

수많은 자연 현상들은 인간의 감각으로써는 감지할 수 없을 만큼 빠르게 일어나고 있다. 과학자들의 오랜 꿈은 이러한 빠른 현상들을 그들이 일어나고 있는 과정 중에 실시간으로 관찰하는 것이다. 그러기 위해서는 관찰하고자 하는 현상 자체보다 더 빠른 속도의 순간포착 기능을 가진 측정법을 사용하는 것이 일반적인 방법이다. 순간포착법의 역사는 이미 100여 년 전 사진기술의 초기 개발기로 거슬러 올라가는데 실제로 1872년에 Stanford 대학의 설립자인 미국 California의 철도 재벌 Leland Stanford는 빨리 달리는 말의 경우 짧은 순간이라도 네 발이 모두 땅에서 떨어지는 것을 증명하는 일에 \$ 25,000의 상금을 내 걸었다. 이를 위해 영국 출신 사진사인 Muybridge는 초고속 카메라 셔터의 개발에 착수하여 수많은 실패를 거듭한 끝에 2밀리초(10^{-3} 초=ms)의 작동 시간을 갖는

토초 영역의 실시간에서 알 수 있는 방법이 거의 없는 실정이다.

이와 같은 현실은 펨토초를 이용한 초고속 분광학의 눈부신 발전에도 불구하고 지금까지 거의 모든 경우 Femtochemistry 연구는 화학적 전이과정에서의 전자상태의 변화만을 연구해 오고 있는 제약점을 보이고 있다. 그러나 화학이라는 분야 자체가 분자와 그 반응을 연구하는 학문 분야로서 모든 화학반응에서는 결합의 생성과 파괴가 수반되는 점을 고려할 때 이와 같은 화학결합의 특징적 변화를 관찰하지 못하고 단지 전자 상태의 변화만을 추적하는 일은 현재 이 분야의 매우 미흡한 기술적 한계라 아니할 수 없다. 이와 같은 현실의 배경에는 실제 기술의 한계성과 양자역학의 근본 원리가 공히 관여하고 있다.

화학결합의 변화를 살펴보기 위해서는 소위 "Fingerprint

특집 ■ Femtochemistry I

순간 자극라만의 원리와 그 응용

진승민*, 김성근*

셔터를 개발, 결국 당시 유명했던 Stanford의 가설을 증명하게 되었다. 이렇게 인간의 호기심으로부터 발전되어 온 순간포착기술은 오늘날 운동 경기의 중계 등에서 중요한 위치를 차지하고 있을 뿐만 아니라, 자동차의 충돌 테스트 등을 통하여 인간의 생명을 구하고 자연과 사회를 보전하는 데 이용되기도 한다.

그러나 분자계의 경우 위와 같은 전자적 상태보다도 결합구조와 분자운동이 분자계의 현상을 이해하는데 훨씬 더 중요한 정보들인데도 불구하고 지금까지 극초단 시간 영역에서 실시간으로는 거의 연구되고 있지 못하고 있는 실정이다. 즉, 어떤 화학종이 '언제', '얼마만큼의' 에너지를 얻거나 잃는지 등은 전자상태를 관찰하는 분광학에 의해 어느 정도 알게 되었지만, 그 화학종이 과연 '어떤 구조'를 갖는 분자이고, 그 과정에서 '어느 결합'이 '어떻게' 변하여 다른 물질로 바뀌어 가는가에 대해서는 펨

spectroscopy"로 불리는 적외선 분광학과 이의 상보적 도구인 라만 분광학 등의 진동분광학을 사용해야 하는데 이들 모두는 지금까지 초고속 분광학의 기술로 이용되기에는 근본적인 기술적 제약성을 내포하고 있다. 우선 적외선 분광학의 경우 적절한 파장 영역에서 안정된 펨토초 광원을 얻는 것이 어렵고 검출기의 감도가 문제가 되는 반면 기존의 라만 분광법의 경우에는 일반적으로 너무 낮은 민감도가 문제가 되고 있다. 후자의 경우 민감도를 높이기 위한 다양한 비선형 광학적 방법들이 있기는 하지만 파장의 연속 가변성이 떨어지거나 진동수 영역 등이 제한된다.

