

여기상태에서 양성자 전이를 하는 분자로 구성된 유기물  
단결정에서 증폭된 자발방출

Amplified Spontaneous Emission in an Organic Single  
Crystal Composed of Excited-State Intramolecular Proton  
Transfer Molecules

박재현, 박창욱, 임환홍, 전옥엽, 차명식\*  
부산대학교 물리학과 / 부산대학교 유전체 물성연구소  
부산광역시 금정구 장전2동 부산대학교 609-735  
박상혁, 박수영  
서울대학교 재료공학부  
서울특별시 관악구 신림동 서울대학교 151-747  
\*e-mail : [mcha@pusan.ac.kr](mailto:mcha@pusan.ac.kr)

유기분자에서의 여기상태 분자 내 양성자 전이현상(Excited-State Intramolecular Proton Transfer: ESIPT)은 흡수 스펙트럼에 비해 형광 스펙트럼이 매우 크게 적색편이 된다.<sup>(1)</sup> 이로 인해 형광의 재흡수가 적어 효율적인 이득을 얻을 수 있다. 바닥 상태에서 분자는 enol상태이고, 여기상태에서는 양성자(수소 이온)가 분자 안에서 공간적으로 이동하여 keto 상태를 이룬다. 그림 1은 흡수와 형광의 스펙트럼을 나타낸다. 이러한 ESIPT 분자의 광 여기 상태는 4준위 모델로 기술되어질 수 있다. 흡수와 형광 스펙트럼이 크게 분리되어져 있어서 이득 좁아짐(gain narrowing)<sup>(2)</sup>의 관측이 용이하다.

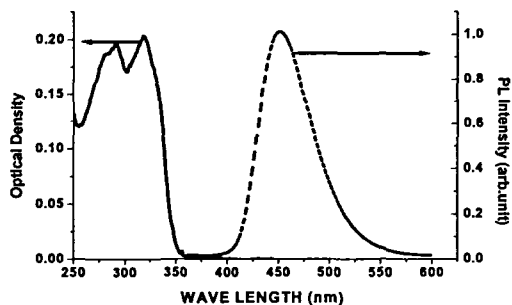


그림 1 ESIPT 분자의 흡수, 형광 스펙트럼

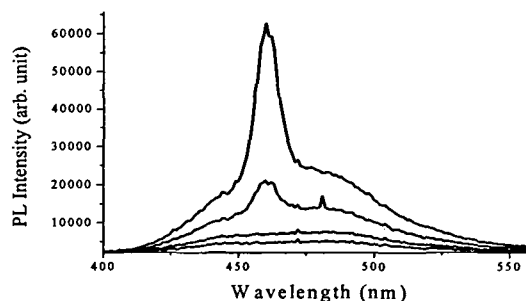


그림 2 355nm에서 intensity에 따른 형광 스펙트럼

본 실험에서 우리는 ESIPT 분자에서 증폭된 자발방출(amplified spontaneous emission: ASE)을 측정하여 낮은 문턱값(threshold)을 가짐을 확인하였고, 이득 좁아짐을 일으키는 결정의 주된 방향이 존재한다는 것을 관측하였다. 또한 이광자 여기 분광법을 통하여 이광자 흡수스펙트럼을 관측하였다.

본 논문에서 사용한 결정은 단위분자, acetic acid 2-{4-[2-(2-hydroxy-phenyl)-4,5-diphenylimidazol-1-yl]-phenyl}-ethyl ester(HPI-Ac)으로 구성되어 있다. HPI-Ac의 초산 에틸 용액을 천천히 증발시켜 수 밀리미터의 단일 결정을 만들었으며 본 실험에서는 10mm x 5mm x 1mm 크기의 단결정을 사용하였다. Mode-locked Nd:YAG laser(Quantel YG900;35ps, 10Hz)의 3차 조화

파인 355nm의 파장을 사용하여 실린더 렌즈로 0.05 mm x 5mm 의 선으로 시료의 표면에 집광하고 입사 방향과 수직인 시료의 옆 부분으로 증폭되어 방출된 형광의 세기와 스펙트럼을 CCD spectrometer 로 측정하였다. 입사한 빛의 편광방향, 세기 그리고 결정의 축을 각각 변화시켜 실험하여 입사한 빛의 편광 방향과 세기에 대한 형광과 ASE를 측정하였다.

