

## 1. 서론 : 시간영역에서의 화학반응

분자의 다양한 운동 중에서 특히 회전운동은 100 펨토초마다 한번씩 일어날 정도로 아주 빠른 운동을 한다. 1 펨토초는 1 천조분의 1 초라는 아주 빠른 시간으로, 빛도 0.3 mm밖에 진행할 수 없는 1 피코초를 다시 1 천분의 1로 쪼갠 시간이다. 이렇게 빠른 운동속도를 갖는 분자들의 움직임을 측정하여 분자의 여러 성질에 관한 연구가 가능하게 된 것은 빛의 세기가 상대적으로 강한 레이저를 사용하면서 부터이다. 레이저의 여러 특성 - 단색성, 고출력, 직진성 및 짧은 펄스 - 이 펨토초라는 초 미세시간 안에서의 움직임을 측정할 수 있게 한다. 극초단 펄스 레이저를 사용하면 광합성 등 자연계에서 일어나는 아주 빠른 현상은 물론 고속 정보 통신분야 등에서 요구되는 초

특성의 한계로 인하여 한정된 범위 내에서만 이루어져 왔다. 레이저를 이용한 광학적 물성 연구의 한계를 극복하기 위하여는 광펄스의 조절능력이 필수 조건이다. 펨토초 레이저 광펄스의 여러 가지 변수들 - 세기, 펄스폭, 파장, 파동벡터, 편광, 위상 등 - 을 조절할 수 있는 능력을 갖추고, 이렇게 해서 생기는 여러 가지 자유도 (그림 1) 를 시간- 그리고 (또는) 파장-분해된 레이저 분광법들에 적용하고, 능동적으로 변조된 광펄스를 이용하여 광여기를 시키고 분자 반응계 또는 신소재 물질의 광학적 특성 발현에 적극적으로 관여함으로써, 관찰이 아닌 조절의 단계에서 물질의 변화 양상을 연구할 수 있으며, 모든 화학반응을 그 연구 대상계로 할 수 있게 된다.<sup>1)</sup>

실제로 분자의 세계에서 일어나는 여러 가지 과정과 반응의 시간 영역은 그림 2 에 나타난 것처럼 매우 빠르고

# 특집 ─ 펨토 과학 ─

## Femtosecond Laser의 화학적 응용

김동호\*

고속 스위치 등의 분자 전자 소자들의 특성도 연구할 수 있다. 그러나 레이저를 이용한 연구 등은 레이저의 발진 파장, 레이저의 세기, 반복율, 펄스폭 등과 같은 레이저

넓은 시간 영역에 걸쳐서 다양하게 일어나고 있다. 이러한 초고속 레이저 분광기를 이용하여 광합성에서 일어나고 있는 태양 에너지가 순차적으로 빛을 효율적으로 모아

