



1. 서론

시간분해 분광학은 간단한 이원자 분자로부터 생분자, 반도체 물질에 이르기까지 다양한 물질의 에너지 구조 및 동역학 연구에 광범위하게 사용되고 있다. 시간 분해 분광학에 가장 널리 쓰이는 방법은 펌프/탐색 순간 흡수법 (pump/probe transient absorption, TA)으로 거의 모든 분야의 시간 영역 동역학 연구에 기본적으로 사용된다. TA는 3차 비선형 현상에 해당되는데 일반적인 분자 시스템에 대하여 TA 신호의 형성 과정은 그림 1과 같이 나타낼 수 있다. 펌프 펄스는 물질과 두 번의 상호 작용을 통하여 들뜬 상태 population(그림 1(b))을 생성한다. 이러한 상태의 시료는 탐색 펄스와 한 번 더 작용하여 3차 비선형 분극(polarization)을 형성하게 된다^[1]. 이 때 탐

색 펄스와 공명하는 모든 two-level 시스템이 3차 비선형 분극의 형성에 기여하게 된다. 따라서 그림 2에 표시된 바와 같이 바닥 상태 표백(ground state bleach, GB), 자극 방출(excited state stimulated emission, ESE), 들뜬 상태 흡수(excited state absorption, EA) 등이 TA 신호에 기여하게 된다. 펌프 펄스(pump pulse)에 의한 광반응으로 새로운 화학종 P가 생성된 경우 P로부터의 흡수(production absorption, PA)도 TA 신호에 기여하게 된다.

펌프 펄스와 물질과 두 번의 상호 작용은 들뜬 상태의 population과 더불어 전자 들뜬 상태와 바닥 상태에 진동 coherence(그림 1(c), 1(d))를 형성하여 진동 wave packet을 생성하므로 TA 신호에는 바닥 상태 분자의 진동 주기와 들뜬 상태 분자의 진동 주기에 따른 진동 성분이 동시에 나타나게 된다. 이와 더불어 유한한 펄스 길이

특집 ━ Femtochemistry II

시분해 형광의 원리 장치 및 응용

이한주*, 주태하*

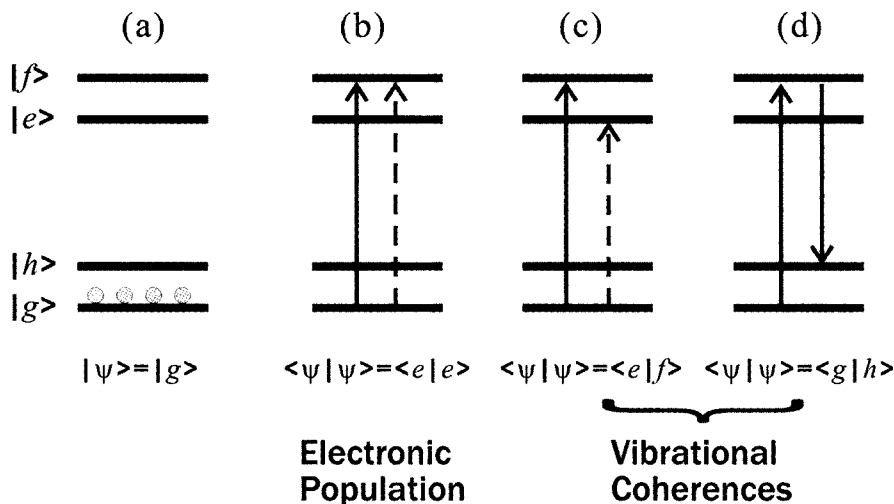


그림 1. Wave mixing energy level(WMEL) diagram. $|g\rangle$ 와 $|h\rangle$ 는 전자 바닥 상태를 나타내며 $|e\rangle$ 와 $|f\rangle$ 는 전자 들뜬 상태를 나타낸다. $|h\rangle$ 와 $|f\rangle$ 는 진동 양자수 $n=1$ 인 상태를 나타낸다. 펌프 펄스가 도달하기 전 분자는 $|g\rangle$ 상태에 있으며 펌프 펄스와 두 번의 상호 작용을 통하여 들뜬 상태 population(b) 또는 진동 coherence(c, d)를 형성한다.

