표면 제2고조파를 이용한 키토산 고분자계의 광학 특성 연구

Surface second-harmonic generations from Chitosan polymeric system

하나영, 한송희, 박병주, 정치섭*, 전동원**, 우정원
이화여자대학교 물리학과, 이화여자대학교 의류직물학과**, 청주대학교 광학공학과*
nyha@mm.ewha.ac.kr

2차 비선형 현상인 제2고조파(Second Harmonic Generation:SHG)는 electric dipole approximation에 의하면 중심대칭성이 있는 물질에서는 발생하지 않는다. 그러나 표면에 대해서는 그 중심대칭성이 깨져 제2고조파가 발생할 수 있게 된다. 즉 bulk에서는 제2고조파가 나오지 않는 반면, 표면에서는 나오게 된다. 본 연구에서는 electric dipole approximation 이상(예를 들면 magnetic dipole, electric quadrupole)을 고려해 시료의 물리적인 성질을 실제 물질계에 가깝게 기술하고자 했다.

거울상과 겹칠 수 없는 화합물, 즉 한 쌍의 거울상 이성질체(enantiomer)로 존재하는 화합물을 카이랄(Chiral)이라고 하는데, 카이랄 물질은 입사한 빛의 편광면을 회전시키는 광학 활성을 가지며 선형 및 비선형 광학 과정에서 좌원 편광과 우원 편광에 대하여 다른 상호작용 효과를 보인다.

외부에서 전자기장을 적용하면 카이랄 분자의 helical structure로 인해 전자들은 helical path를 따라서 평형위치로부터 벗어나게 된다. 그러므로 일반적으로 존재하는 electric dipole moment뿐만 아니라 magnetic dipole moment도 중요하게 되고, 같은 이유로 외부에서 걸어주는 field의 자기적인 성분에도 강한 반응을 보이게 된다. magnetic dipole 상호작용을 고려하면 2차 비선형 표면 분극과 자기화는

$$P_i(2\omega) = \chi^{eee}_{ijk} E_j(\omega) E_k(\omega) + \chi^{eem}_{ijk} E_j(\omega) B_k(\omega) \ , \ M_i(2\omega) = \chi^{mee}_{ijk} E_j(\omega) E_k(\omega)$$

이고, 여기서 $\chi^{eee}_{ijk}, \chi^{mee}_{ijk}, \chi^{eem}_{ijk}$ 은 표면 감수율 텐서 성분(surface-susceptibility-tensor element)이다. 본 연구에서는 카이랄 분자의 자세한 미시적인 성질을 고려하는 것이 아니라 거시적인 감수율 텐서의 영이 아닌 성분들을 다루는 일반적인 현상을 고려한다. 카이랄 분자 하나도 거울면을 갖지 않지만 주어진 임의의 방향성(두 가지 가능한 이성질체 중 한 가지)의 카이랄 분자들로 된 등방적인 분포에 대해서도 물질의 거시적인 구조는 거울면을 갖지 않아서 카이랄이 된다. 사용한 시료가 기판 위에 카이랄 분자들이 등방적으로 분포하는 얇은 층이므로 표면에 수직인 임의의 축에 대해 C_∞ symmetry를 가지게 되고, 이를 통해 감수율 텐서 - $\chi^{eee}_{ijk}, \chi^{mee}_{ijk}, \chi^{eem}_{ijk}$ 의 독립적인 영이 아닌 성분들을 이론적으로 예상할 수 있다. 그 성분들 중에서 거울 대칭면을 가지는 achiral part($C_{\infty v}$ symmetry)와 나머지 성분인 chiral part로 분류할 수 있다.

실험에 사용된 Chitosan은 광활성 고분자로, 갑각으로부터 추출방법에 따라 분자량의 제어가 가능하며 film으로 형성이 용이하다는 장점을 가진다. 그리고 Chitosan 분자내에 존재하는 - NH_2 group과 반응성을 갖는 비선형 광학 물질을 도입하여 다양한 유도체의 제조가 가능하며, - NH_2 group을 이용하여 polyamide를 형성시키면 Chirality가 부여되고 비선형성도 동시에 발현되게 된다. 실험에 사용된 시료는

0.5%의 초산 10ml에 분자량이 4만인 Chitosan 500mg을 포화상태로 용해시킨 후 filtering한 용액과, 분자량이 약 4만이고 몰농도가 1.6×10^{-3}(mol/l)인 Chitosan과 몰농도가 1.6×10^{-4}(mol/l)인 Alizarine Yellow 화합물에 박막 형성을 위해 PVA를 도입한 용액을 각각 quartz 기판 위에 스핀코팅 한 후 열경화 처리하였다.

