano-Bio Molecular Assembly**, January 09, **2015**, Yonsei University, Korea.

Dongho Kim "Spectroscopic Verification of Aromaticity Reversal in the Lowest Triplet State" **Commemoration Symposium for Prof. Fukuzumi's Retirement from O.U.**, April 29, **2015**, Osaka University, Japan.

Dongho Kim "Spectroscopic Verification of Aromaticity Reversal in the Lowest Triplet State" **Invitational Lecture at Kyoto University**, April 30, **2015**, Kyoto University, Japan.

Dongho Kim "Reversal of Hückel (Anti)Aromaticity in the Lowest Triplet-states of Hexaphyrins and Spectroscopic Evidence for Baird's Rule" **The 11th Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience (KJFP 2015)**, June 26-28, **2015**, The Korean Society of Photoscience, Korea.

Dongho Kim "Reversal of Hückel (Anti)Aromaticity in the Lowest Triplet-states of Hexaphyrins and Spectroscopic Evidence for Baird's Rule" **2015 Yonsei International Symposium (Time- and Space-resolved Spectroscopic Investigations on Various Molecular Systems)**, July 04, **2015**, Yonsei University, Korea.

Dongho Kim "Direct Observation of Ultrafast Coherent Exciton Dynamics in Helical pi-Stacks of Self-assembled Perlyene Bisimides" **POSTECH Satellite Meeting on "Chemistry & Light"**, August 07-09, **2015**, Postech, Korea.

Dongho Kim "Spectroscopic Evidence for Baird's Rule: Janus-Faced Hexaphyrins" **2015 Joint US-Korea NBIT-Taiwan Nanoscience Program Review and Technical Exchange**, October 26-30, **2015**, AFOSR/AOARD, Korea.

Dongho Kim "The Role of Electronic Coupling in Modulating the Photophysical Properties of Molecular Assemblies" **IBS Symposium: Molecular Imaging and Spectroscopy**, October 29, **2015**, Institute for Basic Science, Korea.

[기조 강연]

Dongho Kim "The Role of Electronic Coupling in Modulating the Photophysical Properties of Various Molecular Assemblies" **27th International Conference on Photochemistry**, June 30, **2015**, Korean Chemical Society, Korea.

Dongho Kim "Reversal of Hückel (Anti)Aromaticity in the Lowest Triplet-states of Hexaphyrins and Spectroscopic Evidence for Baird's Rule" **IUPAC-2015 45th World Chemistry Congress**, August 10, **2015**, International Union of Pure and Applied Chemistry, Korea.

국내 초청 강연

Dongho Kim "The Role of Electronic Coupling in Modulating the Photophysical Properties of Various Molecular Assemblies" **Invitational Lecture at Chungang University**, January 09, **2015**, Chungang University, Korea.

Dongho Kim "Ultrafast Coherent Exciton Dynamics in Helical π-Stacks of Self-Assembled Perylene Bisimides" **2015 The Korean Society of Photoscience**, August 25, **2015**, The Korean Society of Photoscience, Korea.

국제 학술회의 발표

[구두발표]

Dongho Kim "The Role of Electronic Coupling in Modulating the Photophysical Properties of Various Molecular Assemblies", **Photochemistry Gordon Research Conference (Photochemistry for the Future: New Approaches, Innovations and Applications)**, July 19-24, **2015**, Stonehill College, U.S.A.

Ji-Eun Lee "Single-Molecule Spectroscopic Studies on Perylene Bisimide-Based Systems in Solid and Solution Phase", **27th International Conference on Photochemistry**, June 30, **2015**, Jeju, Korea.

Jooyoung Sung "Direct Observation of Ultrafast Coherent Exciton Dynamics in Helical π-Stacks of Self-Assembled Perylene Bisimides", **27th International Conference on Photochemistry**, July 02, **2015**, Jeju, Korea.

Young Mo Sung "Reversal of Hückel (Anti)Aromaticity in the Lowest Triplet-states of Hexaphyrins and Spectroscopic Evidence for Baird's Rule" **27th International Conference on Photochemistry**, July 02, **2015**, Jeju, Korea.

