

용액에서의 초고속 방향성 이완 동역학

Ultrafast Orientational Relaxation Dynamics in Solution *

정영봉, 김동호 *
한국표준연구소 광학연구실

ABSTRACT

The methods of recording transient phenomena with picosecond or better resolution fall into two basic categories : those in which the detector itself possesses adequate time resolution for the task at hand, and those in which the response of the system is sampled by examining the characteristics of a second pulse ("the probe") delayed in time from the initiating pulse ("the pump") as a function of time delay between pump and probe cases. In this case the time resolution is only limited by the pump-and probe-pulse durations. As an application of this time-resolved spectroscopic technique, the ultrafast orientational relaxation phenomena of the dye molecules are currently under investigation in our laboratory. In this presentation the status of our experiment is summarized.

1. 서론

용액상태의 색소분자를 여기시키면 순간 복굴절(편극율의 비동방성 변화로 생기는)과 순간 이색성(흡수 단면적의 변화로 생기는)을 유발하게 된다(그림 1). 이러한 현상은 분자들의 방향성 상관함수의 정보를 갖고 있는데 피코세컨드 분광학방법의 개발로 이것을 직접 측정하려는 연구가 많이 되고 있다[1]. 실험의 기본원리는 강한 편광된 극초단 펄스의 빛이 이것과 거의 나란한 방향으로 배열된 천이 쌍극자를 갖는 분자만을 선택적으로 여기시키기 때문에 기저상태 분자의 방향성의 평형 상태분포를 깨뜨리게 되기 때문이다. 이 깨뜨려진 분포의 이완이 다른 편광된 펄스 또는 시분해 형광 편극소거로 관찰된다. 전자의 경우에 선형 편광된 여기 펄스와 조사펄스가 서로 편광축으로부터 45° 각도를 갖는 독특한 방법이 제안되었다(그림 2, 그림 3) [2]. 그러면 조사펄스의 세기가 이 펄스의 편광축과 수직인 방향의 분석 편광기로 시간의 함수에 따라 측정되게 된다. 여기 편광 방향과 나란한 그리고 직교하는 조사 펄스 함들의 흡수차이(이색성)는 조사펄스의 편광 방향을 돌리게 된다(그림 2). 이렇게 돌려진 조사펄스는

부분적으로 분석편광기를 통과하게 되어 감시된다. 이 감시된 빛의 세기는 $[r(t)K(t)]'$ 으로 소멸케되는데 여기서 $r(t)$ 는 회전 상관함수이며 $K(t)$ 는 여기상태의 소멸을 나타내게 된다[3].

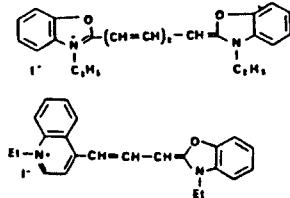


Fig.1. Structural Diagrams of Dyes : DODCI(top) and DQOCI(bottom).

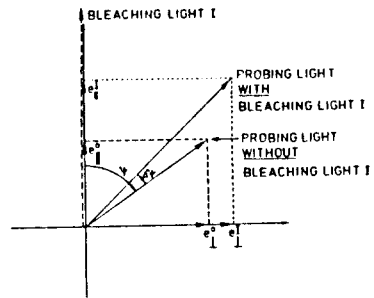


Fig.2. Induced polarization rotation.

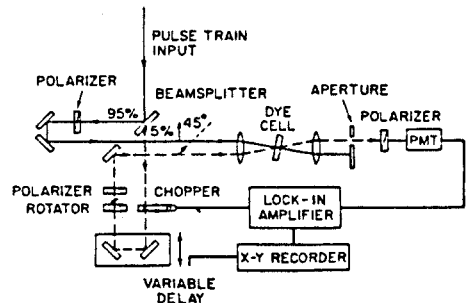


Fig.3. Experimental apparatus of polarization spectroscopy[3].

