

GOVP1200210253

661.805
73736

2000-N-NL-01-C-117

유기 광전자 물질의 합성

고려대학교

과학기술부

제 출 문

과학기술부 장관 귀하

본 보고서를 “유기 광전자 물질의 합성”과제 의 보고서로 제출합니다.

2001. 12.

주관연구기관명 : 고려대학교

주관연구책임자 : 조 봉 래

연 구 원 : 전 승 준

연 구 원 : 조 민 행

요 약 문

I. 제 목 : 유기 광전자 물질의 합성

II. 연구개발의 목적 및 필요성

유기 비선형 광학 물질은 광스위치, 광 정보 저장 등 전자 소자로서의 응용 가능성 때문에 많은 연구의 대상이 되고 있다. 이 연구에서는 분자의 초편극률이 클 뿐만 아니라 고체상태에서 자발적으로 배열하여 거시적 비선형 광학성질이 크고, 이완의 문제가 없는 전혀 새로운 개념의 팔중극자 분자를 개발하는 데 그 첫 번째 목적을 두었다. 이광자 염료는 에너지가 낮은 두 개의 광자를 흡수하여 들뜬 상태에 도달할 수 있는 물질이다. 이와 같은 물질은 빛 조절자 (optical limiter), 이광자 형광 현미경 (two-photon microscopy), 레이저 치료 (photodynamic therapy) 등에 이용할 목적으로 많은 연구가 진행되고 있다. 이 연구의 핵심적인 목표는 이광자 흡수 효율이 뛰어난 물질을 합성하는 것이다. 본 연구에서는 이론 및 실험적인 방법을 사용하여, 다양한 구조를 가진 물질에 대한 구조-성질 관계를 규명하고 그 결과를 토대로 성능이 향상된 새로운 구조를 가진 물질을 설계하여 합성하고자 하였다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

다양한 구조를 가진 팔중극자를 합성하여 비선형 광학성질을 Hyper Rayleigh scattering (HRS) 방법으로 측정하여 구조-성질 관계를 조사하였다. 또한 결정구조를 조사하여 고체상태에서 분자의 배열을 규명하였으며, 그 결과를 바탕으로 이차 비선형 광학 성질(β) 및 거시적인 비선형 광학 성질(SHG)이 뛰어난 물질을 합성하였다. 또한 팔중극자 분자의 이광자 흡수 효율 및 이광자 흡수효율과 이차비선형 광학 성질간의 관계를 이론과 실험적인 방법으로 규명하였다.

IV. 연구개발결과

팔중극자 분자의 비선형 광학성질은 전하이동 정도에 따라 규칙적으로 증가하였다. 이 결과로부터 팔중극자 분자의 구조-성질 관계를 확립하였으며, $\beta(0)$ 값이 매우 큰 팔중극자 분자와 팔중극자 고분자 및 고체상태에서 자발적으로 배열하여 이차 조화파 (SHG)의 세기가 매우 큰 유기 비선형 광학 결정을 합성하였다. 이 결과는 폴링의 필요 없이 자발적인 배열에 의해 매우 큰 SHG를 나타내며, 장시간 동안 이완되지 않는 물질을 개발하고자 하는 유기 비선형 광학 물질 연구의 궁극적인 목표를 달성한 최초의 성공적인 예이며, 이 분야의 연구에 새로운 지평을 열 것으로 기대된다. 또한 이광자 흡수 효율이 매우 높은 팔중극자 물질을 합성하였으며, 이차 비선형 광학 성질과 이광자 흡수 효율 사이에 직선관계가 존재한다는 사실을 실험과 이론적인 연구를 통해 확립하였다. 이것은 이 두 가지의 성질을 동시에 가지는 최초의 물질이며, 각각의 성질 또한 다른 물질에 비해 뛰어나므로, 이와 같은 성질을 이용한 전혀 새로운 개념의 광전자 기술이 탄생할 가능성이 있다.

V. 연구개발 결과의 활용계획

자발적인 배열에 의해 SHG를 나타내는 물질은 유리 표면에 진공증착 시켜 만든 박막의 실용화 가능성을 조사중이다. 또한 이들 분자를 유기 결정 및 초분자 집합체의 형태로 만들어 실용화시키는 연구도 수행할 계획이다. 이 연구에서 합성한 팔중극자 이광자 염료는 이광자 흡수효율이 매우 클 뿐만 아니라 열 안정도 역시 뛰어나므로 진공증착을 이용한 박막의 제조가 가능할 것이다. 이광자 흡수성질은 분자의 배열에 무관하므로 이 박막은 적외선 검출기 및 optical limiter 등의 용도로 바로 활용할 수 있다. 또한 이 물질은 지금까지 알려진 물질 중 이광자 형광을 가장 세게 내는 물질이므로, 적당한 작용기를 도입하여 생체분자에 결합시킴으로써 생체분자 이미징 등에 활용할 계획이다.

S U M M A R Y

I. Title : Synthesis of organic opto-electronics materials

II. Objectives

Organic nonlinear optical (NLO) materials have been extensively investigated for possible applications in the optical and opto-electronic devices. The principal objective of this research is to synthesize two-dimensional octupoles with large first hyperpolarizability, which could spontaneously assemble noncentrosymmetric crystals to exhibit significant second harmonic generation (SHG). Another optical nonlinearity under intensive research is the two-photon absorption (TPA) process, which have been found to be useful for a variety of applications such as three-dimensional optical storage, two-photon fluorescence excitation microscopy, two-photon optical power limiting, two-photon upconverted lasing, and photodynamic therapy. The second objective of this research is to establish the structure-TPA property relationship of octupolar molecules and to synthesize two-photon materials with very large TPA properties.

III. Scope of the research

A variety of octupolar molecules has been synthesized and their first hyperpolarizabilities were determined by Hyper Rayleigh scattering method. The structure-NLO property relationship was established and the X-ray structure of the octupole was determined. The two-photon absorption properties of octupolar molecules were investigated both by experiment and theory. The relationship between the NLO and TPA properties of the octupoles was studied and molecules with very large NLO and TPA properties were synthesized.

IV. Results

The first-hyperpolarizability of these octupoles increased monotonically with the extent of charge transfer. By utilizing appropriate donor-acceptor pair, molecules with unprecedentedly large β were synthesized. Moreover, 1,3,5-tricyano-2,4,6-tris(styryl)benzene derivatives spontaneously assembled noncentrosymmetric crystals, which exhibited significant SHG. This result provides a new design strategy for the synthesis of NLO materials with significant bulk nonlinearity, which may ultimately lead to the electro-optic devices without electric poling. Furthermore, these octupoles not only show large first hyperpolarizability but exhibit efficient TPA property. A linear relationship between these two nonlinear optical properties were confirmed experimentally with an additional supporting evidence from semiempirical calculation.

V. Plans for applications

The films, organic crystals, and supramolecules of these two-dimensional octupoles will be prepared and the SHG of these materials will be determined to assess their potential for possible application in the electro-optic device fabrication without electric poling. Films of two-photon dyes will also be prepared and their potential as IR detector and optical limiter will be investigated. The intense two-photon induced fluorescence of the TPA dyes will be developed for possible application in two-photon-imaging and two-photon sensor.

C O N T E N T S

Chapter 1. Introduction	8
Chapter 2. Background	11
Chapter 3. Results	13
Chapter 4. Degree of objectives fulfillment	29
Chapter 5. Plans for application	30
Chapter 6. References	31

목 차

제 1 장 서론	8
제 2 장 국내외 기술개발 현황	11
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	13
제 4장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도	29
제 5 장 연구개발결과의 활용계획	30
제 6 장 참고문헌	31

제 1 장 서론

21세기에는 인터넷의 이용량이 증가하고 디지털 TV가 방영됨에 따라 음성, 화상, 문자, 도형 등의 형태로 전송되는 정보의 양이 기하급수적으로 증가할 것이 예상된다. 이와 같은 정보를 처리하기 위해서는 초고속 광 스위치 및 초고밀도 광기록 매체의 개발이 필수적이다. 또한 모든 국민이 다양한 의료혜택을 누리기 위해서는 획기적인 의료기술의 발전이 요구되고 있다. 본 연구에서는 이와 같은 목적에 응용될 수 있는 물질로써 유기 비선형 광학 물질과 이광자 염료를 개발하였다.

(1) 유기 비선형 광학 물질

유기 비선형 광학 물질은 미래의 광통신 산업에서 필수적인 광 변조기, 광학 스위치 등의 광소자와 빛의 2차 및 3차 주파수 변조의 매질로써 사용되는 물질이다. 현재 가장 널리 사용되고 있는 비선형 광학 물질은 LiNbO_3 와 GaAs 등과 같은 무기재료이다. 그러나 이들은 생산 공정의 어려움으로 인하여 21세기의 막대한 정보소자의 수요를 감당하기에는 경제적인 측면에서의 제약이 있다. 반면에 유기 비선형 광학물질은 다양한 합성방법을 사용하여 원하는 전자 및 광학 성질을 가진 분자들을 비교적 쉽게 합성할 수 있고, 광신호 및 전산 정보의 처리에 필수적인 초고속 감응 속도를 가지며, 상대적으로 낮은 유전상수와 굴절률로 인하여 넓은 주파수 영역에서 사용할 수 있고, 가공성이 뛰어난 장점을 가지고 있다. 따라서 이 물질에 대한 연구가 기능성 신소재 분야에서 핵심적인 기술의 하나로 자리잡고 있다. 지금까지 이 분야의 연구는 컨쥬게이션 결합의 양끝에 전자 주개와 받개가 결합된 이중극자 분자를 대상으로 구조-성질 관계를 조사하고, 그 결과를 토대로 β 값이 큰 분자를 합성하여, 그것을 고분자에 결합시켜 전기 광학적 성질 및 열 안정도가 뛰어난 물질을 개발하는 방법으로 진행되어 왔다.¹ 이 연구의 근본적인 문제점은 이중극자 비선형 광학물질로부터 전기 광학적 성질을 얻기 위해서는 고체상태에서 이들 분자를 같은 방향으로 배열시켜야 한다는 것이다. 이 목적으로 가장 널리 사용되는 방법은 전기적 폴링 (electric poling)이다. 그러나 이것은 매우 높은 전압을 필요로 하며, 시간이 지남에 따라 이중극자 분자의 배열이 열역학적으로 안정한 반대방향으로 이완되어 전기 광학적 성질이 감소하는 등의 단점이 있다. 만일 폴링이 필요 없는 유기 비선형 광학물질의 개발에 성공한다면 이 분야의 발전에 획기적인 기여를 할 수 있을 것이다.

이와 같은 물질은 광굴절성 물질을 이용하여 초고밀도 광기록 매체 및 삼차원 홀로그래피 등을 개발하고자 하는 연구에서도 혁신적인 발전을 가져올 것이다. 현재 가장 많이 연구되고 있는 광굴절성 물질은 photo charge generator, photoconductor, charge trap 및 이차 비선형 광학 발색단을 결합시킨 광굴절성 고분자이다.² 이 물질이 광굴절성을 나타내기 위해서는 두께가 1 mm 이상인 균일한 필름을 만들고, 여기에 100 kV이상의 전압을 걸어 주어 이중극자 분자를 폴링시켜 이차 비선형 광학 성질을 나타내도록 해야한다. 이 정도의 전압을 걸어주어야 작동을 하는 장치를 상용화한다는 것은 거의 불가능에 가까운 일이므로, 폴링이 필요 없는 비선형광학 물질의 개발은 광굴절성 물질의 연구에서도 반드시 극복해야할 핵심적인 과제가 될 것이다.

