

원편광 발광 분자의 설계와 응용

Design and Applications of Circularly Polarized Luminescent Molecules

유영민 · 홍자연 · 이수민 | Youngmin You · Jayeon Hong · Sumin Lee

Division of Chemical Engineering and Materials Science, Ewha Womans University,
52 Ewhayeodae-gil, Seodaemun-gu, Seoul 03760, Korea
E-mail: odds2@ewha.ac.kr

1. 서론

원편광 발광은 발광의 진동축이 진행 방향의 수직면을 따라 회전하는 현상이며, 원편광 이색 흡수(circular dichroism(CD))의 반대 현상에 해당한다(그림 1). 단백질 및 DNA 등 생체 분자의 초분자 구조 변화 탐지에 널리 이용되는 CD 스펙트럼과 비교하여, 원편광 발광은 고유의 응용성을 가진다. CD 스펙트럼은 측정 샘플에 여러 CD 흡수 기능단이 존재할 경우 이들의 양상비에 의한 복합 거동만 측정 가능하여 특정 기능단의 추적에 어렵다. 이에 비해 원편광 발광은 Kasha 룰 혹은 에너지 전이에 의해 특정 기능단에서만 발현되기 때문에 이의 추적이 가능하다. 또한 광특성 분자의 여기 상태에 대한 중요한 정보를 제공한다. 원편광 발광은 여기 상태의 주요 변수인 발광 강도, 에너지(파장) 및 수명과 더불어, 좌편광/우편광의 편광 방향성이라는 새로운 변수를 제공하여 빛의 응용 범위를 획기적으로 확장할 수 있게 한다. 자연계는 이미 원편광 발광의 확장성을 충실히 활용하고 있다. 반딧불이의 빛은 실제로 원편광 생체 발광인데, 반딧불이는 이 원편광성을 탐지하여 개체 간 인식 및 짝짓기를 하는 것으로 알려져 있다. 뿐만 아니라, 가재나 조류도 원편광을 구분할 수 있으며 이 구분 능력은 사물 인식, 대비 증폭, 방향 인식 등에 활용된다. 빛과 관련된 전자 소자에도 이러한 원편광이 활용될 수 있다. 특히, 원편광 발광 재료는 디스플레이 핵심 요소인 외부 반사광 차단 필름에 의한 발광 감소를 극복할 수 있게 할 뿐만 아니라, 양자 암호화 통신을 구현 가능케 한다. 안타깝게도 현재의 원편광 발생은 비편광 발광을 하는 재료에 여러 가지 광학 필름을 조합하는 데 머물러 있다. 이러한 원리는 원편광 발광은 높은 강도로 발생시킬 수 없을 뿐만 아니라, 복잡한 광학 설계를 요구하여 폭넓은 응용을 제한한다. 이러한 한계로 인해 우수한 원편광 발광 재료의 개발이 시급하다.

Author



유영민

2001 서울대학교 응용화학부 (학사)
2003 서울대학교 응용화학부 (석사)
2007 서울대학교 재료공학부 (박사)
2015-현재 이화여자대학교 화학신소재공학부 부교수



홍자연

2019 이화여자대학교 화학신소재공학부 (학사)
2019-현재 이화여자대학교 화학신소재공학과 (석사과정)



이수민

2019 이화여자대학교 화학신소재공학부 (학사)
2019-현재 이화여자대학교 화학신소재공학과 (석사과정)

2. 본론

2.1 분자 설계 전략

2.1.1 원편광 발광 변수

원편광 특성의 대표 변수는 발광 비대칭 상수(luminescence dissymmetry factor, g_{lum})이다. CD 스펙트럼의 Kuhn's dissymmetry factor와 유사하게, g_{lum} 은 좌원편광 발광(LCPL)과 우원편광 발광(RCPL) 강도(즉, I_{LCPL} 과 I_{RCPL})의 차이를 정규화한 값으로 정의된다(식 1):

$$g_{lum} = \frac{I_{LCPL} - I_{RCPL}}{(I_{LCPL} + I_{RCPL})/2} \quad (1)$$

만약 어떤 분자가 100% LCPL만 발생시킬 경우 g_{lum} 은 +2이며, 반대로 100% RCPL만 발생시키게 되면 g_{lum} 은 -2이다. 원편광 발광이 없을 경우, 즉 $I_{LCPL} = I_{RCPL}$ 일 경우, $g_{lum} = 0$ 이다. 이러한 g_{lum} 은 발광 스펙트럼의 각 파장마다 정의될 수 있으며, 일반적으로 g_{lum} 값을 파장에 대해 그리면 발광 스펙트럼과 유사한 모양을 가진다. 그러나, 실제로 I_{LCPL} 및 I_{RCPL} 의 크기가 작은 파장 영역에서는 측정 오차에 의해 g_{lum} 이 증폭될 수 있으며, 이 경우 발광 스펙트럼과 상이하게 얻어질 수 있다.

이론적으로 g_{lum} 은 식 2의 관계를 따른다:

$$g_{lum} \propto \frac{E \cdot R}{osc} \quad (2)$$

여기서 E 는 발광 에너지, R 은 전자 전이의 회전력(rotatory strength), osc 은 전자 전이의 진동자 세기(oscillator strength)이다.¹ 일반적으로 R 은 전이의 전자 쌍극자 모멘트($\vec{\mu}$)와 자기 쌍극자 모멘트($\vec{m}$)의 벡터 내적에 비례하고, osc 은 $\vec{\mu}$ 의 제곱에 비례한다.² 따라서 다음의 관계를 얻을 수 있다.

$$g_{lum} \propto \frac{|\vec{m}|}{|\vec{\mu}|} \cos \theta \quad (3)$$

여기서 θ 는 $\vec{\mu}$ 와 $\vec{m}$ 간 각도이다.