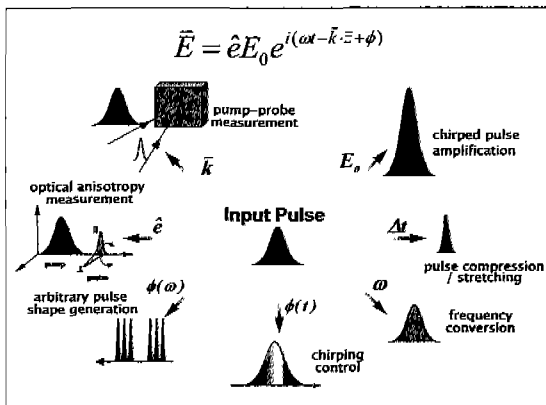


그림 1. 펨토초 펄스의 제어 가능한 여러 가지 인자들

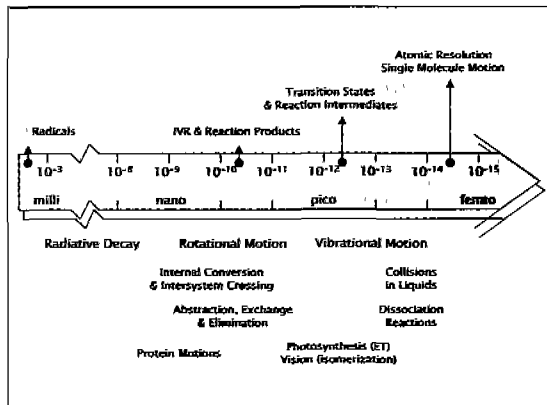


그림 2. 분자 수준에서 일어나는 다양한 시간대에서의 화학 반응들

\* 연세대학교 화학과 초고속광물성제어연구단

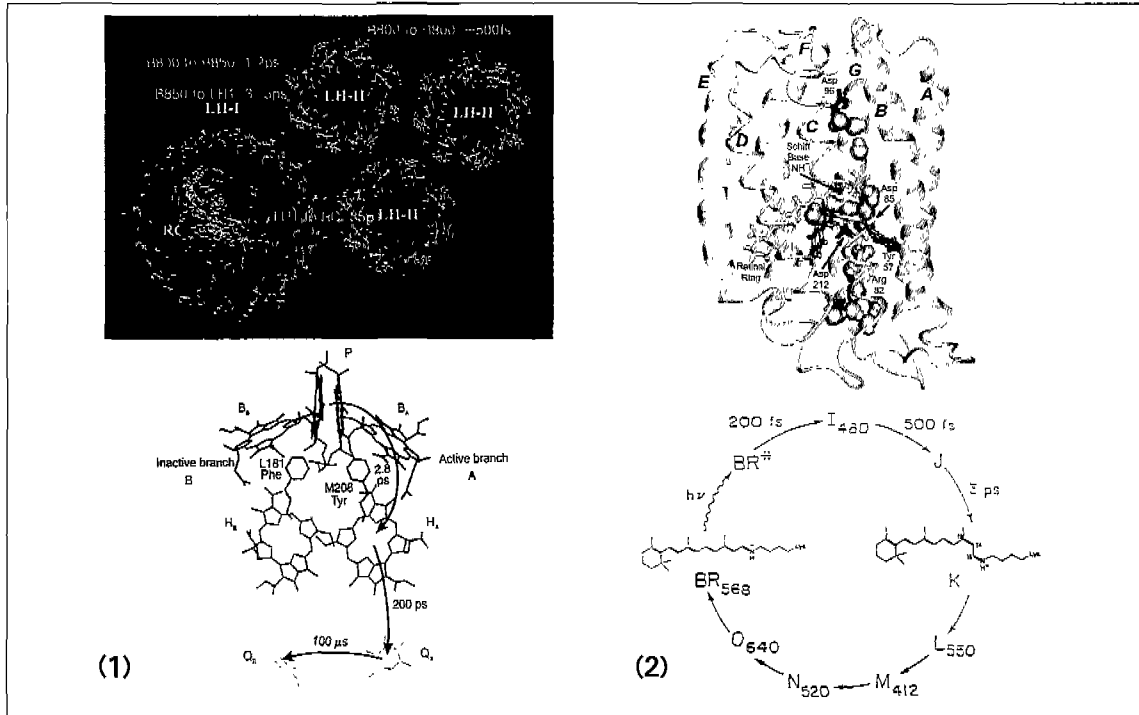


그림 3. (1) 퍼플 박테리아의 광합성 단위체와 (2) 박테리오토로핀에서의 에너지 전달 과정

서 반응 중심에 전달하는 과정과 반응 중심에서의 광유도 전하이동 반응 시간을 관측하여 광화학 반응 메커니즘에 대한 연구를 할 수 있게 되었다 (그림 3-(1)).<sup>[2,3]</sup> 아울러 눈에서 일어나는 시각 과정의 근간이 되는 여기 상태에서의 로돕신 분자의 광 이성화 반응에 대한 동역학을 실시간으로 관찰 할 수 있게 되었다 (그림 3-(2)).<sup>[4]</sup>

빛 (즉, 형광)의 소멸 시간을 측정하여 분자의 여기 상태의 동역학에 대한 사진을 실시간으로 찍을 수 있다. 즉 들뜬 상태에서 나오는 형광의 세기가 시간에 대해 어떻게 바뀌는지를 관찰하면 여기 상태의 수명을 측정하는 것이고 또한 여기 상태의 흡수 스펙트럼을 관측함으로써 들뜬 상태에서의 반응이나 변화를 관측할 수 있다.

## 2 펨토초 레이저를 이용한 시간분해 분광법의 종류

초고속 분광기라는 레이저 “촬영기” 분광법의 기본 기술은 레이저가 짧은 펄스 형태로 빛이 나온다는 것을 이용하는 것이다. 바닥 상태에서 첫째 전자 들뜬 상태로 전이를 일으킬 수 있는 주파수로 맞춘 편광된 펨토초 레이저 펄스를 쬐어 (<여기> 펄스), 이 초기 상태의 분자 무리를 골라서 초기의 들뜬 전자 상태로 올리고 그 후에 원하는 시간 차이를 두고 <탐색> 펄스를 보내어 첫째 들뜬 상태의 분자들을 더 높은 들뜬 상태로 올리는 들뜬 상태의 흡수를 변화를 측정하거나 아니면 들뜬 상태에서 나오는

### 2.1 순간흡수 분광법

아주 순간적 (펨토초~피코초) 으roman 존재하는 분자계의 상태를 관측하기 위해서는 여기펄스로 일시적인 상태로 만든 후, 탐지펄스로 그 상태가 어떻게 변화하는가를 관측하는데, 순간흡수 분광법을 이용 할 수 있다. 이 방법은 펨토초 분광학 기술의 아주 기본적인 방법이다. 순간흡수 분광장치의 개략적인 모식도를 그림 4-(1)에 나타내었다. 현재 가장 많이 쓰이는 펨토초 레이저 광원으로는 모드-락 방법에 의해 발전되는 타이타늄 사파이어 레이저가 있는데, 근적외선 (700~1000 nm) 영역 대에서 넓은 파장기변성과 안정된 출력을 제공한다. 여기펄스로는 주로 무기질의 비선형 광학물질과의 상호

작용을 통한 400 nm 근처의 이차조화파를 사용하거나, 광매개증폭 (Optical Parametric Amplification)을 이용하여 가시광선 영역대의 펄스가 사용된다. 탐색펄스로는 주로 자가위상변조 (Self-phase Modulation)을 이용한 백색광을 사용한다. 탐색펄스를 돌로 갈라서 시료에 조사하는데, 하나는 여기광과 시료에서 공간적으로 겹치고, 다른 하나는 여기광이 없이 시료를 통과한다. 이 두 탐색펄스는 광섬유를 통해 단색화장치에 보내어지고, 파장분해된 신호는 다중채널 광전다이오드 어레이나 전하결합소자에 의해 측정되어진다. 두 신호의 차이가 바로 여기광에 의해 유발된 탐색펄스의 투과량의 차이로서, 즉 관측하고자 하는 순간상태의 동역학적 정보가 되는 것이다. 측정되어진 신호에는 여러 종류의 빛-물질 간 상호작용이 관여하게 되는데, 여기펄스에 의해 분자의 바닥상태가 줄어드는 바닥상태 표백 (Ground State Bleaching, GB), 여기상태에서 더 높은 에너지상태로의 들뜬상태 흡수 (Excited State Absorption, ESA), 그리고 여기상태에서 바닥상태로의 유도방출에 의한 유도발광 (Stimulated Emission, SE)이 있다.