* 포항공과대학교 화학과

시분해 형광의 원리 장치 및 응용

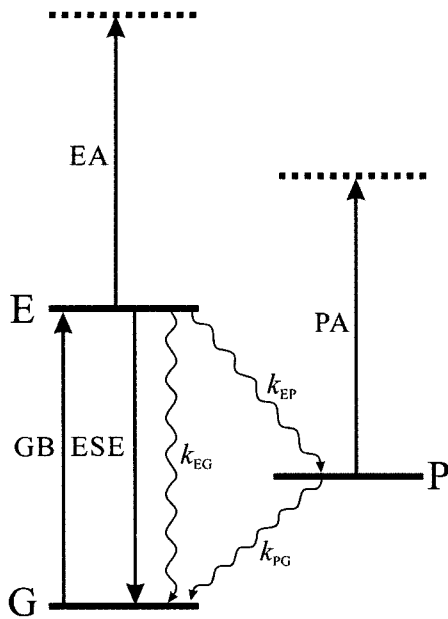


그림 2. 바닥상태(G), 들뜬 상태(E), 반응생성물(P)로 이루어진 시스템의 펌프/탐색 순간 흡수 신호. k_i 는 각 레벨 사이의 이완 속도 상수.

에 기인하여 들뜬 상태의 용매화 반응 등도 TA 신호에 나타나게 된다⁽²⁾. 따라서 TA가 물리/화학적인 동역학 연구에 유용한 정보를 제공하지만 실험으로 얻어진 데이터를 해석하는데 많은 어려움이 있다.

시간 분해 자발 형광(time-resolved spontaneous fluorescence, TRF)은 들뜬 상태(그림 2의 E)로부터만 생성되므로 E의 파동함수에 관한 정보를 배타적으로 얻을 수 있다. TRF 신호는 들뜬 상태의 population에 직접 비례하며 충분한 시간 분해능을 가지는 경우 들뜬 상태의 진동 wave packet 움직임만을 분리하여 관찰할 수 있다. 들뜬 상태에서 광화학 반응을 일으키는 분자의 경우 반응 속도 뿐만 아니라 반응 좌표(reaction coordinate)에서 일어나는 분자의 동역학을 관찰할 수 있다. 또한 형광 스펙트럼의 시간에 변화로부터 형광 분자가 들뜬 상태로 전이됨에 따른 주변 환경의 반응을 관찰할 수 있다. 그림 2와 같이 화학 반응 등 복잡한 에너지 구조를 가지는 시스템의 경우 TA와 TRF를 동시에 측정하면 각 성분의 기여를 분리할 수 있다.

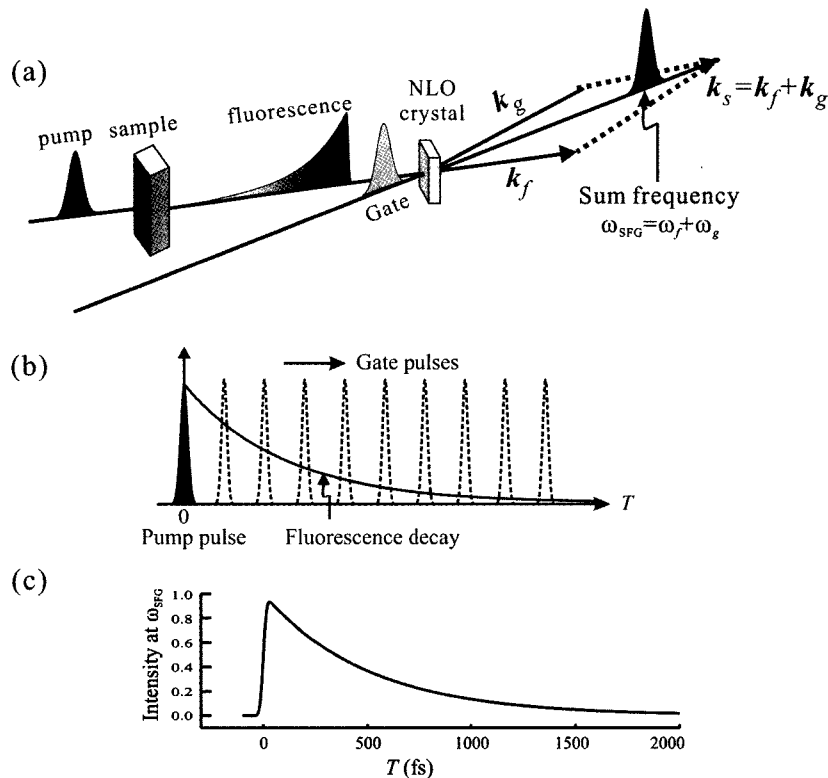


그림 3. 형광 업컨버전을 이용한 시분해 형광의 측정 원리. (b)에서 점선은 지연 시간을 스캔하고 있는 창문펄스를 나타내며 $T=0$ 에서의 펄스는 펌프 펄스를 나타낸다. (c)는 시간에 따른 합주파수 형광 업컨버전 신호이다.