또 다른 원편광 특성의 대표 변수는 발광 양자 효율(photoluminescence quantum yield, PLQY)이다. 광전자

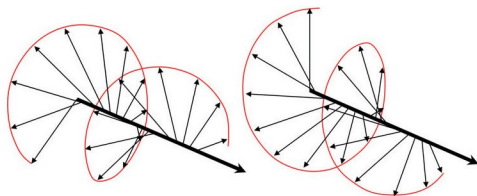


그림 1. 좌, 좌원편광; 우, 우원편광.

소자에 응용될 수 있을 수준의 강한 원편광 발광을 얻기 위해서는 $|g_{lum}|$ 과 PLQY 모두 높은 재료가 필요하다. 그러나 일반적으로

$$PLQY \propto osc \propto |\vec{\mu}|^2 \quad (4)$$

의 관계를 갖기 때문에, 전자 전이의 크기(즉, $|\vec{\mu}|$) 조절은 필연적으로 $|g_{lum}|$ 과 PLQY 간 트레이드 오프 관계를 유발한다. 이러한 트레이드 오프를 근본적으로 극복하는 분자 설계 접근이 거대한 도전이다.

원편광 발광의 대표 분자 재료로 키랄성 리간드를 포함하는 란타늄계 금속 착체가 수립된 바 있다. 이 금속 착체는 주로 Er, Eu, Tb 등 장파장 발광을 하는 중심 금속과 점 키랄성 구조의 다중 배위 결합 리간드를 포함한다. 이들 란타늄 전이 금속 착체는 $|g_{lum}| > 0.5$ 를 보일 뿐만 아니라, 높은 PLQY로 우수한 원편광 발광체이다.³ 그러나, 이 착체들은 발광 특성 조절성에 한계를 보이고, 배위 결합으로 인해 소자 제작 공정으로의 적용성이 극히 떨어진다. 따라서 원편광 발광 분자 재료 개발은 점차 순수 유기 분자나 유기 금속 착체로 대상이 옮겨 가는 추세이다. 이러한 추세 전환의 근간은 유기 및 유기 금속 분자 재료가 OLED, 태양광전지 등에서 축적한 우수한 성능과 분자 설계 이해에 있다고 볼 수 있다. 그럼에도 불구하고, 이들 분자 재료의 원편광 특성은 란타늄 착체 대비 매우 낮은 편이다. 다음 절에서는 유기 및 유기 금속 분자로부터 원편광 발광을 획득하는 분자 설계 전략 두 가지를 소개한다.

2.1.2 비대칭 엑시톤 커플링

발광성 두 분자가 인접하여 존재하면, 발광 전자 전이 쌍극자 모멘트($\vec{\mu}_1$ 및 $\vec{\mu}_2$) 간 쿨롱 상호 작용 혹은 오비탈 중첩에 의해 에너지 준위가 변화한다. J - 혹은 H -집합체의 형광 거동이 이러한 엑시톤 커플링 결과의 예이다. 그림 2와 같이

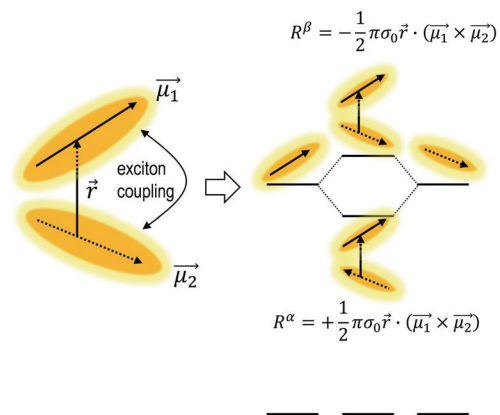


그림 2. 비대칭 엑시톤 커플링을 통한 원편광의 발생.

만약 두 분자의 전자 전이 쌍극자 모멘트가 나선 방향의 축 �랄성 관계를 가질 경우, 엑시톤 커플링에 의해 형성되는 에너지 준위들이 서로 다른 방향의 R 을 가진다.⁴ 여기서 R 은 $\vec{\mu}$ 와 $\vec{m}$ 간 벡터 외적의 반대 방향으로 결정된다. 결국 동일한 발광 두 분자의 오른 나사, 혹은 왼 나사 방향에 따라 원편광 발광의 방향성이 결정될 수 있다. 이러한 비대칭 엑시톤 커플링은 CD의 Cotton 효과 발생과 동일한 원리이다.

결국 발광체들이 축 �랄성을 갖게 위치시키면 원편광 발광을 획득할 수 있다. 이러한 원리는 binaphthyl 등 비대칭 유기 분자를 포함하는 이합체 합성에 적용될 수 있으며, 실제 다양한 원편광 발광 분자군이 수립되었다. 그러나 강한 비대칭 엑시톤 커플링, 즉 $|g_{lum}|$ 증진을 위해 발광체 간 거리, 각도 등 공간적인 조절과 더불어, 엑시톤 커플링 강도를 지배하는 분자 변수 규명이 절실하다.

