

## 극초단 펄스레이저의 분광학 응용

김 동 호

한국표준연구소 분광·색채연구실  
(1990년 2월 1일 받음)

### I. 서 론

레이저 분광학은 그 범위가 매우 넓으므로 일일이 자세하게 요약하기는 곤란하다. 그 중에서도 최근 레이저 기술의 발달로 매우 빠르게 응용범위가 확산된 극초단 펄스레이저(ps or fs( $ps=10^{-12}s$  or  $fs=10^{-15}s$ ))를 이용한 시분해 분광기술에 대해서 간단히 요약하고자 한다. 이와 같은 레이저기술은 분자 및 원자 등의 기초물성 연구 뿐 아니라 반도체, 금속 및 박막 등 여러 가지 새로운 소재의 표면에서의 여기상태나 전도자의 수명을 측정하여 새로운 정보를 얻어내는데도 매우 활발히 응용되고 있다. 또한 electrooptic sampling 이라는 기술을 이용하여 초고속 광진자 소자의 switching speed 를 측정하는 연구도 매우 활발히 진행 중에 있다.

### II. 극초단 펄스레이저 생성기술

#### 1. Acousto-Optic Mode-Locking(active mode-locking)

이러한 기술은 optical cavity 내에 음향광학 변조기를 설치함으로써 이루어지는데, 이것의 한면에는 변조기에 standing acoustic wave 를 발생시키기 위해 높은 주파수가 걸리게되는 압전소자(piezoelectric transducer)가 부착되어 있다(그림 1). 이 정상파는 굴절률의 주기적인 변환을 유발하여서, 레이저 공진기에서 빛이 변조기로 들어가게 되면 일부분은 회절되어서 acoustic 주파수만큼 주파수가 변환되게 된다. 변조기를 지난간 후에 회절되거나 또는 회절되지 않은 빛들은 end mirror 에 의해 다시 반사되어서 변조기 안으로 들어가게 된다. 이 때 이미 회절된 빛들은 다시 한번 회절되어서 공진기내로 들어가게 된다. 변조기의 acoustic wave 의 주파수가 레이저의  $c/2L$ ( $c$ : 광속도,  $L$ : 공진기의 길이)의 절반치에 해당되게 조절하면, 변조기를 지나면서 회절된 빛들이 end mirror 에 의해 다시 변조기를 지나면서 공진기내로 회절되게 되면 주파수가 바로 옆에 있

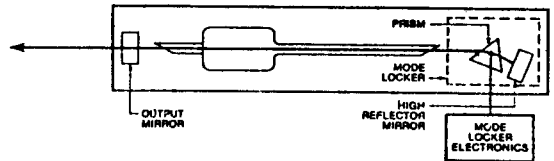


그림 1. Mode-Locked 된 이온레이저의 형태.

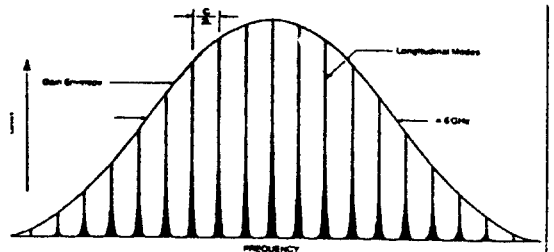


그림 2. Mode-Locked 된 이온레이저에서의 진폭, 주파수 그리고 위상관계.

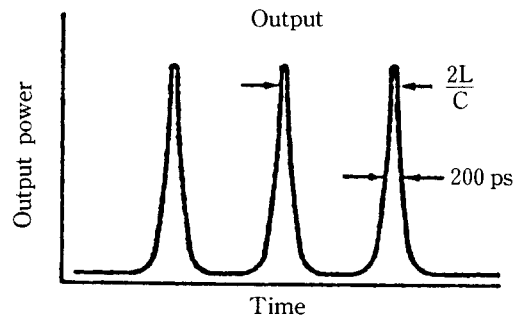


그림 3. Mode-Locked 된 이온레이저의 일반적인 output 형태.

던 higher mode 의 주파수로 감소하게 된다.<sup>(1)</sup>

따라서 mode locker 주파수와 일치하는 정확한 주파수와 위상관계를 갖는 mode 들만이 cavity 내에 남게 되며 여러 가지 mode 사이의 coherent addition 이 mode 들이 정해진 진폭, 위상 그리고 주파수 관계를 갖도록 locking 하게 된다(그림 2). 이러한 관계가 성립할 때 여러 가지 주파수 component 들의 Fourier addi-

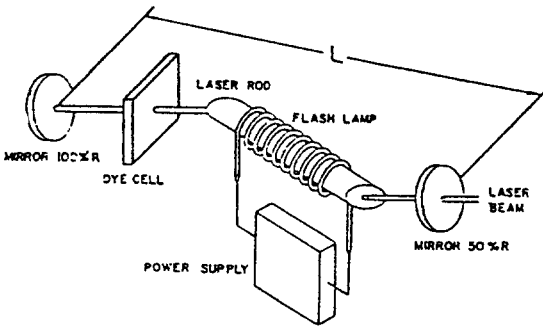


그림 4. Mode-Locked 고체레이저의 도식화된 그림. 레이저는 두 개의 거울, 색소 cell, flash lamp 에 둘러쌓인 레이저 봉으로 이루어져 있다[참고문헌(2)].

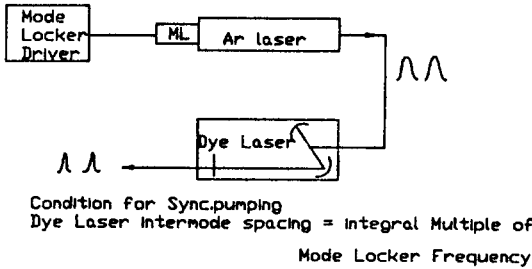


그림 5. Synchronous pumped mode-locked 색소레이저.

tion 이 200 ps(Ar<sup>+</sup> or Kr<sup>+</sup> ion laser) 또는 80 ps(CW Nd: YAG laser)의 펄스폭을 가지며 intra cavity mode spacing 만큼마다 한번씩 나오는 펄스를 생성케 된다(그림 3).

**2. Saturable Absorber Mode-Locking(passive mode-locking)**

이 방법은 주로 Nd: YAG, Nd: Glass 또는 Ruby 레이저들에 포화흡수체를 공진기내에 설치하여서 극초단 펄스를 생성케 하는데 많이 쓰인다(그림 4).<sup>(2)</sup> 이러한 레이저들에서는 레이저 매질을 여기서키는 flash lamp 가 작동하면 공진기내에서는 세기가 일정치 않은 여러 가지 mode 들이 존재케 되는데 포화흡수체는 약한 mode 들은 흡수해 버리고 센 mode 들은 bleaching 현상(흡수가 포화되어서 더이상 흡수치 못하고 빛을 통과시키는 현상)에 의해 통과되어서 다시 공진기내로 들어가서 더욱 더 세기가 증가한다.

이 때 단일 포화된 흡수체가 relaxation process 에 의해 완전히 없어진 lower level 의 밀도를 빠르게 다시 채워 준다면 몇 번의 round trip 후에는 높은 peak

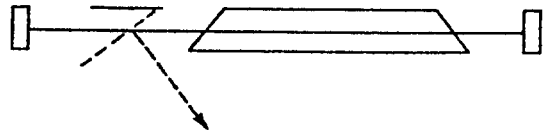


그림 6. Cavity dumping 의 원리.

power 를 갖는 펄스를 생성케 된다.

