

여기 상태에서의 양성자 전이 분자로 구성된 유기 단결정에서의 편광에 의존하는 증폭된 자발 방출

Polarized Amplified Spontaneous Emission in an Organic Single Crystal Composed of Excited-State Intramolecular Proton Transfer Molecules

임환홍, 박창욱, 김광석, 차명식, 박상혁*, 박수형*

부산대학교 물리학과, *서울대학교 화학과

mcha@pusan.ac.kr

유기분자에서의 여기상태 분자 내 양성자 전이현상 (Excited-state Intramolecular Proton Transfer) 은 흡수 스펙트럼에 비해 형광 스펙트럼이 매우 크게 적색편이 된다.⁽¹⁾ 이로 인해 형광의 재흡수가 적어 효과 있는 이득을 얻을 수 있다. 분자는 enol의 바닥상태에서 빛을 흡수하여 들뜬상태가 되고 수 펨토초의 빠른 시간에 양성자 (수소 이온) 가 분자 안에서 공간적으로 이동하여 keto의 들뜬상태를 이룬다. 수 나노초의 시간에 형광을 방출하여 바닥상태가 되고 다시 수 마이크로초의 시간에 역 양성자 전이를 하며 enol의 바닥상태를 이룬다.⁽²⁾ 이러한 ESIPT 분자의 광 여기상태는 4단계 모델로 기술되어 질 수 있으며 분자 내의 구조적 변화에 의하여 흡수와 형광 스펙트럼이 완전히 분리되어 진다. 이러한 특성은 이득 좁아짐 (gain narrowing)⁽³⁾ 이나 mach-zehnder 간섭계를 이용한 all-optical switching의 응용이 가능하다.

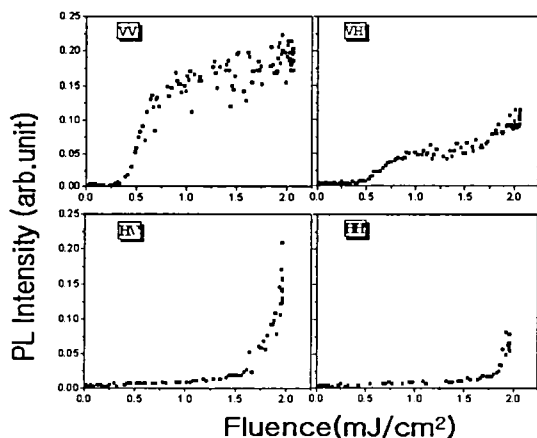
본 연구에서는 ESIPT 분자로 구성된 투명한 유기 단결정에서 편광에 의존하는 증폭된 자발방출 (Amplified Spontaneous Emission) 을 측정하여 문턱 값 (threshold) 과 이득 (net gain) 을 확인하였고 펌프 광의 세기에 따라 ASE 스펙트럼이 편광에 의존하여 적색 편이 하는 것을 관찰하였다.

본 연구에서 사용한 결정은 단위분자, acetic acid 2-{4-[2-(2-hydroxy-phenyl)-4,5-diphenylimidazol-1-yl]-phenyl}-ethyl ester (HPI-Ac) 로 구성되어 있다. HPI-Ac의 초산 에틸 용액을 천천히 증발시켜 수 밀리미터의 단일 결정을 만들었으며 본 실험에서는 10mm x 5mm x 1mm 크기의 단결정을 사용하였다. Mode-locked Nd:YAG laser (Quantel YG900;35ps, 10Hz) 의 3차 조화파인 355nm의 파장을 사용하여 실린더 렌즈로 0.05 mm x 7mm 의 선으로 시료의 표면에 집광하고 펌프 광의 세기를 증가시키며 입사 방향과 수직인 시료의 옆 부분으로 증폭되어 방출된 형광의 세기를 측정하였다. 측정된 형광의 세기는 결정의 주된 쌍극자 방향과 연관하여 4가지 경우를 고려하였다. 펌프 광의 편광방향이 주된 쌍극자 방향과 평행, 수직 (V, H) 한 경우와 방출된 형광을 수직, 수평 (V', H') 으로 분석한 경우를 고려하여 VV', VH', HV', HH' 의 4가지 경우의 형광의 세기를 측정하였다. 그림1은 펌프광의 세기에 대한 형광의 세기를 나타낸다. 펌프 광이 V 방향 일 때 작은 문턱 값을 가지며 ASE가 발생하다가 빠르게 포화 상태 (saturation) 가 됨을 관측하였다. 이러한 현상은 주된 쌍극자 방향과 평행한 V 방향으로 펌프 광을 입사하면 H 방향 보다 흡수가 커서 결정 내의 보다 작은 부피를 들뜨게 하고 펌프 광의 세기를 증가하면 그 작은 부피 내의 바닥상태 전자들의 수가 빠르게 줄어들어 발생한다.