TRF는 형광 수율과는 관계없이 빛을 흡수하는 모든 물질에 대하여 측정할 수 있는데 이것은 자발 형광 계수(Einstein A 계수)가 단순히 흡광계수(Einstein B 계수)에 비례하기 때문이다. 즉 형광이 작은 분자는 여러 경로를 통한 빠른 이완에 의한 것이므로 충분한 시간 분해능을 가지는 경우 초기 형광의 세기는 흡광도에 비례한다. 따라서 보통의 형광 분광학의 경우와 같이 미량의 불순물에 의한 영향을 거의 받지 않는 장점이 있다.

2. 측정 장치

TRF를 측정하는 방법 중 비교적 간단하며 널리 쓰이는 것으로 시간 상관 단일 광자 계측법(time-correlated single photon counting, TCSPC)과 Streak camera가 있다. TCSPC에서는 입자를 들뜨게 하는 시점과 한 개의 광자가 측정된 시점 사이의 시간 간격을 전기적으로 측정함으로써 형광 광자의 방출 확률 곡선을 얻는다. TCSPC는 대략 10 피코초, streak camera는 최고 1 피코초 정도의 시간 분해능을 제공한다. 전기적인 방법의 한계를 넘어 펨토초의 시간 분해능을 얻기 위해서는 펨토초의 짧은 빛을 셔터로 이용하는 방법이 사용되는데 액체나 고체 Kerr medium을 이용하는 Kerr 셔터 방법과³⁾ 비선형 결정에서 형광과 gate 펄스 사이의 sum frequency generation을 이용하는 형광 업컨버전(fluorescence upconversion)⁴⁾ 방법이 개발되어 있다. Kerr shutter를 이용하는 방법은 형광 업컨버전 방법과 비교하여 측정이 쉬우나 시간 분해능에서 대략 200 펨토초의 한계를 가지고 있다. 형광 업컨버전 방법은 측정이 까다로우나 시간 분해능을 수십 펨토초까지 높일 수 있으며 여기에서는 형광 업컨버전 방법을 주로 다루었다.

2.1 원리 및 광학 장치

형광 업컨버전의 원리를 그림 3에 표현하였다. 펌프 펄스가 시료를 여기 시키면 형광(w_f)이 방출되며 이것을 모아 비선형 결정에 초점을 맞춘다. 이 때 창문 펄스(gate pulse, w_g)를 비선형 결정에 함께 초점을 맞추면 형광과 창문펄스의 합주파수 복사선(sum frequency radiation, $w_s = w_g + w_f$)이 발생한다. 합 주파수 발생(sum frequency

generation, SFG)은 형광과 창문 펄스가 동시에 존재할 때만 일어나므로 생성된 합주파수 신호의 세기는 형광과 창문 펄스의 포개진 면적에 비례한다. 따라서 w_s 빛의 세기를 펌프 펄스와 창문 펄스 사이의 시간(T)의 함수로 측정하면 형광의 시간모양을 얻을 수 있다. 예를 들면 시료의 형광 감소 시간 상수가 500 펨토초일 경우 w_s 빛의 세기는 T 에 대해 500 펨토초 시간상수로 감소한다(그림 3(c)).

최적의 시간 분해능을 얻기 위해서는 형광 수집과 합주파수 발생 과정에서 펄스의 길이가 늘어나지 않도록 세심하게 장치를 구성해야 하며 이를 위하여 여러 가지 집광 기법이 고안되었다. 타원은 두 개의 초점을 가지며 한 개의 초점에서 출발한 빛은 다른 한 개의 초점에 모두 모이게 되므로 시료와 합주파수 결정을 두 개의 초점에 각각 위치하게 하면 이상적인 광학 시스템을 구성할 수 있다. 단 이 경우 시료의 공간적 위치가 어려운 단점이 있다. 한 쌍의 포물면 거울을 이용하여 각 포물선의 초점에 시료와 합주파수 결정을 놓는 방법도 고안되었으며 이 경우 포물면 거울의 정렬이 어려운 단점이 있다. 위의 두 방법으로 대략 100 펨토초 정도의 시간 분해능을 실현할 수 있다. Cassegrainian 거울 쌍을 이용하여 형광의 집광 및 초점 모으기를 하면 위의 단점을 보완할 수 있다. 그림 4의 삽입그림에 Cassegrainian 거울 쌍을 이용하여 구성된 TRF 장치가 보여지고 있다.