**3. Synchronous Pumping of Dye Laser**

이 방법에서는 acousto-optic mode-locking 된 이온 레이저나 고체레이저가 intermode frequency spacing 이 mode locker 주파수의 정수배가 되도록 cavity 의 길이가 조절된 색소레이저를 여기하는데 쓰인다(그림 5).<sup>(1)</sup> 이 경우 각각의 레이저 펄스가 dye stream 을 지날 때 펄스의 앞부분은 여기된 색소분자의 밀도를 lasing 이 지속되도록 하는 문턱치보다 높게 만든다.

공진기내에서 순환하는 색소레이저 펄스가 색소레이저 매질이 문턱치에 도달할 때 jet-stream 에 정확히 도달 되도록 한다면, 색소 매질의 큰 stimulated emission cross-section 때문에 반전된 밀도가 색소레이저 펄스에 의해 순간적으로 소멸되게 된다. 이렇게 해서 gain-medium 을 매우 빠르게 switching-off 하는 것이 색소레이저에 의해 매우 짧은 펄스를 생성하는 원리가 되는 것이다.

이러한 현상 후에 pump 펄스의 남은 부분은 색소레이저 매질을 문턱치 위로 올리기에겐 충분치 못한 에너지를 갖게 되므로 결과적으로 색소레이저 펄스는 이온레이저 펄스보다도 훨씬 짧게 된다. 이 경우 통상 수 ps 정도의 펄스폭을 갖는 색소레이저를 만들게 된다.

**4. Acousto-Optic Cavity Dumping**

Cavity dumping 은 연속발전 레이저와 함께 쓰이면 펄스레이저를 만들 수 있으며, mode-locked 레이저와 같이 쓰이면 펄스당 에너지를 30배까지 증가시킬 수 있으며 반복속도를 조절하는 것이 가능케 된다. Cavity dumping 은 RF oscillator 에 의해서 높은 주파수로 유도되는 음향 광학 변조기가 cavity 내에 설치됨으로써 이루어진다(그림 6).<sup>(1)</sup> RF 는 회절을 유발시키는 travelling 음향파를 생성하게 된다. 연속발전 레이저의 빔이 변조기 안으로 지나게 될 때, 빔의 일부분은 회절되고 음향파만큼 주파수가 변하게 된다. 나머지 부분은 영향을 받지 않은 상태로 변조기를 지나게 된다. 다시 변조기 안으로 지나게 될 때는 원래 회절된 빔의 일부분은 레이저의 cavity 내로 다시 들어가게 되며, 원래 회

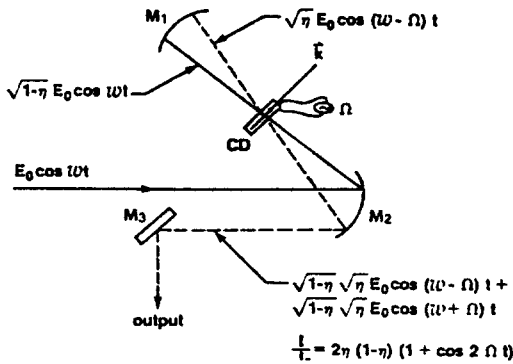


그림 7. Double pass 에 의한 coherent cavity dumping.

절되지 않은 빔은 회절되고 주파수도 원래 회절된 빔으로 변하게 된다.<sup>(1)</sup>

주파수의 변하는 방향은 변조기를 통과하는 레이저 빔의 방향에 의존하므로 두 개의 회절된 빔은 간섭하여서 beat 주파수가 cavity dumper 음향주파수의 두 배에 해당하는 진폭이 변조된 output 을 갖게 된다(그림 7). 이와 같이 하여 연속발진 레이저를 펄스레이저로 동작시키게 된다. Mode-locked 된 레이저에 cavity dumper 를 부착시키면 매우 빠른 RF pulse 가 bragg cell 을 유도하는데 쓰인다. 아울러 앞서 기술한 진폭 변조가 cavity dump 된 output 들 간격보다 먼저 나오는, 혹은 뒤에 나오는 펄스는 최대로 억제시키는 방법으로 반복속도를 조절할 수 있다.

### 5. Hybrid Mode-Locked Laser

이러한 레이저의 공진기 형태는 그림 8에 나타나 있다.<sup>(3)</sup> 여기서 pump beam 은 1.3 W 의 평균출력, 80 ps 펄스폭, 76 MHz 의 반복속도를 갖는 주파수 2배가 된 (532 nm) mode-locked Nd : YAG 레이저가 쓰였으며, 색소 jet nozzle 의 두께는 gain 의 경우 400  $\mu\text{m}$  이며 포화흡수체는 100  $\mu\text{m}$  의 두께를 갖게 된다. 여기서 gain 색소는 KRS, 포화흡수체 색소는 DODCI/DQOCI 의 mixture 를 쓰면 630 nm 에서 발진하게 되는데, 이때의 펄스폭(FWHM)은 그림 9에서와 같이 44.7 fs 이며  $\text{sech}^2$  형태의 펄스로 계산하며 29.1 fs 을 갖게 된다. 평균출력은 60 mW 이며 peak power 는 27 kW 정도이다.

이러한 레이저의 peak power 를 높이고 반복속도를 조절하기 위해서 cavity dumping 방법을 사용하게 되면 Rh6G 색소의 경우 펄스폭은 240 fs 이 되게 되는데 이것을 광섬유와 Brewster 각도  $\text{TeO}_2$  프리즘을 써서 펄스

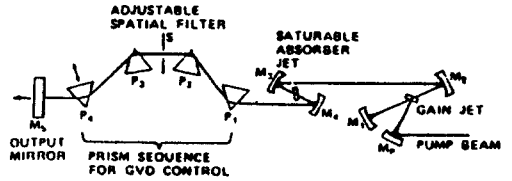


그림 8. 4개의 프리즘과 공간필터를 써서 발진과장을 변화시키도록 구성된 hybrid mode-locked fs 레이저 공진기[참고문헌(3)].

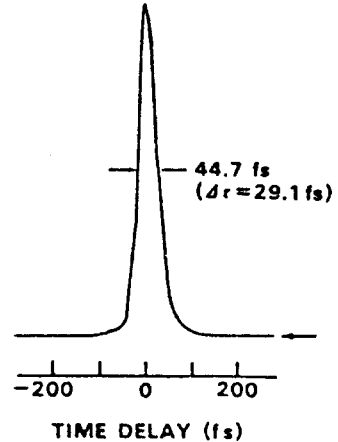


그림 9. 레이저 출력의 자체 상관 펄스모양[참고문헌(3)].

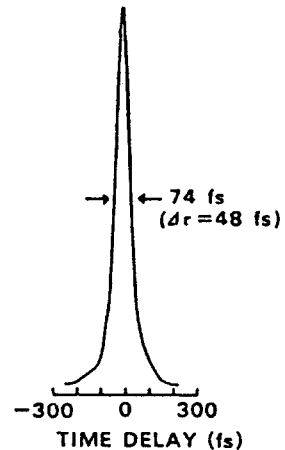


그림 10. Cavity dump 된 색소레이저의 자체 상관 펄스모양[참고문헌(3)].