## 2.2 시간분해 형광 분광법

펨토초 시간대의 현상을 이해하기 위해 순간흡수 분광학이 일반적으로 널리 쓰이지만 이미 언급한대로 여러 상호작용이 신호에 복잡하게 섞여 있기 때문에, 순간적으로 존재하는 상태의 보다 명확하고 간결한 정보를 얻기 위해서는 흡수 분광법보다 형광 분광법이 더 좋은 경우가 많다. 단 들뜬상태가 형광이 있어야 하고, 형광의 양자효율이 비교적 높아야 하며, 시간분해능이 순간흡수 분광법보다는 약간 떨어지는 단점을 가지고 있다. 일반적으로, 마이크로초에서 수십 나노초 시간대의 시간분해된 형광신호는 검출기와 오실로스코프를 이용하며, 수 나노초에서 수십 피코초의 시간대에는 시간-상관 단일광자 계수법을 사용한다. 그보다 짧은 펨토초 영역대에서는 합주파수법을 이용하여 시간분해된 형광신호를 측정할 수 있는데 그 원리 및 기기장치가 그림 4-(2)에 도식되어 있다. 여기광에 의해 시료가 들뜬상태로 여기된 후 자발방출된 형광을 매우 짧은 게이트 펄스와 비선형 광학물질에서 합주파수 (Frequency Up-conversion) 법에 의해 더 높은 에너지의 펄스로 만들어 광진증배관을 이용해 검출하는데, 이

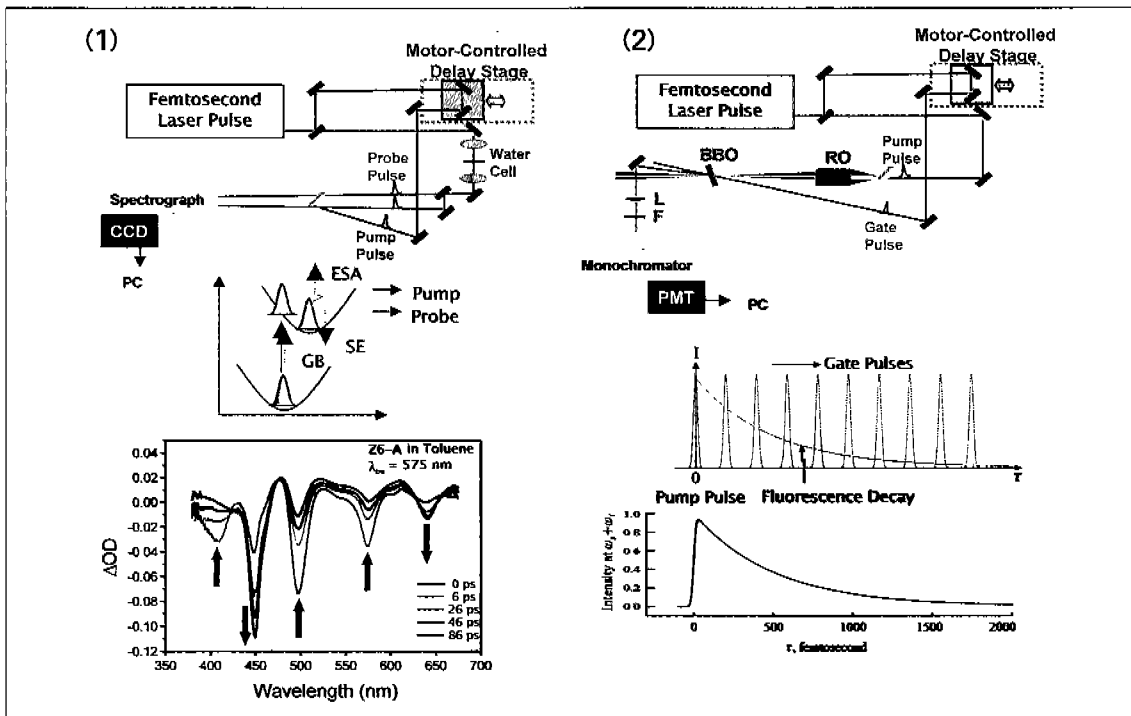


그림 4. (1) 여기-탐색 기술을 이용한 순간흡수 분광법과 (2) 합주파수법을 이용하여 자발방출에 의한 펨토초 시간대의 형광을 측정하는 기기장치의 원리 및 개략도

# Femtosecond Laser의 화학적 응용

때 게이트 펄스와 여기펄스간의 시간차이를 펨토초 단위로 변화시켜가며 신호를 얻으면 들뜬상태의 시간분해된 정보를 얻을 수 있게 된다.

