

광전자 분광법은 지난 수십 년 동안 고체와 고체 표면의 전자구조를 밝히고 실용적으로 가치 있는 수많은 표면 화학의 반응 기작을 연구하는데 필수적인 도구로 자리매김하였다. 1970년대 후반에 이르러서는 펄스 레이저를 사용한 다광자 흡수에 의한 광전 효과가 연구되기 시작하였고 이광자 광전자(two-photon photoemission, 2PPE) 분광법이 시도되었다. 초고진공 실험환경이 널리 보급되면서 1980년대 중반 이후로는 수많은 금속 표면에서 image potential state에 대한 연구를 중심으로 2PPE 연구가 활성화되었다. 최근 본 연구진은 펨토초 레이저를 광원으로 한 시간 분해 이광자 광전자(time-resolved 2PPE, TR-2PPE) 분광장치를 만들어 금속표면에 흡착된 유기분자의 광반응과 펨토초 레이저에 의해 들뜬 전자의 동력학을 연구하고 있다. 이 지면을 통해

광전자 분광법은 이름처럼 광전자 방출 과정이 시간에 대해 거꾸로 진행되는 것으로 이해할 수 있다. 그림 1(b)와 같이 E_{kin} 의 운동에너지를 가진 전자가 표면으로 입사하여 그보다 낮은 에너지(E_m)의 특정 비점유 전자 궤도로 전이하면 두 에너지의 차에 해당되는 광자가 방출된다. 이 광자의 에너지로부터 광전자 분광법으로는 측정할 수 없는 비점유 전자 궤도의 에너지를 알 수 있게 된다. 그림 1(c)의 2PPE에서는 첫 광자가 페르미 준위 아래의 전자를 비점유 전자 궤도로 전이시킨 후, 두 번째 광자가 들뜬 전자를 방출시키게 된다. 이때 만들어진 광전자는 역광전자 분광법처럼 비점유 전자 궤도에 대한 정보를 준다. 점에서 2PPE는 통상적인 광전자 분광법과 차이를 갖는다. 한편, 2PPE는 역광전자 분광법에서 사용하는 전자선(electron beam)이 유발하는 과도한 흡착분자의 파괴

특집 ━ Femtochemistry II

시간 분해 이광자 광전자 분광법(Time-Resolved Two-Photon Photoemission Spectroscopy)의 원리와 활용

류순민*, 김성근*

2PPE의 원리와 특징, 실험장치, 그리고 활용에 대해 간단히 소개하고자 한다.

그림 1은 광전자 분광법(a)과 역광전자 분광법(b), 그리고 2PPE(c)의 작동원리를 나타내고 있다. 통상적인 광전자 분광법에서는 페르미 준위(E_F) 아래에 있는 전자를 자외선 또는 엑스선 영역의 광자를 이용해 진공 준위(E_{vac}) 위로 방출시키고 그 전자의 운동에너지(E_{kin})로부터 점유 전자 궤도의 에너지(E_i)를 측정할 수 있게 된다. 특히, 광전자의 탈출 거리가 수 나노미터에 불과하기 때문에 이 방법은 표면에 상대적으로 민감한 방법이다. 역

로부터 비교적 자유로우며, 분별 가능한 최소 에너지도 수십 meV로 역광전자 분광법의 십 분의 일 수준이다. 또한, 펨토초 레이저와 결합하게 되면 시간 분해 실험이 가능해져 들뜬 전자의 동력학을 연구할 수 있다는 점에서 매력적이다.

본 연구진이 사용하고 있는 TR-2PPE 분광장치는 그림 2처럼 크게 펨토초 레이저와 초고진공 장치로 이루어져 있다. 펨토초 레이저는 Ti:Sapphire oscillator, Ti:Sapphire regenerative amplifier, 그리고 IR-OPA(optical parametric amplifier)로 구성되어 있다.

* 서울대학교 화학부

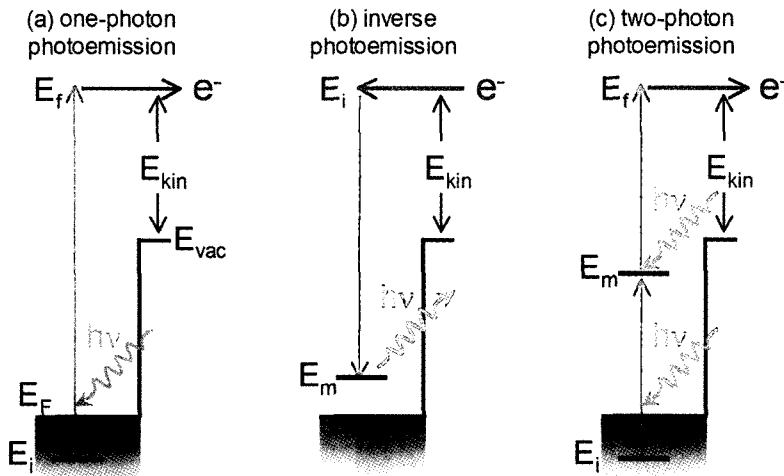


그림 1. 광전자, 역광전자, 그리고 이광자 광전자 분광법의 원리.

