

1. 라만 산란 분광법이란

분자는 고유한 진동수를 갖고 진동을 하고, 그 진동수는 분자의 구조에 의해서 결정된다. 분자의 구조에 대한 정보를 알아내기 위하여 분자의 고유한 진동수를 측정하고자 하는데, 이를 측정하는 방법을 크게 나누면 적외선 흡수 분광법과 라만 산란 분광법이 있다. 적외선 흡수 분광법은 수직에서 수천 cm^{-1} 에 해당하는 적외선을 분자에 쬐어주고 분자의 고유 진동수에 해당하는 빛이 흡수되고 남은 빛을 분석하는 방법이고, 라만 산란 분광법은 임의의 에너지를 갖는 빛을 분자에 쬐어주어 분자의 진동수만큼 에너지가 줄어서 산란되어 나오는 빛을 분석하는 방법이다. 라만 산란 분광법과 적외선 흡수 분광법이 모두 분자의 진동에 대한 정보를 주고 있는데, 라만 산란 분광

료들의 음자(phonon)를 측정할 수 있다. 반면에 라만 산란은 신호의 세기가 약하다는 단점이 있다. 그래서 약간의 형광이 섞여 나오면 형광 신호에 묻혀서 라만 산란 신호를 얻을 수가 없다. 이런 이유로 초창기 라만 산란 실험에서는 시료의 정제가 필수적이었다^[1].

라만 산란이 신호가 약하다는 단점은 레이저 및 분광기 등의 기술적 발달로 크게 극복되었다. 라만(C. V. Raman)이 라만 산란을 처음 발견하였을 때, 광원은 태양광을 집광하고 필터를 이용하여 단색에 가깝도록 만들었으며 프리즘을 이용한 분광기로 분광하고 감광판을 이용하여 신호를 검출하였다^[2]. 지금은 광원으로 레이저를 사용하므로 단색성이 좋을 뿐만 아니라 선폭당 에너지 밀도가 높아 라만 산란된 신호의 양을 절대적으로 증가시켰고, 홀로그래픽 그레이팅(holographic grating)을 사용한 분광

특집 | Femtochemistry II

시분해 공명 라만 산란 분광법 (Time-Resolved Resonance Raman Spectroscopy)

정대훈*

법은 적외선 흡수 분광법과 비교하여 몇 가지 장점이 있다. 적외선 흡수 분광법은 적외선에서 흡수가 있는 용매에 영향을 많이 받는다. 특히, 물을 용매로 하는 시료의 경우 넓은 물의 흡수 밴드에 가려서 시료의 측정이 불가능하다. 반면에 라만 산란 분광법에서는 다양한 파장의 광원을 사용할 수 있고 특히 가시광선을 사용할 때 용매에 의한 흡수가 없기 때문에 다양한 용매에 녹인 시료에 대해서 실험을 할 수 있다. 또, 라만 산란 분광법은 적외선 흡수 분광법에서 얻을 수 없는 670cm^{-1} 이하의 영역을 측정할 수 있다. 이중 왕복 단색화 장치 또는 노치필터를 사용할 경우 50cm^{-1} 까지 측정할 수 있다. 이 같은 장점으로 분자 자체의 낮은 에너지의 진동을 측정할 수 있도록 할 뿐만 아니라, 주로 낮은 에너지를 갖는 결정성 고체 시

기에 미세한 정량분석이 가능한 PMT 및 CCD 등의 고감도의 검출장치를 사용하고 있다. 이 같은 기술력의 발달로 라만 분광기는 특별히 숙련된 기술이 없어도 측정할 수 있는 장비로 인식이 전환되어 가고 있다.

기술력의 발달과 더불어 라만 산란 자체의 산란단면을 증가시키는 현상들이 발견되고 학술적으로 많이 연구되고 사용되고 있다. 그 중에서도 공명 라만 산란(resonance Raman scattering)과 표면 증강 라만 산란(surface-enhanced Raman scattering)의 발견은 라만 분광학의 발전에 매우 큰 역할을 하였다. 공명 라만 산란은 분자의 흡수밴드에 쬐어주는 광원의 파장을 맞추었을 때, 선택적으로 특정 진동 모드의 라만 산란 신호의 세기가 10^6 배까지 증가하는 현상이다^[3]. 물론 공명시키는 흡수 밴드에서

* 서울대학교 화학교육과 라만분광학연구소



그림 1. C. V. Raman의 초상.