## 3. 펨토초 레이저를 이용한 다양한 화학반응의 연구

### 3.1 펨토초 화학의 선구자적 연구

광화학 반응 시간을 측정하는 간단한 예로 NaI의 단분자 분해 반응을 살펴보기로 하자. 펨토초 레이저 펄스를 쬐서 분자를 들뜬 상태로 올리고 뒤이은 탐색 레이저 펄스로 형광을 내는 두번째 전자적 전이를 일으켜 분자가 어떻게 되는지를 보는 것이다 (그림 5). NaI 분자가 서로 끌어당기는 이온 에너지 곡선에서 서로 붙들지 않은 공유 에너지 곡선으로 들뜨게 해서 NaI 분자를 분해할 수 있

다. 이온 결합성 포텐셜 에너지 곡선이 공유 결합성 포텐셜 에너지 곡선과 만나는 곳에서 NaI의 두 가지 상태는 에너지가 같아서 에너지 비용을 전혀 치르지 않고 한 상태가 다른 상태로 바뀔 수 있다. 이 점에서 분자는 실제로 두 상태가 <섞인> 상태로 존재한다. 공유 곡선에서 원자들이 멀어지다가 이 교차점에서 이르면 섞임 때문에 이온의 특성을 띠게 되고 정전기적인 끄는 힘이 원자들을 서로 잡아당겨 다시 가까워진다. 교차점에 가까워질 때마다 섞인 결과가 공유 상태가 되어 중성 원자들이 에너지 우물을 빠져나갈 (양자역학적으로 확률을 계산할 수 있는) 가능성이 있다. 들뜬 상태의 NaI분자들이 진동하고 그중 일부가 벽을 빠져 나와 분해하는 것을 관찰했다. 이 경우에 붙들리지 않은 나트륨 원자를 형광 상태로 올릴 수 있는 주파수에 탐색 펄스를 맞추었다. 이러한 연구를 토대로 하여 캘리포니아 공과대학 화학과의 아메드 즈웨일 교수는 "펨토초 화학"에 기여한 공로로 1999년도에 노벨 화학상을 수상하였다.<sup>[5,6]</sup>

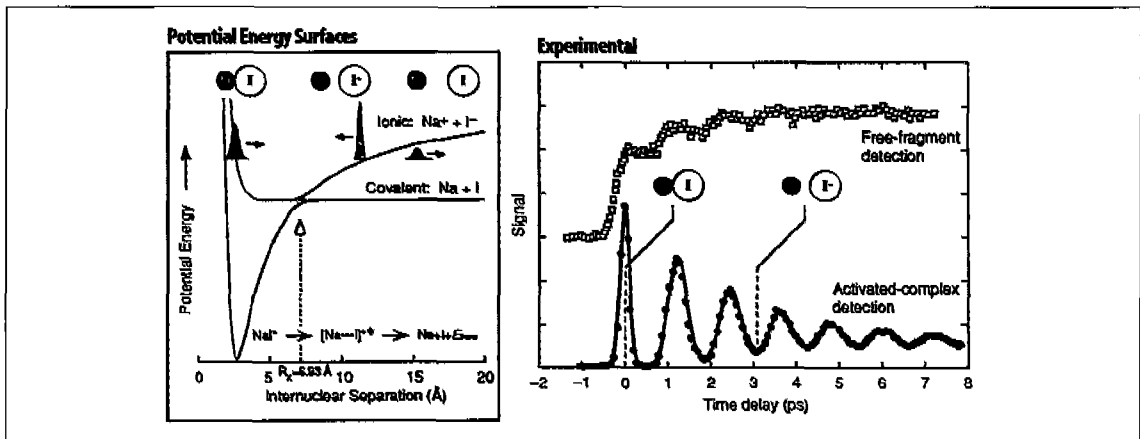


그림 5. NaI 반응의 펨토초 화학. 실험결과 이온결합성과 공유결합성 구조사이의 공명구조를 나타낸다.