표면 제2고조파 발생을 측정하기 위한 장치는 그림1과 같다. 광원으로는 Q-스위칭된 Nd:YAG 레이저의 532nm 파장을 사용하였다 (펄스폭: 7-8 nm, 반복율: 10 Hz). 입사광의 편광을 조절하기 위해 $\lambda/2$ 파장판을 사용하였고, 좌원과 우원 편광에 대한 시료의 반응성을 알아보기 위해 시료 앞에 $\lambda/4$ 파장판을 위치시켰다. 또한 잡음과 1064 nm 빔을 제거하기 위해 $\lambda/4$ 파장판 뒤에 UV cut filter를 사용하였으며, 시료는 입사각을 조절하기 위해 rotation stage위에 두었다. 시료를 투과 또는 반사하여 나온 빔 중 532 nm 파장 빔은 차단하고 266 nm 빔만을 측정하기 위해 시료 뒤에 532 nm cut filter를 장치한 후 검광자를 위치시켰다. 시료에서 발생되는 제2고조파는 PMT(광전자증배관)을 거쳐 Photon counter와 oscilloscope에서 측정하여 컴퓨터로 모니터하였다.

입사각은 45도로 고정시켰으며, stepping motor에 연결된 $\lambda/4$ 파장판을 0도에서 360도까지 5도씩 변화시키며 입사빔의 편광을 조절하였다. 이 때 시료의 앞과 뒤에 놓여 있는 편광자와 검광자를 이용하여 p-와 s-편광 조합을 변화시키면서, 시료면 입사와 quartz면 입사의 각각의 경우에 대해 시료에서 투과되거나 반사된 제2고조파 세기를 각각 측정하였다. 또한 각각의 측정 후 y-cut quartz를 이용하여 제2고조파세기를 측정하여 비선형 광학계수의 절대크기를 계산하고자 하였다.

실험과 이론의 비교결과는 카이랄 분자들이 등방적으로 분포하는 표면에 대해 예측한 감수율 텐서의 수치적인 값에 해당한다. 따라서 Air/SHG active layer/Bulk/SHG active layer/Substrate로 이루어진 five layer model을 도입하여 투과와 반사에 대한 SHG 신호의 세기를 이론적으로 계산한 후, 실험으로 측정한 세기를 대입해 fortran program으로 감수율 텐서를 구했다.

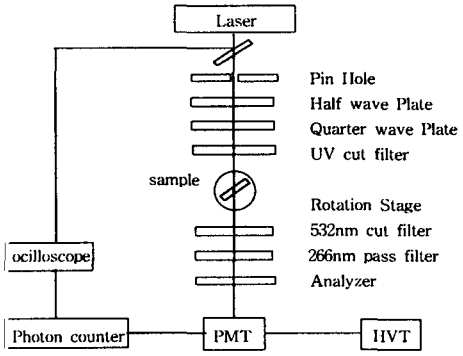

그림 1 실험장치도

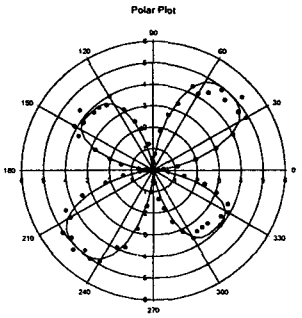

그림 2 Chitosan의 sample입사, p-s편광조합인 경우 $\lambda/4$ 파장판 회전각에 대한 반사 세기의 이론값(solid line)과 측정값(circle)

참고문헌

1. Jeffery J. Maki, Martti Kauranen, and Andre Persoons, Phys. Rev. B 55, 1425 (1995)
2. Martti Kauranen, Jeffery J. Maki, Thierry Verbiest, Sven Van Elshocht, and Andre Persoons, Phys. Rev. B 55, 1985 (1997)
3. Jeong-Geun Yoo, Hajime Hoshi, Takahiro Sakai, Byoungchoo Park, Ken Ishikawa and Hideo Takezoe , J. Appl. Phys. 84, 4079 (1998)