압축을 하게 되면 56 fs 까지 줄일 수 있으며, KRS 색소인 경우 그림 10에서처럼 48 fs 까지 줄일 수 있다. 이렇게 생성된 펄스는 그림 11에서와 같이 구리증기 레이저 (30 ns 펄스폭, 5 mJ/pulse, 5 kHz)를 써서 증폭시킬 수

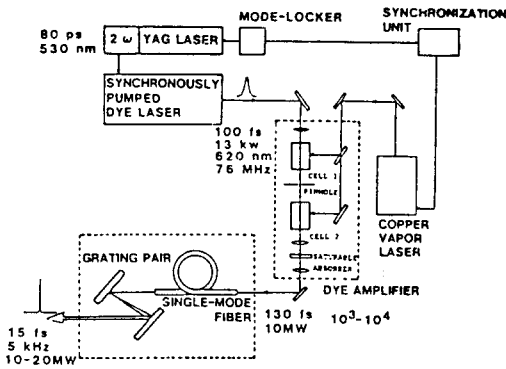


그림 11. fs 레이저 시스템의 개략도 [참고문헌 (3)].

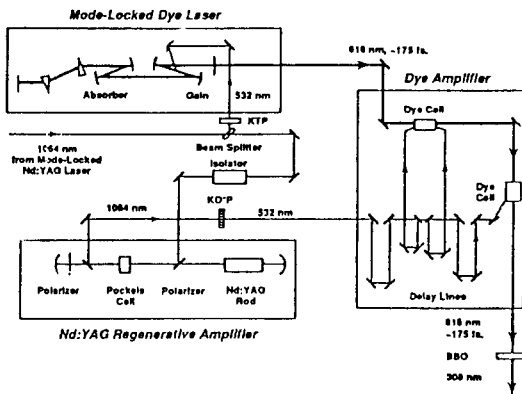


그림 12. Nd:YAG Regenerative Amplifier와 Dye Amplifier로 증폭된 fs 레이저 시스템의 개략도 [참고문헌 (4)].

있으며 증폭되는 과정에서 펄스폭이 약간 넓어지게 되는데 광섬유와 회절격자를 사용하여 다시 펄스폭을 줄일 수 있다. 증폭시키는 방법에는 위에서 예를 든 방법 외에 최근에는 Nd:YAG Regenerative Amplifier와 Dye Amplifier를 써서 증폭을 하는 방법도 많이 쓰이고 있다(그림 12).<sup>(4)</sup> 왜냐하면 구리증기레이저는 작동 및 유지하기가 매우 까다로운 단점이 있다고 통상적으로 알려져 있기 때문이다.

이러한 방법 이외에도 Q-switched ns Nd:YAG 레이저나 XeCl Excimer Laser와 색소레이저를 이용하여 증폭시키는 방법도 쓰이고 있다. 또는 각종 비선형 광학계를 이용하여 Excimer 레이저에 해당하는 극초단 펄스(193, 248, 308 nm)를 생성한 후에 이것을 Excimer 레이저에 injection 시켜서 자외선 영역에서 높은 출력을 가지는 극초단 펄스도 생성할 수 있다.<sup>(5)</sup>

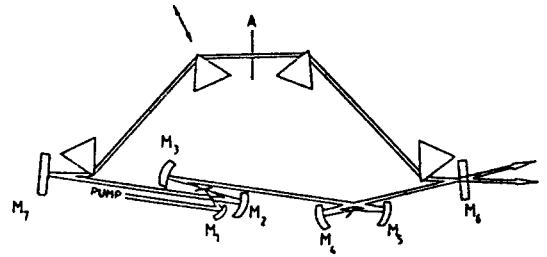


그림 13. Colliding pulse mode-locked fs 레이저의 개략도 [참고문헌 (4)].

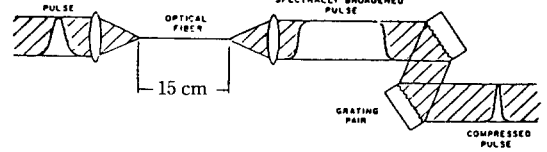


그림 14. 광 펄스를 압축하는 실험 개략도 [참고문헌 (5)].

### 6. Colliding Pulse Mode-Locked Laser

이 레이저는 Fork, Green, Shank<sup>(6)</sup>에 의해서 최초로 개발된 레이저인데 여기에서 그림 13<sup>(4)</sup>과 같이 4개의 프리즘 쌍을 넣어서 공진기내에서 존재하는 레이저 빛의 군속도 분산을 조정하여 더욱 펄스폭을 줄이게 되면 약 27 fs의 펄스까지도 가능하게 된다.<sup>(7)</sup> 이 레이저는 공진기내의 두 레이저 펄스가 포화흡수체에서 충돌하여 흡수체가 보다 효율적으로 포화되도록 한 것이다. 두 레이저 펄스가 포화흡수체에서 만나는 경우는 1개의 레이저 펄스가 포화시키는 것보다 3배 정도로 효율이 증가하게 된다.

이러한 극초단 펄스는 광섬유에서의 자기 위상 변조현상에 의하여 스펙트럼이 넓어지는 것을 이용하여 펄스를 압축할 수 있게 된다. 그림 14<sup>(7)</sup>에서처럼 두 개의 회절격자를 사용하여 넓은 파장범위를 갖는 펄스에서 군속도 분산을 줄이게 되면 압축된 펄스를 얻게 된다.<sup>(8)</sup> 이렇게 해서 현재까지 얻어진 가장 짧은 펄스는 약 6 fs이라고 보고되었다. 또한 이러한 레이저를 증폭하는데에는 구리증기레이저를 써서 CPM 레이저 펄스를 gain(색소노즐)에 들어가게 하고 이것을 구리증기레이저로 증폭시키는 방법을 많이 쓰고 있다. 그림 15에 이에 관한 그림이 나타나 있다.<sup>(9)</sup> 이렇게 생성된 극초단 펄스는 펄스폭을 측정하여야 하는데 가장 빠른 전자장치인 streak camera(1 ps 분해능) 또는 fast oscilloscope(최대 30 ps 분해능)과 fast PIN 광다이오드(최대 30-50 ps 반응

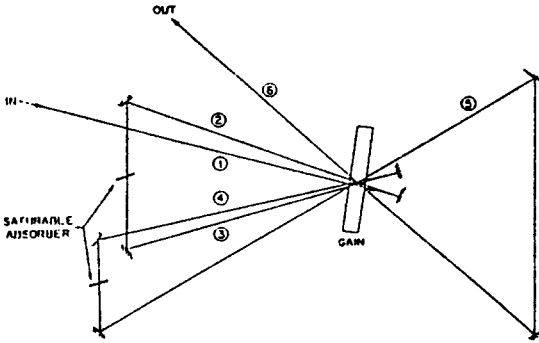


그림 15. 두 개의 포화흡수체와 여섯번의 이득경로로 꾸며진 증폭 시스템[참고문헌(5)].