[포스터 발표]

Dongho Kim "Direct Observation of Ultrafast Coherent Exciton Dynamics in Helical π-Stacks of Self-Assembled Perylene Bisimides", **Photochemistry Gordon Research Conference (Photochemistry for the Future: New Approaches, Innovations and Applications)**, July 19-24, **2015**, Stonehill College, U.S.A.

Dongho Kim "Spectroscopic Evidence for Baird's Rule: Janus-Faced Hexaphyrins", **International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM): Global Research Laboratory - Nanotechnology**, October 25-29, **2015**, IUMRS-ICAM 2015, U.S.A.

Juwon Oh "Unique Ultrafast Energy Transfer in a series of Phenylene-Bridged Subporphyrin-Porphyrin Hybrids", **Michinoku International Symposium on Pophyrins, Phthalocyanines and Functional pi Molecules**, October 13-16, **2014**, Tohoku University, Japan.

Won-Young Cha "Realization of Three-Dimensional Aromaticity in Bridged Core-Modified Octaphyrin", **Michinoku International Symposium on Pophyrins, Phthalocyanines and Functional pi Molecules**, October 13-16, **2014**, Tohoku University, Japan.

Ji-Eun Lee "A Single-Molecule Spectroscopic Study on Surface-Immobilized Perylene Bisimide in Solution Phase", **27th International Conference on Photochemistry**, July 02, **2015**, Jeju, Korea.

Jooyoung Sung "Direct Observation of Ultrafast Coherent Exciton Dynamics in Helical π-Stacks of Self-Assembled Perylene Bisimides", **27th International Conference on Photochemistry**, July 02, **2015**, Jeju, Korea.

Young Mo Sung "Reversal of Hückel (Anti)Aromaticity in the Lowest Triplet-states of Hexaphyrins and Spectroscopic Evidence for Baird's Rule", **27th International Conference on Photochemistry**, July 02, **2015**, Jeju, Korea.

Kyu Hyung Park "Excited-State Dynamic Planarization and Exciton Delocalization Processes in π-Conjugated Macrocyclic Oligothiophenes", **27th International Conference on Photochemistry**, July 02, **2015**, Jeju, Korea.

Juwon Oh "Unique Ultrafast Energy Transfer in a Series of Phenylene-Bridged Subporphyrin-Porphyrin Hybrids", **27th International Conference on Photochemistry**, July 02, **2015**, Jeju, Korea.

Minjung Son "Excited-State Vibrational Coherence in Perylene Bisimide Probed by Femtosecond Broadband Pump-Probe Spectroscopy", **27th International Conference on Photochemistry**, July 02, **2015**, Jeju, Korea.

Sujin Ham "Structure-Property Relationship of Macrocyclic Porphyrin Arrays Probed by Single-Molecule Defocused Wide-Field Imaging", **27th International Conference on Photochemistry**, July 02, **2015**, Jeju, Korea.

Woo-Jae Kim "Spectroscopic Investigation of Linker Effects in π-Conjugated Macrocyclic Oligothiophenes Using Broadband Fluorescence Up-conversion Spectroscopy", **27th International Conference on Photochemistry**, July 02, **2015**, Jeju, Korea.

Ji-Eun Lee "Observation of Hydrophobic Hydration of Surface-Immobilized Perylene Bisimide in Solution Phase Using Single-Molecule Fluorescence Spectroscopy", **2015 Yonsei International Symposium (Time- and Space-resolved Spectroscopic Investigations on Various Molecular Systems)**, July 04, **2015**, Yonsei University, Korea.

Jooyoung Sung "Direct Observation of Ultrafast Coherent Exciton Dynamics in Helical π-Stacks of Self-Assembled Perylene Bisimides", **2015 Yonsei International Symposium (Time- and Space-resolved Spectroscopic Investigations on Various Molecular Systems)**, July 04, **2015**, Yonsei University, Korea.

Young Mo Sung "Reversal of Hückel (Anti)Aromaticity in the Lowest Triplet-states of Hexaphyrins and Spectroscopic Evidence for Baird's Rule", **2015 Yonsei International Symposium (Time- and Space-resolved Spectroscopic Investigations on Various Molecular Systems)**, July 04, **2015**, Yonsei University, Korea.