본 연구에서는 폴링이 필요 없는 전혀 새로운 개념의 비선형 광학 물질을 개발하는 데 그 첫 번째 목적을 두었다. 이와 같은 목적을 달성하기 위하여 β 값이 클 뿐만 아니라, 고체상태에서 자

발적으로 배열하여 큰 SHG (second harmonic generation, 거시적 비선형 광학 성질)를 나타내며, 이완의 문제가 없는 물질을 개발하고자 하였다. 본 연구에서는 이중극자 세 개가 Y자의 형태로 배치된 평면 팔중극자 분자를 설계하여, 다양한 유도체를 합성하고 비선형 광학 성질을 측정함으로써 구조-성질 관계를 확립하였다. 이 결과를 토대로 열 안정도와 이차 비선형 광학성질이 뛰어난 새로운 팔중극자 분자를 합성할 수 있었으며, 고체상태에서 자발적으로 비대칭구조를 이루어 매우 큰 SHG를 나타내는 물질을 개발하였다.

(2) 이광자 염료

비선형 광학 현상의 하나인 이광자 흡수(two photon absorption)는 두개의 광자를 흡수하여 들뜬 상태에 쉽게 도달하는 현상이다.³ 현재 미국, 일본 등의 선진국에서는 이광자 염료의 이와 같은 특성과 좋은 투과력을 지니는 장파장의 빛을 이용하여 메모리 용량이 10^{12} bits cm^{-3} 이상인 삼차원적 초고밀도 기록매체와 optical waveguide에 응용할 수 있는 미세 삼차원 구조를 만들고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다.⁴ 이광자 염료를 광기록매체로 사용하기 위해서는 이광자 흡수효율이 클 뿐만 아니라, 이광자 중합 반응을 효율적으로 일으킬 수 있는 물질을 개발하여야 한다.

이광자 염료는 적외선 검출기에 이용될 수 있다.^{3,4} IR레이저의 초점을 맞추고, 빔살 (beam)을 align하는 등의 실험을 하기 위해서는 적외선 검출기가 필수적이다. 현재 사용되고있는 적외선 검출기는 적외선의 열에너지에 의해 빛을 방출하는 물질을 카드 표면에 발라두어 불투명하며, 빛이 통과하는 방향과 빛의 세기를 알 수 없고, 쉽게 분해하는 등의 단점을 가지고 있다. 이와 같은 문제점은 이광자 흡수 효율이 뛰어난 물질을 고분자에 섞거나 결합시켜 얇은 필름을 만들면 해결할 수 있을 것이다. 이광자 염료의 또 다른 응용분야는 optical limiter이다. IR레이저는 눈에 보이지 않는 매우 센 빛을 방출하므로 이 파장의 빛을 흡수할 수 있는 물질에 닿으면 큰 손상을 입힌다. 이광자 흡수 효율이 큰 물질을 사용하면 이와 같은 위험으로부터 보호를 받을 수 있다. 이광자 염료를 통과한 빛의 세기는 $I(L) = I_0 / (1 + I_0 L N \delta)$ 로 나타낼 수 있다. 여기서 I_0 와 I 는 각각 쪼여준 빛과 통과한 빛의 세기이며, L 은 필름의 두께, N 은 단위 부피당 이광자 염료의 밀도, δ 는 이광자 흡수 효율을 각각 나타낸다. 따라서 이광자 흡수 효율이 큰 물질을 사용하여 표면에 코팅을 시키거나, 이광자 염료를 포함한 얇은 두께의 필름을 만들어도 통과하는 빛의 세기는 매우 크게 줄어줄 가능성이 있다.

이광자 염료는 생체영상기술에 이용될 수 있다.^{5,6} 이광자 현미경은 현재 사용되고 있는 MRI나 최근에 개발된 confocal microscopy보다 해상도가 훨씬 크며, 빛의 에너지가 낮고 투과력이 뛰어나 세포의 손상 없이 깊은 곳까지 관찰할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 그러나 이 기술은 현재 사용되고 있는 발색단의 이광자 흡수율이 작다는 한계로 인하여 상용화되기 어렵다는 난점이 있다. 따라서 이광자 염료에 대한 구조-성질 관계의 연구 결과를 바탕으로 포르피린과 같이 생체세포에 쉽게 결합할 수 있는 물질의 구조를 변화시켜 이광자 흡수율이 향상된 유도체를 합성한다면, 이광자 현미경을 응용한 생체영상기술은 비교적 쉽게 실용화시킬 수 있을 것이다.

이광자 염료의 또 다른 응용 가능성은 레이저 치료기술의 개발에서 찾을 수 있다.⁷ 현재 이 분야의 연구는 포르피린과 같은 일광자 염료(one-photon dye)를 암세포에 결합시킨 다음,

optical fiber로써 염료에 630 nm의 빛을 쬐여 들뜨게 한 후 계간전이에 의해 삼중항 상태를 만들어, 그것이 직접 암세포를 공격하거나, 에너지 전달에 의해 생성된 단일항 산소가 암세포를 산화시켜 암을 치료하는 방법을 개발하고 있으며, 현재 임상실험을 하는 단계에 도달하였다. 이 방법은 염료가 결합된 세포만 선택적으로 죽일 수 있는 장점이 있으나, 빛의 파장이 짧아 생체 조직 내부로의 투과력이 약하며 정상세포가 손상을 입을 가능성이 있다. 이와 같은 문제점은 이광자 염료를 이용하면 완전히 해결할 수 있다. 그러나 이광자 염료를 레이저 치료에 응용한 연구 결과는 아직 발표되지 않았다. 이 기술을 실용화시키기 위해서는 이광자 흡수율이 크고, 생체세포에 쉽게 결합할 수 있으며, 삼중항 상태의 수명이 긴 새로운 물질을 개발하여야 한다. 따라서 이와 같은 특성을 가진 염료를 합성하는 연구는 이 기술의 실용화를 위해 무엇보다도 선행되어야 할 과제이다.

상기한 바와 같이 이광자 흡수는 다양한 구조를 가진 물질에서 관찰되었으며, 광정보저장 장치, IR검출기, optical limiter, 이광자 현미경 및 이광자 레이저 치료 등에 응용할 수 있다는 가능성이 확인되었다. 이것을 이와 같은 가능성을 정보통신, 생체 및 의과학 등의 분야의 핵심 소자를 제작하는 신기술의 확립 단계로 발전시키기 위해서는 구조와 성질간의 연구를 통한 각 목적에 필요한 이광자 염료를 합성하는 것이 필수적이다. 본 연구에서는 다양한 구조를 가진 이중극자, 사중극자 및 팔중극자 유도체를 합성하여 이광자 흡수효율을 측정하고, 실험 및 이론적인 방법으로 구조-성질관계를 확립하였다. 그 결과 지금까지 알려진 물질 중 이광자 흡수 효율이 가장 큰 새로운 팔중극자 분자를 개발하였다.

제 2 장 국내외 기술개발 현황

광섬유를 이용한 광통신 기술은 빛을 이용하여 대량의 정보를 전송할 수 있는 기술로써 무선통신 기술, 네트워킹 기술 등과 함께 21세기에 도래할 정보화 사회의 구축에 기반을 다지는 핵심 기술이다. 기존의 광통신은 광펄스를 전자적으로 구동하여 사용하고 있으나, 이 방법으로는 수백 나노초 이하의 짧은 전기적 펄스를 만들 수 없다는 한계가 있다. 그러나 비선형 광학물질을 사용할 경우 펨토(10^{-15})초급 광펄스를 만들 수 있어 기존의 전자기술에 의한 수십 Gbps급 광통신 시스템보다 수백배 이상 빠른 초당 Terabit (10^{12} bit)급 이상의 초고속 광통신이 가능하게 된다. 유기 비선형 광학물질은 이와 같은 초고속 광스위칭뿐만 아니라, 초고밀도 광기록 매체의 개발에도 이용될 수 있으므로 많은 연구가 되어왔다. 그러나 이 물질의 실용화 연구는 여러 가지 기술적인 제약 때문에 한계에 도달한 것으로 인식되고 있었다. 최근에 Dalton교수가 실용화에 필요한 성능보다 훨씬 더 뛰어난 전기광학 계수(90 pm/V)를 나타내는 유기광전자 소자를 개발하였으며, 벨연구소에서는 저장 용량이 124 GB/in, 전송속도가 40 MBps인 홀로그래픽 장치를 개발함으로써 실용화의 가능성이 높아짐에 따라 이 분야에 대한 관심은 다시 높아지고 있다.¹ 국내에서도 LG전자가 광전자 소자의 개발에 착수하는 등 차세대 고집적 광메모리 및 광전자 소자의 개발에 유기 비선형 광학물질을 응용하는 연구는 최근에 와서 더욱 활발해지고 있다.

유기 광기록 관련 국내 산업의 수준은 두 개의 대기업에서 3.95GB DVD-R 및 CD-RW를 개발하였고, 몇 개의 기업체와 대학에서 4.7GB DVD-R 및 고밀도용 유기광기록재료 개발연구와 홀로그래피용 차세대 초고밀도 정보저장 매체를 개발하기 위한 기초연구를 수행하는 수준에 머물러 있다. 그러나 유기 비선형 광학물질이 광스위칭으로써 실용화되고, 15GB급 HDDV가 본격적으로 시판되게 되면 이 분야에 대한 투자가 급격히 증가할 것이다.

이광자 염료는 두 개의 광자를 흡수하여 들뜬 상태에 쉽게 도달할 수 있는 분자이다.³ 이광자 염료의 응용분야는 장파장의 빛이 지니는 좋은 투과력을 이용한 삼차원적 초고밀도 기록매체,⁴ 이광자 형광을 이용하여 세포의 손상 없이 깊은 곳까지 높은 해상도로 관찰할 수 있는 생체 영상기술⁵ 및 생체분자의 운동을 관찰하는 생체분자 이미징,⁶ 장파장의 빛을 사용하여 생체 내부에 있는 종양만 선택적으로 제거할 수 있는 레이저 치료기술의 개발⁷ 등으로 확장되고 있다.

초고밀도 삼차원적 광메모리를 만드는 데 이광자 염료를 사용하고자 하는 연구는 매우 활발히 진행되고 있다. 한 예로써 스피로피란을 이용하여 100층 이상의 삼차원적 광메모리를 만든 연구 결과가 1998년에 발표되었다.⁸ 이 장치는 메모리 용량이 클 뿐만 아니라 스피로피란의 광유발 이성질화 반응을 이용하여 정보의 기록과 재생에 각각 다른 파장의 빛을 이용할 수 있는 장점이 있다. 이것보다 응용성이 큰 소재는 이광자 중합반응을 이용하여 레이저의 초점에서만 광중합을 일으키는 방법으로 만든 삼차원적인 광메모리이다.⁹ 여기서는 중합반응이 일어난 곳의 형광의 세기가 월등히 큰 사실을 이용하여 정보를 읽을 수 있으므로 스피로피란과는 달리 염료의 이성질화 반응이 불필요하여 적용범위가 넓다. 따라서 다중광자 중합의 효율이 큰 염료를 합성하면 삼차원적 광메모리의 제작이 가능할 것으로 판단된다.

최근에 Denk는 Rhodamine B를 형광물질로 사용하여 뇌조직의 이광자 현미경 사진을 매우 높은 해상도로 얻는 데 성공하였다.¹⁰ 또한 Shear는 RBL세포에 DAPI(VIII)를 결합시켜 삼광자 현미경 사진을 얻은 결과를 발표하였다.¹¹ 그러나 다광자 흡수 효율과 세포에 대한 결합력이 뛰어난

염료를 사용하여 다광자 현미경의 해상도를 향상시키고자하는 연구는 아직 시도되지 않았다.

이광자 염료를 이용하여 정보통신 소재, 다광자 현미경 및 레이저 치료기술을 개발하려는 연구는 미국, 일본 등의 선진국에서 활발히 진행되고 있다. 그러나 국내에서는 이 분야의 연구가 전혀 시도되지 않고 있다. 이 기술은 핵심소재인 다광자 흡수율이 큰 물질만 합성하면 실용화가 가능하므로, 성공 가능성이 높으며 경제성도 매우 클 것으로 예상된다.

