

Dithienothiophene(DTT) 유도체의 비선형 흡수과정 연구

Nonlinear absorption mechanism of dithienothiophene derivatives

최혜영, 차명식, 이종협*, 이광섭*
 부산대학교 유전체물성연구소, *한남대학교 고분자 공학과
 mcha@pnu.edu

이광자 흡수가 큰 유기 화합물의 개발과 응용을 위해 이광자 흡수과정의 메커니즘을 이해하는 것은 매우 중요하다. 일반적으로 이광자 흡수를 측정하는 방법으로는 비선형 투과나 이광자 여기 형광을 측정하여 이광자 흡수계수를 구하는 방법이 사용되며, 많은 경우 측정에 사용된 레이저의 펄스 폭에 따라 다른 값을 보고하고 있다.^{1,2} 본 연구에서는 7 ns와 35 ps-펄스 레이저에서 DTT 유도체의 비선형 흡수를 측정하여 그 결과를 여기준위 흡수에 의한 이광자 흡수의 증가로 설명하였다.

시료는 tetrahydrofuran을 용매로 하여 5 mM의 농도로 2 mm 두께의 cuvette에 넣어 준비하였다. 시료의 비선형 흡수는 펄스의 폭이 서로 다른 두 레이저에서 입사광의 세기를 0에서 수 백 MW/cm²까지 변화시키면서 투과의 변화를 측정하여 구하였다.

그림 1은 펄스의 폭이 서로 다른 두 레이저에서 측정한 비선형 흡수이다. Ns-펄스의 경우 입사광의 세기가 커질수록 ps-펄스의 경우와 비교하여 훨씬 큰 비선형 흡수를 보였다. 이는 이광자 흡수 외에 여기된 분자의 상위 준위로의 여기준위흡수에 의한 증가로 설명할 수 있다.³

그림 2와 같은 5준위 모형을 가정하면 이광자 흡수에 의해 여기된 분자는 준 안정적 준위 2에 일정 시간 머물게 되고, 여기준위의 수명에 비해 레이저 펄스의 폭이 충분히 긴 경우, 펄스 폭 내에서 준위 2의 밀