Kyu Hyung Park "Deterministic Effect of Excited-State Dynamic Planarization on the Extent of Exciton Delocalization in π-Conjugated Macrocyclic ", **2015 Yonsei International Symposium (Time- and Space-resolved Spectroscopic Investigations on Various Molecular Systems)**, July 04, **2015**, Yonsei University, Korea.

Juwon Oh "Efficient Energy Transfer Process in a Series of Phenylene-Bridged Subporphyrin-Porphyrin Hybrids", **2015 Yonsei International Symposium (Time- and Space-resolved Spectroscopic Investigations on Various Molecular Systems)**, July 04, **2015**, Yonsei University, Korea.

Minjung Son "Direct Observation of Excimer-Mediated Intramolecular Electron Transfer in a Cofacially Stacked Perylene Bisimide Dimer", **2015 Yonsei International Symposium (Time- and Space-resolved Spectroscopic Investigations on Various Molecular Systems)**, July 04, **2015**, Yonsei University, Korea.

Sujin Ham "Structure-Property Relationship of Macrocyclic Porphyrin Arrays Probed by Single-Molecule Defocused Wide-Field Imaging", **2015 Yonsei International Symposium (Time- and Space-resolved Spectroscopic Investigations on Various Molecular Systems)**, July 04, **2015**, Yonsei University, Korea.

Woo-Jae Kim "Spectroscopic Investigation of Linker Effects in π-Conjugated Macrocyclic Oligothiophenes Using Broadband Fluorescence Up-conversion Spectroscopy", **2015 Yonsei International Symposium (Time- and Space-resolved Spectroscopic Investigations on Various Molecular Systems)**, July 04, **2015**, Yonsei University, Korea.

Sangsu Lee "Excited-State Electronic Couplings in 1,3-Butadiyne-Bridged Zn(II)Porphyrin Dimer and Trimer", **2015 Yonsei International Symposium (Time- and Space-resolved Spectroscopic Investigations on Various Molecular Systems)**, July 04, **2015**, Yonsei University, Korea.

Heejae Chung "Size-Dependence of Excitation Energy-Related Surface Trapping Dynamics in PbS Quantum Dots", **2015 Yonsei International Symposium (Time- and Space-resolved Spectroscopic Investigations on Various Molecular Systems)**, July 04, **2015**, Yonsei University, Korea.

Won-Young Cha "Realization of Three-Dimensional Aromaticity in Bridged Core-Modified Octaphyrin", **2015 Yonsei International Symposium (Time- and Space-resolved Spectroscopic Investigations on Various Molecular Systems)**, July 04, **2015**, Yonsei University, Korea.

Yung Ji Choi "Controlling the Spatial Distribution of Quantum Dots in Nanofiber for Light-Harvesting Devices", **2015 Yonsei International Symposium (Time- and Space-resolved Spectroscopic Investigations on Various Molecular Systems)**, July 04, **2015**, Yonsei University, Korea.

Tae-Woo Kim "Investigation of Size-Dependence of Structural Inhomogeneity in Linear Oligothiophenes by Ensemble and Single-Molecule Spectroscopy", **2015 Yonsei International Symposium (Time- and Space-resolved Spectroscopic Investigations on Various Molecular Systems)**, July 04, **2015**, Yonsei University, Korea.

Sang Hyeon Lee "Environmental Effects on Structure of Perylene Bisimide Macrocycles Revealed by Single-Molecule Spectroscopy", **2015 Yonsei International Symposium (Time- and Space-resolved Spectroscopic Investigations on Various Molecular Systems)**, July 04, **2015**, Yonsei University, Korea.

Jooyoung Sung "Ultrafast Frenkel Exciton Dynamics in Helical π-Stacks of Self-Assembled Perylene Bisimides", **The 12th Femtochemistry Conference (FEMTO12)**, July 12 - 17, **2015**, The Hamburg Center for Ultrafast Imaging, Germany.

Kyu Hyung Park "Excited-State Vibrational Wave Packet Motion in Perylene Bisimide Investigated by Femtosecond Broadband Pump-Probe Spectroscopy", **The 12th Femtochemistry Conference (FEMTO12)**, July 12 - 17, **2015**, The Hamburg Center for Ultrafast Imaging, Germany.

Young Mo Sung "The protonation effect in retrieving aromaticity of larger expanded porphyrins", **IUPAC-2015 45th World Chemistry Congress**, August 09 - 14, **2015**, BEXCO, Korea.