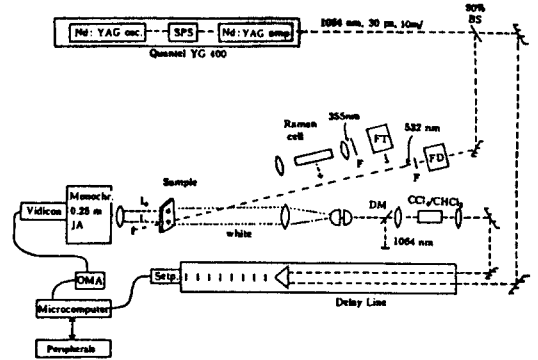


그림 17. ps 순간흡수 분광학 장치. FD, FT, FQ는 주파수 2배가, 3배가, 4배가 결정들이며, F는 색깔있는 유리 필터 또는 dichroic 거울; SPS는 한 개의 펄스를 골라내는 장치; BS는 50% 빔 분할기이다[참고문헌(10)].

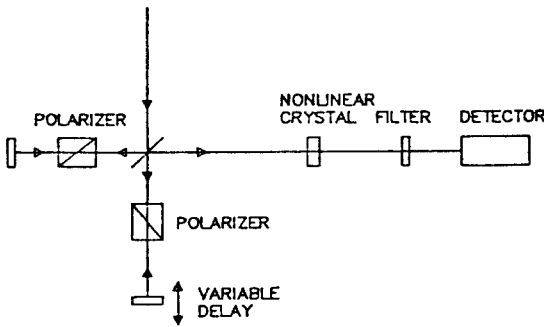


그림 16. 제2조합과 발생에 의한 펄스폭 측정장치.

시간) 등을 써도 측정할 수 없으므로 그림 16에 나타난 autocorrelator 방법으로 측정하여야 한다. 이것은 들어오는 펄스를 반씩 나누어서 비선형 결정인 KDP에 집속시키는데 여기서 한쪽 펄스를 광 경로차이를 두어서 보내게 되면 두 빛이 KDP 결정에서 공간적으로 잘 일치될 때 KDP에서 생성되는 제2조합파의 세기가 최대로 되고 그렇지 않으면 세기가 감소하게 된다. 따라서 제2조합파의 세기는 들어오는 펄스폭에 대한 정보를 갖게 되므로 이와 같은 방법으로 펄스폭을 측정하게 된다. 최근에는 회전축을 이용한 real time autocorrelator가 많이 쓰이고 있으나 기본적인 원리는 위와 같다.

### III. 극초단 펄스레이저의 분광학 응용

#### 1. Pump and Probe Method

이 방법은 극초단 펄스로 분자를 여기시킨 후의 시간 delay 를 주어서 pump 빔과 같은 파장의 빔이나 다르게 변조된 빔을 통하여 알려진 시간에서 시료의 변화를 조사함으로써 측정하는 것이다. 이 중에서 대표적인 방법

인 Transient Absorption 분광학에 대해서 살펴보기로 한다. 기본 원리상으로는 기저상태의 흡수 스펙트럼을 얻는 두 빔 분광광도계(dual-beam spectrophotometer)와 같다. 다른 점은 극초단 펄스로 분자를 여기시켜서 순간적으로 존재하는 상태로 만든 다음에, 백색광에 해당하는 극초단 펄스로 조사하여서 이러한 상태의 흡수 spectrum 을 구하는 방법이다.<sup>(10)</sup> 이 장치는 그림 17에 도식화되어 있는데, 레이저는 수동 mode-locking Nd: YAG 레이저로 30 ps, 10 mJ, 1064 nm 펄스가 나오는데, 50% 빔 분할기로 반은 분자들을 여기시키기에 좋은 파장으로 바꾸기 위해서 제 2, 3, 4차 조합파(532, 355, 266 nm) 발생결정으로 보내지거나, Stimulated Raman 산란을 이용해서 파장변환이 가능한 장치(고압의 N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, 또는 H<sub>2</sub>를 사용하거나 액체상태의 여러 가지 화학물질)로 보내지거나, 두 개의 결정을 사용해서 파장을 바꾸는 OPG(Optical Parametric Generator) 장치 등으로 보내져서 사용된다. 나머지 절반의 펄스는 step-motor 가 부착된 delay line 을 지난 다음, CHCl<sub>3</sub>/CCl<sub>4</sub>가 6:4의 비율로 혼합된 10cm 정도의 cell 에 집속시키면, Self-Phase-Modulation 의 현상에 의해서 입사되는 펄스와 거의 같은 펄스폭을 갖는 백색광에 가까운(450 nm-near IR) 연속적인 파장을 갖는 펄스가 생성된다. 시분해능은 여기시키는 펄스로 분자들은 순간적으로 존재하는 상태로 만든 다음에, 광로차(빛이 1mm 이동하는데 0.33 ps 이 걸림)를 이용하여 백색광에 해당되는 펄스가 분자에 도달하는 시간을 변화시키면 가능케 된다. 여기서 검지기는 2차원 검지기인 vidicon 이

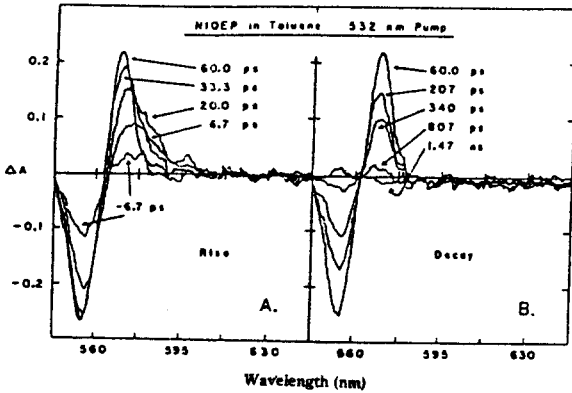


그림 18. 30 ps, 532 nm 레이저로 여기시킨 후에 시간함수에 따른 순간흡수 스펙트럼, 시료는 Ni(II)OEP이며 용매는 toluene[참고문헌 (11)].

나 photodiode array 와 OMA (Optical Multichannel Analyzer)를 조합하여서 사용한다. 그림 18에는 NiOEP(Nickel Octaethylporphyrin)의 여러 time delay 에서 관찰된 순간 흡수 스펙트럼이다. 이것으로부터 여기상태의 소멸시간이  $300 \pm 20$  ps 임이 측정 가능케 되며, 또한 여기상태의 변화나 기저상태로 떨어질 때의 경로 등에 관한 동력학적인 정보를 얻는 것도 가능해진다. (11)

## 2. Time Resolved Luminescence Technique

어떠한 시료의 luminescence 소멸시간을 알아내는 분광학에는 몇 가지 방법이 있다. 우선은 photon의 통계학적인 처리와 deconvolution 방법을 이용하는 time-correlated single-photon counting 방법이 있는데 이것에 관해서는 그림 19에 도식화되어 있다. (12) 여기서키는 레이저로는 Ar<sup>+</sup> 또는 Kr<sup>+</sup> 레이저로 펌핑되는 ps synchronously pumped 색소레이저의 반복속도를 조절할 수 있는 cavity dumper와 조합시킨 형태로 주로 쓰인다. 이 경우는 대략 10 ps 정도의 최대 분해능을 가질 수 있다. 여기서키는 펄스가 두 부분으로 갈라지는데 한 부분은 빠른 photodiode에 의해서 검지되어서 start 신호를 발생하게 되며, 다른 부분의 펄스는 시료를 여기시키게 된다. Microchannel plate 또는 통상적인 광 증배관이 single 형광 photon을 검지하여 넓은 band width (>1GHz)에 의해서 증폭되어서 stop 신호를 만들게 된다. 일정 부분분리기(Constant Fraction Discriminator)가 pulse shaping 하는데 사용되며, 광 증배관의 output에서의 펄스 높이 변화에 의해서 timing 변화