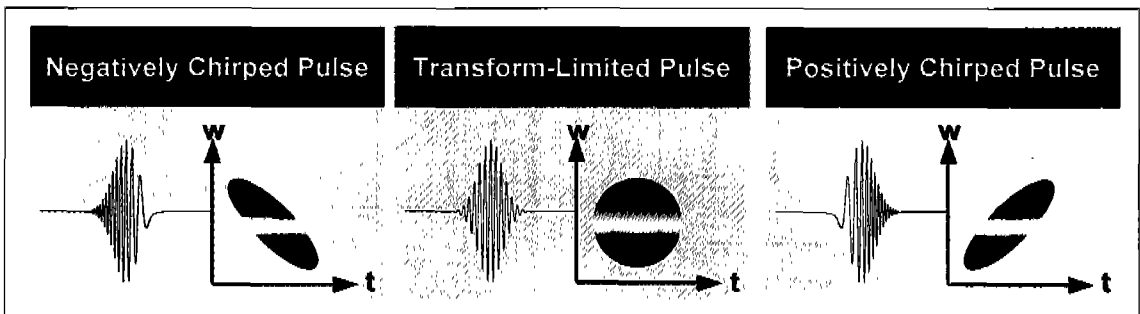


그림 6. 시간적으로 주파수분포를 변화시킨 치핑된 펨토초 펄스와 후리에 변환한계의 펨토초 펄스의 시간-주파수의 상관관계를 도식한 스펙트로그램

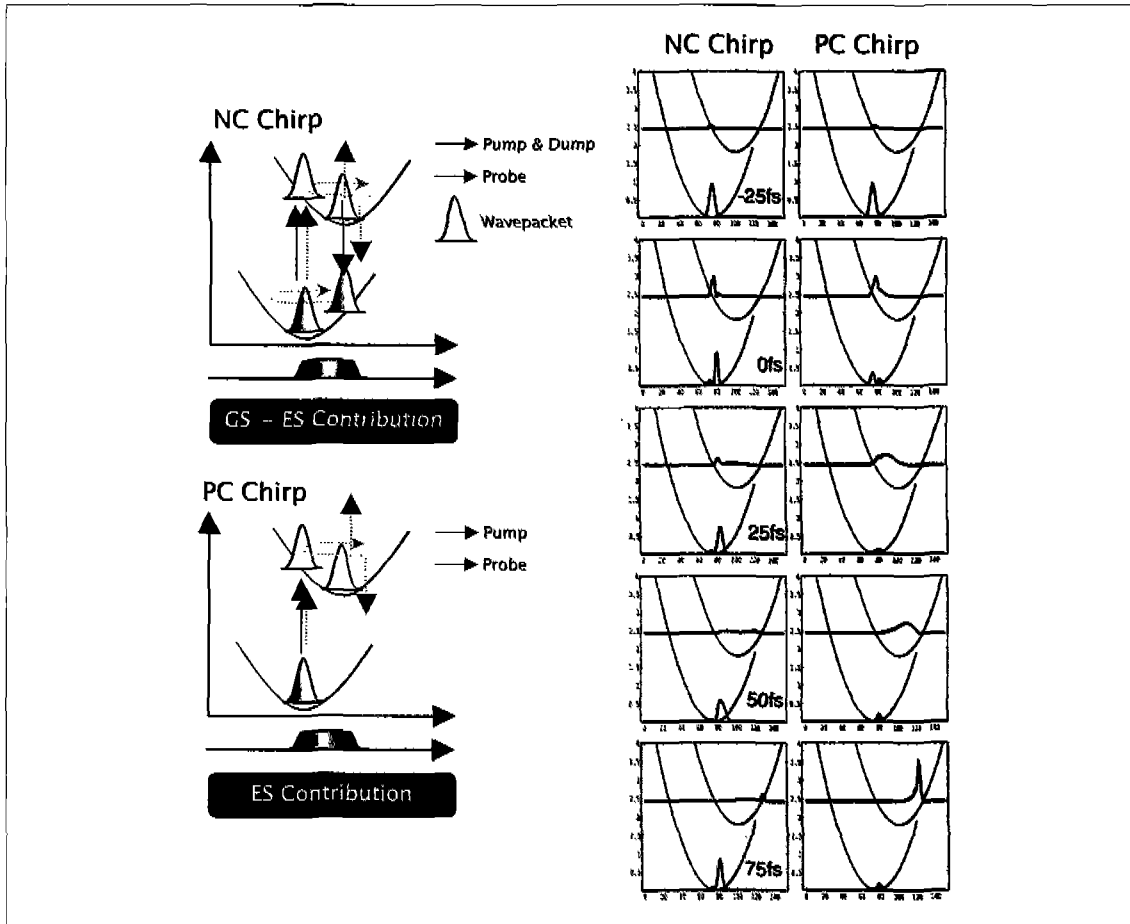


그림 7. 포텐셜 에너지 표면상에서 처짐에 따라 변화되는 펨토초 시간에 따른 파동함수의 운동

### 3.2 펨토초 화학의 극한 : 펨토초 결맞음 분광학

펨토초 시간영역에서는 분자의 진동운동에서의 원자핵의 움직임을 직접 관측할 수 있게 된다. 펨토초 결맞음 분광학 (Femtosecond Coherent Spectroscopy, FCS)이 바로 그러한 원리를 이용한 분광학적 실험방법이다. 여기-탐색 기술을 사용하여, 여기펄스에 의해 유발된 탐색 펄스의 투과량 변화에 의한 시간분해 스펙트럼을 얻게 된다. 분자의 진동운동에 의해 순간흡수 신호에는 주기적인 진동신호가 같이 나타나는데, 이것을 푸리에 변환함으로써, 분자의 진동 스펙트럼을 얻을 수 있다. 이로써, 일반적인 진동분광학 (라만, 적외선 분광학)에서는 얻을 수 없는, 보다 낮은 진동수 영역대의 스펙트럼을 얻을 수 있다. 또, 반응경로에 실시간으로 관여하는 분자의 진동모

드에 관한 정보도 얻을 수 있어 광해리 반응 등에 관한 연구도 진행되고 있다. 이와 더불어 빠른 시간영역에서의 비등방성 측정을 통해, 에너지전이, 전자전이 등에 대한 연구도 가능하게 됐다. (7,8)

펨토초 펄스는 매우 넓은 파장영역의 분포를 가진다. 따라서 펄스내의 각 파장분포는 시간상에서 볼 때, 여러 분포를 가질 수 있게 된다. 즉, 식 (1) 과 같이 기술될 수 있는데, 어느 한 시간에서의 주파수  $\omega_i$  는 식 (1)을 시간  $t$ 로 미분한 꼴로 주어지게 된다 (식 (2)).