Heejae Chung "Size-Dependence of Excitation Energy-Related Surface Trapping Dynamics in PbS Quantum Dots", **IUPAC-2015 45th World Chemistry Congress**, August 09 - 14, **2015**, BEXCO, Korea.

Won-Young Cha "Realization of Three-Dimensional Aromaticity in Bridged Core-Modified Octaphyrin", **IUPAC-2015 45th World Chemistry Congress**, August 09 - 14, **2015**, BEXCO, Korea.

Sangsu Lee "Competition between electronic and vibrational relaxation processes of Zn(II)porphyrin–[26]hexaphyrin–Zn(II)porphyrin arrays", **IUPAC-2015 45th World Chemistry Congress**, August 09 - 14, **2015**, BEXCO, Korea.

Juwon Oh "Investigation of Efficient Energy Transfer processes in Phenylene-Bridged Subporphyrin-Porphyrin Hybrids", **IUPAC-2015 45th World Chemistry Congress**, August 09 - 14, **2015**, BEXCO, Korea.

Yung Ji Choi "Controlling the Spatial Distribution of Quantum Dots in Polymer Nanofiber for Dye-Sensitized Solar Cells", **IUPAC-2015 45th World Chemistry Congress**, August 09 - 14, **2015**, BEXCO, Korea.

Sujin Ham "Structure-Property Relationship of Macrocyclic Porphyrin Arrays Probed by Single-Molecule Defocused Wide-Field Imaging", **IUPAC-2015 45th World Chemistry Congress**, August 09 - 14, **2015**, BEXCO, Korea.

Woo-Jae Kim "Linker Effects in π-Conjugated Macrocyclic Oligothiophenes Probed by Broadband Fluorescence Up-conversion Spectroscopy", **IUPAC-2015 45th World Chemistry Congress**, August 09 - 14, **2015**, BEXCO, Korea.

국내 학술회의 발표

[구두 발표]

Jooyoung Sung "Direct Observation of Ultrafast Exciton Dynamics in Helical π-stacks of Self-assembled Perylene Bisimides Using Femtosecond Broadband Fluorescence Upconversion Spectroscopy", **115th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 15, **2015**, Kintex, Goyang, Korea.

[포스터 발표]

Ji-Eun Lee "Fluorescence Dynamics of Surface-Immobilized PBI in Solution Phase Probed by Single-Molecule Fluorescence Spectroscopy", **115th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 15, **2015**, Kintex, Goyang, Korea.

Young Mo Sung "Spectroscopic Evidence for Baird's Rule: Reversal of Huckel Aromaticity in the Lowest Triplet-States of Hexaphyrins", **115th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 15, **2015**, Kintex, Goyang, Korea.

Heejae Chung "Size-Dependence of Excitation Energy-Related Surface Trapping Dynamics in PbS Quantum Dots", **115th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 15, **2015**, Kintex, Goyang, Korea.

Won-Young Cha "Realization of Three-Dimensional Aromaticity in Bridged Core-Modified Octaphyrin", **115th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 15, **2015**, Kintex, Goyang, Korea.

Sangsu Lee "Ultrafast Excited-State Energy Relaxation Dynamics of Porphyrin-[26]Hexaphyrin-Porphyrin Tape", **115th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 15, **2015**, Kintex, Goyang, Korea.

Kyu Hyung Park "Excited-State Low-frequency Vibrational Coherence in Perylene Bisimide Probed by Femtosecond Pump-Probe Spectroscopy", **115th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 15, **2015**, Kintex, Goyang, Korea.

Yung Ji Choi "Controlling the Spatial Distribution of Quantum Dots in Polymer Nanofiber for Dye-Sensitized Solar Cells", **115th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 15, **2015**, Kintex, Goyang, Korea.

Juwon Oh "Unique Ultrafast Energy Transfer in a Series of Phenylene-Bridged Subporphyrin-Porphyrin Hybrids", **115th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 15, **2015**, Kintex, Goyang, Korea.

Minjung Son "Spectroscopic Demonstration of Exciton Dynamics and Excimer Formation in a Sterically Controlled Perylene Bisimide Dimer Aggregate", **115th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 15, **2015**, Kintex, Goyang, Korea.