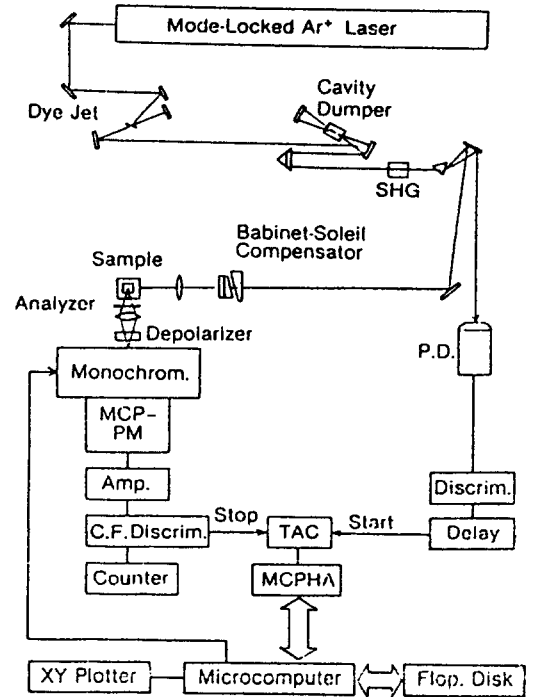


그림 19. ps 시분해 형광 측정장치. PD. photodiode; TAC, time-to-amplitude converter; MCPHA, multichannel pulseheight analyzer[참고문헌 (12)].

가 일어나게 된다. Start 펄스가 TAC(Time-to-Amplitude Converter)의 deflection ramp를 시작하게 만들고, stop 펄스가 ramp를 끝나게 만든다. TAC의 출력은 start와 stop의 time delay에 비례하는 전압을 나타내게 되며, MCA(Multichannel Analyzer)가 start와 stop의 time-delay에 의한 histogram을 형성하게 된다. 이 histogram은 조사하려는 시료의 여기와 형광의 소멸형태를 나타내게 된다. 그림 20에 이러한 방법으로 얻어진 몇 가지 시료의 형광의 소멸시간에 대한 data가 나타나 있다. 또 다른 방법들로는 streak camera나 optical kerr 효과를 이용해서 측정할 수 있다. 이 두 방법은 mode-locking된 Nd:Glass나 Nd:YAG 레이저를 사용하는데, streak camera를 사용하는 방법은 그림 21에 도식화되어 있다. (13) 레이저에서 나온 펄스는 빔 분할기에 의해서 두 부분으로 분할되는데, 큰 세기를 갖는 펄스는 delay line을 거쳐서 시료에 도달되고, 시료를 지난 후에는 필터에 의해서 제거된다. 형광은 streak 세기를 digitizing하는 OMA와 연결되어 있는 streak camera에 기록된다. 약한 세기의 펄스는 streak camera의 전자장치를 "trigger"해서

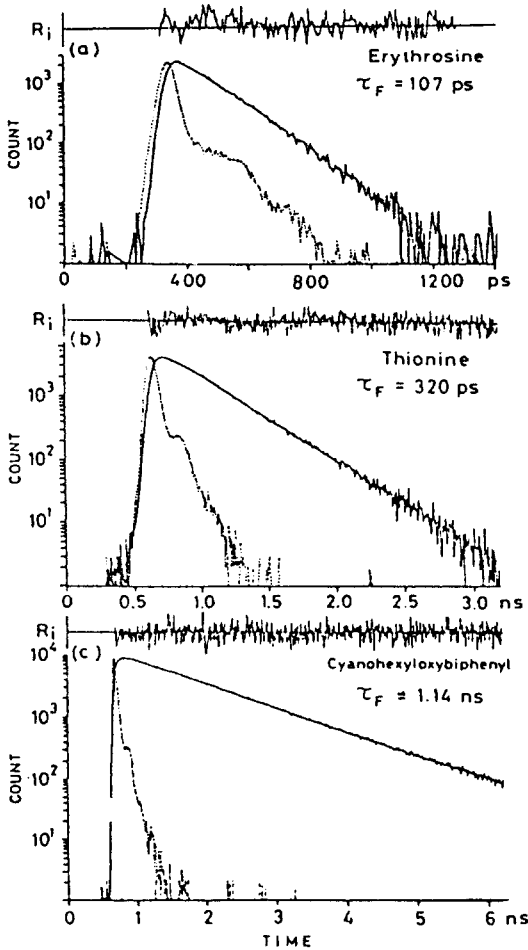


그림 20. 형광 소멸 curve(—)와 여기레이저 펄스의 장치감응 함수에 의하여 계산된 가장 알맞는 이론치(---) (a) 수용액에서의 Erythrosine. 여기파장은 305 nm 이며 검지하는 파장은 560 nm 이며 농도는  $1.5 \times 10^{-5}$  M. (b) 수용액에서의 Thionine. 여기파장은 545 nm 이며 검지하는 파장은 625 nm 이며 농도는  $5 \times 10^{-6}$  M. (c) n-hexane 에서의 Cyanohexyloxybiphenyl. 여기파장은 305 nm 이며 검지하는 파장은 350 nm 이며 농도는  $4 \times 10^{-6}$  M [참고문헌(12)].

reference로 쓰이게 된다. Delay line은 reference 펄스가 검지기에 형광보다 몇 ps에서 수 ns 정도 일찍 도달하게 할 수 있다. Optical kerr 효과를 이용하는 방법은 그림 22에 나타나 있다. 530 nm(또는 다른 파장의 펄스) 펄스로 유발된 형광은 검지기에 두 개의 서로 반대방향의 편광을 가진 편광기 사이의 CS<sub>2</sub> cell을 통해서

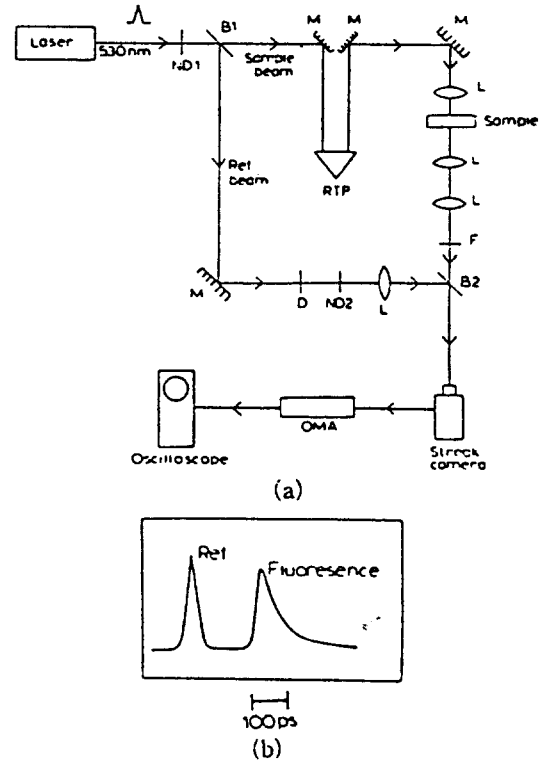


그림 21. (a) Streak camera를 이용하는 ps emission 장치. M은 100% 거울; B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>는 빔 분할기; ND1, ND2는 neutral density 필터; L은 렌즈; D는 diffuser; OMA는 optical multichannel analyzer (b) 형광 펄스와 기준 펄스를 나타내는 trace [참고문헌(13)].