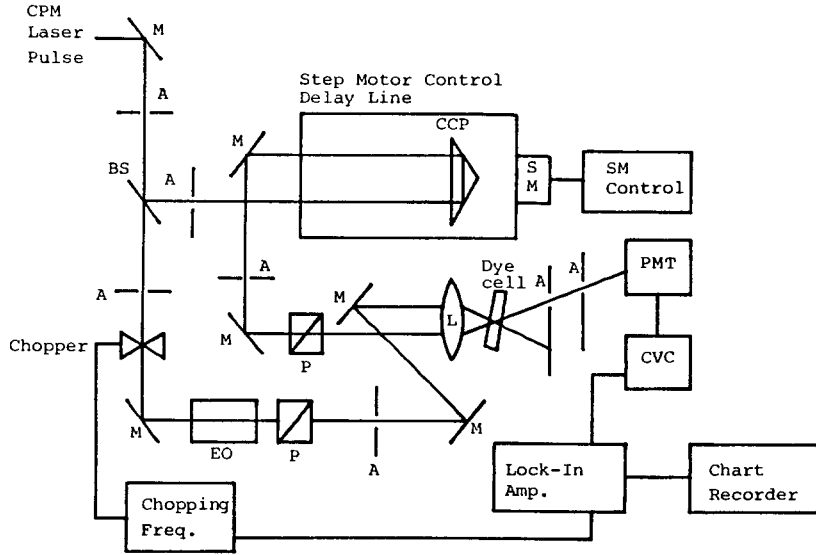


Fig.4. Experimental apparatus of transient transmission spectroscopy.

2. 이론

따라서 (3), (4), (5), (6)의 식을 (8)에 대입하면

1) 유도된 이색성

완전한 광학계와 유도된 이색성만이 존재할 경우 측정된 신호의 시간 의존성은 분자의 방향성에 대한 시간의존분포 함수로써 다루어질 수 있다. 그림2에 축에관해서 나타나 있다. 강한 여기빛은 y축으로 선형 편광되어 있고 약한 조사빛은 수직인 x축으로 45°의 각도로 편광되어 있다[4]. 시료를 부과한 조사빛의 세기는

$$E_x(t) = \frac{E_0}{\sqrt{2}} \exp[-d(\sigma^0 N_0^0(t) + \sigma^1 N_1^1(t))] \quad (1)$$

$$E_y(t) = \frac{E_0}{\sqrt{2}} \exp[-d(\sigma^0 N_0^0(t) + \sigma^1 N_1^1(t))] \quad (2)$$

여기서 σ^i 는 i상태의 흡수단면적이고 0과 1은 각각 기저 및 여기상태를 d는 시료의 두께를 나타낸다.

$$N_0^0(t) = N^1(0) \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} r(t) \right\} K(t) \quad (3)$$

$$N_1^1(t) = N^1(0) \left\{ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} r(t) \right\} K(t) \quad (4)$$

$$N_0^1(t) = \frac{1}{2} N - N_0^0(t) \quad (5)$$

$$N_1^0(t) = \frac{1}{2} N - N_1^1(t) \quad (6)$$

여기서 $N = N_0^0 + N_1^1 + 2(N_0^1 + N_1^0)$ 은 전체 분자의 갯수이고 $N^1(0)$ 은 초기에 여기된 분자의 숫자를 나타낸다. $r(t)$ 와 $K(t)$ 는 앞에서 정의된바와 같으며 각각 $N(t)_{\parallel} - N_{\perp}(t) / N_{\parallel}(t) + 2N_{\perp}(t)$ 와 $N_{\parallel}(t) + 2N_{\perp}(t)$ 로 나타내어진다. $N_0^0(t)$ 와 $N_1^1(t)$ 는 흡수에 기여할 수 있는 모든 분자의 방향성에 대해서 적분한 것을 나타낸다. 식(1)과 (2)로 돌아가면 분석 편광기에 의해서 관측되는 빛의 세기 $I(t)$ 는 다음과 같다 ($\sigma_1 = 0$ 로 가정).

$$I(t) = \frac{1}{2} E_0^2 \left\{ \exp[-2d\sigma^0 N_0^0(t)] + \exp[-2d\sigma^0 N_1^1(t)] - 2 \exp[-d\sigma^0 (N_0^0(t) + N_1^1(t))] \right\} \quad (7)$$

작은 신호 한계내에서는 $\{2d\sigma^0_{\parallel, \perp}(t)\} \ll 1$

$$I(t) = \frac{1}{2} E_0^2 (d\sigma^0)^2 [N_0^0(t) - N_1^1(t)]^2 \quad (8)$$

$$I(t) = \frac{1}{2} E_0^2 \exp(-2d\sigma^0 N/3) (dN^1(0)\sigma^0)^2 [r(t)K(t)]^2 \quad (9)$$

만일 $r(t)$ 와 $K(t)$ 가 τ_{cr} 과 τ 의 시간상수를 갖는 지수 함수라면 측정되는 시간상수는

$$\tau_{\parallel}^2 = 2(\tau_{cr}^2 + \tau^2) \quad (10)$$

2) 유도된 복굴절과 이색성

빛의 여기에 의해서 순간 복굴절과 이색성이 동시에 유도될때 그리고 여기빛과 조사빛이 완전히 못하게 편광되었을때는 좀더 일반적인 접근방법이 요구된다. 이 방법은 실험장지에 의해서 적당한 순서로 Jones matrix의 곱을 택함으로써 가능해질 수 있다. 예를들면 조사빛이 y축에 대해서 45° 편광되어 있다면 다음과 같이 나타낼 수 있다[4].