$$E = \hat{e} E_0 e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{z} + \phi)} \quad (1)$$

$$\omega_i = \frac{d}{dt} (\omega t - \vec{k} \cdot \vec{z} + \phi) \quad (2)$$

## Femtosecond Laser의 화학적 응용

만약 시간에 관계없이 항상  $w_t = w$ 이면, 시간에 따른 파장분포가 일정한 것이고, 펄스는 주어진 파장영역 스펙트럼 영역에서 가질 수 있는 가장 짧은 펄스가 된다. 이를 푸리에 변환한계 펄스 (Transform-limited Pulse) 라 한다. 반면에  $w_t = w + 2at$  와 같이 어느 임의의 시간  $t$  에서 주파수가 시간의 함수로 주어지면, 시간에 따라 파장분포가 달라지게 되며, 이를 선형 처핑된 펄스 (Linearly-chirped Pulse)라고 한다. 처핑된 펄스에는 두 가지 종류가 있는데 하나는 단파장쪽이 장파장쪽보다 시간상으로 펄스의 앞쪽에 있는 경우로, 음으로 처핑된 펄스 (Negatively Chirped Pulse) 라 하고, 그 반대인 경우를 양으로 처핑된 펄스 (Positively Chirped Pulse) 라 한다 (그림 6).

포텐셜 에너지 표면상에서, 여기펄스에 의해 아주 짧은 순간에 두 전자상태의 결맞은 상태가 형성되고, 그러한 짧은 시간에서의 동력학은 시간의존 진동파동함수의 선형결합으로 이루어지는 파동뭉치 (Wave Packet)의 운동으로 기술되어 진다 (그림 7). 여기광에 의해 생성된 파동뭉치는 들뜬상태와 바닥상태를 따라 움직이게 되는데, 음으로 처핑된 펄스를 여기펄스로 사용한 경우에는 보다 앞쪽의 높은 에너지 펄스로 먼저 들뜬 상태에 파동

뭉치가 생성된 후, 여기펄스 내의 뒤쪽의 낮은 에너지 펄스에 의해 바닥 상태로 파동뭉치가 내려와서 바닥상태에서도 진동운동을 할 수 있게 된다. 반면에, 양으로 처핑된 펄스는 그러한 역할을 할 수 없다. 따라서 양으로 처핑된 펄스는 들뜬상태의 진동운동을, 음으로 처핑된 펄스는 들뜬상태 뿐 아니라 바닥상태의 진동운동에 대한 정보를 담고 있다. 이런 파동뭉치의 운동을 양자역학적으로 계산한 것이 그림 7에 도식되어 있다.<sup>9,10)</sup>

그러한 예로서 Zn(II)를 중심금속으로 하는 포피린 유도체의 양, 음으로 처핑된 펄드초 펄스를 사용한 순간흡수 분광법의 데이터를 그림 8에 나타내었다. 좌측은 처핑에 따른 펄스폭을 측정하고, 가운데는 각각의 순간흡수 신호, 그리고 우측은 시간분해된 순간흡수 신호에서 주기적인 신호만을 취해서 푸리에 변환을 한 주파수영역 스펙트럼을 나타낸다. 이와 같은 시간영역에서 얻은 주파수영역 신호는 직접 주파수 영역의 신호를 얻는 라만 스펙트럼과 매우 일치한다. 특이할만한 사항으로  $320\text{ cm}^{-1}$  부근의 밴드는 동일한 양의 양의 처핑보다는 음의 처핑을 주었을 때 그 크기가 증대됨을 볼 수 있다. 또한 나타난 두 밴드 모두 양의 처핑에서 음의 처핑이 될수록 밴드의 위치가 높은 주파수로 이동하게 된다. 이는 음의 처핑이

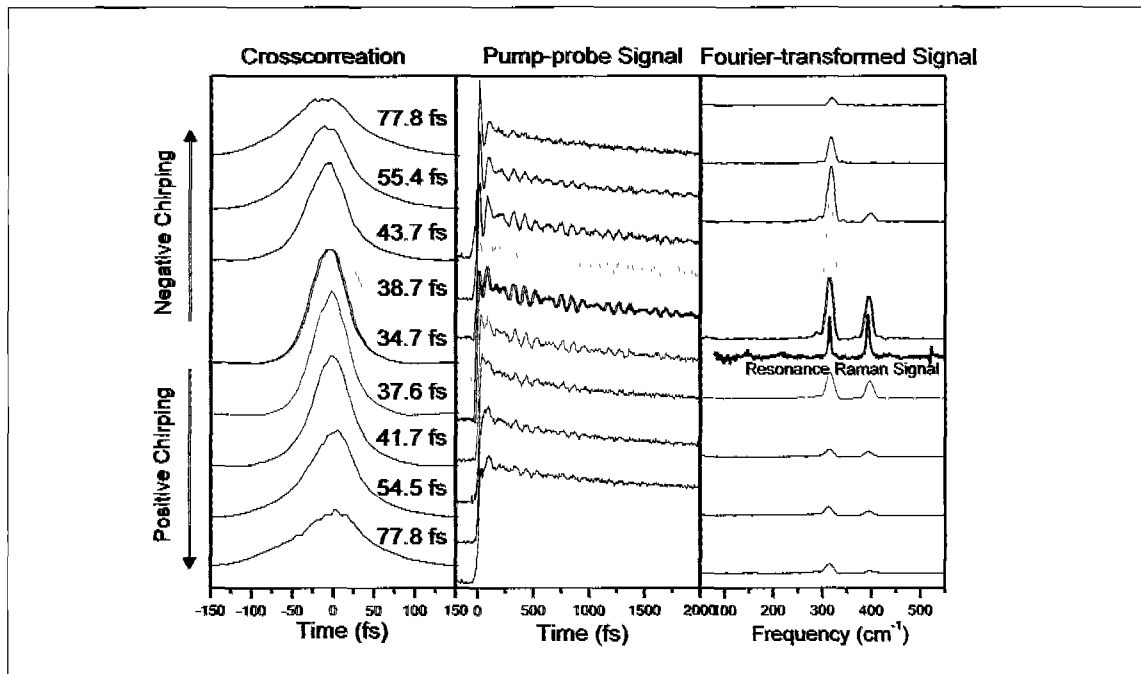


그림 8. 처핑에 따른 펄스폭의 변화 (좌측) 와 그에 따른 순간흡수 시간영역 신호 (가운데), 그리고, 주기적 신호만을 푸리에 변환한 주파수 영역의 스펙트럼