보내진다. 1060 nm 펄스는 CS<sub>2</sub>의 복굴절 현상을 유도하여서, 순간적으로(몇 ps) 형광의 편광 방향을 돌리게 되어서, 두번째 편광기를 투과시키게 된다.<sup>(13)</sup> 시분해능은 530 nm와 1060 nm의 펄스가 중첩되는 정도를 delay을 통해서 변화시키게 되면, 검지기에 들어오는 형광의 양(복굴절 현상에 의해서 편광 방향이 바뀐)이 변화되므로 가능케 된다. 그림 23에는 sum-frequency 생성을 기본 원리로 하는 luminescence 측정방법이 나타나 있다.<sup>(14)</sup> 이것의 분해능은 레이저의 펄스폭과 사용되는 비선형 결정의 군속도 분산에 의해서 결정되는데 이 system의 분해능은 65 fs이다. 이것은 pump 빔을 반으로 나누어서 반을 시료를 여기시켜서 luminescence를 내도록 하는데 쓰이며 나머지 반은 나오는 luminescence와 mixing하여서 UV pulse를 생성하는데 쓰이게 된다. 따라서 time delay에 의해서 생성되는 UV 펄스의 양이

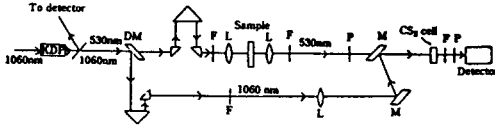


그림 22. 빠른 optical gate 를 사용하는 ps emission 장치. Kerr cell(CS<sub>2</sub>)에서 gating 시키는 1064 nm 펄스가 측정하려는 형광 펄스와 나란하도록 빔들의 위치가 맞추어져 있다. L 은 렌즈 ; F 는 필터 ; M 은 거울 ; P 는 편광기이다[참고문헌(13)].

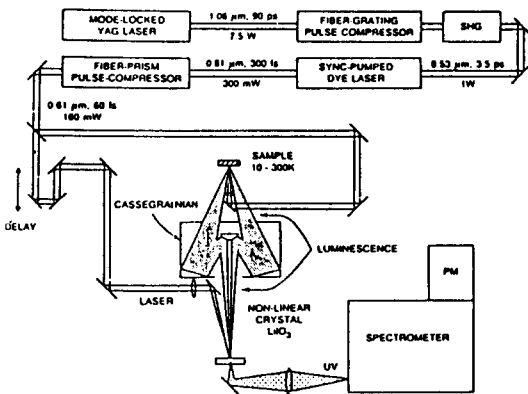


그림 23. 65 fs 의 분해능을 갖는 발광 분광학 장치의 개략도[참고문헌(14)].

변하게 되므로 바로 time delay 에 의한 UV 양의 변화가 luminescence 의 소멸시간을 나타내게 된다.<sup>(15)</sup>

### 3. Time-Resolved Light Scattering Method

여기에서는 보통 많이 알려진 Raman Scattering, SERS(Surface Enhanced Raman Scattering), CARS (Coherent Anti-Stokes Raman Scattering), LIF (Laser Induced Fluorescence) 등이 있는데<sup>(16)</sup> 여기에서는 시분해 Raman 과 CARS 그리고 LIF 를 이용한 molecular dynamics 에 대해서만 살펴보기로 한다.<sup>(17,18)</sup> 우선 Raman 산란은 원래 에너지 상태가  $E_i$  에 있는 분자와 들어오는 photon  $h\omega_i$  와의 비탄성 충돌 후에 낮은 에너지를 갖는  $h\omega_s$  인 photon 이 검지되며 분자는 vibronically 높은 에너지 상태인  $E_f$  에 있게 된다. 여기에서 에너지 차이인  $E_f - E_i = h(\omega_i - \omega_s)$  는 분자의 진동 또는 회전 에너지 차이를 보이므로 분자의 구조를 알아내는데 많이 쓰인다. 통상적인 Raman 분광학은 레이저의 발달로 많은 연구가 진행되어서, 최근 들어서는

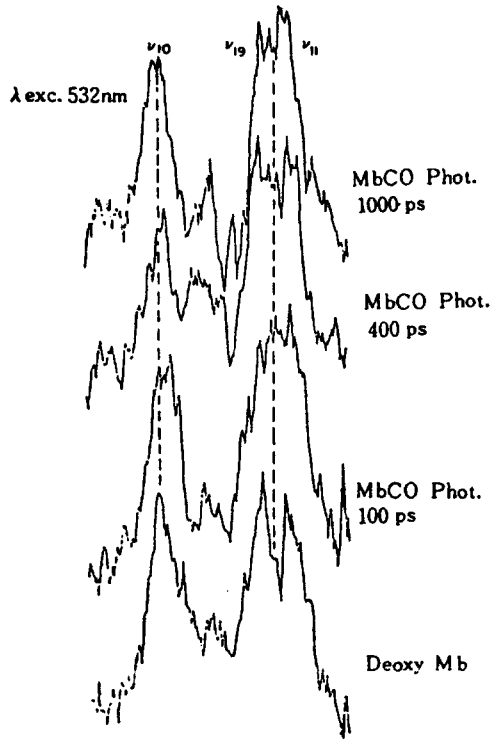


그림 24. MbCO (Mb=myoglobin CO=carbon monoxide) 의 광반응 생성물의 Raman 스펙트럼(위의 3개)과 Mb 의 Raman 스펙트럼. 여기서 시간은 광 반응을 시키는 펄스(355 nm)와 Raman 을 조사하는 펄스(532 nm) 와의 시간 차이를 나타낸다[참고문헌(19)].

UV 빔을 이용한 생물분자나 유기분자의 구조적 연구가 매우 활발하며 또한 IR 레이저를 이용한 FT Raman 분광학이 새로운 분야로 떠오르고 있다. 또한 극초단 펄스 레이저를 이용한 시분해 Raman 분광학도 매우 많은 주목을 받고 있다. 이것은 극초단 펄스로 분자의 흡수띠가 있는 곳을 여기시켜서 일단 여기상태로 보낸 후에 이 준위가 소멸되기 전에 Raman 을 조사하는 펄스를 보내어, 여기상태나 순간적으로 존재하는 상태의 구조를 연구하는데 쓰인다. 아울러 여기시키는 펄스와 Raman 을 조사하는 펄스를 빛의 속도를 이용하여 분자에 도달하는 시간을 조절함으로써 시분해능이 가능케 된다. 그림 24 에 myoglobin 의 시분해 ps Raman 스펙트럼이 나타나 있는데 여기서 보듯이 분자의 구조변환이 이루어지고 있는 과정을 볼 수 있다.<sup>(19)</sup> CARS에서는  $\omega_1$  과  $\omega_2$  의 주파수를 갖는 두 개의 레이저 빔이 시료에 도달하게 되며 여기서 주파수 차이( $\omega_1 - \omega_2$ )는 측정하려는 분자의