일반적인 시분해 형광 측정 장치를 그림 4에 나타내었다. 펨토초 Ti:sapphire 레이저에서 공진기 덤핑(cavity dumping)되어 나온 수십 나노주울 에너지의 800nm의 펄스를 이차 조화파 생성(second harmonic generation, SHG)을 이용하여 400nm 펌프 펄스를 생성하고 잔여의 800nm 펄스를 창문 펄스로 사용한다. 펌프 펄스 길이를 최소로 하기 위하여 SHG 비선형 결정으로는 100 μ m 두께의 β -BaB₂O₄(beta-barium borate, BBO)를 사용하였으며 type I 위상 맞춤을 이용하였다. 일반적으로 광학 물질은 양의 군속도 분산(group velocity dispersion, GVD)을 가지므로 펨토초 펄스가 광학 물질을 통과하면 길이가 늘어나게 된다. 이러한 현상은 펄스가 짧을수록(펄스의 스펙트럼이 넓을수록) 심하게 나타나며 음의 GVD를 갖는 프리즘 쌍을 이용하여 보정할 수 있다. 그림 4에서 나타낸 바와 같이 SHG용 결정(BBO_SHG)에서 800nm 펄스의 길이가 최소가 되도록 fused silica 프

시분해 형광의 원리 장치 및 응용

리즘 쌍을 넣었고 400nm의 펌프 펄스와 잔여 800nm의 창문 펄스 경로에 다시 fused silica 프리즘 쌍을 넣어 시료 및 SFG 업컨버전 결정(BBO_SFG)에서 각각의 펄스 길이가 최소가 되도록 하였다.

2.2 시간 분해능의 최적화

분자 및 생분자 시스템에서 핵의 움직임의 기본 단위인 분자 진동 운동은 그 에너지가 수백에서 3000cm^{-1} 사이에 해당되므로 많은 화학적 과정들이 100 펨토초 미만의 시간에 일어난다. 따라서 100 펨토초 미만의 시간 분해능을 이루는 것이 중요하다. 실험적으로 시간 분해능은 창문 펄스와 시료에서 산란되는 빛 사이의 교차 상관 함수(cross-correlation)의 FWHM(full width at half maximum)으로 구할 수 있으며 시간 분해능을 저하시키는 요인으로 다음의 세 가지를 들 수 있다: (1) 군속도 분산, (2) 군속도 불일치(group velocity mismatch, GVM), (3) 위상 면 불일치(phase front mismatch, PFM). GVD의 영향은 반사형 광학 기기를 사용하고 그림 4의 장치에서와 같이 프리즘 쌍을 적절히 사용함으로써 최소화 할 수 있다. 단 SFG 결정 안에서의 GVD는 보정할 수 없으나 보통의 경우 GVM이나 PFM에 비하여 시분해능이 미치는 영향이 훨씬 작다.

일반적으로 형광과 창문 펄스의 파벡터가 거의 평행한 경우 시분해능은 형광과 창문 펄스 간의 GVM에 의하여 결정된다. GVM은 형광과 창문 펄스의 군속도 차이에 의하여 SFG 결정 안에서 진행속도가 달라서 생기는 것으로 결과적으로 교차 상관 함수의 폭을 넓힌다. 위의 경우와 같이 400nm + 800nm SFG인 경우 BBO의 type I 위상 맞춤을 사용하면 GVM은 340 fs/mm에 달한다. 창문 펄스의 파장이 800nm이고 형광의 파장이 500nm일 경우에도 BBO의 type I 위상 맞춤($\mathbf{k}_r, \mathbf{k}_g, o\text{-ray}; \mathbf{k}_s, e\text{-ray}$)을 사용하면 GVM은 160 fs/mm로 시간 분해능에 결정적인 영향을 미친다.