이 분야의 연구는 선진국에서도 기초 연구 단계에 머물러 있으므로 우리와의 기술적 격차가 크지 않은 상태이다. 본 연구실은 비선형 광학성질과 이광자 흡수현상에 대한 이론적인 모형을 확립하였으며,¹² 이 결과를 바탕으로 이 두 가지의 성질이 매우 뛰어난 새로운 발색단의 합성에 성공하였으므로,¹³ 신물질의 합성 연구에서는 선진국과 충분히 경쟁할 수 있는 능력을 갖추고 있다. 따라서 이 연구 결과를 더욱 발전시키고, 실용화의 가능성에 보다 근접한 연구에 집중적인 연구투자를 계속하면 향후 5년 이내에 이 분야에서 세계를 선도할 수 있을 것으로 생각된다.

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

(1) 비선형 광학 물질 연구

비선형 광학 물질은 광 스위치, 광 정보 저장 등 광전자 소자로서의 응용 가능성 때문에 많은 연구의 대상이 되고 있다. 현재까지 가장 많이 연구된 물질은 컨쥬게이션 이중결합의 양쪽 끝에 전자 주개와 받개가 결합된 이중극자 분자이다.¹ 그러나 이중극자 분자는 컨쥬게이션 길이를 증가시키면 비선형 광학 성질은 증가하나 흡수파장이 장파장 쪽으로 이동하며, 쌍극자를 고체 상태에서 같은 방향으로 배열시키기가 어려울 뿐만 아니라, 전기장을 가하여 같은 방향으로 배열시킨(electric poling) 후에도 열역학적으로 안정한 반대방향으로 이완(relaxation)되는 등의 단점을 가지고 있다.

이 연구에서는 이중극자 분자의 이와 같은 문제점을 극복하기 위하여 분자의 초편극률을 클 뿐만 아니라 고체상태에서 자발적으로 배열하여 거시적 비선형 광학성질이 크고, 이완의 문제가 없으며, 원 편광(circular polarized light)을 사용할 수 있으므로 빛의 손실이 적은 등의 장점을 가지고 있어 광전자 소자로서 응용 가능성이 큰 새로운 개념의 팔중극자 분자를 개발하는데 그 목적을 두었다.^{13,14}

본 연구진에서는 이미 이론적인 연구를 통하여 팔중극자 분자의 이차 비선형 광학 성질(β)은 전자 주개와 받개의 세기, 컨쥬게이션 길이 및 파이 전자의 에너지가 높을수록 증가한다는 사실을 발견하였다.¹² 이 연구로써 β 값이 큰 팔중극자 분자를 설계하여 합성할 수 있는 이론적인 토대가 확립되었다. 이와 같은 분자는 분자 사이의 공간을 최소화하기 위하여 아래 그림(a)와 같은 이차원 구조를 가질 것이 예상된다. 만일 이들 분자의 구조를 잘 고안하여 인접 층에 있는 분자 사이의 파이-파이 상호작용을 증가시킨다면 고체상태에서 모든 분자가 같은 방향으로 배열된 그림(b)와 같은 삼차원 구조를 만들 수 있을 것이다 (그림1).

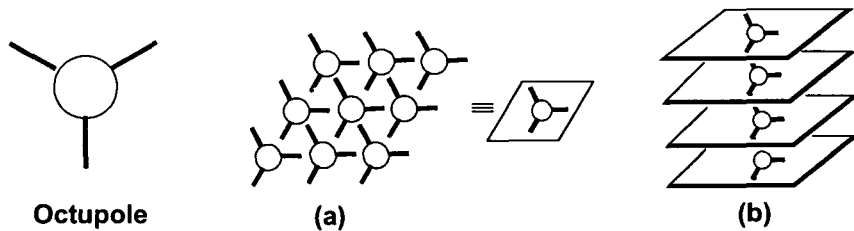
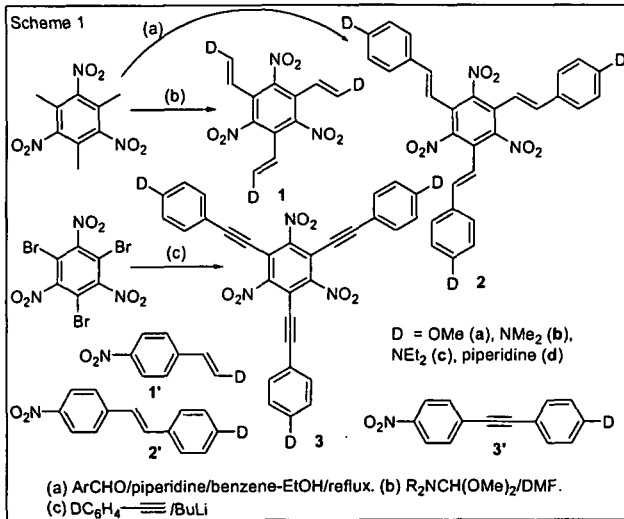


그림 1. Design strategy for the arrangement of octupolar molecules. (a) Two-dimensional sheet produced by the octupolar molecules. (b) Three-dimensional assembly of the octupoles generated by the π - π stacking interactions of (a).

본 연구에서는 이와 같은 전략에 따라 그림1에 나타난 것과 같은 Y자 구조를 가지는 팔중극자를 합성하여 구조-성질 관계의 연구를 수행하고, 그 결과를 바탕으로 이차 비선형 광학 성질(β)이 뛰어난 물질을 합성하였다. 이와 같은 분자는 자발적으로 배열하여 위 그림1(b)와 같은 삼차원 구조를 가짐으로써 고체상태에서 거시적인 비선형 광학 성질(SHG)을 나타낼 것으로 예상되었다. 만일 이 시도가 성공한다면, 전기적 폴링과정이 필요 없을 뿐만 아니라 빛의 손실이 적으

며, 내구성이 뛰어난 전혀 새로운 개념의 광전자소자를 만들 수 있게 되므로, 이것은 비선형 광학물질 연구의 궁극적인 목표를 달성하는 것이다. 1단계의 연구에서 수행한 주요 연구내용은 다음과 같다.

가. 1,3,5-트리니트로-2,4,6-트리스(스티릴)벤젠 유도체의 비선형 광학 성질



이 연구에서는 한 분자내에 대표적인 이중극자 비선형 광학물질인 스티릴 벤 분자 세 개를 포함한 팔중극자 분자를 합성하여 분자 및 분자 집합체의 비선형 광학 성질과 열 안정도 등을 조사하였다. 이 연구에서 합성한 팔중극자 및 이중극자 분자의 구조와 각 화합물의 합성 방법은 Scheme 1에 정리하였다.

이들 유도체의 이차 비선형 광학 성질(β)은 OPO레이저를 사용하여 1360 nm에서 HRS방법으로, 고체상태에서의 비선형 광학 성질은 SHEW방법으로, 열 안정도는 TGA를 사용하여 각각 측정하였다. 각 화합물의 분광학적 성질, 이차 비선형 광학 성질 및 열 안정도는 표1에 정리하였다.

표 1. Optical data and thermal stability for the octupoles and corresponding dipoles

entry	D	compd	λ_{max} (nm, ϵ)	$\lambda_{cut\ off}$	β^a	$\beta(0)^b$	$T_d^1/^\circ C$
1	NMe ₂	1b	394 (11,800)	480	40	24	230
2	piperidyl	1d	399 (25,000)	488	80	48	210
3	OMe	2a	340 (41,600)	430	48	34	265
4	NEt ₂	2c	428 (53,000)	554	116	63	278
5	piperidyl	2d	405 (41,700)	515	151	89	256
6	NPh ₂	2e	424 (63,000)	555	141	78	280
7	NEt ₂	3c	406 (79,400)	462	46	27	310
8	piperidyl	3d	388 (72,500)	466	72	47	306
9	NMe ₂	1b'	441 (20,000)	503	43	22	
10	piperidyl	1d'	442 (11,200)	529	30	16	
11	OMe	2a'	378 (25,600)	466	66	42	
12	NEt ₂	2c'	450 (28,200)	548	85	43	
13	piperidyl	2d'	424 (25,500)	532	97	53	
14	NEt ₂	3c'	426 (22,100)	536	33	18	
15	piperidyl	3d'	402 (20,000)	536	45	27	

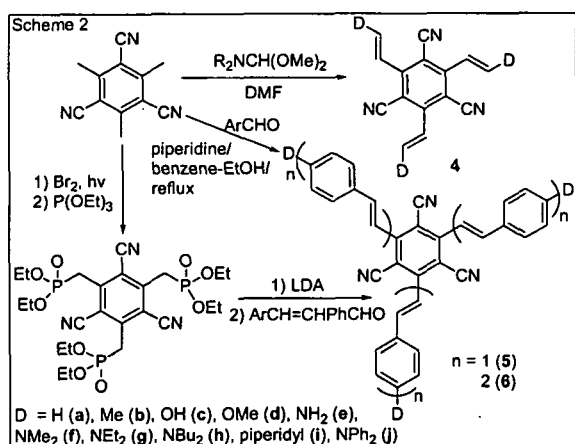
^a First hyperpolarizability in 10⁻³⁰ esu. ^b Corrected at $\lambda = 0$ nm by using the three level model.

화합물 1-3의 β 값은 컨쥬게이션 길이가 길어질수록, 전자 주개의 세기가 증가할수록 커져서 화합물 2d에서 최대 값을 나타내었다 (entry 5). 또한 전자 주개와 받개 사이에 이중 결합이 컨쥬게이션된 화합물 2가 삼중결합을 포함한 화합물 3보다 더 큰 β 값을 나타내었다 (entries 4 & 7, 5 & 8). 이 결과는 이중 결합의 파이 오비탈의 에너지가 더 높아 전하이동이 더 효율적으로 일어났기 때문으로 생각된다.

1-3의 β 값은 이중극자 (1'-3')보다 약간 더 컸으나, 그 값을 분자량으로 나누면 이중극자보다 작았다. 그 뿐만 아니라 1-3의 λ_{max} 역시 1'-3' 더 단파장에서 나타났다. 이론적인 계산 결과 1-3의 니트로기는 중심 페닐기에 거의 수직이며, 바깥쪽의 스티릴기 역시 평면에서 크게 벗어나 있었다. 반면에 1'-3'은 모두 평면구조를 가지고 있었다. 따라서 1-3의 β 값과 λ_{max} 가 1'-3'보다 작게 나타난 것은 니트로기의 입체효과 때문에 구조가 비틀어져 전자 주개와 받개 사이의 전하이동이 효과적으로 일어나지 못했기 때문으로 생각된다. 이 결과는 분자의 평면구조가 비선형 광학성질에 얼마나 중요한 영향을 미치는 지를 잘 나타내고 있다.

이 연구에서 얻은 가장 중요한 결과는 2c의 SHG가 기준물질인 메타니트로아닐린 보다 약 5.8배정도 크게 나타난 것이다. 비선형 광학 분자를 자발적으로 배열시켜 거시적 SHG가 크게 나타나는 분자를 합성하는 것은 폴링과정이 필요 없이 광전자 소자를 만들 수 있는 방법을 제공하므로, 이 결과는 이 분야 연구의 궁극적인 목표 중의 하나를 달성한 것이라고 할 수 있다.^{13a}

나. 1,3,5-트리시아노-2,4,6-트리스(스티릴)벤젠 유도체의 비선형 광학 성질



상기 (가)항의 연구에서 사용한 니트로기 대신에 시아노기를 가진 화합물의 유도체를 합성하여 비선형 광학 성질을 연구하였다. 후자는 전자보다 전자 받개의 세기는 약하나, 입체 효과가 작아 팔중극자 분자가 평면구조를 가지는 데는 도움이 될 것으로 예상되었다. 이 연구에서는 이와 같은 치환기의 영향과 전자 주개 및 컨쥬게이션 이중결합의 길이 변화에 따른 비선형 광학 성질을 조사하였다. 이와 같은 목적으로 설계한 화

합물의 구조와 합성방법은 Scheme 2에 정리하였다.