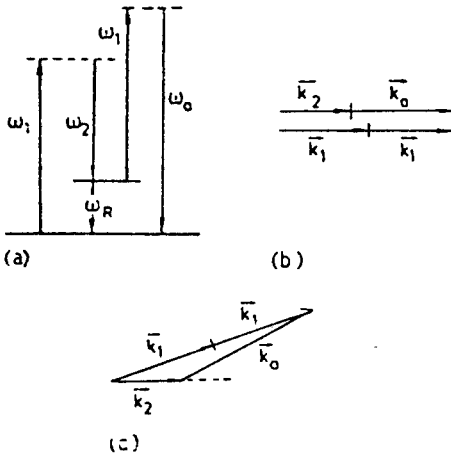


그림 25. CARS의 에너지 상태 그림 (a)와 위상 일치 조건을 위한 파동 벡터 관계에서 dispersion이 무시되는 기체상태의 시료 (b)와 액체상태의 시료[참고문헌(1)].

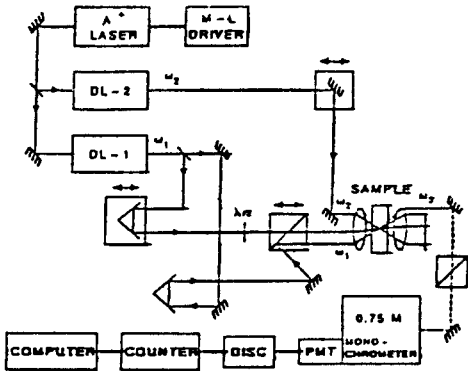


그림 26. ps CARS에 의해서 액체 시료의 진동에 대한  $T_2$ 는 측정하기 위한 장치도[참고문헌(18)].

Raman active 한 진동 모드에 해당한다. 분자는  $\omega_1 - \omega_2$ 에 해당하는 진동수로, 그리고 위상이 같은 상태로 진동하는데, 이 진동은 또 하나의 레이저 photon인  $\omega_1$ 에 해당하는 빛과 혼합되어서 들어오는 주파수의 anti-Stokes 쪽인  $2\omega_1 - \omega_2$ 의 주파수인 빛을 방출케 되는데 이 과정이 CARS이다. CARS는 통상적인 Raman보다는 신호가  $10^4 - 10^5$ 배 크게 되고, 형광을 내는 물질도 측정 가능하며, 단색화 장치없이도 고분해능이 가능하다는 장점이 있다. CARS의 에너지 상태에 대한 그림이 그림 25에 나타나 있다.<sup>(18)</sup> 이 분광학은 ps 또는 ns 펄스레이저로 펌핑되는 색소레이저를 쓰고 있으며, 또한 시분해

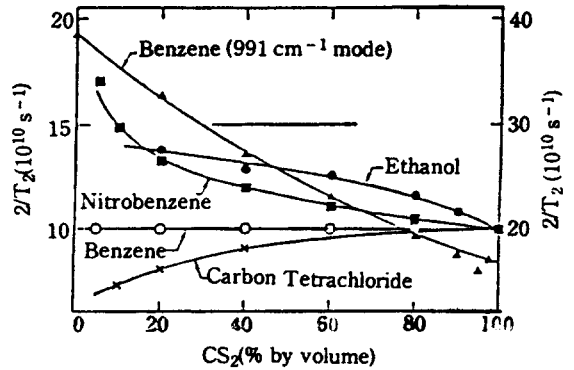


그림 27. 여러 가지 액체 혼합물에서 전체 대칭 진동상태인  $\nu_1 = 656 \text{ cm}^{-1}$ 에서의  $\text{CS}_2$ 의 상온에서의 dephasing 속도 ( $2/T_2$ ). 삼각형 ( $\Delta$ )으로 표시된 것은  $\text{CS}_2$ 에서의 benzene의 고리 breathing 모드를 나타낸다[참고문헌(18)].

CARS는 나중에 들어오는  $\omega_1$ 의 photon에 시간 차이를 주면 가능케 된다. 이것에 관한 실험장치가 그림 26에 나타나 있다.<sup>(18)</sup> 이렇게 함으로써 분자 진동 모드의 dephasing time  $T_2$ 의 측정이 가능케 되는데 여기에 관한 것은 그림 27에 나타나 있다.<sup>(19)</sup>

극초단 펄스레이저가 발달하면서 많은 진전을 보인 분야가 molecular dynamics라고 할 수 있다. 특히 극초단 펄스레이저와 nonlinear 현상을 이용한 분광학과 이를 이용한 에너지 전달 및 이완현상, 화학반응 및 용액의 dynamics 그리고 생물학적인 과정에서의 dynamics 등 기초과학 분야에서 널리 확산되고 있다.<sup>(20)</sup> 여기서는 화학반응에서 순간상태에 대한 것은 고찰해 보기로 한다.

종래에는 molecular beam scattering과 photofragment product가 반응 동력학에서의 주요 정보였다. 이 정보는 시간에 의해서 적분된 정보를 가지고 있으므로 반응이 일어나는 과정에 대한 직접적인 정보를 가질 수가 없다. 그러나 극초단 펄스레이저를 이용한 새로운 기술로써 실제의 화학반응의 dynamics를 연구하는 것이 가능하게 되었다.<sup>(21)</sup> 그림 28에 기저상태가 ionic 상태이고 여기상태가 covalent 상태인 NaI 분자가 fs 레이저에 의해서 dissociation될 때, 그것에 대한 time profile을 연구할 수 있는데 여기서는 dissociating되는 분자가 wave packet의 oscillation을 나타내게 되고 떨어지는 분자가 얼마만큼의 시간을 가지고 떨어지느냐에 대한 정보를 얻을 수가 있게 된다. 그림 29에 NaBr과 NaI 분자가 photon에 의해서 dissociation되면서

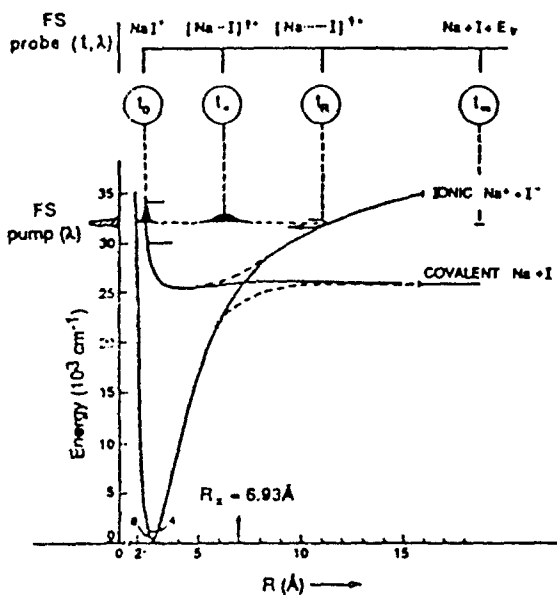


그림 28. NaI와 NaBr의 반응에서 resonance를 찾아내기 위한 fs 실험의 설명[참고문헌 (22, 23)].