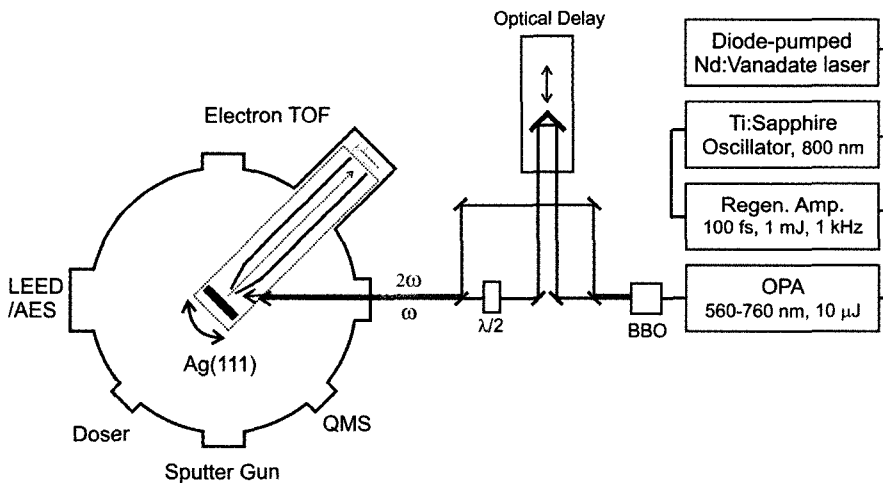


그림 2. 시간 분해 이광자 광전자 분광장치의 개략도.

IR-OPA에서 만들어진 IR 펄스는 BBO 결정을 이용하여 frequency-doubling하여 560~760 nm의 가시광선으로 변환된다. 이 가시광선은 probe pulse(ω)로 사용되고 그 일부는 다시 frequency-doubling되어 280~380 nm 영역의 자외선 pump pulse(2ω)로 사용된다. 두 레이저 펄스에 의해 방출된 광전자의 운동 에너지는 자체 제작된 비행시간(time-of-flight, TOF) 분광계로 측정된다. 그림 2의 왼쪽에 있는 초고진공 장치는 원자 수준에서 깨끗한 단결정 표면을 만들고, 단분자층 수준에서 원하는 분자를 흡착시킬 수 있는 여러 장비들로 구성되어 있다.

일반적으로 2PPE 분광 실험에서는 진공 준위 아래에

있는 비점유 전자 궤도(그림 3(b)의 E_m)에 대한 정보를 얻기 위해서 E_m 보다는 크고 단광자 흡수에 의한 광전자 발생을 피하기 위해 일함수보다 작은 에너지의 광자를 사용하게 된다. 한편, 페르미 준위 아래의 점유 전자 궤도(E_i)나 진공 준위 위의 비점유 전자 궤도(E_f)가 상당한 크기의 상태 밀도(density of state)를 갖는 경우에는 이들 모두 광전자 스펙트럼에서 봉우리로 나타날 수도 있다. 그림 3에서처럼 광자 에너지에 따른 봉우리의 위치 변화로부터 세 가지 경우를 구분할 수 있게 된다. 먼저 점유 전자 궤도의 전자가 비공명 이광자 흡수에 의해 방출되는 경우에는 (a)처럼 가시광선 에너지 변화량의 세 배

시간 분해 이광자 광전자 분광법(Time-resolved Two-photon Photoemission Spectroscopy)의 원리와 활용

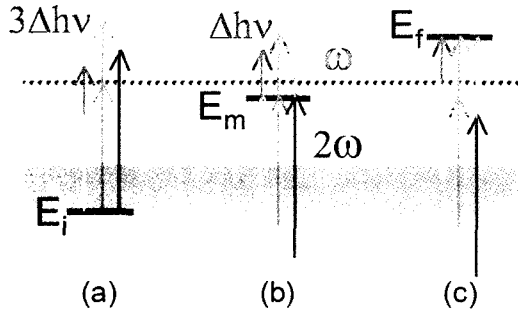


그림 3. 광자 에너지에 따른 광전자 봉우리의 에너지 변화.