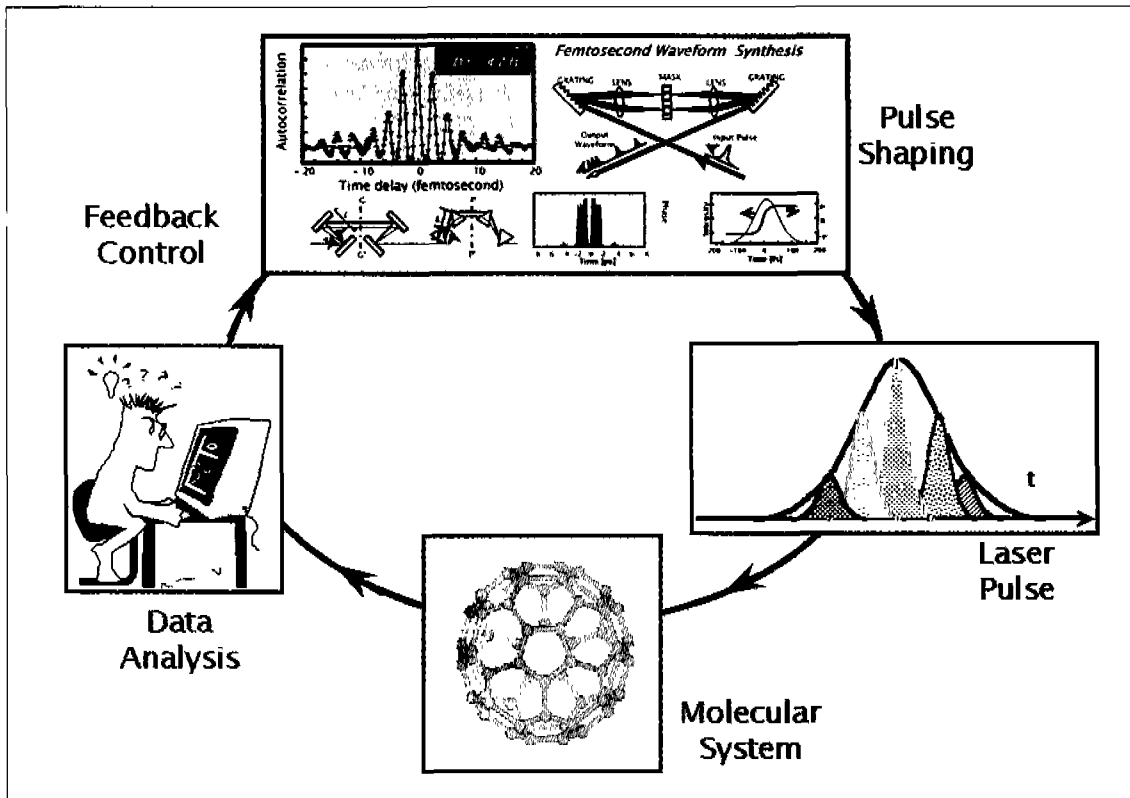


그림 9. 재단된 펄스 레이저의 분자계의 적용 및 획득한 신호의 재귀적 되먹임을 이용한 화학 반응의 능동적 제어

필수적 점진 바닥상태의 진동에 의한 파동함수 운동의 기여도가 점점 커짐을 말해준다. 이처럼 펄스 레이저의 파장분포만을 바꾸어서 특정 전자상태의 정보만을 선택적으로 얻을 수 있으며, 또한 특정상태로의 제어가 가능함을 실현할 수 있는 것이다.

### 3.3 광화학 반응의 능동적 제어

최근 들어 이론적으로는 시카고 대학의 라이스 교수와 프린스턴 대학의 레비츠 교수등이 제안한 분자 운동에 해당되는 정보를 광펄스에 입력을 하는 광펄스 재단과 되먹임 효과를 이용하여 분자의 운동과 반응을 능동적으로 제어할 수 있는 것이 일부 제한된 분자에서 실험적으로 관찰이 되었고 점차로 그 가능성이 커지고 있는 상황이다.<sup>[11,12]</sup> 즉 극초단파 광펄스는 아주 짧은 시간 동안에만 존재하므로 하이젠베르크의 "불확정성 원리"에 따라서 극초단파 펄스가 지닌 주파수 범위는 매우 넓게 된다. 따라서 이 넓은 주파수 영역에 우리가 원하는 분자의 진동 운

동에 해당하는 주파수를 넣을 수 있으며 아울러 위상과 시간상의 모양도 임의로 재단할 수 있다. 이렇게 재단된 펄스를 분자에 쬐어 주어 광 변환이나 반응을 유발하고 나면 극초단파 펄스를 다시 분석하여 우리가 원하는 반응과 변환에 맞는 주파수와 위상을 다시 더 강화시키는 "극초단파 펄스의 재단과 되먹임 효과" (그림 9)를 이용하여 광화학 반응이나 변환 과정을 선택적으로 조절하는 것이 가능하게 된다.