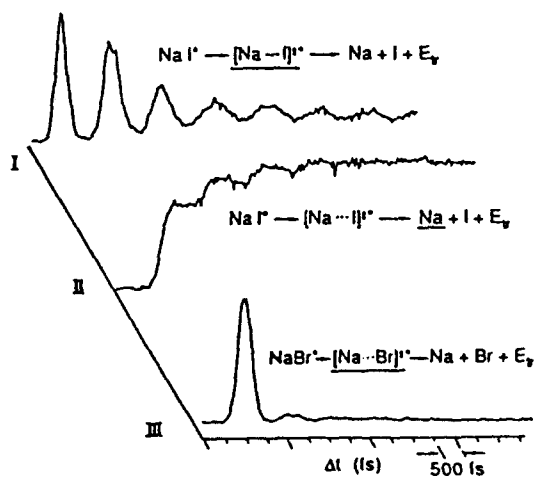


그림 29. NaI와 NaBr 분자의 dissociation 반응에서 관측되는 resonance[참고문헌 (22, 23)].

나타나는 resonance 현상을 보여주는 그림이 나와 있다. (22,23) 여기에서 보듯이 NaI 분자의 경우에는 resonance가 강하고 NaBr 분자의 경우에는 약한 것을 알 수 있다. 즉 그림 28에 나타나듯이 NaI 분자에서는 wave packet이  $t_R$  시간에서 반사되어서 oscillation 하

면서 최종적인 반응물을 생성하는 반면에 NaBr인 경우는 쉽게 tunneling이 일어나서 resonance oscillation 없이 최종 생성물을 만들어 낼 수 있다. (22,23) 이러한 아주 간단한 분자의 반응 동력학 이외에도 fs 레이저를 이용한 분자 및 원자의 초고속 현상에 관한 연구는 매우 종류가 많고 그 응용분야도 점점 넓어지고 있는 추세이다. 광 산란 분광학에는 앞에 예를 든 것 이외에도 hyper Raman 분광학, RIKES(Raman Induced Kerr Effect Spectroscopy), soft-mode Raman 분광학 등 여러 가지가 있다. (24) 그리고 이것에 관해서는 다른 좋은 참고서적을 참조하는 것이 바람직하므로 여기서는 생략하고자 한다. (25)

#### IV. 맺음말

레이저 분광학의 종류가 다양하고 응용 범위가 매우 넓기 때문에 일일이 요약하는데에는 짧은 설명으로는 곤란하다. 여기서는 주로 극초단 펄스레이저를 이용한 시분해 분광학에 국한되었으며 특히 주파수 영역 분광학에서는 최근 들어 많이 연구되는 supersonic molecular beam을 이용한 레이저 분광학이 빠져있으며 이외에도 고체물리 및 반도체 분야도 매우 활발히 연구되고 있다. 특히 double resonance와 같이 레이저와 다른 전자기파 및 장(optical, macrowave, radio-frequency, magnetic field, electric field...) 등을 조합해서 복잡한 물질이나 간단한 구조의 분자들의 에너지준위들을 정확하게 규명하는 연구가 활발해지고 있으며, 또한 여기에서는 기술이 안된 많은 비선형 현상을 이용한 레이저 분광학도 응용 범위가 넓어지고 있는 추세이다. (24,25)

#### 참 고 문 헌

- [1] W. Demtröder, Laser Spectroscopy, 2nd Ed., Springer Ser. Chem. Phys., Vol. 5, Springer, Berlin, Heidelberg, New York (1982).
- [2] A. G. Doukas, J. Bucher and R. R. Alfano: Biological Events Probed by Ultrafast Laser Spectroscopy, Chapter 17, Academic Press, New York (1982).
- [3] M. Nakazawa, H. Kubota and K. Kurogawa In "Ultrafast Phenomena VI", T. Yazima, K. Yoshihara, C. B. Harris and S. Shinonaya Eds: Springer-Verlag, Berlin (1988). p.24.
- [4] P. M. W. French and J. R. Taylor, In Ref. (3), p. 94.
- [5] S. Szatmari and F. P. Schafer In Ref. (3), p. 82 and References are therein.

- [6] R. L. Fork, B. I. Greene and C. V. Shank, *Appl. Phys. Lett.*, **38**, 671 (1981).
- [7] J. A. Valdmanis, R. L. Fork and J. P. Gordon, *Opt. Lett.*, **10**, 131 (1985).
- [8] S. L. Palfrey and D. Grischkowsky, *Opt. Lett.*, **10**, 562 (1985).
- [9] O. Seddiki, A. Goddi, R. Mounet, J. F. Morhange and C. Hirlimann In "Ultrafast Phenomena V", G. R. Fleming and A. E. Siegman Eds; Springer-Verlag, Berlin (1986).
- [10] D. Kim, C. Kirmaier and D. Holten, *Chem. Phys.*, **75**, 305 (1983).
- [11] D. Kim and D. Holten, *Chem. Phys. Lett.*, **98**, 584 (1983).
- [12] I. Yamazaki, N. Tamai, H. Kume, H. Tsuchiya and K. Oba, *Rev. Sci. Instrum.*, **56**, 1187 (1985).
- [13] D. Holten, *fast Methods in Physical Biochemistry and Cell Biology*, R. I. Shaafi and S. M. Fernandez, Eds, Chapter 10, Elsevier Science Pub., Amsterdam (1983).
- [14] J. Shah, *IEEE J. Quant. Electron.*, **24**, 276 (1988).
- [15] J. Shah, T.C. Damen and B. Deveaud, In Ref. (3), p.288.
- [16] D. A. Cong, *Raman Spectroscopy*, McGraw-Hill Co., St. Louis (1977).
- [17] G. H. Atkinson, Ed., *Time-Resolved Vibrational Spectroscopy*, Academic Press, New York (1983).
- [18] G. L. Eesley, *Coherent Raman Spectroscopy*, Pergamon Press, Oxford (1981).
- [19] S. Dasgupta, Ph.D. Dissertation, Princeton Univ., Princeton (1985).
- [20] G. R. Flemmig, *Chemical Application of Ultrafast Spectroscopy*, Oxford Univ. Press, Oxford (1985).
- [21] I. W. M. Smith, *Nature*, **328**, 760 (1987).
- [22] T. Rose, M. J. Rosker and A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.*, **88**, 6672 (1988).
- [23] M. J. Rosker, T. Rose and A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.*, **146**, 175 (1988).
- [24] M. D. Levenson, *Introduction to Nonlinear Laser Spectroscopy*, Academic Press, New York (1982).
- [25] Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, John Wiley & Sons, New York (1984).

## Spectroscopic Applications of Ultrashort Pulse Lasers

Dongho Kim

*Spectroscopy & Color Lab., Korea Standards Research Institute,  
Tae-dok Science Town, Taejon, 305-606*

(Received: February 1, 1990)

With the recent advent of various ultrashort pulse lasers, time-resolved laser spectroscopic techniques have been widely recognized as versatile tools to study ultrafast phenomena in many research areas. These techniques are currently being employed not only to study atomic and molecular physics but to characterize the excited state or the carrier dynamics on surfaces of semiconductors, metals and thin layer materials. Also the sweetching speed measurement of ultrafast electro-optic devices using ultrashort laser pulses becomes important in high-speed electronics. Here, some principles of spectroscopic techniques with ps or fs lasers and their applications are summarized briefly.