분자운동의 순간포착 기술은 소위 순간 자극라만 분광법(Transient Stimulated Raman Spectroscopy: TSRS)으로 불릴 수 있는 기술로서 그 특성이 지금까지의 수많은 진동 분광법에 비해 펨토초 실시간 영역에 적

* 서울대학교 화학과

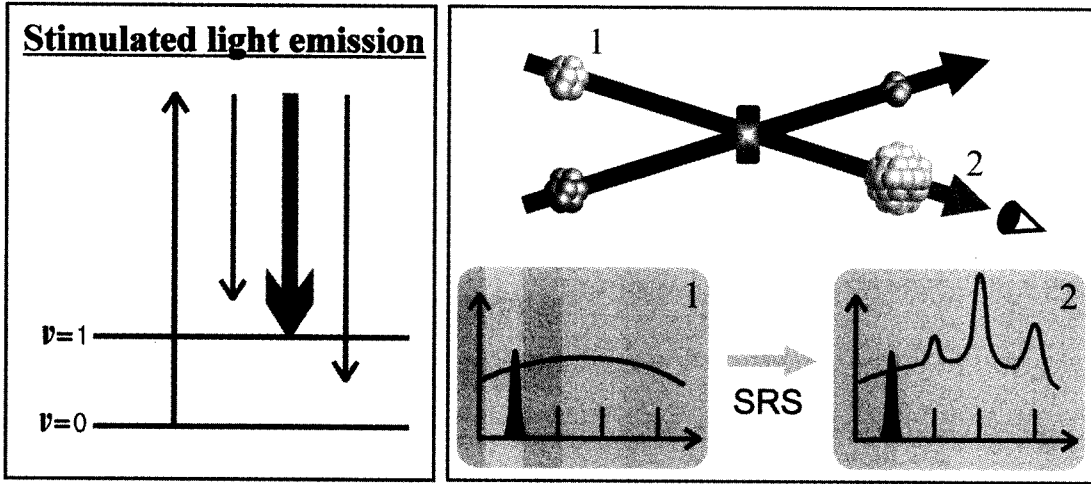
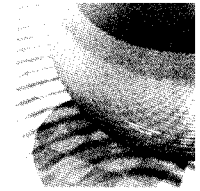


그림 1. 순간 자극라만에서 probe로 쓰이는 SRG(Stimulated Raman Gain)의 원리.

용하기가 매우 용이하고 월등히 뛰어난 민감도를 가지고 있는 기술이다. 이 방법은 세 개의 빛을 시간과 주파수 영역에서 적절히 비선형적으로 조합하여 시간과 주파수의 양 축에서 불확정성 원리가 허용하는 최대한의 분해능을 가지고 분자 운동을 측정하는 기술로서 용액 및 고체 등의 응축상과 기체상에 공히 적용할 수 있으며 또한 민감도가 매우 높기 때문에 최근 많은 관심의 대상이 되고 있는 단일분자 분광학(Single Molecule Spectroscopy)에까지조차 응용될 수 있다.

TSRS법은 coherent한 heterodyne 방식의 분광법으로서 원리적으로는 모든 진동 분광법들 중에 가장 뛰어난 감도를 가지고 있어서 지금까지의 진동 분광학을 획기적으로 변화시킬 수 있으며 펨토초의 실시간 영역에서 진동 분광학으로 쓰일 수 있다. 순간포착 자극라만 분광법은 한 개의 펨토초 pump 광펄스와 두 개의 probe 광펄스로 이루어진다. 이 중 pump 펄스는 분자의 화학적 변화를 유발시키는 역할을 담당하며 자외선부터 적외선까지 모든 파장의 빛이 이용 가능하다. 그림 1에서 나타나듯이 probe 펄스는 단색광과 백색광으로 이루어지는데, 단색광은 근적외선 영역의 펨토초 레이저의 빛을 그대로 쓰게 되며, 백색광은 증류수나 투명한 고체 매질에 펨토초 레이저를 집중시킬 때 만들어지게 된다. 자극라만은 시료에 쬐여지는 단색광에 의한 비공명 라만 산란을 백색광에 포함되어 있는 특정 파장의 빛이 자극하여 일어난다. 이 때 백색광의 빛이 라만 공명 상태에서만 광자의 생성과 소멸이 일어나며, 이 과정을 통해 백색광의 세기가