화합물 4-6의 분광학적 성질, 이차 비선형 광학 성질 및 열 안정도는 표2에 정리하였다. 이 연구에서 전혀 새로운 개념의 팔중극자 분자를 합성하여 물리적 성질을 조사한 결과 다음과 같은 장점을 발견하였다. (i) 모든 화합물의 $\lambda_{cut\ off}$ 는 650 nm 보다 짧았다. 따라서 이물질들은 광통신에 사용되는 1550 nm에서 이광자 흡수등의 문제가 전혀 없다. (ii) 컨쥬게이션 길이가 4i에서 5i로 증가하면 λ_{max} 는 증가하였으나, 그 길이를 더욱 증가시킨 6i에서는 λ_{max} 가 더 이상 증가하지 않았다. 그러나 $\beta(0)$ 는 컨쥬게이션 길이에 따라 계속 증가하므로, 흡수파장을 증가시키지 않고도 $\beta(0)$ 를 증가시킬 수 있는 장점이 있다. (iii) 5d, 5g 및 5i의 $\beta(0)$ 는 컨쥬게이션 길이와

전자 주개와 받개 쌍이 같은 이중극자에 비해 3-6배정도가 더 크게 나타났다. 따라서 원자 효율 (atom efficiency)이 뛰어나다. (iv) 열 안정도가 뛰어나다. (v) 분말 상태에서 SHG가 크다. 이와 같은 성질은 모두 화합물 4-6이 평면구조를 가지기 때문에 나타나는 것으로 생각된다. 비록 시아노기의 전자 끄는 힘은 니트로기보다 작지만 입체장애 또한 없어 이들 유도체가 평면구조를 가짐으로써 전자 주개와 받개사이에 전하이동이 원활하게 일어나 비선형 광학 성질이 크고, 분자 사이의 인력이 커서 열 안정도 역시 증가하는 것으로 생각된다. 이 연구는 상기(가)항의 연구 결과를 뒷받침하는 것이며, 이 유도체는 분자상태에서 뿐만 아니라, 고체상태에서도 SHG가 매우 크고 열 안정도 또한 뛰어나므로, 폴링과정이 필요 없이 광전자 소자를 만드는 이 분야 연구의 궁극적인 목표에 한 걸음 더 접근한 결과라고 할 수 있다.^{13b}

표 2. Selected optical data and thermal stability for the octupolar compounds

entry	D	compd	λ_{\max} (nm, ϵ)	$\lambda_{\text{cut off}}$	β^a	$\beta(0)^b$	$T_d^1/^\circ\text{C}$
1	NMe ₂	4f	389 (105,100)	455	35	25	340
2	piperidyl	4i	396 (113,000)	474	25	17	319
3	OMe	5d	388 (41,800)	478	20	14	385
4	NEt ₂	5g	493 (82,200)	560	121	65	390
5	piperidyl	5i	468 (74,900)	565	118	69	418
6	NPh ₂	5j	488 (101,700)	568	223	124	422
7	NBu ₂	6h	499 (82,200)	633	219	116	340
8	piperidyl	6i	461 (47,400)	576	178	108	402
9	NEt ₂	6g	468 (80,300)	558	184	107	404

^a First hyperpolarizability in 10^{-30} esu. ^b Corrected at $\lambda = 0$ nm by using the three level model.

다. 1,3,5-트리시아노-2,4,6-트리스(파라디에틸아미노스티릴)벤젠 결정의 비선형 광학 성질 본 연구에서 Y자형 이차원적 팔중극자 분자를 비선형 광학 물질로써 사용하고자 하는 가장 근본적인 이유는 위 그림1(b)와 같이 이 분자들이 자발적으로 배열된 고체를 만들어 거시적 비선형 광학성질(SHG)을 얻는 데 있었다. 상기 (가)(나)항의 연구 결과는 이와 같은 시도가 매우 성공적이었음을 나타낸다. 비선형 광학 물질의 연구에서 폴링과정 없이 매우 큰 SHG를 나타내는 물질을 얻은 예는 이것이 처음이다. 이 결과는 우연히 얻어진 것이 아니라 합리적인 분자 설계의 결과로 얻어진 것이며, 상기 (가)(나)항의 연구에서 비슷한 구조를 가진 분자에 대해 재현성 있는 결과를 반복적으로 얻었으므로, 이 결과는 거시적 비선형 광학성질(SHG)을 가지는 새로운 분자의 설계에 이용할 수 있다.

그러나 이와 같은 결론을 뒷받침하기 위해서는 이들 분자가 실제로 그림1과 같은 배열을 한다는 실험적인 증거가 필요하다. 따라서 본 연구에서는 표2의 화합물 5g의 단결정을 만들어 X-선 구조를 측정하였다. 화합물 5g의 X-선 분석 결과 이 분자는 평면구조를 가졌으며, 그림 2(a)에서 보듯이 고체상태에서 모든 분자가 같은 방향으로 배열되어있다. 그림1과 그림2를 비교하면

위에서 설명한 분자 설계가 얼마나 성공적이었는지를 잘 알 수 있다.

이와 같은 분자 배열 때문에 SHEW방법으로 측정된 화합물 5g의 이차 조화파의 세기(SHG)는 현재 상업적으로 사용하고있는 LiNbO₄와 결정상태에서 SHG가 같은 메타니트로아닐린 보다 3.4배나 되었다. 이 연구 결과를 이 분야 세계 최고 연구 수준과 비교하면 다음과 같다. (i) 화합물 5g의 결정상태에서의 이차 조화파의 세기(SHG)는 지금까지 알려진 유기 비선형 광학 결정 중 SHG가 가장 큰 POM 과 NPP에 비해 각각 11 및 4 배정도 더 크다. (ii) 유기 비선형 광학 물질 연구의 궁극적인 목표는 고체상태에서 자발적으로 배열하여 매우 큰 SHG를 나타낼 뿐만 아니라, 장시간 동안 이완되지 않고 SHG를 유지하는 물질을 개발하는 것이다. 그러나 아직까지 아무도 그와 같은 연구에 성공하지 못했다. 이 연구결과는 이와 같은 목표에 대한 최초의 성공적인 예이며, 이 분자 설계를 적용하면 실용화에 이를 수 있는 물질의 합성도 가능하게 될 것이다.

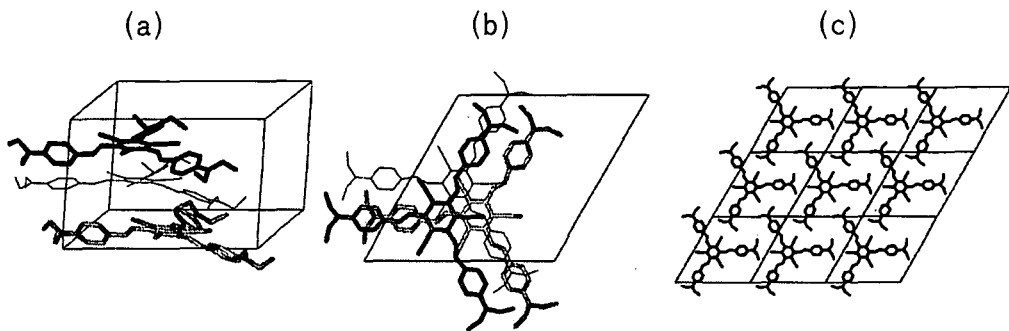
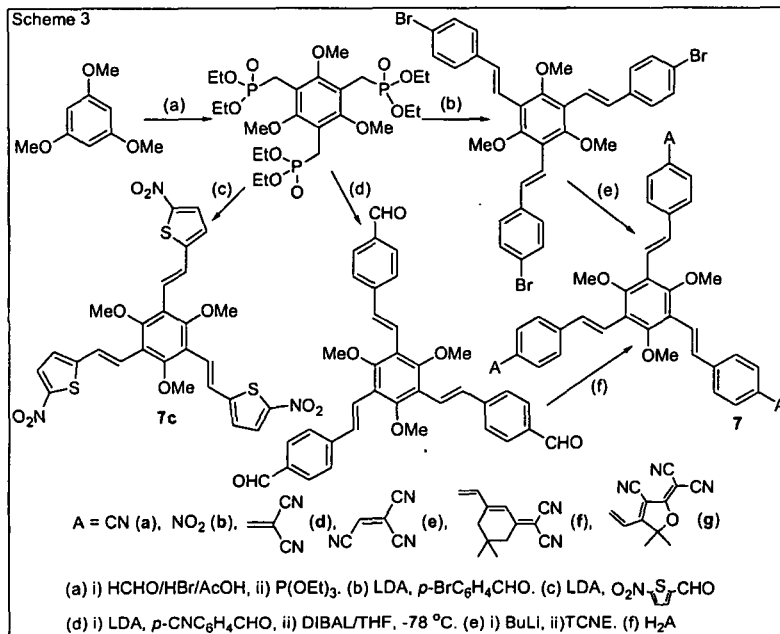


그림 2. Three-dimensional arrangement of 5g. (a) Unit cell structure. (b) View down along *ab* plane. (c) Extended 2D structure.

라. 1,3,5-트리메톡시-2,4,6-트리스(비닐)벤젠 유도체의 비선형 광학 성질



상기 (가)(나)항의 연구에서는 전자 받개 중심 페닐기에 있고, 전자 주개가 바깥에 있는 팔중극자 화합물을 대상으로 구조-성질 관계를 조사하였다. 본 연구에서는 중심 페닐기에 전자주개를 도입하고, 바깥에 전자 받개를 도입한 새로운 팔중극자 유도체를 합성하여 비선형 광학 성질을 연구하였다. 이 유도체는 전자주개의 능력이 비교적 작은 OMe기를 가지고 있으

나, 전자 받개의 세기는 다양하게 조절할 수 있는 장점을 가지고 있으므로, 이와 같은 전자적인 특성이 비선형 광학 성질에 미치는 영향을 조사하였다. 본 연구에서 합성한 화합물의 구조와 합성방법은 Scheme 3에 정리하였다.

이들 유도체의 이차비선형 광학 성질은 OPO 레이저를 사용하여 1360 nm에서 HRS방법으로 측정하였다. 그 결과는 표3에 정리하였다. 이 연구에서 중요한 결과를 요약하면 다음과 같다. (i) 모든 화합물의 $\lambda_{\text{cut off}}$ 는 550 nm 보다 짧았다. 따라서 이물질들은 광통신에 사용되는 1550 nm에서 이광자 흡수 등의 문제가 전혀 없다. (ii) 전자 받개의 세기를 증가시키면 $\beta(0)$ 는 증가한다 (entries 1 & 2). (iii) 컨쥬게이션 길이를 증가시키면 $\beta(0)$ 는 증가한다 (entries 4 & 5). (iv) 컨쥬게이션 다리에 있는 페닐기를 티오픈으로 바꾸면 $\beta(0)$ 는 증가한다 (entries 2 & 3). 아릴기의 방향족 안정화 에너지가 감소하면 전자 주개와 받개사이의 전하이동이 잘 일어나 $\beta(0)$ 값이 커지는 것은 이중극자에서 이미 알려진 사실이지만, 팔중극자에서 이와 같은 현상이 발견된 것은 이것이 최초의 예이다.

이 연구에서 얻은 가장 중요한 결과는 전자받개의 세기가 다소 약하더라도 컨쥬게이션 길이와 전자 받개의 세기를 적당히 조절하면 분자의 이차비선형 광학성질을 충분히 크게 향상시킬 수 있다는 점이다. 이 결과는 새로운 구조의 팔중극자 이차 비선형 광학 물질의 설계에 중요한 정보를 제공하고 있다. 7e와 7g의 HRS실험 및 이들 유도체의 고체상태에서의 SHG와 결정구조에 대한 연구는 현재 진행중이다.