2.1.3 나선형 π -공액 구조

식 3으로부터 알 수 있듯이 $|g_{lum}|$ 은 $\vec{\mu}$ 와 $\vec{m}$ 의 사이각 θ 가 작을수록 증가한다. 따라서 두 쌍극자 모멘트를 평행하게 취할 수 있는 분자 구조로부터 원편광 발광의 향상을 꾀할 수 있다. 이러한 분자의 대표적인 예는 helicene이다(그림 3). Helicene은 벤젠과 같은 방향족 링이 ortho 위치로 퓨즈된 acene으로, 양 말단 링 간 입체 장애로 인해 평면에서 벗어나 나선 형태를 가지게 된다. 이러한 나선 구조는 여전히 π -공액 구조를 유지하고 있다. 따라서 발광 전자 전이는 나선면을 따라 이동하며 고리 모양의 전자 모멘트를 발생시킨다. 이 때 $\vec{m}$ 이 고리의 수직 방향으로 유도된다. 유도된 $\vec{m}$ 은 전자 전이 모멘트의 말단으로 취한 $\vec{\mu}$ 와 수평 방향으로 놓인다(그림 3). 결국 θ 를 최소화할 수 있으며, 따라서 $|g_{lum}|$ 이 증가한다.

이러한 나선형 π -공액 구조에 기반하여 원편광 발광 특성을 가지는 다양한 helicene 유도체들이 합성되었다. 이들 분자는 합성의 난이도와는 별도로, PLQY를 크게 확보할 수 없

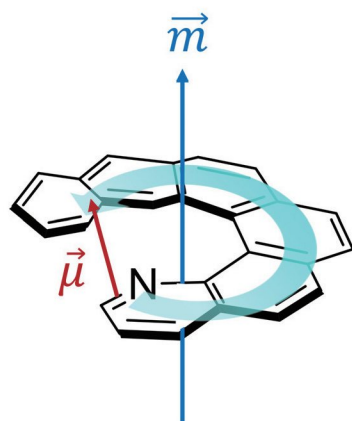


그림 3. 나선형 π -공액 구조를 가지는 helicene 유도체의 구조 및 전이 전자 쌍극자 모멘트($\vec{\mu}$)와 전이 자기 쌍극자 모멘트($\vec{m}$)의 방향.

는 한계를 가진다. 식 4에 표시된 바와 같이, PLQY는 $\vec{\mu}$ 의 크기에 비례한다. Helicene에서 $\vec{\mu}$ 는 결국 말단 간 거리와 분리된 전하량에 비례하는데, 고유의 평면성을 가지는 π -공액 acene을 나선형으로 비트는 데에는 제약이 많기 때문이다. 뿐만 아니라, helicene에서는 삼중항 상태로의 항간 전이(intersystem crossing)가 빨라 일반적으로 형광 강도가 작은 편이다.

2.2 원편광 형광 분자

2.2.1 비대칭 엑시톤 커플링 기반 원편광 형광 분자

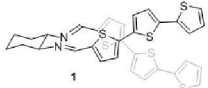
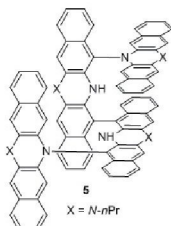
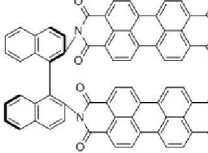
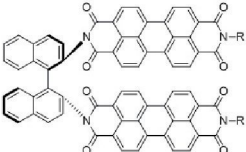
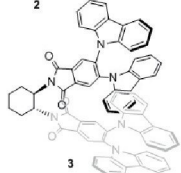
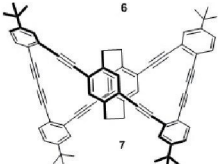
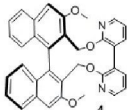
키타성 비대칭축을 가지는 분자를 브리지로 사용하여 두 형광성 분자를 비대칭 공간 관계로 속박시키면 원편광 형광을 획득할 수 있다. 1,1'-Binaphthyl과 *trans*-1,2-disubstituted cyclohexane이 대표적인 키타성 브리지이다. 표 1에 정리된 바와 같이 perylenediimide와 같은 전통적 형광체(2) 뿐만 아니라, donor-acceptor 구조의 TADF(thermally assisted delayed fluorescence) 형광체(3) 등이 키타성 브리지에 도입되어 원편광 발광을 발생하는 것으로 보고되었다.^{5,7}

긴 π -공액 구조의 아릴 링이 연속되어 연결된 분자들로부터 원편광 형광을 얻을 수도 있다. 일본의 Seki 그룹은 dihydrodiazapentacene 유닛이 해수 태그(#) 형태로 접합된 분자(5)를 합성하였는데, 연속된 공유 결합 덕분에 두 dihydrodiazapentacene 링이 비대칭 공간에 놓이게 된다.⁸ 한편, 프로펠러 모양의 tetrasubstituted [2.2]paracyclophane을 중심으로 phenyl-acetylene 유닛이 교차 진행되는 고리 화합물(7)은 교차하는 위치의 형광성 phenyl-acetylene 유닛 간 비대칭 엑시톤 커플링으로 인해 원편광 형광 발광을 하며 우수한 PLQY(0.45)와 $|g_{lum}|$ (0.011)을 보인다.⁹

2.2.2 나선형 구조의 원편광 형광 분자

대표적인 나선형 π -공액 분자는 helicene이다. Helicene 유도체는 긴 π -공액 길이로 인해 발광성 전자 전이 중 전자의 원형 움직임을 극대화할 수 있는 장점을 가지고 있다. Helicene에 기반하여 형광 특성을 발현한 예는 많다. 표 2에 정리한 바와 같이 azahelicene(8), helicenebisquinone(9), tetraazahelicene(10), azaborahelicene(11) 뿐만 아니라, perylenediimide(12) 혹은 phthalhydrazide(13) 구조가 퓨즈된 helicene, undecabenz[7]carbohelicene(14) 등이 합성되어 원편광 형광 특성을 보였다.¹⁰⁻¹⁶ 이러한 helicene의 합성은 일반적으로 racemate인 생성물을 내어 놓기 때문에 키랄 HPLC를 사용해야 하는 등 분리정제가 까다롭다. 이를 극복하는 한 방법은 점키타성 유닛을 helicene에 도입하는 것으로, 표 2의 15와 같이 camphor가 포함된 helicene은 diastereomer이기 때문에 일반적인 정제 방법의 적용이 가능하다.¹⁷