형광이 함께 따라 나올 수 있다는 단점이 있다. 하지만, 시료를 따로 처리할 필요 없이 레이저의 파장만 변화시키면 된다는 점에서 매우 실용적인 방법이다. 표면 증강 라만 산란은 은, 금, 구리 등 특정한 금속 기질에 분자가 흡착했을 때 라만 산란 신호가 10^4 까지 증가할 수 있는

매력적인 현상이다^[2, 3]. 하지만 그 금속기질이 특별한 구조를 가져야 하기 때문에 일반적으로 사용하기에 어려운 단점이 있다. 이 같은 이유로 공명 라만 산란 현상이 일반적으로 라만 산란 신호를 증가시키는 방법으로 많이 쓰이고, 이 현상을 이용하여 파생된 많은 라만 분광법들이 개발되었다. 그 중에서 시간분해 공명 라만 산란 분광법은 들뜬 상태의 분자의 상태를 라만 산란 현상을 이용하여 관찰하는 것으로, 상대적으로 농도가 낮은 들뜬 상태의 분자들을 측정하기 위하여 신호를 키우는 방법으로 공명 라만 산란을 이용한다.

2. 시간분해 공명 라만 산란 분광법의 기술적 발달

1970년대에 들어와서 서서히 시작된 초기의 시간 분해 공명 라만 분광법은 밀리초^[4], 마이크로초^[5], 나노초^[6] 영역에서 주로 광화학 및 광생물학적 중간 생성물을 검출하는 실험에 많이 등장하였다. 피코초 펄스를 이용하여 안정한 중간 생성물의 라만 스펙트럼을 얻은 경우는 몇 차례 있었지만, 피코초 영역에서 빨리 사라지는 중간 생성물을 검출한 것은 Spiro 등이 cavity-dumped 염료 레

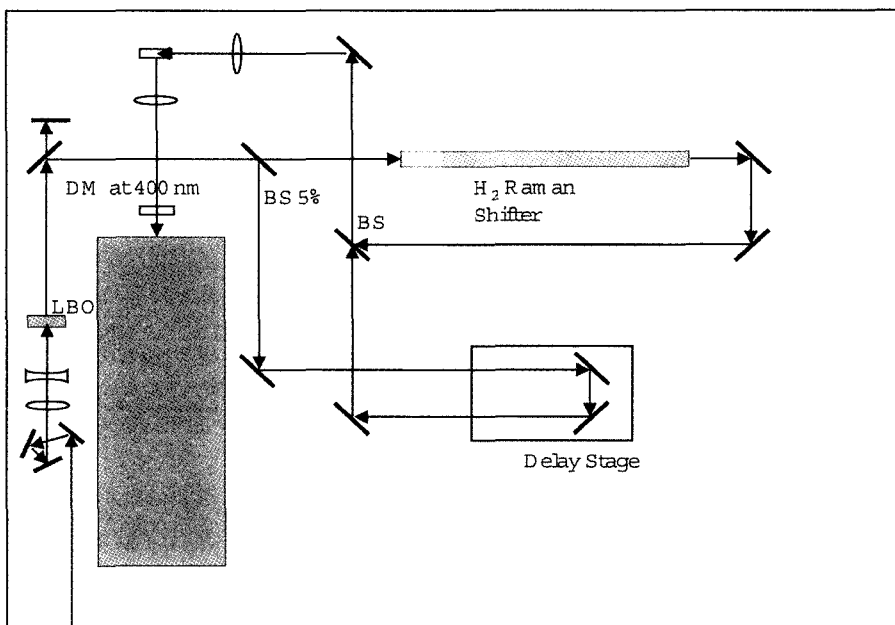


그림 2. 시간분해 라만 분광 시스템의 모식도.