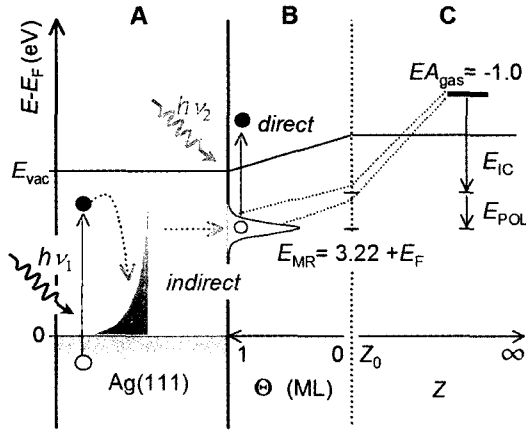


그림 4. Ag(111)에 흡착된 페놀 분자의 전자 전달에 의한 광분해 기작. "A" 영역은 기질에서 광흡수가 일어난 후 이차 전자가 만들어지는 과정을, "B" 영역은 전자 전달에 의해 들뜬 음이온 상태(E_{MR})가 2PPE를 통해 검출되는 과정을, 그리고, "C" 영역은 페놀의 전자 친화도가 기체상으로부터 흡착되면서 변하는 것을 나타낸다.

($3\Delta hv$)만큼 변하게 된다. 자외선에 의해 들뜬 비점유 전자 궤도의 경우에는 (b)와 같이 가시광선 에너지의 변화량(Δhv)만큼 증감하게 된다. 마지막으로 진공 준위 위에 있는 비점유 전자 궤도로 전이하는 (c)의 경우에는 광자 에너지와는 무관하게 일정한 값을 갖게 된다. 이러한 방법으로 특정한 봉우리의 정체를 확인하게 되면 운동 에너지로부터 페르미 준위 또는 진공 준위로부터의 에너지를 알 수 있게 된다.

지금까지 2PPE를 통해서 금속 표면 자체나 다른 분자층이 흡착된 계에 존재하는 계면 특유의 전자구조가 밝혀지고, 또 그를 통한 전자의 동역학이 활발하게 연구되

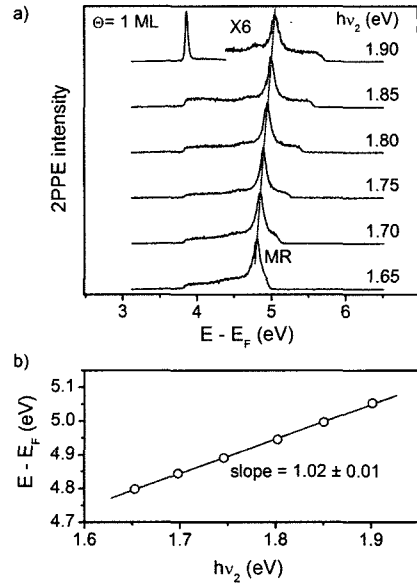


그림 5. (a) 덮힘률(θ)이 1인 페놀의 광자 에너지에 따른 2PPE 스펙트럼 (b) probe pulse 에너지($h\nu_2$)에 따라 나타낸 음이온 상태 봉우리(MR)의 에너지.

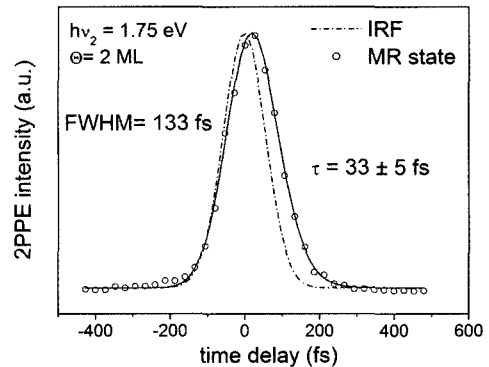


그림 6. 덮힘률이 2인 페놀층에 생성된 페놀 음이온 상태의 수명. IRF는 pump와 probe pulse의 cross correlation을 나타낸다.

어 왔다. 초기에는 금속 표면이 가지는 image potential state의 결합 에너지, 에너지 분산, 그리고 수명에 대한 연구를 통해 2PPE 분광학의 토대가 만들어졌다^[1]. 이어서 간단한 분자들이 표면에 흡착할 때 이 "이차원 양자 상태"가 어떤 변화를 겪게 되는지에 대한 연구가 자연스럽게 이어졌다. 알칸 분자층에서는 들뜬 전자가 small polaron을 형성하여 국지화(localization)되는 것이 관찰되었고^[2], 얼음층에서는 물에서처럼 용매화되는 과정이 실시간으로 관찰되었다^[3].