이러한 연구 중에서 가장 관심을 끄는 것은 두 가지 반응 경로가 있는 화학 반응에서 특정한 생성물만을 선택적으로 끌라내는 것이다. 대부분의 화학 반응은 한 가지 이상의 생성물이 생기고 따라서 화합물의 합성에 있어서 원하는 생성물의 수율을 높이기 위해서 많은 노력을 기울이고 있다. 만일 어떠한 반응이 항상 원하는 생성물 쪽으로만 진행이 된다면 합성의 효율은 현저히 증가할 것이다. 간단한 예로 이원자 분자에서 광분해와 광이온화 반응 경로를 동시에 갖는 반응에서 하나의 반응 경로를 선택적으로 제어할 수 있는 방법이 개발되었다. 이러한 과정은

# Femtosecond Laser의 화학적 응용

같은 초기 및 최종 상태를 갖는 두개의 독립적인 천이 과정을 유발하는 광 펄스의 간섭을 이용함으로써 가능케 되었다. 다원자 분자의 광 분해 반응에서도 광펄스의 위상을 조절함으로써 경쟁적인 반응 경로에서 한 반응의 효율을 높힐 수 있게 되었다. 이러한 광화학 반응의 제어는 복잡한 분자의 반응에서는 아직은 어렵지만 앞으로 이론적인 계산과 실험적인 방법의 개선을 통하여 많은 화학자들의 꿈인 화학 반응의 능동적 제어에 대한 도전이 계속될 전망이다 (그림 9). 이러한 분야에서 좋은 연구 결과가 계속 나온다면 노벨상 수상자가 이 분야에서 배출될 것이라 예상된다.

## 참고문헌

(1) 강태중, 김동호 외, "레이저의 화학적응용", 민음사, 1998년.  
 (2) Sundstrom, V. et al. "Photosynthetic Light-Harvesting: Reconciling Dynamics and Structure of Purple Bacterial LH2 Reveals Function of Photosynthetic Unit", J. Phys. Chem. B 103, 2327, 1999.  
 (3) Hu, X. et al. "Pigment Organization and Transfer of Electronic Excitation in the Photosynthetic Unit of Purple Bacteria", J. Phys. Chem. B 101, 3854, 1997.  
 (4) Gai, F. et al. "Chemical Dynamics in Proteins: The Photoisomerization of Retinal in Bacteriorhodopsin", Science 279, 1886, 1998.  
 (5) Zewail, A. H. "Laser Femtochemistry", Science 242, 1645, 1988.  
 (6) Zewail, A. H. and Bernstein, R. "Real-time Laser Femtochemistry" in The Chemical Bond, Edited by Zewail, A. H., Academic Press, 1992.  
 (7) Min. C.-K. et al "Transient Absorption Anisotropy Study of Ultrafast Energy Transfer in Porphyrin Monomer. its Direct meso-meso Coupled Dimer and Trimer", J. Chem. Phys. 114, 6750, 2001.  
 (8) Yoon, M.-C. et al "Ultrafast Transient Dynamics of Zn(II) porphyrins: Observation of Vibrational Coherence by Controlling Chirp of Femtosecond Pulses", J. Chem. Phys. 118, in publish, 2003.

(9) Bardeen, C. J. et al. "Selective Excitation of Vibrational Wave Packet Motion Using Chirped Pulses", Phys. Rev. Lett. 75, 3410, 1995.  
 (10) Misawa, K. and Kobayashi, K. "Wave-packet Dynamics in a Cyanine Dye Molecule Excited with Femtosecond Chirped Pulses", J. Chem. Phys. 113, 7546, 2000.  
 (11) Rabitz, H. et al. "Whither the Future of Controlling Quantum Phenomena?", Science 288, 824 2000.  
 (12) Rice, S. A. and Zhao, M. "Optical Control of Molecular Dynamics", Wiley, 2000.

## 약 력



### 김동호

1976 서울대 자연대 화학과 (학사)  
 1980 서울대 자연대학원 화학과  
 1984 Washington University (이학박사)  
 1984. 8 - 1985 12 : Princeton University (화학과 박사후 연구원)  
 1987. 7 - 1988 2 분자과학연구소(일본) 방문 과학자  
 1986. 1 - 2000 8 한국표준과학연구원 분광연구그룹 그룹 리더  
 1991. 3 - 1997. 2 충남대학교 화학과, 고려대학교 기초연구센터, 한국과학기술원 물리학과, 충북대학교 물리학과 겸임교수  
 1997 3 - 1997 12 : Washington University, Visiting Professor  
 1997 12 - 현재 : 창의사업단장 (과학기술부 초고속광물성 제어연구단)  
 2000 9 - 현재 : 연세대학교 이과대학 화학과 교수  
 관심분야 : 극초단(펨토초, 피코초) 펄스 레이저를 이용한 분자의 여기 상태의 광화학 및 광물리학, 시간 분해 라만 분광학을 이용한 분자 여기 상태의 구조 변환, 광기능성 분자소재, nanoparticle, LB 박막, dendrimer, 고분자 소자 특성평가  
 E-mail : dongho@yonsei.ac.kr