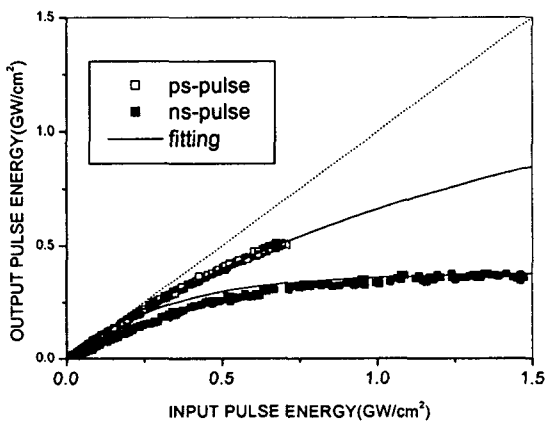


그림 1 Ns와 ps-펄스에서의 비선형 흡수

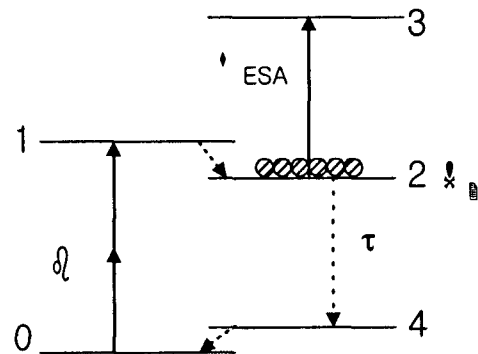


그림 2 분자의 에너지 전달 과정 모형

도(population) N_2 는 포화된다. 준위 2의 분자 밀도가 충분히 높으면 이광자 흡수 외에 상위준위(준위 3)로의 여기준위 흡수가 가능하게 되어 시료의 흡수는 더욱 증가된다. 여기준위 흡수를 가지는 이광자 흡수의 경우 빛의 세기 전파 거동은 $\frac{dI}{dz} = -\beta I^2 - \sigma_{ESA} N_2 I$ (1)로 표현되며, 여기준위 밀도 $N_2 = \frac{\beta I^2 \tau}{2 \hbar \omega} [1 - \exp(-t/\tau)]$ (2)로 쓸 수 있다. 여기서 σ_{ESA} 는 여기준위 흡수 단면적, ω 는 입사광의 각진동수, τ 는 여기준위의 수명이다. 레이저 펄스의 폭 τ_p 가 여기준위수명에 비해 충분히 긴 경우, 펄스 폭 내에서 여기준위 밀도는 포화되어 근사적으로 $N_2 \approx \frac{\beta I^2}{2 \hbar \omega} \tau$ 가 되며 식 (1)에서 여기준위 흡수에 의한 항이 매우 커지게 된다. 짧은 펄스의 경우 여기준위의 포화가 일어나지 않으므로 $N_2 \approx \frac{\beta I^2}{4 \hbar \omega} \tau_p$ 가 되고 입사광의 세기가 그리 크지 않다면 여기준위는 매우 작아 거의 순수한 이광자 흡수만이 나타나게 된다. 이와 같이 이광자여기에 의한 여기준위흡수는 시료의 여기준위 수명과 레이저 펄스의 폭에 의해 결정된다. 35 ps-펄스 레이저를 이용한 pump-probe 방법으로 측정한 시료의 여기준위의 수명은 0.6 ns로, ns-펄스에서 여기준위 흡수가 효과적으로 일어날 만한 충분한 시간이다. 이상의 결과를 그림 1의 측정결과에 적용하여 보았다. 35 ps-펄스에서는 여기준위흡수가 크지 않으므로 비선형 흡수과정을 순수한 이광자 흡수과정으로 가정하고 fitting 하면 이광자 흡수단면적 $\sigma = 2.1 \times 10^{-46} \text{ cm}^4 \text{ s}$ 를 구할 수 있었다. 이는 Albota 등이 제안한 방법으로 이광자 흡수 등이 이론적으로 계산한 값과 잘 일치하였다.⁴ 위의 결과를 다시 ns-펄스에서의 결과에 적용하여 식 (1)로 fitting 하면 여기준위흡수 단면적 $\sigma_{ESA} = 3.5 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ 을 구할 수 있다. 이는 입사광의 세기가 수십 MW/cm² 이상만 되어도 여기준위 흡수에 의한 효과가 두드러지게 될 정도의 큰 값이다. 이 값을 ps-펄스에서의 결과에 적용해 보면 입사광의 세기가 1 GW/cm² 이하일 때 여기준위흡수에 의한 항은 이광자 흡수에 대해 1/10 배 이하로 나타나 앞에서 가정한 대로 순수한 이광자 흡수과정으로 보아도 무방함을 확인하였다.

이상의 결과로부터 펄스의 폭이 서로 다른 두 레이저에서 비선형 흡수를 측정하여 비교하는 것은 시료의 비선형 흡수과정을 이해하는 적절한 방법임을 확인하였다. 또한 펄스의 폭이 서로 다른 레이저에서 이광자 흡수계수가 서로 다르게 측정되어지는 현상에 대해, 5준위 모형으로 설명되는 여기준위 흡수를 가지는 이광자 흡수과정으로 효과적으로 설명할 수 있었다. 이러한 접근은 시료의 비선형 흡수현상을 정량적으로 잘 설명하여 정확한 이광자 흡수 단면적과 여기준위 흡수 단면적을 계산할 수 있었다.

참고문헌

1. J.W.Perry, S.Barlow, J.E.Ehrlich, A.A, Heikal, Z.-Y.Hu, L.Y.S.Lee, K.Mansour, S.R.Marder, H.Rockel, M.Rumi, S.Thayumanavan, X.L.Wu, *Nonlinear Opt.*, **21**, 225 (1999)
2. O.-K. Kim, K.-S. Lee, H.-Y. Woo, K.-S. Kim, G.S.He, J.Swiatkiewicz, P.N.Prasad, *Chem. Mater.*, **12**, 284 (2000)
3. J.Swiatkiewicz, P.N.Prasad, B.A.Reinhardt, *Opt. Comm.*, **157**, 135 (1998)
4. K.-S. Lee, J.-H. Lee, K.-S. Kim, H.-Y. Woo, O.-K. Kim, H. Choi, M. Cha, G. S. He, J. Swiatkiewicz, P. N. Prasad, M.-A. Chung, S.-D. Jung, *Nonlinear Optics*, **27**, 87 (2001)