표 3. Selected optical data and thermal stability of 1,3,5-trimethoxy-2,4,6-tris(styryl) benzene derivatives.

entry	compd	λ_{max} (nm, ϵ)	$\lambda_{\text{cut off}}$	β^a	$\beta(0)^a$
1	7a	337 (92,530)	385	7	5
2	7b	370 (73630)	442	16	11
3	7c	420 (31200)	499	34	14
4	7d	415 (93450)	476	56	35
5	7f	445 (80600)	533	217	130

^aFirst hyperpolarizability determined in CHCl₃ except otherwise noted.

The unit is 10⁻³⁰ esu. ^bCorrected at $\lambda = 0$ nm by using the three level model. Determined in DMSO.

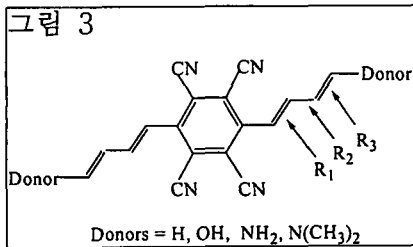
(2) 이광자 염료 연구

이광자 염료는 에너지가 낮은 두 개의 광자를 흡수하여 들뜬 상태에 도달할 수 있는 물질이다.³ 이와 같은 물질은 빛 조절자 (optical limiter), 이광자 형광 현미경 (two-photon microscopy), 레이저 치료 (photodynamic therapy) 등에 이용할 목적으로 많은 연구가 진행되고 있다.⁴⁻¹¹ 이 연구의 핵심적인 목표는 이광자 흡수 효율이 뛰어난 물질을 합성하는 것이다. 이 목적을 달성하기 위해서는 이론 및 실험적인 방법을 사용하여, 다양한 구조를 가진 물질에 대한 구조-성질 관계를 규명하고 그 결과를 토대로 성능이 향상된 새로운 구조를 가진 물질을 설계하여

합성하여야 한다. 그러나 이 분야의 연구는 아직 초기 단계에 머물러 있어 체계적인 연구가 많이 수행되지 않았다. 현재 가장 많이 연구되고 있는 이광자 염료는 컨쥬게이션 이중 결합의 양끝에 전자주개 혹은 전자받개를 가진 이중극자 및 사중극자 분자이다. 그러나 이들 유도체의 구조-성질 관계에 대한 연구는 거의 이루어지지 않은 상태이다. 본 연구에서는 사중극자 및 팔중극자 분자의 이광자 흡수 효율에 대한 이론 및 실험적 연구를 수행하여 구조-성질 관계를 규명하고, 이 결과를 토대로 이광자 흡수 효율이 매우 뛰어난 새로운 구조의 이광자 염료를 합성하고자 하였다.

가. 사중극자 이광자 염료의 구조-성질 관계에 대한 이론적 연구

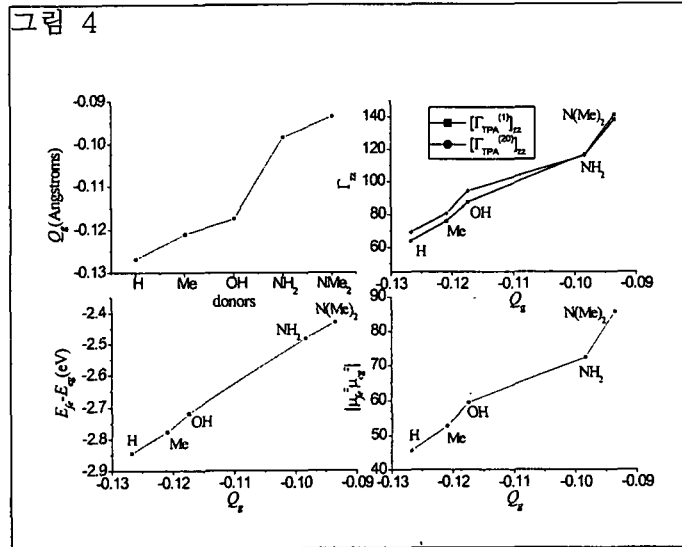
사중극자 분자의 기본 구조는 아래 그림3에서 보는 바와 같이 전자 주개 (혹은 받개) 서로 대칭적인 배치를 하고 있다. 따라서 전자의 이동이 양극단에서 중앙의 전자받개로 이동함으로써



전자의 비편재화가 유발된다. 이광자 흡수율 δ_{TPA} 은 이광자 흡수크기, Γ_{TPA} 의 제곱에 비례하며, Γ_{TPA} 는 다음과 같다.

$$\Gamma_{TPA} \propto \sum_i \frac{\mu_{fi} \mu_{ig}}{E_{fi} - E_{ig}}$$

여기에서 μ_{ig} 와 μ_{fi} 는 바닥상태에서 중간상태 그리고 중간상태에서 이광자 흡수가 일어나는 최종상태간의 전이쌍극자 모멘트이고, 분모는 주어진 두 상태간의 에너지 차이에 의하여 결정된다. 전자 주개 및 받개 그리고 주개-받개를 연결하는 컨쥬게이션 구조에 의하여 Γ_{TPA} 의 크기가 변화하고, 그 결과 이광자 흡수율이 달라진다. 전자 주개의 구조를 바꾸면서 순이론적 양자화학계산을 수행한 결과, 전자주개의 세기가 커짐에 따라 전이쌍

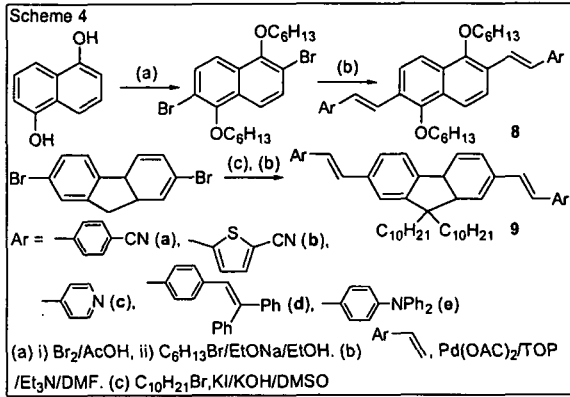


극자 모멘트의 크기는 단조증가(그림 4, 오른쪽 아래)를 그리고 이광자 흡수에 수반되는 최종상태와 바닥상태간의 에너지 차이, $E_{fe} - E_{eg} (= E_f - E_g)$, (그림 4, 왼쪽 아래)는 단조 감소함을 발견하였다. 이 결과를 종합하면, 전자 주개 및 받개의 세기에 따라 전자의 비편재화 정도가 증가하고, 그 결과 이광자 흡수율 δ_{TPA} 는 크게 증가함을 알 수 있었다 (그림4, 오른쪽 위). 더 나아가 전자 주개와 받개를 연결하는 컨쥬게이션 구조

의 길이에 따른 이광자 흡수율도 이론적으로 연구하였는데, 이중결합의 수가 약 20개에 이르면 더 이상 이광자 흡수율의 크기가 변화하지 않는 것으로 관찰되었다. 즉 이 정도의 길이에서 이광자 흡수율이 포화된다는 사실을 확인하였다. 위의 이론적 연구 결과는 사중극자 분자의 이광자 흡수율을 극대화시키고자 하는 합성 연구에 토대를 마련하였다고 판단된다.^{12a}

나. 사중극자 이광자 염료의 합성 및 성질 연구

위의 이론적인 연구를 토대로 합성한 사중극자 분자의 구조와 합성방법은 Scheme 4에 정리하였다. 이들 유도체의 이광자 흡수효율은 쿠마린 307을 기준물질로 사용하여, 이광자형광분석법



으로 측정하였다. 이 방법은 시료와 기준물질에 같은 파장의 레이저를 쬐인 후 발생하는 형광의 세기를 비교하여 이광자 흡수효율을 계산하는 방법으로 문헌에 알려져 있다. 본 연구에서는 OPO 레이저를 사용하여 920-740 nm 범위에서 이광자 흡수효율을 측정하였다. 사중극자 8과 9의 분광학적 성질과 이광자 흡수 효율은 표4에 정리하였다. 이 유도체들의 가장 큰 특징은 양자효율이

매우 높다는 것이다. 또한 최대흡수파장이 400 nm이하로 나타났다. 사중극자의 경우 일광자 흡수보다 이광자 흡수 허용상태의 에너지가 더 높으므로, 이 결과는 이광자 최대 흡수 파장이 800 nm보다 훨씬 더 짧을 것임을 예측하고 있다. 그러나 본 연구실에서 보유하고 있는 레이저로써는 더 짧은 파장 범위에서 실험을 할 수 없으므로, 780 nm에서 측정한 이광자 흡수 효율은 최대 값보다 훨씬 더 작을 것이다. 따라서 이 결과로는 이들 유도체의 구조-성질 관계를 확립할 수 없었으며, 보다 짧은 파장범위에서 실험을 하기 위한 준비를 진행중이다.

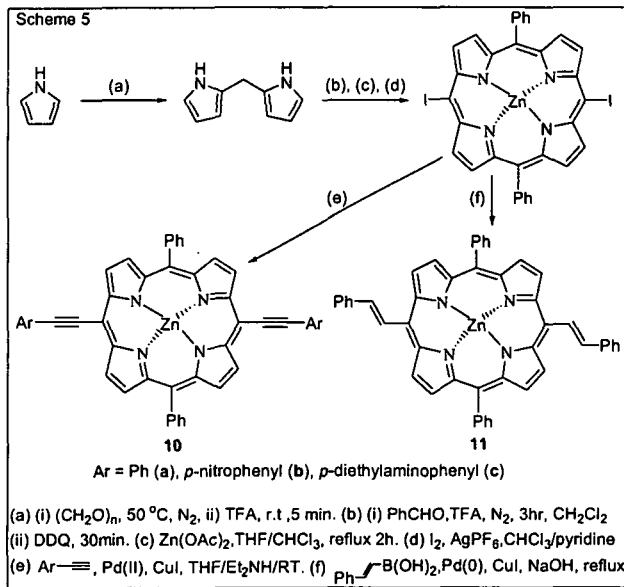
표 4. Linear optical and two photon absorption properties of 2,6-bis(styryl)naphthalene and 2,7-bis(styryl)fluorene derivatives.

entry	compd	$\lambda_{\max}^{(1)}$	λ_{fl}	$\lambda_{\max}^{(2)}$	ϕ	δ_{\max}
1	8a	367	428	780	1.09	21.5
2	8b	396	447	780	1.04	9.2
3	8c	358	414	780	0.72	14.9
4	8d	408	450	780	1.08	18.9
5	9e	413	452	780	1.12	27.4

* $\lambda_{\max}^{(1)}$, λ_{fl} , and $\lambda_{\max}^{(2)}$ are the wavelengths of the maximum peak in the one-photon absorption fluorescence spectra, and two-photon absorption spectra in nm, respectively. ϕ is quantum yield. δ_{\max} is the peak TPA cross section in GM (10^{-50} cm⁴/photon).

다. 포르피린 유도체의 합성 및 성질 연구

이광자 염료의 가장 흥미로운 응용 가능성 중의 하나는 이광자 레이저 치료이다. 현재 시도되고 있는 레이저 치료는 종양에 포르피린 유도체를 주입하고, optical cable로써 640 nm 정도의 레이저 광선을 쬐어 포르피린을 들뜬상태로 만든 후, 이것이 계간이동을 하여 삼중항 상태에서 만드는 단일항 산소를 이용하여 환부조직을 태우는 방법을 사용하고 있다. 만일 이 목적에 이광자 염료를 사용할 수 있다면 낮은 에너지의 빛을 사용하므로 정상세포의 손상이 없으며, 투과력이 뛰어나 체외에서 빛을 쬐일 수 있고, 해상도가 뛰어나 환부세포만 정확히 공격할 수 있는



장점이 있다. 본 연구에서는 삼중항 상태의 수명이 긴 것으로 알려진 포르피린 유도체를 합성하여 이광자 흡수 효율을 측정하는 실험을 계획하였다. 1단계의 연구에서 합성한 유도체의 구조와 합성 방법은 Scheme 5에 정리하였다.