시분해 공명 라만 산란 분광법(Time-Resolved Resonance Raman Spectroscopy)

이저를 이용하여 30 피코초의 시간 분해능으로 헤모글로빈의 광에 의한 순간 생성물을 검출한 것과^[7], Hayward 등이 로돕신의 광중간생성물이 30 피코초내에 생성되는 것을 관찰한 것이^[8] 처음이다.

이 때까지는 한 종류의 펄스를 이용하여 실험하였다. 즉, 높은 출력의 레이저 펄스로 스펙트럼을 얻고 여기서 낮은 출력의 레이저 펄스로 얻은 스펙트럼으로 빼기하여 들뜬 상태 분자의 정보를 얻었다. 이후 발전을 거듭하여 1987년에 시간 분해능도 개선되고 <여기> 펄스와 <탐색> 펄스를 다른 파장으로 하는 <이색 여기-탐색> 실험이 발표되었다^[9]. 일반적으로 분자를 들뜬 상태로 올리기 위해서 필요한 에너지와 들뜬 상태 분자를 측정하기 위하여 필요한 공명 흡수 에너지가 다르다. 따라서 라만 산란을 이용한 진정한 시간분해 분광법은 <이색 여기-탐색> 실험으로부터라고 할 수 있다. 라만 산란을 포함한 시간분해 분광학이 급격히 발전하게 된 것은 Ti:sapphire Regeneratively Amplified Laser System의 출현으로 높은 반복률(~1kHz)에 고출력의 에너지(~1W)를 갖는 피코초 펄스를 안정되게 얻을 수 있게 되었기 때문이다. 이 같은 안정된 고출력의 피코초 펄스를 이용하여 OPG/OPA^[10] 및 라만 이동기^[11] 등 비선형 광학현상을 이용한 기술을 사용하여 시료에 따라 필요한 다양한 파장의 빛을 얻을 수 있게 되었다.

그림 2는 <이색 여기-탐색> 실험 장치의 모식도를 보여 준다. 광원은 Ti:sapphire Regeneratively Amplified

Laser System에서 나온 수 피코초 800nm 펄스의 이차조화파(400nm)를 사용한다. 이를 둘로 나누어 하나는 <여기> 펄스로 사용하고 하나는 <탐색> 펄스로 사용하기 위하여 수소 라만 이동기를 이용하여 파장을 조절한다. 이 두 펄스는 시료에서 공간적으로 겹치게 되며, 광학 지연장치를 이용하여 두 펄스간의 시간차를 조절한다. 시료에서 산란된 빛은 집광하여 단색화 장치로 들어가고 다중채널 전하결합소자 어레이(CCD array)를 이용하여 신호를 받는다. 이렇게 해서 두 펄스간의 시간차에 따라 공명 라만 스펙트럼을 얻게 되면 분자가 들뜬 상태로 이동한 후 시간에 따라 일어나는 변화를 관찰할 수 있다.

지난 몇 년 사이에 시간분해 공명 라만 분광법에 중요한 발전이 있었다. 라만 산란을 검출하는데 항상 문제가 되는 것은 형광이었다. C. V. Raman이 처음 라만 산란 현상을 발견할 때는 불순물에 의한 형광을 극복하기 위하여 시료의 정제에 많은 노력을 들였고, 불순물은 없더라도 관찰하고자 하는 물질 자체가 라만 산란이 나타나는 영역에 겹쳐서 형광이 나타나는 경우도 많다. 이런 경우는 라만 분광법을 이용하여 실험을 하는 데 있어서 큰 한계로 작용한다. 안정된 고출력 고반복률의 레이저가 상용화되면서 이런 형광 문제를 극복하기 위한 시도들이 많이 진행되었고 현재는 성공적으로 형광을 제거하는 단계에 이르렀다. 라만 산란은 수 피코초의 펄스를 분자에 쬐어주었을 때 같은 수 피코초 내에 라만 산란 과정이 종료된다. 즉, 그 이후에는 산란된 빛이 나오지 않는다. 반