증가하게 되는데 이를 자극라만 이득(Stimulated Raman Gain)이라고 한다^[1,2]. 시료를 지난 백색광을 분광기(monochromator)에 통과시켜 파장을 분리해내면 라만 스펙트럼을 얻게 된다. 단색광과 백색광의 펨토초 광펄스가 시료와 상호작용을 하게 되면, 분자 진동 에너지에 해당하는 경우에 빛의 세기가 증가하게 된다. 이렇게 분자 진동 정보를 가지고 있는 백색광을 상호작용하기 이전의 백색광과 비교하게 되면 전 영역에 걸쳐 분자 진동 정보를 얻을 수 있다. 펨토초 광원을 이용하기 때문에 펨토초의 시간 분해능을 가진다.

이와 같은 자극라만 이득을 probe로 하여 포착된 분자 운동의 변화를 pump-probe간 시간차의 함수로 구하게 되면 분자내 원자 간의 결합을 주인공으로 하는 한 편의 영화가 만들어지게 된다. 잘 알려진 방법에 따라 분자의 정규 진동 모드에 대한 분석이 병행될 경우 실시간 자극라만 스펙트럼으로부터 펨토초 단위에서 분자 구조의 "사진"(분자내 원자간 결합 길이와 각도 등의 구조적 parameter)을 연속적으로 얻을 수 있게 된다.

그림 2는 순간 자극라만 방법에서 probe로 쓰이는 자극라만의 예를 나타낸다. Cyclohexane에 대한 펨토초 자극라만의 예를 나타낸다. (a)는 130 펨토초의 시간 분해능으로 얻은 자극라만 스펙트럼이고 (b)는 단색광에 narrow band 필터를 사용하여 선폭을 줄여서 얻은 자극라만 스펙트럼, 그리고, (c)는 CW 레이저를 이용하여 얻은 일반 라만 스펙트럼을 나타낸다. 단색광을 필터로 조절하여 선폭과 시간 분해능을 조절할 수 있음을 의미한

순간 자극라만의 원리와 그 응용

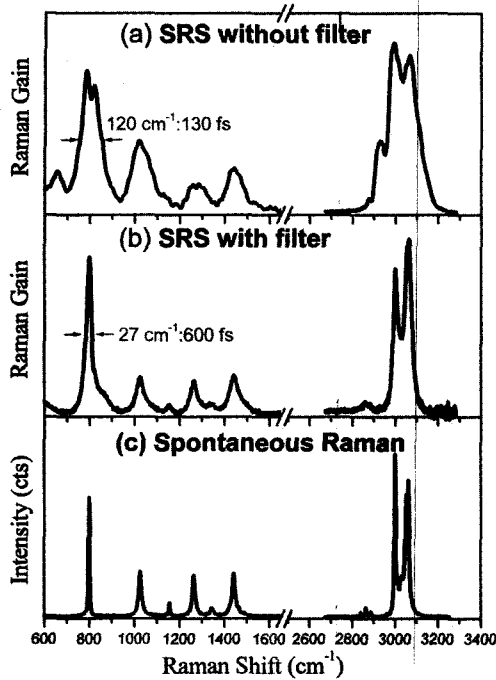


그림 2. Cyclohexane에 대한 펨토초 자극라만의 예.

다. Cyclohexane에 대한 일반 라만 스펙트럼과 비교해보면, 각각 분자진동 peak이 거의 같은 비율로 나타남을 알 수 있다. 순간 자극라만의 라만 신호가 일반 라만과 비례함을 알 수 있다. 이는 펨토초의 시간 분해능을 가지는 분자진동 분광법임을 알 수 있다.

다음으로, 우리는 우리가 개발한 방법인 순간 자극 라만법(TSRS)의 실효성을 검증하기 위해서 그 현상이 비교적 잘 규명이 된 아세톤의 광분해 반응을 순간 자극 라만법으로 연구해 보고자 하였다. 아세톤은 분자 자체가 간단하고, 빛에 의해서 두 개의 메틸기가 차례로 떨어져 나간다는 현상이 여러 과학자에 의해서 수차례 보고된 바 있다⁽³⁻¹⁰⁾. 따라서 아세톤의 광분해 반응을 순간 자극 라만법으로 연구하기에 앞서 이미 잘 알려진 순간 흡수법으로 연구해 보게 되었는데, pump의 파장을 267nm로 사용하여 각각의 순간 흡수법 데이터를 얻었다(그림 3). 그 결과, pump의 파장이 267nm 일 때, 단일 광자 흡수에 의해서 아세톤의 메틸 기 하나가 떨어져서 아세틸 라디칼이 되고, 아세틸 라디칼의 나머지 메틸 기 하나가 떨어져 나가는 현상을 기체상의 순간 흡수법(transient absorption) 데이터에서 관찰할 수 있었다.