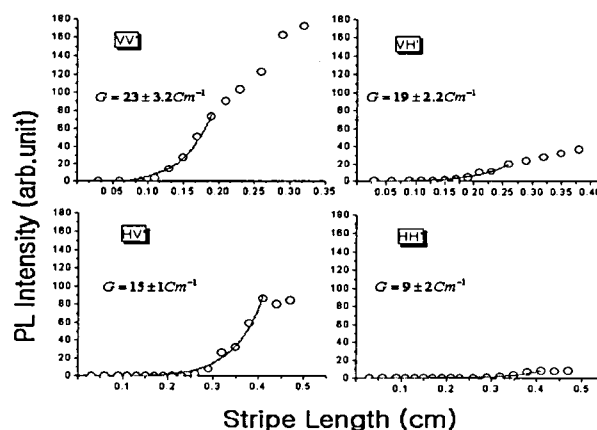
한편, 펌프 광의 세기를 일정하게 고정 시킨 후 시료에 선으로 집광 한 빔의 길이를 변화 시켜가며

형광의 세기를 측정하여 결정을 진행하면서 이득이 발생 하는가를 관찰 하였다. 그림2는 빔의 길이 변화에 대한 형광의 세기를 나타낸다. 펌프 광이 V 일 때와 형광 성분이 V' 일 때 이득이 큼을 관측하였다. ASE 스펙트럼을 관찰하면서 스펙트럼이 펌프광의 세기에 따라 이동하는 현상을 관측하였다. 그림 3은 펌프 광이 H 일 때 펌프 광의 세기에 따라 ASE 스펙트럼이 크게 적색편이 하는 것을 나타낸다.

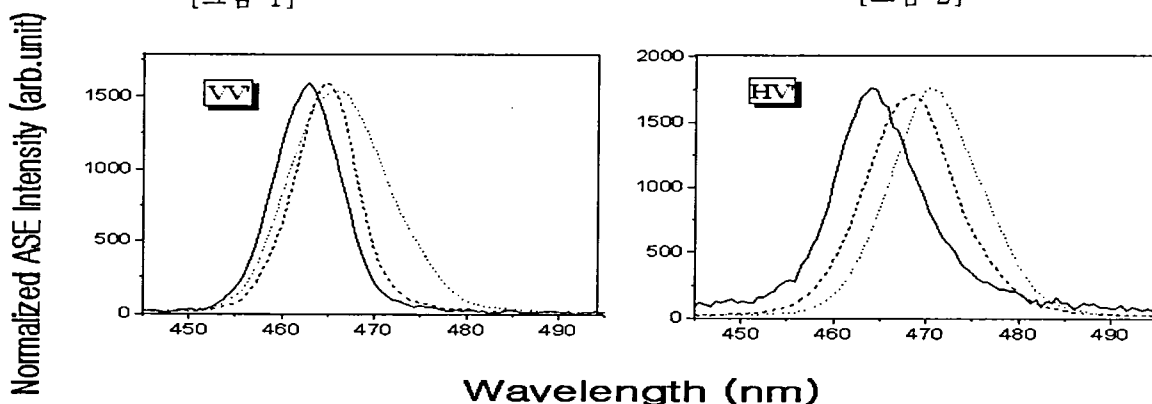
본 연구에서는 투명한 HPI-AC 결정의 효율적이고 크게 편광된 ASE 특성과 적색편이 현상을 관측하였다. 이러한 현상을 규명하기 위해 pump-probe 방법으로 여기상태의 시간적 거동과 굴절률 변화를 편광에 따라 관측 할 계획이다.



[그림 1]



[그림 2]



[그림 3]

[참고문헌]

- [1] C.E.M. Carvalho, I.M.Brinn, A.V. Pinto, and M.C.F.R. Pinto, "Excited state acidity of bifunctional compounds. 6.A novel, high fluorescence quantum yield, excited state intramolecular proton transfer compound: 2-hydroxyphenyl-lapazole in non-protic solvents", J. Photochem. photobiol. A:Chem., 123, 61(1999)
- [2] D. W. Chang, S. Kim, S. Y. Park, H. Yu, D. J. Jang, "Excited-state intramolecular proton transfer via a preexisting hydrogen bond in semirigid polyquinoline", Macromolecules 33, 7223 (2000).
- [3] S. Kim, S.Y. Park, I. Yoshida, H. Kawai, and T. Magamura, "Amplified spontaneous emission from the film of poly(aryl ether) dendrimer encapsulating excited-state intramolecular proton transfer dye", J. Phys. Chem. B 106, 9291(2002)