표 1. 비대칭 엑시톤 커플링 기반 원편광 형광 분자

structure	PLQY	$ g_{lum} $	ref.	structure	PLQY	$ g_{lum} $	ref.
	-	0.002	<i>Adv. Mater.</i> 1998 , 10, 1343		0.47	0.0025	<i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2018 , 140, 7152
	0.88	0.003	<i>Org. Lett.</i> 2010 , 12, 2362		0.45	0.02	<i>Angew. Chem., Int. Ed.</i> 2015 , 54, 5943
	0.98	0.0011	<i>Angew. Chem., Int. Ed.</i> 2018 , 57, 2899		0.45	0.011	<i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2014 , 136, 3350
	0.15	0.0016	<i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2018 , 140, 5334				

이외에도 bidentate 리간드의 아연 혹은 보론 배위 착체 형성을 통해 helicene과 유사한 나선형 공액 구조를 도출하는 방법도 보고되었다. 표 2의 구조 20-22의 보론 착체는 4배위자를 가지는 보론에 키랄축을 가지는 리간드를 도입한 예이다.¹⁸⁻²⁰ 이 구조에서 키랄축 리간드는 전체 보론 착체의 π -공액 구조를 비트는 역할을 하게 된다. 유사한 원리로 TADF 분자의 acceptor 유닛인 1,4-dicyanobenzene에 BINOL 구조를 도입하여(23) TADF 공액 구조를 비틀어 PLQY 0.25와 $|g_{lum}|$ 0.0013을 얻은 예도 있다.²¹

2.3 원편광 인광 분자

2.3.1 비대칭 엑시톤 커플링 기반 원편광 인광 분자

형광 분자에 비해 원편광 인광 분자의 예는 많지 않다. 특히 두 개 이상의 인광 유닛을 필요로 하는 비대칭 엑시톤 커플링 조건에 부합하는 분자는 합성의 난해함으로 인해 보고가 적다. 최근 보고된 예로 평면 구조의 백금 착체의 분자 쌍임이 있다. 그림 4의 분자는 리간드 간 π - π 인력과 알킬기 간 반 데르 발스 인력으로 인해 강한 분자 쌍임 경향을 보인다. 이와 더불어 Pt...Pt 간 오비탈 중첩은 쌍인 구조를 더욱 강건하게 해주는 역할을 한다. 이 백금 착체의 쌍임 구조에서 알킬기의 입체 장애로 인해 회전이 발생하게 된다. 만약 키랄성 백금 착체가 쌍임 구조에 참여하게 되면, 쌍임 구조의 회전 방향을 조절할 수 있다. 쌍임 초기 단계에서 회전 방향이 결정되면 이후의 쌍임은 이 회전 방향을 추종한다. 결국 쌍임 구조 내 큰 비대칭 엑시톤 커플링이 발생한다. 이러한 증폭 원리를 통해 $|g_{lum}|$ 0.064를 획득할 수 있다.²²

2.3.2 나선형 구조의 원편광 인광 분자

원편광 형광 분자의 경우처럼 원편광 인광 발현에도 나선형 구조가 유용하게 활용된다. 특히 Ir(III)와 같이 6배위자를 가지는 중심 금속은 3개의 bidentate 리간드가 배위 결합할 경우 Δ , Λ 의 프로펠러 모양의 비대칭 구조를 형성할 수 있다. 일반적으로 Δ , Λ 비대칭 분자 혼합물의 분리는 극히 어렵다. 만약 리간드에 키랄 성분이 존재하면 diastereomer 형성이 가능하며, 통상의 정제 방법으로 Δ , Λ 구조를 각각 분리할 수 있다. 이러한 원리로 합성된 구조가 표 3의 Ir(III) 착체 24, 26 및 27이다.²³⁻²⁵ 이들 인광 분자는 $|g_{lum}|$ 값이 10^{-3} 수준으로 낮은 것이 단점이나, OLED 도펀트로 활용 가능하다는 점에서 향후 연구가 기대된다.