그림 2는 몇 개의 에너지 세기에서 측정한 형광스펙트럼이다. 여기서 결정면과 편광의 방향은 가장 큰 출력을 갖도록 하였다. 460 nm를 중심 파장으로 한 이득 좁아짐이 입사 펄스 에너지가 6  $\mu$ J 이상 일 때 관측되었다. 그림 3은 편광의 방향에 대한 이득 좁아짐의 peak의 변화를 나타낸다. 편광의 방향에 의존하는 현상을 관측하였다. 입사된 빛의 편광 방향이 수평이면(H) 이득 좁아짐이 쉽게 일어나지 않는 것을 볼 수 있었다. 그러나 이 경우에도 매우 강하게 펌핑 하였을 경우에는 그림 4와 같이 이득 좁아짐이 발생함을 관측하였다. 특이한 것은 입사된 빛의 편광 방향에 따라 이득 좁아짐의 중심파장이 약10 nm 정도로 적색편이 하는 것을 관측하였다. 형광은 수직(V) 편광방향에서 더욱 효율적인 이득 좁아짐 현상을 보인다.

ESIPT 결정은 낮은 pump powers에서 푸른색 형광 이득 좁아짐을 보인다. 이러한 특징은 낮은 문턱값을 가지는 증폭기나 레이저로의 응용을 가능하게하며 앞으로 pump-probe 방법으로 이 결정의 여기 상태의 시간적 거동을 관측할 계획이다.

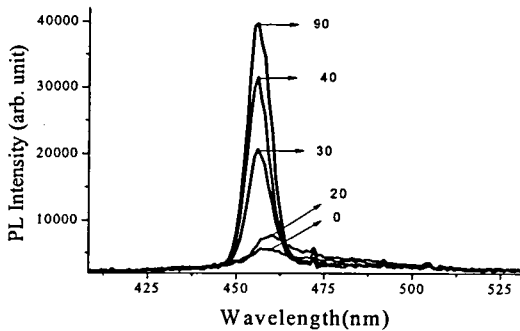


그림 3 입사하는 beam의 편광 방향에 따른 ASE 스펙트럼

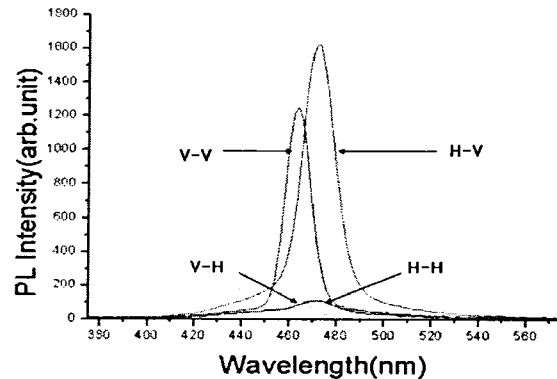


그림 4 입사 beam 편광방향-형광 편광방향에 대한 ASE 스펙트럼

참고문헌

1. C.E.M. Carvalho, I.M. Brinn, A.V. Pinto, and M.C.F.R. Pinto, "Excited state acidity of bifunctional compounds. 6.A novel, high fluorescence quantum yield, excited state intramolecular proton transfer compound: 2-hydroxyphenyl-lapazole in non-protic solvents", J. Photochem. photobiol. A:Chem., 123, 61(1999)
2. S. Kim, S.Y. Park, I. Yoshida, H. Kawai, and T. Magamura, "Amplified spontaneous emission from the film of poly(aryl ether) dendrimer encapsulating excited-state intramolecular proton transfer dye", J. Phys. Chem. B 106, 9291(2002)

T  
F