이들 유도체의 분광학적 성질은 표5에 정리하였다. 모든 유도체는 440-470 nm에서 센 흡수 띠를 나타내었으며, 650-680 nm에서 센 형광을 나타내었다. 그러나 이 파장 범위에서 사용할 수 있는 이광자 기준물질이 없어서 형광법에 의한 이광자 흡수 효율을 측정할

수 없었다. 따라서 femto second 레이저를 사용하여 Z-scan 방법으로 800 nm에서 이광자 흡수 효율을 측정하였다. 그 결과 10a와 11의 이광자 흡수 효율은 190 GM 정도였으며, 10b의 이광자 흡수 효율은 310 GM으로 나타났다. 이 값은 femto second 레이저로 측정한 값 중 가장 큰 값이다. 이들 유도체는 사중극자 구조를 가지고 있으며, 최대흡수파장이 440-470 nm에서 나타나므로, 이광자 최대 흡수 파장이 800 nm보다 더 짧을 가능성이 있다. 그럼에도 불구하고 포르피린 유도체가 이 파장에서 매우 큰 이광자 흡수효율을 나타내는 것은 포르피린 유도체를 이광자 레이저 치료에 사용할 수 있다는 가능성을 보여주는 것이다. 또한 이광자 흡수 효율은 컨쥬게이션 결합으로 이중결합이나 삼중 결합을 사용한 경우에는 별 차이가 없으나, 전자 반개의 세기를 증가시키면 증가하였으므로, 포르피린 유도체의 이광자 효율을 증가시키기 위해서는 전하이동 정도를 증가시켜야함을 알 수 있다.

표 5. Optical and two-photon absorption properties of porphyrin derivatives

entry	compd	λ_{max} , nm	$\lambda_{\text{cut off}}$, nm	λ_{fl} , nm	$\lambda_{\text{max}}^{(2)}$, nm	δ_z , GM
1	10a	446	665	650	800	190
2	10b	460	686	681	800	310
3	10c	470	689	684	-	-
4	11	441	666	660	800	190

* δ_z is the two-photon cross section measured by the Z-scan method. For other symbols see the footnotes in Table 3 .

라. 팔중극자 이광자 염료의 구조-성질 관계에 대한 이론적 연구

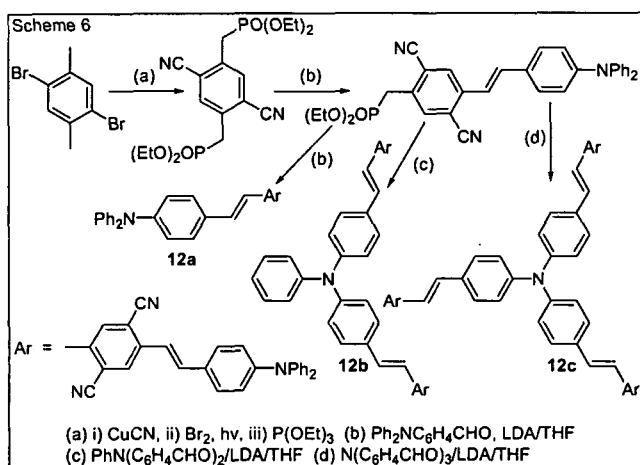
Marder, Webb, Perry 등의 연구원들은 사중극자 구조의 이광자 염료에 대한 연구를 심도 있게 추진해 왔다. 위에서 기술한 바와 같이 본 연구실에서 수행한 이론적 연구에 의하면 사중극자에 치환된 전자 주개와 받개의 세기가 커짐에 따라 사중극자 분자의 이광자 흡수율이 단조 증가

합을 알게 되었으며, 이 예측은 이미 실험적으로 검증된 바 있다. 본 연구실에서는 종래에 많은 연구가 추진된 사중극자 구조에서 탈피하여 전혀 새로운 구조적 모티브를 가지는 팔중극자의 이광자 흡수율에 대한 이론적 연구를 수행하였다. 특히 평면적 구조를 지니며 C_3 대칭성을 가지는 팔중극자 분자에 대한 양자화학적 계산연구를 추진하였다. 중앙에 위치한 전자 받개(또는 주개)가 3개의 전자주개와 쿨롱계이션 다리에 의하여 연결되어 있을 경우, 전자가 주변의 주개로부터 중앙의 받개로 이동하면서 전자의 비편재화가 일어난다. 비편재화의 정도가 증가함에 따라 전이 쌍극자 모멘트는 점진적으로 증가하고, 들뜬상태와 바닥상태간의 에너지 차이는 감소하는 적색 편이 현상이 이론적인 계산을 통해 관찰되었다. 특히 양이온인 triphenylmethane 유도체 염료의 경우 위 표6에서 보는 바와 같이 para 위치에 H 원자가 있는 경우에 비하여 디에틸아민이 전자주개로 치환될 경우 이광자 흡수율이 거의 10배에 가까운 증가 현상이 관찰되었다. 이 뿐만 아니라 팔중극자의 일차 초편극률 $\parallel\beta\parallel$ 와 이광자 흡수율 δ_{TPA} 간에는 선형의 비례관계가 있음이 이론적으로 예측되었다.^{12f}

표 6. 치환된 Triphenylmethane 양이온 염료분자의 이광자 흡수율 및 $\parallel\beta\parallel$

donors	H	Me	OH	OMe	NH ₂	NMe ₂	NEt ₂	Pyrrolidine
δ_{TPA} (D^4/eV^2)	8,670	18,000	22,900	31,000	35,300	59,200	69,400	68,300
$\parallel\beta\parallel$ ($10^{-29} esu$)	2.69	4.47	4.89	6.27	7.87	12.49	15.05	14.9

마. 사중극자와 팔중극자 이광자 염료의 이광자 흡수 효율 비교



지금까지 발표된 이광자 염료 중 구조-성질 관계가 가장 자세히 연구된 물질은 1,4-bis(styryl)benzene 유도체이다. 상기 (다)항의 연구결과 사중극자뿐만 아니라 팔중극자 화합물 역시 상당히 큰 이광자 흡수 효율을 나타낸다는 것이 이론적으로 밝혀졌으므로, 이 두 가지 종류의 염료 중 어느 것이 더 큰 이광자 흡수 효율을 나타내는지 실험적으로 비교하는 것은 흥미로운 일이다. 본 연구에서는 이와 같은 목적

으로 1,4-bis(styryl)benzene 유도체 중 이광자 흡수 효율이 가장 큰 것으로 알려진 12a와 이것을 두 개 및 세 개 연결시킨 유도체 12b 및 12c를 합성하여 이광자 흡수효율을 비교하였다. 각 화합물의 합성 방법은 Scheme 6에 정리하였다.

이들 유도체의 분광학적 성질과 이광자 흡수 효율은 표7에 정리하였다. 최대흡수파장은

12a < 12b < 12c의 순으로 장파장으로 이동하였다. 이것은 12c의 중심에 있는 트리페닐아민의 질소원자가 컨쥬게이션에 참여하고 있음을 나타낸다. 세 물질의 양자 효율은 모두 1에 가까웠으며, 이광자 최대 흡수파장은 모두 800 nm에서 나타났다. 이 연구에서 얻은 가장 중요한 결과는 최대 이광자 흡수 효율 또한 12a < 12b < 12c의 순으로 증가하였으며, 단위 분자량당 이광자 흡수 효율이 12a : 12b : 12c = 1.0 : 1.4 : 2.0의 비로 상승효과를 나타낸다는 것이다. 또한 12c의 이광자 흡수 효율 9730 GM은 지금까지 발표된 값 중에서 가장 큰 값이다. 이 결과로부터 전혀 새로운 구조의 이광자 염료로써 팔중극자 분자의 효용 가능성이 매우 높음을 알 수 있다.

표 7. Optical and two-photon absorption properties of bis(styryl)benzene derivatives

entry	compd	$\lambda_{\max}^{(1)}$, nm (ϵ)	$\lambda_{\max}^{(2)}$, nm	λ_n , nm	ϕ	δ_{\max} , GM	f_{δ}
1	12a	473 (58,130)	800	520	1.12	2136	1.0
2	12b	460 (111,140)	800	527	1.11	4715	1.4
3	12c	441 (243,720)	800	532	0.92	9734	2.0

f_{δ} is the relative δ_{\max} per molecular weight. For other symbols, see footnotes in Table 3 .

(3) 비선형 광학성질과 이광자 흡수 효율의 상관 관계 연구

위의 이론 및 실험적인 연구 결과 팔중극자 분자의 경우 전자 주개와 받개 사이의 전하이동 정도가 증가함에 따라 이차 비선형 광학 성질과 이광자 흡수 효율이 모두 증가함을 발견하였다. 따라서 이 두 가지 형태의 비선형 광학 성질 사이에는 일정한 상관관계가 있을 가능성이 존재함을 알 수 있었다. 만일 이것이 사실로 나타난다면 이 두 가지의 성질이 모두 뛰어난 새로운 비선형 광학 물질을 개발할 수 있을 것이며, 이 물질을 이용하면 새로운 광전자 기술의 탄생이 가능하게 될 것이다. 본 연구에서는 이와 같은 가능성을 조사하기 위하여 다음과 같은 연구를 수행하였다.

가. 1,3,5-트리시아노-2,4,6-트리스(스티릴)벤젠의 비선형 광학 성질과 이광자 흡수 효율 관계

팔중극자 분자의 이차 비선형 광학 성질과 이광자 흡수 효율 사이의 관계는 위의 (1)(나)항의 연구에서 합성한 1,3,5-트리시아노-2,4,6-트리스(스티릴)벤젠 유도체(4-6)를 이용하여 최초로 규명하였다. 이들 유도체의 이차 비선형 광학 성질은 상기(1)항의 연구에서 이미 연구되었으므로, 이광자 흡수 효율을 측정하여 이 두 가지의 성질 사이의 관계를 규명하였다.

이들 유도체의 이차 비선형 광학 성질($\beta(0)$), 양자 수득률 (ϕ) 및 이광자 흡수효율 (δ_{\max})의 실험 값과 계산 값은 표8에 정리하였다. 표8에 있는 화합물의 번호는 Scheme 2와 같다. 이 연구에서 얻은 가장 중요한 결과는 두 가지의 다른 비선형 광학성질인 이차 비선형 광학 성질과 이광자 흡수효율이 전자 주개와 받개 사이의 전하이동정도가 증가함에 따라 증가한다는 사실이다. 실제로 이론적으로 계산한 값과 실험적으로 측정된 값 모두에서 이 두 성질 사이에서 좋은 직선 관계가 관찰되었다. 이 연구 결과 이차 비선형 광학성질과 이광자 흡수 효율이 모두 큰 팔중극자

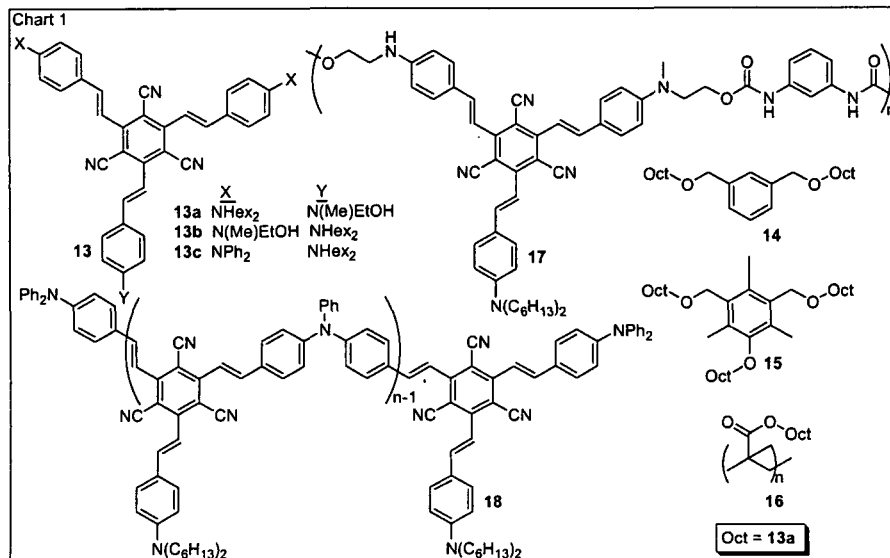
분자를 합성할 수 있었다. 이 연구를 연장하면 이 두 가지의 성질이 매우 뛰어난 분자의 합성이 가능할 것이며, 이와 같은 물질은 전혀 새로운 개념의 광전자 기술이 탄생할 가능성이 있다.^{13c}

표 8. Nonlinear optical and two photon absorption properties of 1,3,5-tricyano-2,4,6-tris(vinyl)benzene derivatives.