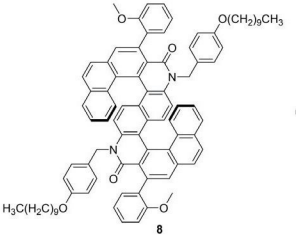
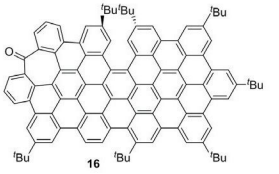
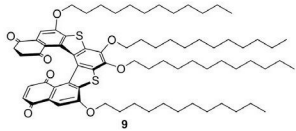
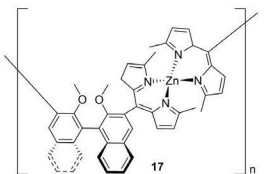
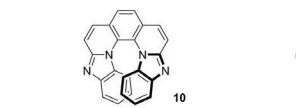
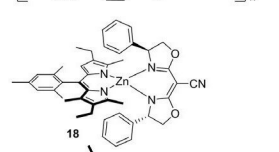
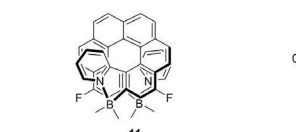
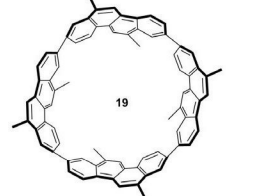
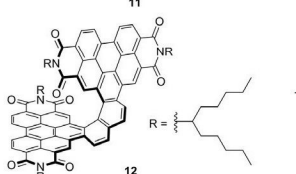
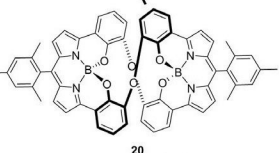
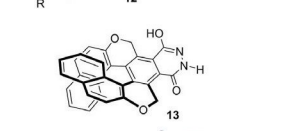
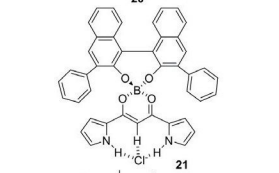
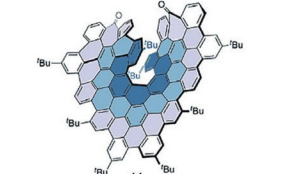
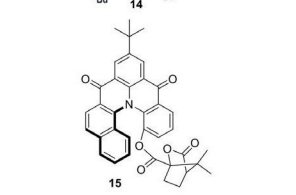
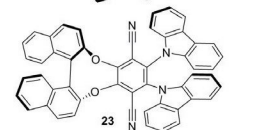
나선형 구조의 helicene을 리간드로 활용하는 예 또한 보고되고 있다. 표 3 화합물 28-29의 구조에서 볼 수 있듯이, 백금 착체 형성 과정에서 도출되는 5각형의 platinacycle (C-Pt-N 고리)은 helicene의 나선 구조 길이를 증가시켜주는 효과가 있다.^{26,27}

2.4 원편광 발광 분자의 응용

2.4.1 원편광 발광 기반 센서

원편광 발광의 g_{lum} 은 발광체 여기 상태의 주변 구조에 의해 많은 영향을 받는다. 이러한 외부 조건 민감성을 기반으로 여러 바이오 센서들이 보고되었다. 특히, 단백질 등 거대 분자의 미묘한 구조 차이는 g_{lum} 의 크기뿐만 아니라, 부호(+/-) 변화를 야기한다. 일례로, *Staphylococcus aureus* nuclease (SNase), bovine serum albumin(BSA) 와 인슐린 등 여러

표 2. 나선형 구조의 원편광 형광 분자

structure	PLQY	$ g_{lum} $	ref.	structure	PLQY	$ g_{lum} $	ref.
	0.19	0.028	<i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2014 , 136, 5555		0.13	0.0002	<i>Chem. Sci.</i> 2018 , 9, 3917
	-	0.01	<i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2001 , 123, 11899		0.01	0.0026	<i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2017 , 139, 16024
	0.80	0.009	<i>Angew. Chem., Int. Ed.</i> 2017 , 56, 3906		0.67	0.001	<i>Angew. Chem., Int. Ed.</i> 2016 , 55, 1377
	0.074	0.001	<i>Chem. Eur. J.</i> 2017 , 23, 407		0.80	0.152	<i>Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.</i> 2017 , 114, 13097
	-	-	<i>Angew. Chem., Int. Ed.</i> 2016 , 55, 13519		0.58	0.009	<i>Chem. Commun.</i> 2016 , 52, 10727
	-	0.035	<i>Angew. Chem., Int. Ed.</i> 2011 , 50, 3684		0.51	0.002	<i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2011 , 133, 9266
	-	0.002	<i>Angew. Chem., Int. Ed.</i> 2016 , 57, 14782		0.46	0.001	<i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2014 , 136, 3346
	-	0.0008	<i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2003 , 125, 11808		0.25	0.0013	<i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2016 , 138, 3990

단백질에 Eu(III) 착체를 도입하면 단백질에 따라 Eu(III)의 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 과 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 고유 발광 시그널이 상이한 g_{lum} 부호를 가지게 된다(그림 5).²⁸ 이를 통해 이들 단백질이 혼합되어 있는 생체 내에서 특정 단백질을 선택적으로 트래킹할 수 있다.

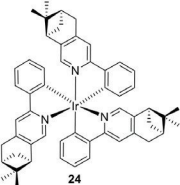
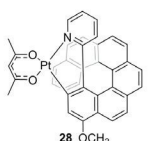
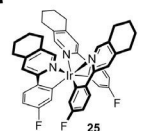
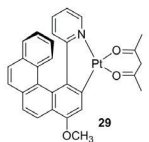
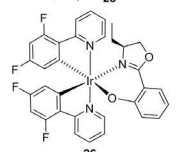
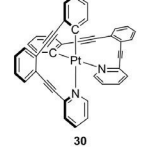
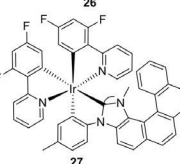
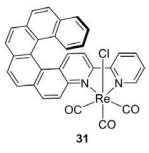
원편광 발광에 기반한 다른 센서의 예로, pH 센서가 보고된 바 있다. Binaphthyl-bipyridyl의 고리형 분자 이합체는, 고리로 연결된 bipyridine 유닛이 서로 다른 축 키랄성을 가