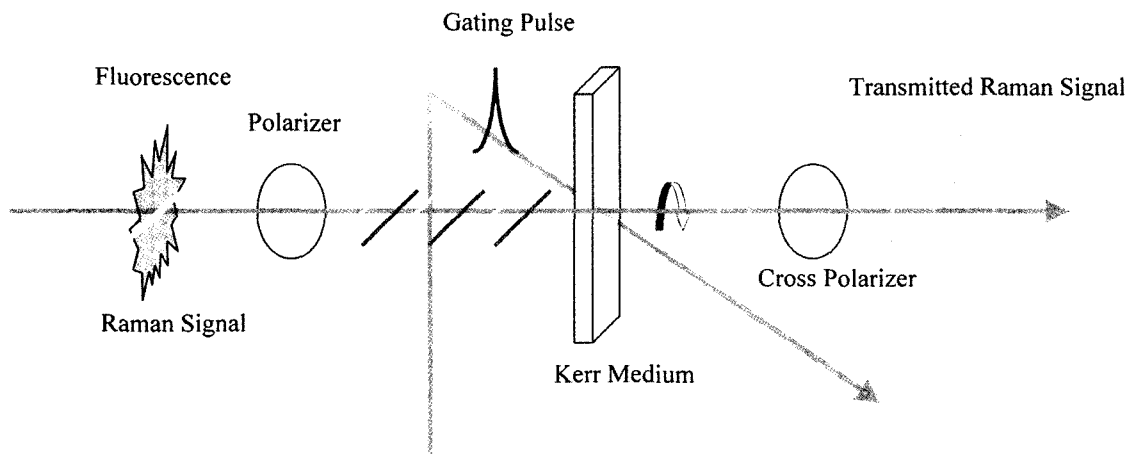


그림 3. Kerr gating을 이용한 형광 제거 장치의 모식도.

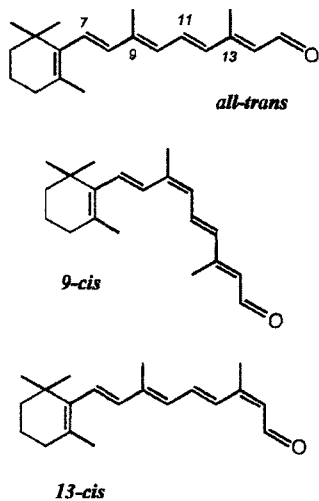


그림 4. 레티날의 구조.

면에 형광은 분자 자체가 갖는 수명이 짧게는 수 피코초에서 수 밀리초까지 매우 길어서 오랜 시간동안 계속 빛을 낸다. 이 점을 착안하여 Kerr gating 방법을 이용하여 라만 산란광만을 선택적으로 모으는 방법이 개발되었다. 라만 산란된 빛을 Kerr 미디어에 모아서 라만 산란광을 포함하는 수 피코초 동안의 펄스 폭으로 Kerr gating 시키면 라만 산란광은 통과하게 되고 그 이후의 긴 형광은 투과하지 못하게 된다. 이런 방법으로 형광이 있는 시료로부터 라만 산란광을 효과적으로 얻어낼 수 있었다^[12]. 그림 3은 Kerr gating으로 형광을 제거하는 방법을 보여준다.

3. 시간분해 공명 라만 산란 분광법을 이용한 연구들

로돕신을 구성하는 레티날 분자의 시스-트랜스 광이성질화 반응은 시간분해 공명 라만 분광법이 가능해진 초기의 연구에서부터 지금까지 꾸준히 연구되어 오고 있다. 로돕신은 눈이 색을 구별하는데 꼭 필요한 물질로서 로돕신이 빛을 받으면 옵신과 레티날로 분해가 일어난다. 이 과정에서 레티날 분자는 시스-트랜스 광이성질화 반응이 일어나고(그림 4 참조), 이것이 시신경에 신호를 일으켜서 시각 신호를 뇌에 전달하게 된다. 이중결합을