최근 본 연구진은 Ag(111) 표면에 흡착된 페놀 분자의

광반응 연구⁴⁾에서 기존의 기체상 또는 용액상 연구에서 볼 수 없었던 금속 표면에서 들뜬 전자가 참여하는 새로운 광분해 경로를 발견하였다. 기체상과는 달리 3.5 eV의 낮은 에너지의 빛에 의해서도 O-H 결합이 끊어진다. 이는 사실로부터 빛에 의해 들뜬 금속의 전자가 전달되어 '광분해가 일어나는 전하 전달 광분해 메커니즘'을 제안하였다⁴⁾. 그림 4는 2PPE 연구로 밝힌 Ag(111)에 흡착된 페놀 분자의 광분해 기작을 나타내고 있다. 은 표면에서 빛($h\nu$)이 흡수되면서 들뜬 전자들은 다양한 비탄성 산란을 거치면서 이차 전자들을 만들어 낸다. 흡착된 페놀의 전자 친화도는 기체상의 값인 -1.0 eV에서 음이온과 image charge 사이의 정전기적인 상호작용(E_{IC})과 음이온 주위를 둘러싼 페놀 분자들에 의한 전자 분극 에너지(E_{POL})에 의해 +0.7 eV로 커지게 된다. 이렇게 해서 만들어진 음이온 상태의 에너지(E_{MR})는 페르미 준위를 기준으로 3.2 eV의 값을 갖는데, 이와 비슷한 에너지를 갖는 이차 전자가 음이온 상태로 전달되어 페놀 음이온이 만들어진다. 페놀시 라디칼의 전자 친화도가 비교적 크기 때문에 페놀 음이온의 O-H 결합은 쉽게 끊어져 라디칼 음이온과 수소 원자가 생성된다. 한편, 2PPE에서는 페놀 음이온의 여분의 전자가 가시광선에 의해 방출되어 특징적인 봉우리로 나타나게 된다.

그림 5는 Ag(111)에 흡착된 단분자층의 페놀에 대해서 얻은 2PPE 스펙트럼이다. 그림 4의 음이온 상태에서 기인하는 봉우리(MR) 에너지는 probe pulse의 에너지가 커지면서 증가하게 된다. 그림 5(b)에 나타낸 것처럼

기울기가 1이라는 사실은 이 봉우리가 그림 3(b)와 같이 비점유 전자케도에 기인한다는 점을 말해 준다. 그림 6은 펨토초 펄스에 의해 만들어진 페놀 음이온의 수명을 보여주고 있다. 음이온의 수명은 30~60 fs으로 점점 짧아져 커질수록 증가하였다. 이는 페놀층이 두꺼워 질수록 음이온 상태 함수의 공간적인 분포가 금속 표면으로부터 멀어져, 금속의 상태함수와의 중첩에 의한 이완 속도가 감소하는 것으로 설명할 수 있다.

이 연구는 빛에 의해 들뜬 기질 전자에 의해 금속 표면에 흡착된 유기 분자의 화학 결합이 끊어지는 이른바 "전자 전달에 의한 광분해"의 전이 상태를 할 수 있는 음이온 상태를 시간 분해 2PPE 방법으로 실증했다는 점에서 큰 의의를 갖는다. 이와 같이 2PPE 분광법은 보편화된 펨토초 레이저 기술을 바탕으로 금속과 반도체 표면에 흡착된 다양한 유기 또는 무기 분자층의 전자구조와 들뜬 전자의 동력학을 실시간으로 탐구하는데 중요한 도구가 되고 있다.

참고문헌

- [1] T. Fauster and W. Steinmann, in *Photonic Probes of Surfaces*, edited by P. Halevi (Elsevier Science, Amsterdam, 1995), p. 347.
- [2] N.-H. Ge *et al.*, *Science* **279**, 202(1998).
- [3] C. Gahl *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 107402(2002).
- [4] J. Lee, S. Ryu, J. S. Ku, S. K. Kim, *J. Chem. Phys.* **115**, 10518(2001).

약 력



류순민

1998, 서울대학교 이학사
2000, 서울대학교 이학석사
2000-, 서울대학교 박사과정



김성근

1980, 서울대학교 이학사
1982, 하버드 대학교 이학석사
1987, 하버드 대학교 이학박사
1987-1989, 시카고 대학교, 연구원
1989-1993, 서울대학교 조교수
1993-2000, 서울대학교 부교수
2000- 서울대학교 교수