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \text{polarizer} \\ \text{at angle} \\ \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \text{sample} \\ \text{matrix} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \gamma\text{-wave plate} \\ \text{with axis near} \\ 45^\circ \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} E_0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} E_0 \end{pmatrix}$$

관찰되는 $I(t)$ 의 세기는 $|E_x(t)|^2 + |E_y(t)|^2$ 로 나타나며 $E_x(t)$ 와 $E_y(t)$ 는 각각 y와 x축으로 분석 편광기로부터 나오는 전기장의 진폭이다. 시료에 대한 Jones matrix는 순간 이색성 및 복굴절을 동시에 포함해야 하는데 복굴절은 x와 y축으로 굴절률이 다를때 항상 일어난다. 굴절률은 Clausius-Mossotti식으로부터 분자 편극율과 관계가 있음을 알 수 있다. 따라서 여기 상태와 기저상태의 편극율이 다르게 되면 편광된 빛으로 분자를 여기시키면 복굴절 현상이 나타난다[5]. 편극율 α_a 와 $\alpha_b (= \alpha_c)$ 를 갖는 대칭 타원 (a,b,c는 편극율 텐서의 주축과 전이 모멘트가 a축인 경우에 있어서 위상의 차이 $\phi(t)$ 는

$$\begin{aligned} \phi(t) &= \frac{2\pi}{\lambda} d [n_x(t) - n_y(t)] \\ &= \frac{4\pi^2}{\lambda} d N^1(0) [(\alpha_a^1 - \alpha_b^1) - (\alpha_a^0 - \alpha_b^0)] r(t) K(t) \end{aligned}$$

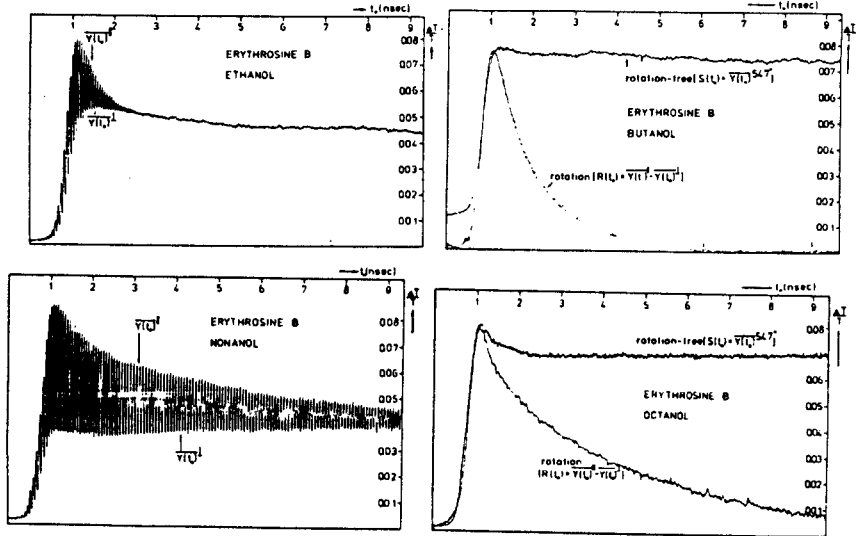


Fig. 5. coherence-free transient-transmission measurements. Left : measurement alternating between \parallel and \perp case represented by the envelope curves. Right : rotation-free measurement S and rotational signal R : top row, lower viscosity : bottom row, higher viscosity[1].