이러한 GVM은 그림 4에서 볼 수 있듯이 비공선적 위상 맞춤(noncollinear phase-matching)을 통하여 형광(\mathbf{k}_r)의 SFG 신호 방향(\mathbf{k}_s) 속도 성분과 창문(\mathbf{k}_g) 펄스의 신호 방향 속도 성분을 같게 함으로써 제거시킬 수 있다. 예를 들면 창문 펄스의 파장이 800nm이고 형광의 파장이 600nm일 경우 GVM은 73 fs/mm이다. 창문 펄스

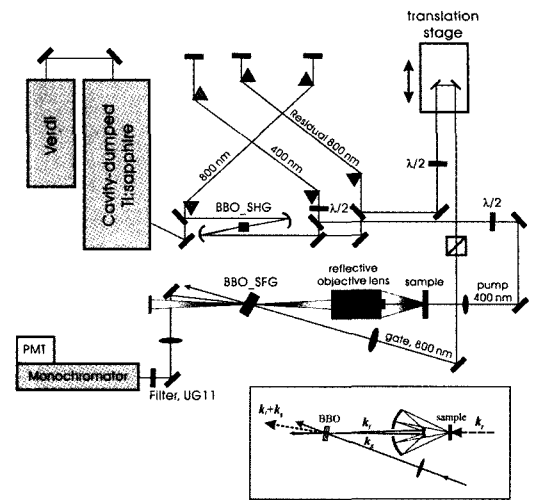


그림 4. 형광 업컨버전 실험의 전체적인 구성도.

와 형광이 BBO 결정 안에서 16° 의 각을 이루면 GVM은 영이 된다. 그러나 비공선적 위상 맞춤은 자연스럽게 PFM을 가져오고 입사 빔(beam)의 직경이 커질수록 시간 불확정성은 더 커진다. 따라서 GVM과 PFM이 시간 분해능에 미치는 영향을 각각의 실험 조건에서 계산하여 최고의 시간 분해능을 이루는 각도를 찾아야 한다. 한 예로 400nm + 800nm SFG 경우 계산한 결과를 그림 5에 나타내었다. 여기에서는 여러 가지 두께를 가지는 BBO 결정에 대하여 400nm 펄스와 800nm 펄스의 길이가 각각 31과 20 fs 일 때 두 빔 간의 각도를 변화시키며 교차 상관 함수의 FWHM을 얻은 계산 결과이다. 0.2mm보다 얇은 BBO 결정에 대해서는 GVM의 영향이 그리 크지 않기 때문에 교차 상관 함수의 FWHM이 두 빔 간의 각도와 함께 점차적으로 증가한다. 반면, 0.2mm보다 두꺼운 BBO 결정에 대해서는 두 빔 간의 각도(2α)가 $\sim 15^\circ$ 보다 작은 경우 PFM보다 훨씬 큰 GVM의 효과 때문에 교차 상관 함수의 FWHM이 2α 에 따라 감소하다가 두 빔 간의 각도가 어느 정도 커지게 되면($2\alpha > \sim 20^\circ$) PFM의 영향에 의해 증가한다. 따라서 최적화된 시간 분해능은 두께가 0.2mm 이상의 BBO에서 $2\alpha = 15\sim 20^\circ$ 일 때 얻어지며 이 때 FWHM 값은 1mm와 0.5mm BBO에서 약 92 fs정도이고 0.3mm BBO에서는 약 83 fs정도이다. 또한, 두께가 0.2mm 이하의 BBO에서 $2\alpha = 0^\circ$ 일 때 0.2mm, 0.1mm 및 0.02mm의 BBO에 대해서 시간 분해능은 각각 67 fs, 44 fs, 그리고 37 fs정도가 된다.

3. TRF 에

그림 4의 장치를 사용하고 프리즘 거리를 적절히 조절하여 BBO 결정에서 창문 펄스의 길이가 20 fs, 펌프 펄스의 길이가 31 fs로 최소화 한 후 0.1mm BBO를 사용하여 창문 펄스와 시료에서 산란된 400nm 펌프 펄스 사이의 교차 상관 함수를 측정하였다. 측정값은 41 fs로 그림 5의 계산과 거의 일치하였다. 형광의 파장은 펌프 펄스보다 길어지게 되므로 TRF의 시간 분해능은 41 fs보다 좋을 것이다. 이러한 시간 분해능은 지금까지 보고된 분해능을 2배 이상 향상시킨 결과이다. 이 장치를 이용하여 몇 가지 간단한 시스템의 TRF를 측정하였다.