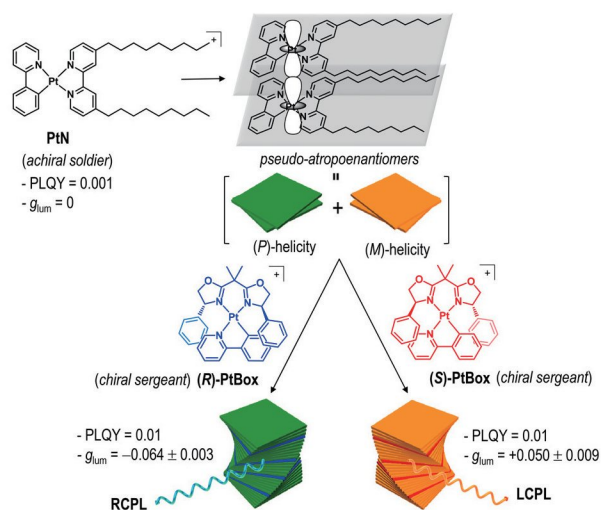
진다(그림 6).²⁹ 이 두 가지 축 키랄성 구조의 상대적 안정성은 pyridine의 protonation에 따라 달라진다. pH에 따라 변화하는 분자 구조는 서로 다른 원편광 발광을 보인다. g_{lum} 값은 센서의 국부적인 농도 변화에 무관하기 때문에, 신뢰성 있는 pH 정량화를 가능케 한다.

2.4.2 전기 발광 소자

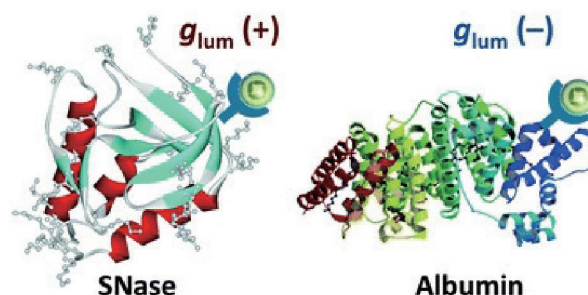
원편광 발광 분자를 전기 발광 소자(OLED)의 발광층에

표 3. 나선형 구조의 원편광 인광 분자

structure	PLQY	g _{lum}	ref.	structure	PLQY	g _{lum}	ref.
	0.64	0.003	<i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2004 , 126, 9339		0.056	0.005	<i>Chem. Sci.</i> 2014 , 5, 1915
	0.34	0.00199	<i>Inorg. Chem.</i> 2008 , 47, 2039		0.1	0.013	<i>Chem. Sci.</i> 2014 , 5, 1915 <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2016 , 138, 9743
	x	0.003	<i>Sci. Rep.</i> 2015 , 5, 14912		0.07	0.001	<i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2017 , 139, 6863
	0.13	0.0037	<i>Angew. Chem., Int. Ed.</i> 2017 , 56, 8236		0.0016	0.0028	<i>Chem. Commun.</i> 2015 , 51, 3754

그림 4. 비대칭 엑시톤 커플링 기반 원편광 인광 분자.²²

적용할 경우 얻을 수 있는 가장 큰 효과는 고휘도 소자가 가능하다는 점이다. 일반적인 OLED 소자는 외광의 반사를 막기 위해 선편광 필터 필름과 파장/4 지연 필름을 포함한다. 문제는 이러한 필름들이 외광의 소광 뿐만 아니라, 방출되는 소자 발광의 강도도 떨어뜨려 휘도를 저하시킨다는 점이다. 만약 소자 발광이 원편광 발광일 경우, 강도 저하 없이 이 필름을 통과할 수 있어 높은 휘도의 OLED 소자 구현이 가능하다. 이러한 장점을 구현하기 위해 최근 고효율 원편광 인광 분자와 원편광 TADF 분자들이 개발되어 OLED에 적용되고

그림 5. Eu(III)착체가 도입된 단백질의 상이한 원편광 발광 계수.²⁸

있다. 대표적인 분자구조들은 표 1-3에 정리되어 있다. 현 원편광 OLED 연구는 특성 발현 확인의 초기 단계에 불과하다. 우수한 소자 외부 양자 효율과, 구동 수명 및 $|g_{lum}|$ 를 동시에 달성하기 위한 여러 노력이 경주되고 있다. 소자 내부 광계 최적화와 더불어, 높은 PLQY와 $|g_{lum}|$ 을 보이는 소자용 원편광 발광체의 개발이 절실하다.

2.4.3 스핀 통신

반도체 소자의 물질 내 스핀 이동은 빠른 스핀 완화로 인해 비효율적이다. 따라서 물리적으로 접합된 상태의 소자-소자 간 스핀 통신은 극히 제한을 받는다. 이를 극복하는 한 방법은 원편광을 통신 매개 시그널로 이용하는 것이다. 원편광이 가지는 편광 회전 방향은 전자의 스핀에 대응한다. 따라서 발광 소자로부터 한 방향의 원편광을 방출시키고, 원편광 광