여기서 괄호안은 편광을 비등방성의 기저와 여기 상태의 차이를 나타내며 $n_{\parallel}(t)$ 와 $n_{\perp}(t)$ 는 조사빛의 파장 에서 y와 x축에 평행한 굴절율을 나타낸다. 시료의 Jones Matrix는

$$\begin{bmatrix} \exp[i\phi(t)/2] - d[\sigma^0 N_{\parallel}^0(t) + \sigma^1 N_{\parallel}^1(t)] & 0 \\ 0 & \exp[-i\phi(t)/2] - d[\sigma^0 N_{\perp}^0(t) + \sigma^1 N_{\perp}^1(t)] \end{bmatrix}$$

이 matrix는 여기빛의 편광이 축을 결정하므로 diagonal이 된다. $\phi(t)=0$ 이면 앞의 식(9)와 같고 $\phi(t)=0$ 와 $\sigma_1 = \sigma_2$ 이면 앞의 결과는 맞지 않으며 I(t)도 단일지수 합수가 되지 않게 된다.

3. 실험기술

이 실험에서 쓰인 레이저는 CPM(colliding pulse mode- locking) 레이저로 100 MHz의 반복속도를 갖고 균속도 분산을 없애기 위해서 4개의 분산 프리즘을 넣었을때는 약 100 fs 정도의 펄스폭을 갖고 이것이 없을때는 약 400 fs 정도의 펄스폭을 갖게 된다. 중심파장은 620 nm이며 그림 4에 실험장치에 대해서 도시화되어 있다. 레이저빛은 빔 분할기(석영유리판) 의해 약 5%정도 반사되어 step-motor에 의해서 조절되는 corner-cube 프리즘이 부착된 delay line을 지나서 거울 및 편광기와 렌즈를 거쳐서 조사빔으로 쓰이게 된다. 나머지 95%의 레이저빔은 chopper와 편광을 바꾸어주기 위한 전기 광학변조기(ADP결정)와 편광기와 렌즈를 거쳐서 시료를 여기 시키게 된다. 시료는 300 μ m dye nozzle을 썼으며 열에 의한 효과를 없애기 위해서 magnetic pump로 빠른 속도로 흘러주게 된다. 렌즈는 6

cm와 3 cm 촛점거리를 갖는 렌즈를 썼으며 신호는 조사빔만을 aperture를 통과 하도록 하여서 광증배관으로 들어가도록 하였으며 이 앞에는 620 nm 간섭 필터를 부착하였다. 흐르는 전류는 전류-전압변환 증폭기를 거쳐서 lock-in amp.에 들어가게 되며 chopping 주파수를 (500 Hz) 기준으로 하여서 신호를 잡게된다. 나오는 신호는 chart recorder에 입력되고 delay line을 stepping motor로 구동시키면서 신호를 관측하게 된다. 조사한 시료는 DQCI, Methyl blue, DDCI 등의 색소를 썼으며 용매는 ethylene glycol과 methanol을 섞어서 사용 하였다. 여기빛의 편광을 바꾸지 않고 실험할 경우의 빛의 세기는 $I_{\parallel}(t)$ 이며 바꾸었을 경우 (90°) $I_{\perp}(t)$ 이되는데 $I_{\parallel}(t) - I_{\perp}(t)$ 는 방향성 이완시간에 대한 정보를 갖게 되며 $I_{\parallel}(t) + 2I_{\perp}(t)$ 는 방향성 영향이 없는 여기상태의 이완을 나타내게 된다(그림 5). 즉 전자는 r(t)가 되며 후자는 K(t)가 되게 된다.

4. 토의

분자의 방향성 이완현상은 용매의 온도와 점도에 크게 의존한다고 알려져 왔다. 제한된 실험식에 의하면 방향성 이완 시간은 $\tau_{or} = Cn + \tau_0$ (τ_0 는 자유로운 회전체의 방향성 이완시간)로 제한되었다(그림 6)[7]. 용매의 점도는 실험적으로 Arrhenius 형태인 $\tau^{-1} = \eta^{-1} \exp(-\Delta E(n)/kT)$ 로 주어진다. r(t)가 단일 지수합수인 경우는 $k_{or} \approx \tau_{or}^{-1} = \phi kT/Vn$ (V는 분자부피이며 ϕ 는 기하학적인 상수)로써 간단한 hydrodynamic 한 경우에 해당되게 된다. 따라서 용매 의존성은 $k_{or} \approx \phi kT/Vn \cdot \exp(-\Delta E(n)/kT)$ 로 주어지게 된다. 이식에 의하면 방향성 이완시간의 activation 에너지는 점도의 activation 와 거의 평행한 관계를 보여 주게 된다. 그러나 glycerol이나 ethylene glycol 같이 점도의 activation 에너지가 큰 경우에는 그렇지 않게 된다(그림 7)[8]. 따라서 이러한 경우에는 간단한 hydrodynamics가 적당치 않게된다. 즉 크기가

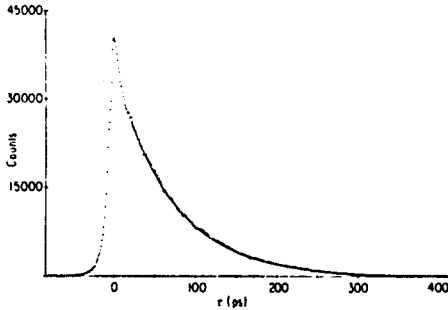


Fig.6. Anisotropic absorption signal for DODCI in EtOH at 22.5 °C. The fitted single exponential decay time is 67 ps. The fitted curve begins after the coherence spike[6].