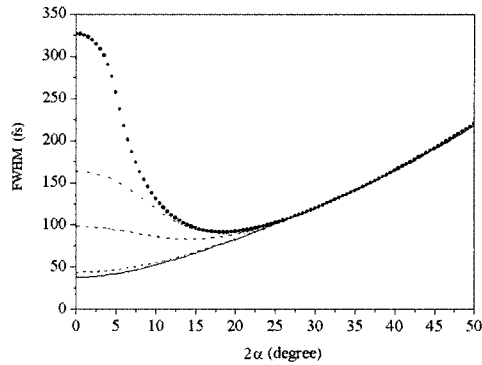


그림 5. 서로 다른 두께를 가지는 BBO에 대해서 31 fs 400nm 펄스와 20 fs 800nm 펄스의 교차각(2α)에 따른 교차 상관 함수의 FWHM 계산 값. 위로부터 BBO의 두께는 1, 0.5, 0.3, 0.2, 0.1, 0.01mm.

3.1 Coumarin 염료의 들뜬 상태 wave packet 운동

먼저 TRF의 높은 시간 분해능을 보이기 위하여 염료 레이저에 사용되는 coumarin 47의 메탄올 용액의 TRF를 측정하고 이를 그림 6에 나타내었다. 최고의 시간 분해능을 위하여 100μm 두께의 BBO를 사용하였으며 형광의 측정 파장은 480nm이다. Coumarin의 TRF는 초기에 100 fs 이내의 빠른 오름과 수 피코초의 오름 성분을 보이며 이것은 solvation에 의하여 형광의 스펙트럼이 낮은 에너지로 이동하는 dynamic Stokes shift 현상을 반영한다. 100 fs 성분은 용매의 관성 운동에 의한 것이며 수 피코초 성분은 확산(diffusive) 운동에 의한 것으로 보고된 바 있다⁵⁾. TRF 신호를 3 개의 지수함수로 맞추고 오차를 구하면 진동 성분이 있음을 쉽게 알 수 있다. 이를 Fourier 변환하면 그림 6(b)와 같이 509cm⁻¹의 진동 성분이 있음을 알 수 있으며 이는 주기가 65.5 fs에 해당된다. 즉 TRF의 시간 분해능이 65 fs보다 훨씬 좋을 수 있다. 이러한 진동 성분은 들뜬 상태의 potential surface에서 분자의 wave packet 운동에 의한 것이다.

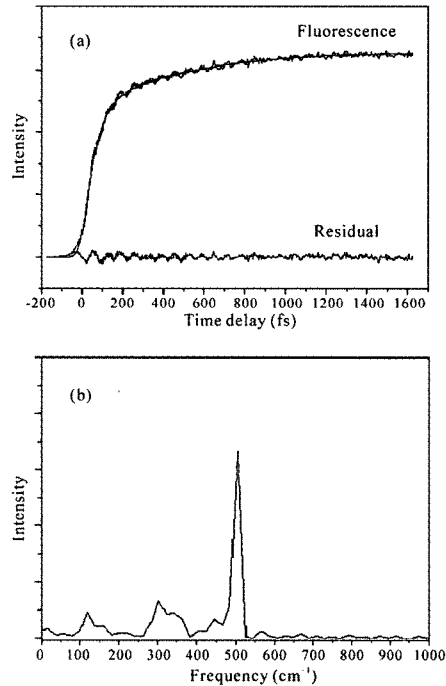


그림 6. (a) 메탄올에 용해된 coumarin 47의 시분해 형광. 실선은 3개의 지수 함수를 이용한 fitting 결과. (b) 잔여오차 성분의 Fourier-transform power 스펙트럼.

3.2 광변색 분자의 화학반응 동역학

화학 반응을 일으키는 분자의 경우 TRF를 이용하면 화학 반응 속도, 반응좌표의 potential surface 등에 관한 정보를 얻을 수 있다. 그림 7의 1,2-bis(2-methylbenzo(b)-thiophen-3-yl) hexafluorocyclopentene(BTF6) 분자는

광변색 물질로 open-BTF6 분자는 자외선을 흡수하며 (그림 7(a)) 300nm의 자외선 빛을 받으면 ring closure 반응이 일어나 closed-BTF6 분자로 변환하며, closed-BTF6 분자는 가시광선을 흡수하며 530nm의 가시광선 빛을 받아 ring opening 반응이 일어나 다시 open-BTF6로 변환한다. 이러한 두 형태는 열적으로 안정하므로 메모리 디스플레이 등에 응용될 수 있다. 기존의 연구는