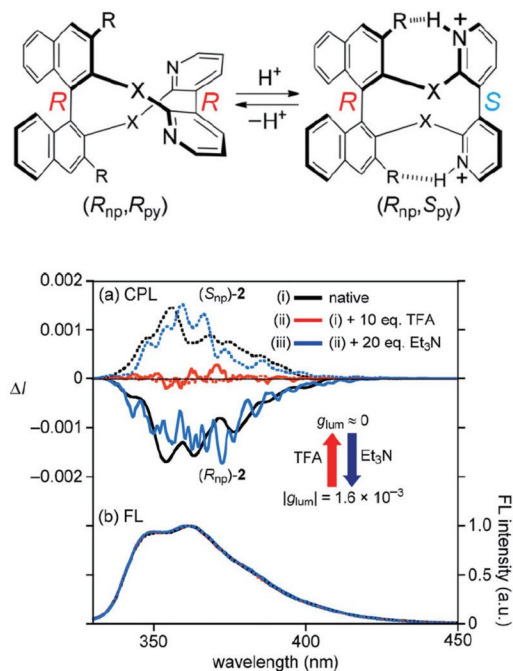


그림 6. 원편광 발광 기반 pH 센서.²⁹

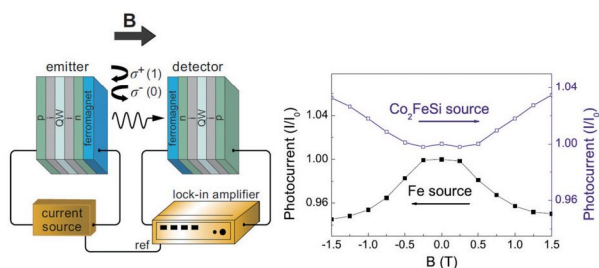


그림 7. 원편광 발광을 이용한 소자 간 스핀 통신.³⁰

검출 소자에서 이를 탐지하게 되면 물리적 접합 없이 소자 간 스핀 전달을 할 수 있다. 이러한 원편광 기반 스핀 통신은 전자 이동에서 유발되는 포논 산란에 의한 손실이 없으며 빛의 속도로 구동 가능하다. 현재까지 원편광 발광 분자를 이용하여 스핀 통신을 구현한 주목할만한 예는 아직 없다. 발광성 무기 반도체 물질과 강자성 물질을 이용한 스핀 통신 보고가 있다.³⁰ 그림 7에 도식화된 것과 같이, Fe 혹은 Co_2FeSi 강자성 물질에서 α 혹은 β 전자가 GaAs계 양자 우물 발광층에 주입되면 원편광 발광이 도출된다. 이 원편광을 자기장 내에 위치한 동일한 구조의 소자에서 탐지하여 특정 스핀에 의한 광전류로 변환하는 원리이다.

2.4.4 비대칭 광반응

광(산화환원) 촉매는 광합성, 물 분해, 의약 합성 등 다양한 반응에 참여한다. 비대칭 광반응은 비대칭 혹은 racemate 기질로부터 키랄성 생성물을 얻는 반응을 통칭한다. 이 비대

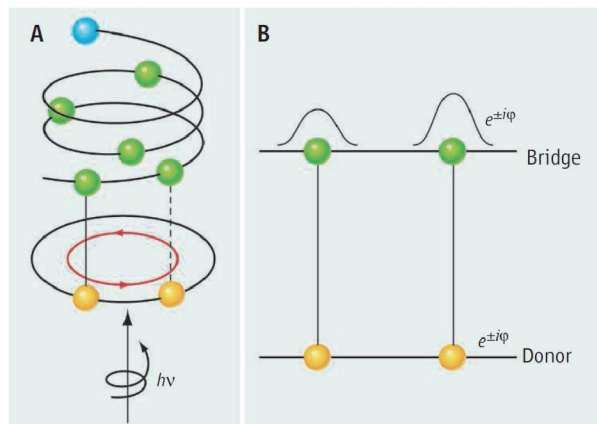


그림 8. 전자 주개(donor)-연결단(bridge)이 두 곳인 donor-bridge-acceptor 구조의 분자가 원편광을 흡수할 경우 유도되는 전자 전이 거동.³¹

칭 광반응의 필수 조건은 키랄성 광촉매와 기질 간 키랄 선택적 전이 상태 구조 형성이다. 따라서 수소 결합, 반 데르 발스 결합, 배위 결합 등 기질과 촉매 간 구조 형성을 반드시 필요로 하는 한계가 뒤따른다. 이러한 기질-촉매 간 비대칭 전이 구조 형성에 의한 비대칭 생성물 합성과 다른 비대칭 광반응 개념이 제시된 바 있다. 이 개념은 키랄성 촉매가 원편광에 의해 광여기 상태가 될 경우, 좌원편광, 우원편광에 따라 상이한 전자 전달 정도가 얻어진다는 데에 착안한다(그림 8).³¹

이 원리는 넓은 의미에서 비대칭 엑시톤 커플링과 유사하다. 조사광의 원편광 방향에 의한 반응성 조절은 향후 다중 생성물이 얻어지는 반응의 선택성 증진에 효과적인 방안을 제공할 것으로 예상된다. 이를 위해 원편광 광원과 다양한 원편광 흡수 분자에 대한 심도 있는 연구가 필요하다. 이 접근은 원편광 발광 분자를 필요로 하지 않으나, 용액 내 원편광 발광 분자를 도입하여 비편광 발광에 의한 원편광 간접 생성 등을 통해 활용도를 찾을 수 있을 것이라 생각된다.

3. 요약

원편광 발광 특성 분자는 센서, 발광 소자, 스핀 통신, 비대칭 광반응 등 다양한 광응용에 새로운 기능성을 더할 수 있다. 본 총설에서는 분자로부터 원편광 발광을 도출할 수 있는 두 가지 분자 설계 원리를 다루었다. 발광성 분자 유닛이 비대칭 공간 위치로 속박되면 엑시톤 커플링으로 인해 원편광 발광을 생산할 수 있다. 이를 위해 binaphthyl과 같이 비대칭축을 가지는 유기 분자 브리지가 사용된다. 원편광 발광을 내기 위한 또다른 원리는 나선형 π -공액 구조를 활용하는 것이다. Helicene이 이러한 원리를 따르는 대표적 분자이다. Helicene에서는 발광 전이의 전자 쌍극자 모멘트와 자기 쌍극자 모멘트가 평행하게 놓여 우수한 비대칭 발광 상수가 발생 가능하다.