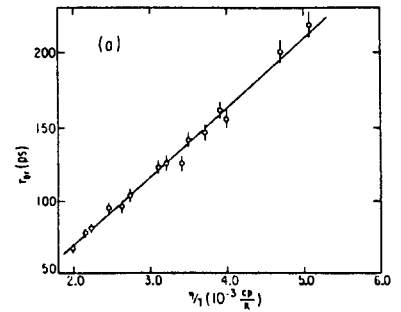


Fig.7. Plots of reorientation time(τ_{or})vs the viscosity over temperature (η/T) for ethanol. The lines are least-squares fits to the data points[6].

작고 점도가 낮은 용매에서는 분자의 방향성 이완 현상이 간단한 hydrodynamics가 잘 맞고 또한 용매의 점도가 회전하는 분자의 마찰을 측정하는데 알맞게 된다. DODCI를 편평한 구체로 생각하면 τ_{or} 의 이론적인 값이 $138 \pm ps/cP$ 가 나오는데 여기서 부피는 $6.5 \times 6.5 \times 2 \text{ \AA}$ ($V=354 \text{ \AA}^3$)로 계산되었다. 이것은 실험치(160 ps)와 비교적 잘 맞는다. 그러나 DODCI를 길쭉한 타원체로 계산 하면 오차가 크게 된다. 따라서 DODCI의 구조는 전자의 경우가 더 잘 맞다고 생각될 수 있다. 이러한 형태는 S_0 와 S_1 상태 사이의 작은 편극을 변화와도 일치한다. 왜냐하면 확장된 형태의 모양(타원체)에서는 긴축 방향으로의 편극을 변화가 다른 방향보다 크게 되므로 만일 천이모멘트가 긴축방향이면 커다란 편극을 변화가 예상 되기 때문이다. 그러나 축소된 형태의 모양(편평한 구체)에서는 편극을 변화가 예상되기 때문이다. 두 방향으로 크게 일어나므로 상대적으로 편극율의 비등방성 변화가 작게 일어난다.

5. 결론

분자의 방향성이 빛에 의해서 변하는 것은 optical Kerr 효과등에 의해서 빠른 스위치의 응용성으로 많이 연구되어 왔다[3]. 또한 3차 비선형 susceptibility tensor의 양이 이색성 및 복굴절에 관계되므로 이러한 효과에 대한 연구는 장차 그 응용성이 optoelectronics 계통에 있다고 할 수 있다. 따라서 본 연구는 이러한 계통의 연구를 하기 위하여 형광의 편광성 및 소멸시간, 분자 및 liquid crystal의 분자재배치등에 관해서 시간영역에 대한 정보를 얻기 위해서 연구를 계속 수행할 계획이다.

* 이 연구는 과기처 특정과제 "레이저 계측기술" 중의 일부로 수행되었음.

참고문헌

- 1) H.E. Lessing and A. Von Jena, "Laser Handbook" ed. by F.T. Arecchi and E.O. Schulz-Dubois, Nort-Holland Pub. Co.,
- 2) C.V. Shank and E.P. Ippen, App. Phys. Lett., 26(2) (1975) 62
- 3) E.P. Ippen and C.V. Shank, App. Phys. Lett., 26(1975) 92
- 4) D. Waldeck, A.J. Cross, D.B. McDonald and G.R. Fleming J.Chem. Phys. 74(6)(1981) 3381

- 5) G.R. Fleming, "Chemical Applications of ultra fast spectroscopy" Oxford Univ. Press, 1986.
- 6) A.J. Cross, D.H. Waldeck and G.R. Fleming, J.Chem. Phys. 78(11) (1983) 6455.
- 7) D.H. Waldeck and G.R. Fleming, J. Phys. Chem. 85(1981) 2614.
- 8) R.A. Engh, J.W. Petrich and G.R. Fleming 89(1985) 618