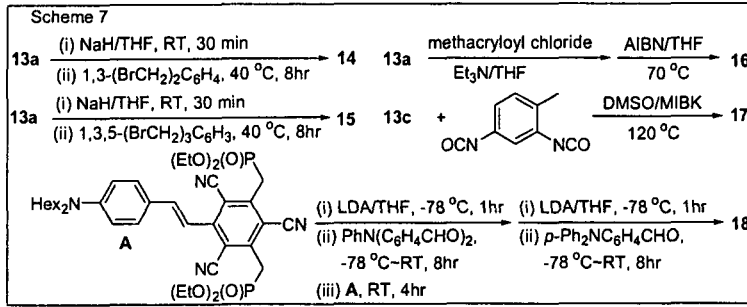
entry	compd	D	$\lambda_{\max}^{(1)}$	$\lambda_{\max}^{(2)}$	$\beta_{\text{exp}}(0)$	$\beta_{\text{cal}}(0)$	BLA(Å)	Φ	δ_{\max}	$\delta_{\max}^{\text{cal}}$
1	4f	NMe ₂	389	800	25	15	-	0.0178	197	-
2	4i	piperidyl	396	820	17	17	-	0.0165	295	-
3	5a	H	-	(581)	-	7.2	-0.14475	-	-	1099
4	5b	Me	-	(595)	-	10	-0.14280	-	-	1257
5	5c	OH	-	(612)	-	13	-0.14160	-	-	1791
6	5d	OMe	388	800 (620)	14	15	-0.14130	0.00329	143	2105
7	5e	NH ₂	-	(635)	-	22	-0.13654	-	-	1948
8	5f	NMe ₂	-	(654)	-	29	-0.13590	-	-	2278
9	5g	NEt ₂	493	990 (663)	65	32	-0.13535	0.112	1390	2362
10	5i	piperidyl	468	840 (658)	69	33	-0.13520	0.0662	1430	2648
11	5j	NPh ₂	488	990	124	-	-	0.246	2480	-
12	6j	NPh ₂	468	800	107	-	-	0.0325	2620	-

* $\lambda_{\max}^{(1)}$ and $\lambda_{\max}^{(2)}$ are the wavelengths of the maximum peak in the one-photon and two-photon absorption spectra in nm, respectively. The numbers in parenthesis are the calculated $\lambda_{\max}^{(2)}$. $\beta(0)$ value is in 10^{-30} esu. BLA is the bond length alternation, Φ is quantum yield. The unit of the TPA cross section is 10^{-50} cm⁴s/photon. δ_{\max} is the peak TPA cross section when the TP-induced fluorescence method is used, whereas $\delta_{\max}^{\text{cal}}$ is the theoretically calculated TPA cross section when the TP absorption is assumed to be directly measured. Thus, it should be noted that the experimental δ_{\max} and theoretically calculated $\delta_{\max}^{\text{cal}}$ assume two different detection methods.

나. 1,3,5-트리시아노-2,4,6-트리스(스티릴)벤젠 유도체를 포함하는 팔중극자 고분자의 비선형 광학 성질과 이광자 흡수 효율 관계



비선형 광학 물질과 이광자 염료를 실용적인 목적에 사용하기 위해서는 이들 분자를 고분자에 결합시키는 것이 편리하다. 그러나 팔중극자 분자가 고분자에 결합되면 분자간 거리가 짧아지게 되어 분



자간 상호작용이 달라지므로 선형 및 비선형 광학 성질에 변화가 생길 수 있다. 본 연구에서는 이와 같은 가능성을 조사하고 고분자 물질에서의 이 두 가지의 성질 관계를 조사하기 위하여 다양한 구조를

가지는 팔중극자 고분자를 합성하여, 비선형 광학 물질과 이광자 흡수 효율을 측정하고, 분자 구조와 이들 성질사이의 상관관계를 조사하였다. 이 연구에서 합성한 화합물의 구조와 합성 방법은 각각 Chart 1 및 Scheme 7에 정리하였다.

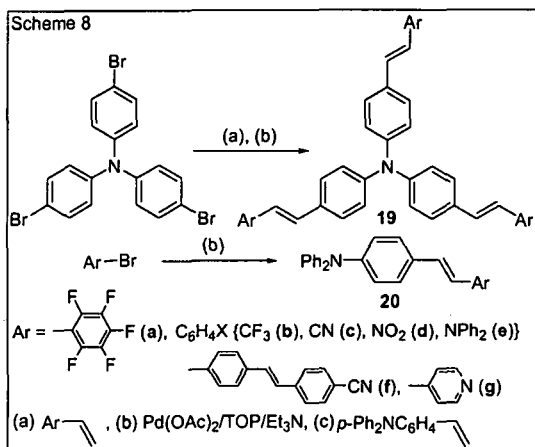
팔중극자 고분자의 이차 비선형 광학 성질($\beta(0)$), 양자 수득률 (ϕ) 및 이광자 흡수효율 (δ_{\max})은 표9에 정리하였다. 이 연구에서 얻은 가장 중요한 결과는 팔중극자 고분자의 경우 비선형 광학 성질뿐만 아니라 이광자 흡수 효율까지도 고분자 내에 있는 팔중극자 분자의 수에 거의 정비례한다는 것이다. 화합물 16의 경우 팔중극자 분자 사이의 거리가 상당히 가까움에도 불구하고 분자간 상호작용에 의한 소광효과가 나타나지 않았다. 이중극자 비선형 광학 고분자의 경우 발색단의 거리가 너무 가까우면 소광(quenching)효과가 나타나는 것으로 알려져 있으므로, 이 결과는 비선형광학 고분자의 합성에 팔중극자를 사용하는 것이 더 유리함을 나타낸다. 또한 화합물 18의 경우 단위 분자량당 이광자 흡수 효율이 단위 체에 비해 2.7배정도 더 크게 나타났다. 따라서 이광자 흡수 효율을 높이기 위해서는 분자내에 트리페닐아미노기를 도입하는 것이 유리함을 알 수 있다. 이 연구를 연장하면 이 두 가지의 성질이 매우 뛰어난 분자의 합성이 가능할 것이며, 이와 같은 물질로부터 전혀 새로운 개념의 광전자 기술이 탄생할 가능성이 있다.

표 9. Nonlinear optical and two photon absorption properties of octupolar polymers.

entry	compd	$\lambda_{\max}^{(1)} (\epsilon)$	$\lambda_{\max}^{(2)}$	β	$\beta(0)$	f_{β}	ϕ	δ_{\max}	f_{δ}
1	13a	498 (75,000)	990	171	91	1.0	0.101	3,215	1.0
2	13b	485 (74,100)	990	152	85	1.0	0.0844	3,010	1.0
3	13c	490 (67,100)	990	239	129	1.0	0.0841	5,395	1.0
4	14	495 (164,400)	990	346	186	1.0	0.0826	7,945	1.2
5	15	495 (249,100)	990	590	317	1.17	0.0632	8,200	0.85
6	16	491 (895,600)	800	2213	1204	1.07	0.0214	50,017	1.3
7	17	488 (420,500)	800	1203	481	0.93	0.0371	24,890	1.4
8	18	505 (363,700)	990	1298	506	0.92	0.0175	62,933	2.7

* f_{β} and f_{δ} are the relative $\beta(0)$ and δ_{\max} per octupolar unit. For other symbols, see footnotes in Table 8.

다. 트리페닐아민 유도체의 비선형 광학 성질과 이광자 흡수 효율 관계



합성한 트리페닐아민 유도체의 구조와 합성방법은 Scheme 8에 정리하였다.

트리페닐아민 유도체의 이차 비선형 광학 성질과 이광자 흡수효율은 표10에 정리하였다. 유도체 19a-e의 이차 비선형 광학 성질은 치환기의 전자 끄는 힘이 증가할수록 커지는 경향성을 나타내었으며 (entries 1-5), 전자받개로써 피리딘을 사용하였을 때 얻은 측정값 $\beta(0) = 576 \times 10^{-30}$ esu 는 지금까지 발표된 이차원적 팔중극자 분자 중 가장 큰 값이다 (entry 6). 이 물질의 $\beta(0)$ 는 컨쥬게이션 길이에 따라 민감하게 변하여, 전자 받개를 CN으로 고정시킨 채 스티릴기를 하나 더 도입한 19f의 $\beta(0)$ 가 19c보다 6배정도 더 크게 나타났다 (entries 3 & 6). 매우 흥미로운 사실은 전자 받개가 NO₂일 때는 분자량이 더 큰 팔중극자의 $\beta(0)$ 가 이중극자보다 훨씬 더 작게 나타난 것이다 (entries 4 & 10). 이것은 트리페닐아민 유도체의 중심 질소원자의 전자 주는 힘이 NO₂기 한 개에 대해서는 충분한 전자 주개 노릇을 하지만, 팔중극자의 경우 세 개의 NO₂기에 대해 충분한 전하 이동이 가능할 정도는 되지 않기 때문으로 생각된다. 따라서 트리페닐아민 유도체의 비선형 광학 성질을 충분히 높이기 위해서는 가장 적당한 전자 받개는 CN임을 알 수 있다. 이 결과는 팔중극자 비선형 광학 물질을 설계할 때에 전자 주개와 받개의 상대적인 능력을 고려하는 것이 얼마나 중요한지를 보여주는 예이다.

이 유도체에서도 $\beta(0)$ 와 δ_{max} 는 정비례의 관계를 나타내었다 (entries 1-3, 6). 그러나 전자받개로 피리딘을 도입하면 $\beta(0)$ 보다 광자 흡수효율이 훨씬 더 크게 증가하여 $\delta_{max}=6419$ GM이나 되었다 (entry 7). 또한 19e의 경우 전자 받개가 없어 비선형 광학 성질은 나타내지 않음에도 불구하고 광자 흡수효율은 매우 크게 나타났다 (entry 5). 이 결과로부터 팔중극자 분자의 흡수효율을 높이기 위해서는 피리딘과 NPh₂기를 도입하는 것이 매우 효과적임을 알 수 있다.

⚡ 10. Nonlinear optical and two photon absorption properties of triphenylamine derivatives.

entry	compd	$\lambda_{\max}^{(1)} (\epsilon)$	$\lambda_{\max}^{(2)}$	β	$\beta(0)$	f_{β}	Φ	δ_{\max}	f_{δ}
1	19a	404 (91,700)	800	25	15	0.6	0.685	153	1.2
2	19b	404 (87,800)	800	26	16		0.580	126	-
3	19c	404 (82,600)	800	75	43	2.0	0.573	215	0.68
4	19d	410 (128,800)	-	117	68	0.1	-	-	-
5	19e	421 (12,500)	760	-	-	-	0.058	1547	-
6	19f	433 (150,100)	800	462	256		0.450	509	-
7	19g	409 (109,000)		852	576		0.210	6419	
8	20a	383 (35,900)	780	22	14	1.0	0.716	68	1.0
9	20c	399 (37,800)	800	22	13	1.0	0.301	188	1.0
10	20d	435 (28,800)	-	441	280	1.0	0.0	-	-

* see footnotes in Table 8 for the symbols.