Sujin Ham "Structure-Property Relationship of Two-Dimensionally Extended Benzoporphyrin Arrays Probed by Single-Molecule Fluorescence Spectroscopy", **115th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 15, **2015**, Kintex, Goyang, Korea.

Tae-Woo Kim "Investigation of Size-Dependence of the Structural Inhomogeneity in Linear Oligothiophenes by Single-Molecule Spectroscopy", **115th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 15, **2015**, Kintex, Goyang, Korea.

Sang Hyeon Lee "Photophysical Study of Ethyne-Bridged Porphyrin Arrays by Single-Molecule Fluorescence Spectroscopy", **115th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 15, **2015**, Kintex, Goyang, Korea.

Jae-won Cho "Intramolecular Interactions of Highly π-Conjugated Perylenediimide Oligomers Probed by Single-Molecule Spectroscopy", **115th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 15, **2015**, Kintex, Goyang, Korea.

Woo-Jae Kim "Linker Effects in π-Conjugated Macrocyclic Oligothiophenes with Broadband Fluorescence Up-conversion Spectroscopy", **115th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 15, **2015**, Kintex, Goyang, Korea.

Seung Kyu Lee "Photoinduced Twisted Intramolecular Charge Transfer in meso-Diarylamino Subporphyrins", **115th General Meeting of the Korean Chemistry Society**, April 15, **2015**, Kintex, Goyang, Korea.

Taeyeon Kim "Extent of Excited-State Dynamics Planarization and Exciton Delocalization Processes in π-Conjugated Macrocyclic Oligothiophene", **Advanced Lasers and Their Applications 2015**, May 08, **2015**, Jeju, Korea.

Yongseok Hong "Direct Observation of Ultrafast Coherent Exciton Dynamics in Helical π-Stacks of Self-Assembled Perylene Bisimdes", **Advanced Lasers and Their Applications 2015**, May 08, **2015**, Jeju, Korea.

Seok Il Jung "Investigation on Excited-State Vibrational Coherence in Perylene Bisimide Using Femtosecond Broadband Pump-Probe Spectroscopy", **Advanced Lasers and Their Applications 2015**, May 08, **2015**, Jeju, Korea.

Seung Kyu Lee "Unique Ultrafast Energy Transfer in a Series of Phenylene-Bridged Subporphyrin-Porphyrin Hybrids", **Advanced Lasers and Their Applications 2015**, May 08, **2015**, Jeju, Korea.

학술회의 개최 및 연사 초청 (2014. 10 ~ 2015. 10)

학술회의 개최

2015. 05.08
The 16th Raman Workshop on Nanophotonics and Nanospectroscopy, Yonsei University, Korea.

2015. 06. 28 ~ 2015. 07. 03
27th International Conference on Photochemistry, ICC Jeju, Korea. (Co-chair)

2015. 07. 04 ~ 2015. 07. 05
2015 Yonsei International Symposium (Time- and Space-resolved Spectroscopic Investigations on Various Molecular Systems), Yonsei University, Korea.

연사 초청

Dr. Hanju Rhee (Korea Basic Science Institute, Korea) "Two-dimensional Electronic Spectroscopy / Chiroptical measurement", 연세대학교 화학과 세미나, June 04, **2015**, Yonsei University, Korea.

Prof. Hiroshi Imahori (Kyoto University, Japan) "Molecular Engineering of Organic Materials for Energy and Biological Application", 연세대학교 화학과 세미나, May 22, **2015**, Yonsei University, Korea.

Prof. Youngmi Kim (Dankook University, Korea) "Design and Application of Fluorescent Materials", 연세대학교 화학과 세미나, May 28, **2015**, Yonsei University, Korea.

Prof. Jong-Man Kim (Hanyang University, Korea) "Supramolecular Conjugated Polymer Sensor", 연세대학교 화학과 세미나, September 10, **2015**, Yonsei University, Korea.

FPIES

기능성 파이전자 시스템 분광학 연구실

Spectroscopy Laboratory for Functional π-Electronic Systems

서울 특별시 서대문구 연세로 **50**

TEL. (02) 2123-2436, 7620 I Fax. (02) 2123-2434 I http: //www.FPIESlab.com

YONSEI UNIVERSITY