시분해 형광의 원리 장치 및 응용

TA만을 사용하여 여러 가지 모순된 결과가 보고된 바 있다⁶⁾. 이 반응은 들뜬 상태의 퍼텐셜 표면을 따라 반응이 일어나므로 TRF는 반응 동력학을 직접적으로 반영하게 된다⁷⁾. Open 및 closed BTF6 분자는 그림 7(b)에 나타나 있는 바와 같이 430 및 630nm에서 형광을 보인다. 그림 8(a)는 closed-BTF6 분자를 530nm로 여기 시켰을 때의 TA 및 TRF이다. TRF(그림 8(c)) 신호와 탐색 펄

스의 파장이 710nm일 때의 TA 신호(그림 8(b))가 동일함을 알 수 있고 이로부터 710nm TA는 ESA 성분만을 측정함을 알 수 있다. 532nm TA는 GB 성분을 측정한다. TRF는 22 ps 시간 상수로 감소하며 또한 66cm^{-1} 의 진동 성분이 관측되었다. 이 진동 성분이 반응좌표에 해당하는 지는 양자 역학적인 계산 등을 통하여 알 수 있다. Ring opening 반응의 양자 수율은 0.3이므로 실제 반응

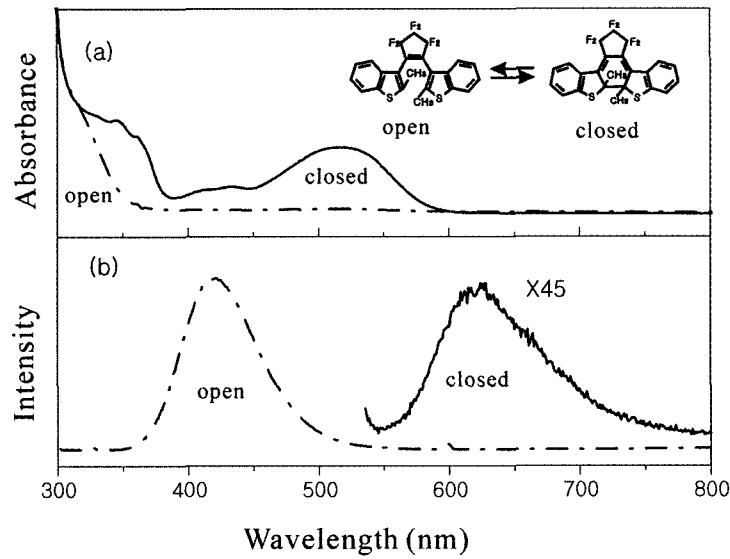


그림 7. n-헤산에 용해된 BTF6 분자의 흡수(a) 및 발광(b) 스펙트럼

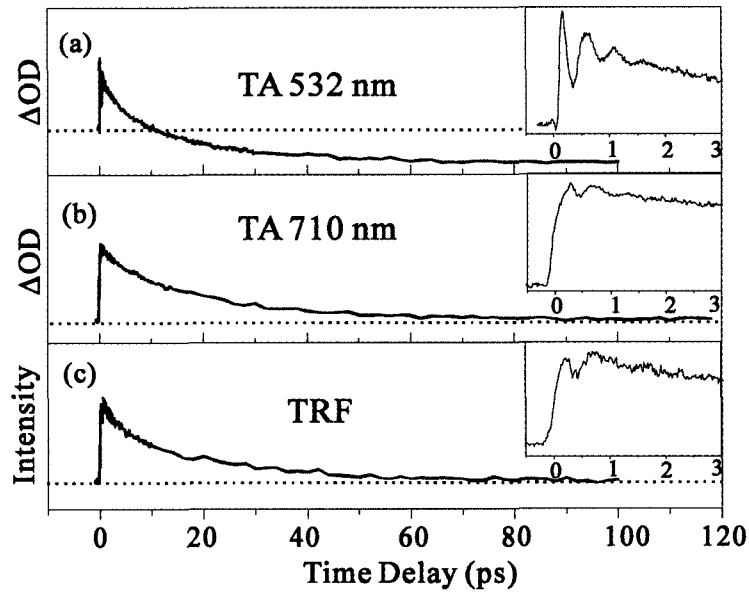


그림 8. Closed-BTF6 분자를 50 fs 532nm의 펄스로 여기시킨 후 532nm(a) 및 710nm(b)의 탐색 펄스로 측정된 순간흡수 및 시분해 형광(c).