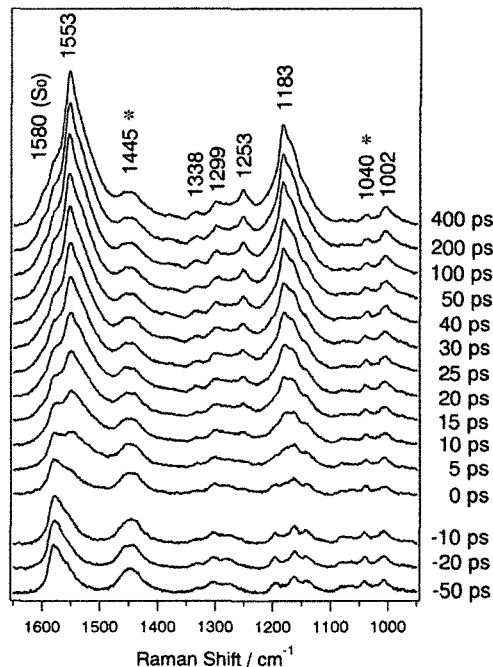


그림 5. Trans-retinal의 시간분해 공명 라만 스펙트럼.

중심으로 시스와 트랜스 구조는 미세한 차이이지만 진동 노말 모드에서는 뚜렷히 구별이 되므로 시간분해 공명 라만 산란 분광법을 이용하면 시스-트랜스 구조변화에 수반한 미세한 차이까지도 관찰할 수 있다. 최근 Tahara 등이 레티날의 이완과정을 멋지게 측정해내었는데, 그 결과 중 일부를 그림 5에 실었다^[13]. 레티날과 유사한 구조를 갖고 시스-트랜스 구조 변화를 하는 아조벤젠 또는 스티벤 등의 분자에 대한 연구도 같은 선상에서 많이 연구되고 있다.

미오글로빈과 헤모글로빈에 리간드 결합하고 있는 산소 또는 이산화탄소 등의 광분해 반응도 자연계에서 매우 중요한 반응이다. 실제 반응은 미오글로빈과 헤모글로빈을 구성하는 포피린 분자의 중심 금속과 리간드 분자들이 떨어졌다 붙었다 하는 반응이다. 산소 및 이산화탄소가 떨어졌다 붙었다 함에 따라서 중심 금속을 둘러싼 포피린 분자의 구조에 미세한 변화가 생긴다^[14]. 이런 변화를 시간분해 공명 라만 산란 분광법을 이용하여 훌륭하게 관찰할 수 있었으며 지금까지도 많은 연구가 진행되고 있다.

시분해 공명 라만 산란 분광법(Time-Resolved Resonance Raman Spectroscopy)

참고문헌

- (1) J. M. Chalmers and P. R. Griffiths, "Handbook of Vibrational Spectroscopy", John Wiley & Sons, 2002.
- (2) S. Nie and S. R. Emery, *Science* **1997**, *275*, 1102.
- (3) K. Kneipp and et al, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 2444.
- (4) J. Terner and et al, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **1977**, *74*, 5212.
- (5) M. A. Marcus and A. Lewis, *Science* **1977**, *195*, 1328.
- (6) A. Campion and et al, *Nature* **1977**, *265*, 659.
- (7) J. Terner and et al, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3238.
- (8) G. Hayward and et al, *Science* **1981**, *211*, 942.
- (9) J. W. Petrich and et al, *Biochemistry* **1987**, *26*, 7914.
- (10) T. Kitagawa and et al, *Rev. Sci. Instrum.* **1997**, *68*, 4001.
- (11) I. Fischer and T. Schultz, *Appl. Phys. B* **1997**, *64*, 15.
- (12) P. Matousek and et al, *Appl. Spectrosc.* **1999**, *53*, 1485.
- (13) A. Shimojima and T. Tahara, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 9288.
- (14) Y. Mizutani and T. Kitagawa, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 10992.

약 력



정대홍

학력

1989. 3. - 1993. 2. 서울대학교 화학교육과 (학사)
1993. 3. - 1995. 2. 서울대학교 화학교육과 (석사)
1995. 3. - 1999. 8. 서울대학교 화학교육과 (박사)

주요경력

1999. 9. - 2000. 9. 한국표준과학연구원, post doc
2000. 10. - 2002. 10. 연세대학교 초고속광물성제어연구단
(김동호교수), post doc.
2002. 10. - 2003. 7. Univ. of California Santa Barbara
(prof. Martin Moskovits), post doc.
2003. 8. - 현재 서울대학교 화학교육과, 조교수.