제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외 기여도

(1) 비선형 광학 물질 연구

본 연구에서는 다양한 구조의 팔중극자 분자를 합성하여 비선형 광학 성질을 측정함으로써 구조-성질 관계를 확립하고, 그 결과를 이용하여 $\beta(0) = 576 \times 10^{-30}$ esu 인 팔중극자 분자와 $\beta(0) = 1204 \times 10^{-30}$ esu 인 팔중극자 고분자를 합성하였다. 이와 같은 물질은 지금까지 알려진 비선형 광학 물질 중 $\beta(0)$ 값이 가장 큰 물질 중의 하나이며, 이 결과를 이용하면 비선형 광학 성질이 더욱 향상된 팔중극자 분자의 합성이 가능할 것이다. 이 연구에서 얻은 가장 중요한 성과는 고체상태에서 자발적으로 배열하여 지금까지 알려진 유기 비선형 광학 결정 중 이차 조화파(SHG)의 세기가 가장 큰 물질을 합성한 것이다. 이 결과는 폴링의 필요 없이 자발적인 배열에 의해 매우 큰 SHG를 나타내며, 장시간 동안 이완되지 않는 물질을 개발하고자 하는 유기 비선형 광학 물질 연구의 궁극적인 목표를 달성한 최초의 성공적인 예이며, 이 분야의 연구에 새로운 지평을 열 것으로 기대된다.

(2) 이광자 염료 연구

본 연구에서는 $\delta = 9,730$ GM인 팔중극자 분자와 $\delta = 62,900$ GM인 팔중극자 고분자 및 $\delta = 62,900$ GM인 포르피린 유도체를 합성하였다. 이것은 지금까지 발표된 물질 중 이광자 흡수 효율이 가장 큰 물질이며, 이광자 흡수 효율이 큰 팔중극자 분자는 적외선 검출기, 빛 조절자, 생체 분자 이미징 등에 응용이 가능하며, 포르피린 유도체는 이광자 레이저 치료 방법의 개발 가능성을 보여주고 있다. 또한 사중극자와 팔중극자 분자의 이광자 흡수 효율은 전자 주개와 받개사이의 전하이동정도가 증가함에 따라 증가하며, 후자의 경우 이차 비선형 광학 성질과 이광자 흡수 효율 사이에 직선관계가 존재한다는 사실을 실험과 이론적인 연구를 통해 확립하였다. 이와 같은 연구 결과를 바탕으로 이광자 흡수 효율이 클 뿐만 아니라 비선형 광학 성질 역시 뛰어난 전혀 새로운 개념의 팔중극자 분자를 개발하였다. 이것은 이 두 가지의 성질을 동시에 가지는 최초의 물질이며, 각각의 성질 또한 다른 물질에 비해 뛰어나므로, 이와 같은 성질을 이용한 전혀 새로운 개념의 광전자 기술이 탄생할 가능성이 있다.

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

(1) 팔중극자 비선형 광학 물질

가. 팔중극자 비선형 광학 결정: 그림2에 있는 팔중극자 결정은 프랑스의 Zyss교수 연구실에서 현재 비선형 광학 성질을 측정중이다. 만일 이 연구가 성공적으로 수행된다면, 그 결과는 미세 결정의 비선형 광학 성질을 정량적으로 측정한 최초의 예가 될 것이며, 이 분야의 연구에 획기적인 기여를 할 수 있을 것이다. 또한 유기 결정성장 분야에서 가장 앞서있는 중국의 산동대학과 공동 연구를 통하여 실용화 가능성이 있는 큰 결정을 얻는 연구를 수행할 계획이다.

나. 진공증착을 이용한 박막의 제조: 진공증착 방법을 사용하면 팔중극자가 그림2와 같은 배열을 한 박막을 만들 수 있을 것이다. 그림2에 있는 결정은 매우 큰 SHG를 나타내므로, 이 물질은 박막상태에서도 충분히 큰 SHG를 나타낼 것으로 예상된다. 따라서 이 박막은 실용화의 가능성이 매우 크다. 현재 이 목적으로 2000 angstrom 두께의 박막을 만드는 데 성공하였으며, 이것의 SHG측정 실험이 진행중이다.

다. 팔중극자 고분자의 이용: 이 연구에서 합성한 팔중극자 고분자는 박막 상태에서 SHG가 관찰되었다. 따라서 이것이 충분히 큰 값인지를 정량적으로 확인하는 실험을 준비중이다. 만일 이 실험 결과 충분히 큰 값의 SHG가 측정된다면 실용화의 가능성이 클 것으로 생각된다.

(2) 팔중극자 이광자 염료 및 포르피린 유도체

가. 팔중극자 이광자 염료: 이 연구에서 합성한 팔중극자 이광자 염료는 이광자 흡수효율이 매우 클 뿐만 아니라 열 안정도 역시 뛰어나므로 진공증착을 이용한 박막의 제조가 가능할 것이다. 이광자 흡수성질은 분자의 배열에 무관하므로 이 박막은 적외선 검출기 및 optical limiter 등의 용도로 바로 활용할 수 있다. 이 물질은 지금까지 알려진 물질 중 이광자 형광을 가장 세게 내는 물질이므로, 적당한 작용기를 도입하여 생체분자에 결합시킴으로써 2단계의 연구에서 계획중인 생체분자 이미징 등에 활용할 계획이다.

나. 포르피린 유도체: 이광자 흡수 효율이 매우 큰 포르피린유도체의 합성에 성공하였으므로, 이것의 물에 대한 용해도와 이광자 흡수 효율을 더욱 향상시킨 물질을 합성하여, 레이저 치료에 사용할 가능성을 조사할 계획이다.

(3) 비선형 광학 성질과 이광자 흡수효율이 모두 큰 팔중극자 분자

이 두 가지의 성질이 모두 뛰어난 물질의 가장 이상적인 응용성은 비선형 광학 고분자를 이광자 중합반응으로 합성하는 것이다. 만일 합성된 팔중극자 고분자가 뛰어난 비선형 광학 성질을 나타낸다면 이광자 흡수의 장점인 높은 부과력과 큰 해상도를 이용하여 삼차원적인 광전자 소자의 제작이 가능할 것으로 기대된다. 위에서 이미 설명하였듯이 상기 (3)(나)항의 연구에서 합성한 팔중극자 고분자는 박막 상태에서 SHG를 나타내므로, 이 연구 결과를 활용하여 이광자 중합반응에 의한 비선형 광학 고분자를 합성하여 삼차원적 광전자 소자의 제작 가능성을 모색할 계획이다.

제 6 장 참고문헌

- (1) (a) Shi, Y.; Zhang, C.; Zhang, H.; Bechtel, J. H.; Dalton, L. R.; Robinson, B. H.; Steier, W. H. *Science*, **2000**, *288*, 119. (b) Dalton, L. R.; Steier, W. H.; Robinson, B. H.; Zhang, C.; Ren, A.; Garner, S.; Chen, A.; Londergan, T.; Irwin, L.; Carlson, B.; Fifield, L.; Phelan, G.; Kincaid, C.; Amend, J.; Jen, A. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1905.
- (2) (a) Bratcher, M. S.; DeClue, M. S.; Grunnet-Jepsen, A.; Wright, D.; Smith, B. R.; Moerner, W. E.; Siegel, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9680. (b) Zhang, Y. Z.; Burzynski, R.; Ghosal, S.; Casstevens, M. K. *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 111.
- (3) Albota, M.; Beljonne, D.; Bredas, J.-L.; Ehrlich, J. E.; Fu, J.-Y.; Heikal, A. A.; Hess, S. E.; Koga, T.; Levin, M. D.; Marder, S. R.; McCord-Mauhon, D.; Perry, J. W.; Rökel, H.; Rumi, M.; Subramaniam, G.; Webb, W. W.; Wu, X.-L.; Xu, C. *Science*, **1998**, *281*, 1653.
- (4) (a) Cumpston, B. H.; Anathavel, S. P.; Barlow, S.; Dyer, D. L.; Ehrlich, J. E.; Erskine, L. L.; Heikal, A. A.; Kuebler, S. M.; Lee, I.-Y. S.; McCord-Mauhon, D.; Qin, J.; Rökel, H.; Rumi, M.; Wu, X.-L.; Marder, S. R.; Perry, J. W. *Nature*, **1999**, *398*, 51. (b) Reinhardt, B. A.; Brott, L. L.; Clarson, S. J.; Dillard, A. G.; Bhatt, J. C.; Kannan, R.; Yuan, L.; He, G. S.; Prasad, P. N. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1863.
- (5) (a) Bhawalkar, J. D.; Swiatkiewicz, J.; Prasad, P. N.; Pan, S. J.; Shih, A.; Samarabandu, J. K.; Cheng, P. C.; Reinhardt, B. A. *Polymer Comm.* **1997**, *38*, 4551. (b) Denk, W. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1994**, *6629*. (c) Denk, W.; Strickler, J. H.; Webb, W. W. *Science*, **1990**, *248*, 73. (d) Gura, T.; *Science*, **1997**, *276*, 1988. (e) Xu, C.; Zipfel, W.; Shear, J. B.; Williams, R. M.; Webb, W. W. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1996**, 10763.
- (6) (a) Wiseman, P. W.; Squier, J. A.; Ellisman, M. H.; Wilson, K. R. *J. Microscopy*, **2000**, *200*, (b) Zhuang, X.; Bartley, L. E.; Babcock, H. P.; Russell, R.; Ha, T.; Herschlag, D.; Chu, S. *Science*, **2000**, *288*, 2048.
- (7) Bonnett, R., *Chem Soc. Rev.*, 1995, 19.
- (8) Reinhardt, B. A.; Brott, L. L.; Clarson, S. J.; Dillard, A. G.; Bhatt, J. C.; Kannan, R.; Yuan, L.; He, G. S.; Prasad, P. N. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1863.
- (9) Hamada, Y.; Kanno, H.; Tsujioka, T.; Takahashi, H.; Usuki, T. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 1682.
- (10) Denk, W.; Svoboda, K. *Neuron* **1997**, *18*, 351.
- (11) Maiti, S.; Shear, H. B.; Williams, R. M.; Zipfel, W. R.; Webb, W. W. *Science*, **1997**, *275*, 530.

- (12) (a) Kim, H.-S.; Cho, M.; Jeon, S.-J. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 1936. (b) Cho, M. *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, 703. (c) Cho, M.; Kim, H.-S.; Jeon, S.-J. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 7114. (d) Lee, Y.-K.; Jeon, S.-J.; Cho, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10921. (e) Lee, W.-H.; Cho, M.; Jeon, S.-J.; Cho, B. R. *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 11033. (f) Lee, W.-H.; Le, H.; Kim, J.-A.; Choi, J. H.; Cho, M.; Jeon, S.-J.; Cho, B. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10658.
- (13) (a) Cho, B. R.; Lee, S. J.; Lee, S. H.; Son, K. H.; Kim, Y. H.; Doo, J.-Y.; Lee, G. J.; Kang, T. I.; Lee, Y. K.; Cho, M.; and Jeon, S.-J. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1438. (b) Cho, B. R.; Park, S. B.; Lee, S. J.; Son, K. H.; Lee, S. H.; Lee, M. J.; Yoo, J.; Lee, G. J.; Kang, T. I.; Lee, Y. K.; Cho, M.; and Jeon, S.-J. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6421. (c) Cho, B. R.; Son, K. H.; Lee, S. H.; Song, Y. S.; Lee, Y. K.; Jeon, S.-J.; Choi, J. H.; Lee, H.; Cho, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10039.
- (14) (a) Wolff, J. J.; Wortman, R. *Adv. Phys. Org. Chem.* **1999**, *32*, 121. (b) Wolff, J. J.; Siegler, F.; Matschiner, R.; Wortman, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1436.