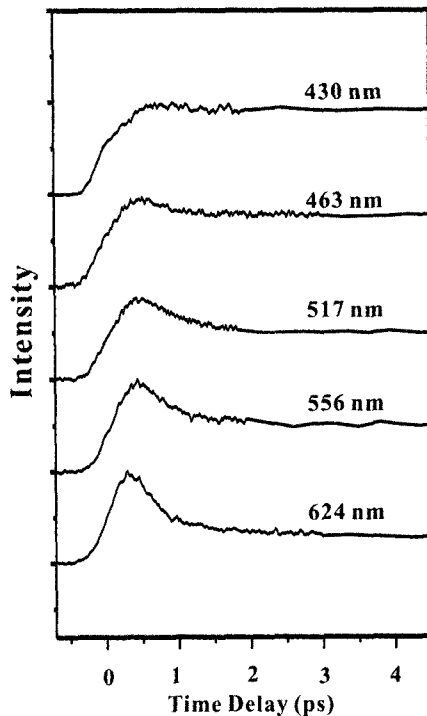


그림 9. Open-BTF6 분자를 50 fs 310nm 펄스로 여기시킨 후 시분해 형광. 각 신호 곡선위의 숫자는 측정 파장을 나타낸다.

속도는 대략 66 ps에 해당함을 알 수 있다. Open-BTF6 분자를 300nm 펄스를 쬐어 분자를 들뜨게 하면 ring-closure 반응이 일어난다. 관측 파장을 바꾸며 측정된 TRF를 그림 9에 나타내었다. Open-BTF6 분자는 parallel과 anti-parallel 두 가지의 회전구조 이성질체 (conformational isomer)가 존재하며 이 중 anti-parallel 형태는 빠른 반응이 일어나는 것으로 추측되고 있다. TRF 신호는 대체로 150 피코초로 감소하며 측정 파장이 장파장으로 옮겨짐에 따라 빠른 ~1 ps 성분이 관

측된다. 1 ps의 빠른 성분은 anti-parallel 형태의 이성질체가 ring closure 반응을 일으키는 것이며 150 ps 성분은 parallel 이성질체가 들뜬 상태에서 anti-parallel 이성질체로 바뀐 후 ring closure 반응이 일어나는 것으로 해석될 수 있다.

4. 결론

시분해 형광은 대표적인 시간 분해 분광학 방법인 펄프/탐색 순간 흡수와 비교하여 측정이 복잡하고 시간 분해 능이 떨어지는 단점이 있으나 많은 경우 직접적이고 명확한 결과를 제공한다. 비공선적 위상맞춤 형광 업컨버전 방식을 이용하면 50 펨토초 이내의 빠른 시간 분해능을 이룰 수 있으며 이를 이용하면 100 펨토초 이내의 아주 빠른 동력학 연구에 강력한 도구로 사용될 수 있다.

참고문헌

- (1) G. R. Fleming, T. Joo, and M. Cho, *Adv. Chem. Phys.* **101**, 141(1997).
- (2) T. Joo, Y. Jia, J.-Y. Yu, M. J. Lang, and G. R. Fleming, *J. Chem. Phys.* **104**, 6089(1996).
- (3) B. Schmidt, S. Laimgruber, W. Zinth, and P. Gilch, *Appl. Phys. B* **76**, 809 (2003).
- (4) J. Shah, *IEEE J. Quantum Elec.* **24**, 276(1988).
- (5) M. L. Horng, J. A. Gardecki, A. Papayzian, and M. Maroncelli, *J. Phys. Chem.* **99**, 17311-17337(1995).
- (6) M. Irie, *Chem. Rev.* **100**, 1685(2000).
- (7) S. Shim, T. Joo, S. C. Bae, K. S. Kim, and E. Kim, *J. Phys. Chem. A* **107**, 8106(2003).

약 력



이한주

2000. 2 연세대학교 화학과 졸업 (학사)
2000. 3 - 현재 포항공과대학교 화학과 박사과정



주태하

1984. 2 서울대학교 화학과 졸업 (학사)
1986. 2 서울대학교 화학과 대학원 졸업 (석사)
1993. 1 Cornell University 화학과 졸업 (박사)
1996. 2 - 현재 포항공과대학교 화학과 교수