참고문헌

1. F. J. Coughlin, M. S. Westrol, K. D. Oyler, N. Byrne, C. Kraml, E. Zysman-Colman, M. S. Lowry, and S. Bernhard, *Inorg. Chem.*, **47**, 2039 (2008).
2. R. R. Gould and R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1813 (1970).
3. T. Harada, Y. Nakano, M. Fujiki, M. Naito, T. Kawai, and Y. Hasegawa, *Inorg. Chem.*, **48**, 11242 (2009).
4. B. M. W. Langeveld-Voss, D. Beljonne, Z. Shuai, R. A. J. Janssen, S. C. J. Meskers, E. W. Meijer, and J.-L. Bredas, *Adv. Mater.*, **10**, 1343 (1998).
5. H. Tsumatori, T. Nakashima, and T. Kawai, *Org. Lett.*, **12**, 2362 (2010).
6. J. Kumar, H. Tsumatori, J. Yuasa, T. Kawai, and T. Nakashima, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **54**, 5943 (2015).
7. M. Li, S.-H. Li, D. Zhang, M. Cai, L. Duan, M.-K. Fung, and C.-F. Chen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **57**, 2889 (2018).
8. Y. Inoue, D. Sakamaki, Y. Tsutsui, M. Gon, Y. Chujo, and S. Seki, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 7152 (2018).
9. Y. Morisaki, M. Gon, T. Sasamori, N. Tokitoh, and Y. Chujo, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 3350 (2014).
10. K. Nakamura, S. Furumi, M. Takeuchi, T. Shibuya, and K. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 5555 (2014).
11. K. E. S. Phillips, T. J. Katz, S. Jockusch, A. J. Lovinger, and N. J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 11899 (2001).
12. T. Otani, A. Tsuyuki, T. Iwachi, S. Someya, K. Tateno, H. Kawai, T. Saito, K. S. Kanyiva, and T. Shibata, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **56**, 3906 (2017).
13. C. Shen, M. Srebro-Hooper, M. Jean, N. Vanthuyne, L. Toupet, J. A. G. Williams, A. R. Torres, A. J. Riives, G. Muller, J. Autschbach, and J. Crassous, *Chem.-Eur. J.*, **23**, 407 (2017).
14. N. J. Schuster, D. W. Paley, S. Jockusch, F. Ng, M. L. Steigerwald, and C. Nuckolls, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **55**, 13519 (2016).
15. T. Kaseyama, S. Furumi, X. Zhang, K. Tanaka, and M. Takeuchi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **50**, 3684 (2011).
16. C. M. Cruz, S. Castro-Fernandez, E. Macoas, J. M. Cuerva, and A. G. Campana, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **57**, 14782 (2016).
17. J. E. Field, G. Muller, J. P. Riehl, and D. Venkataraman, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 11808 (2003).
18. M. Saikawa, T. Nakamura, J. Uchida, M. Yamamura, and T. Nabeshima, *Chem. Commun.*, **52**, 10727 (2016).
19. H. Maeda, Y. Bando, K. Shimomura, I. Yamada, M. Naito, K. Nobusawa, H. Tsumatori, and T. Kawai, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 9266 (2011).
20. E. M. Sanchez-Carnerero, F. Moreno, B. L. Maroto, A. R. Agarrabeitia, M. J. Ortiz, B. G. Vo, G. Muller, and S. d. I. Moya, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 3346 (2014).
21. S. Feuillastre, M. Pauton, L. Gao, A. Desmarchelier, A. J. Riives, D. Prim, D. Tondelier, B. Geffroy, G. Muller, G. Clavier, and G. Pieters, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 3990 (2016).
22. G. Park, H. Kim, H. Yang, K. R. Park, I. Song, J. H. Oh, C. Kim, and Y. You, *Chem. Sci.*, **10**, 1294 (2019).
23. C. Schaffner-Hamann, A. von Zelewsky, A. Barbieri, F. Barigelletti, G. Muller, J. P. Riehl, and A. Neels, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 9339 (2004).
24. T.-Y. Li, Y.-M. Jing, X. Liu, Y. Zhao, L. Shi, Z. Tang, Y.-X. Zheng, and J.-L. Zuo, *Sci. Rep.*, **5**, 14912 (2015).
25. No. Hellou, ; M. Srebro-Hooper, L. Favereau, F. Zinna, E. Caytan, L. Toupet, V. Dorcet, M. Jean, N. Vanthuyne, J. A. G. Williams, L. Di Bari, J. Autschbach, and J. Crassous, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **56**, 8236 (2017).
26. C. Shen, E. Anger, M. Srebro, N. Vanthuyne, K. K. Deol, T. D. Jefferson, G. Muller, J. A. G. Williams, L. Toupet, C. Roussel, J. Autschbach, R. Reau, and J. Crassous, *Chem. Sci.*, **5**, 1915 (2014).
27. J. R. Brandt, X. Wang, Y. Yang, A. J. Campbell, and M. J. Fuchter, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 9743 (2016).
28. J. Yuasa, T. Ohno, H. Tsumatori, R. Shiba, H. Kamikubo, M. Kataoka, Y. Hasegawa, and T. Kawai, *Chem. Commun.*, **49**, 4604 (2013).
29. K. Takaishi, M. Yasui, and T. Ema, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 5334 (2018).
30. R. Farshchi, M. Ramsteiner, J. Herfort, A. Tahraoui, and H. T. Grahn, *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 162508 (2011).
31. R. J. Cave, *Science*, **323**, 1435 (2011).