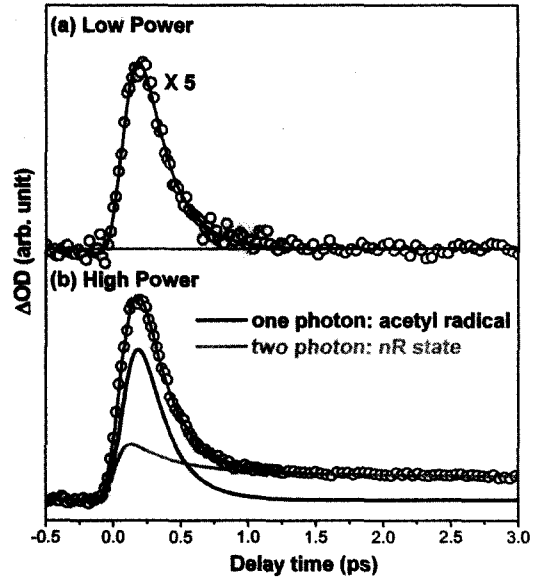


그림 3. pump의 파장을 267 nm로 사용하였을 때의 아세톤의 순간 흡수법 데이터.

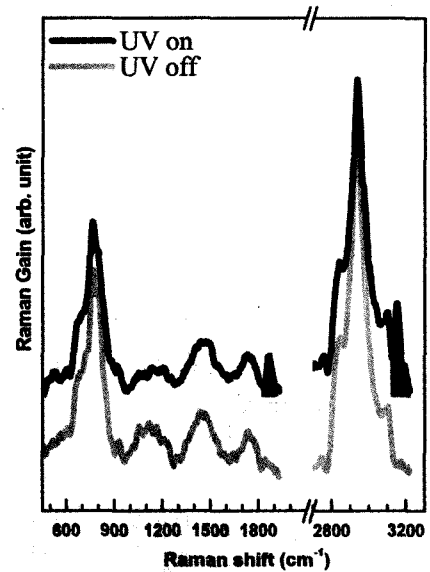
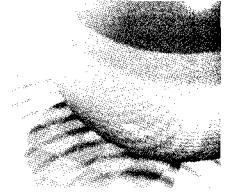


그림 4. 기체상에서 아세톤의 광분해에 대한 순간 자극라만 스펙트럼.

뿐만 아니라 pump의 power가 커서 아세톤이 이중 광자 흡수를 하게 되면 아세톤이 안정한 nR state (highly excited Rydberg state)에서 오래 살아남는다는 사실 또한 알게 되었다. 그림 3에서의 (a)는 pump의 power가 작을 때 267nm의 단일 광자 흡수에 의해서 생성된 아세틸 라디칼이 850nm probe 광펄스에 의해 순간 흡수되는



것을 나타내는 것이고, (b)는 pump의 power가 커질 때 267 nm의 단일 광자 흡수에 의해 생성된 아세틸 라디칼이 나타내는 순간 흡수뿐만 아니라 267nm의 이중 광자 흡수에 의해 생성된 아세톤의 nR state에 의한 순간 흡수까지 나타나는 것을 보인다. 그림 3의 inset은 pump의 power가 클 때의 순간 흡수법 데이터에서 긴 시간에서 보이는 흡수가 pump의 이중 광자 흡수에 의한 것임을 보여준다.

이렇게 얻은 아세톤의 광분해에 대한 시간에 대한 정보를 바탕으로 순간 자극 라만법의 스펙트럼을 얻었다. 그림 4는 기체상에서 pump 파장을 267nm로 하고, pump 펄스를 쏘여준 이후 4 피코초 이후에 얻은 순간 자극 라만 스펙트럼이다. 아랫부분은 pump 펄스를 쏘여주지 않았을 때의 그리고 윗부분은 pump 펄스를 쏘여준 후의 스펙트럼을 나타내고 있다. 아세톤의 C=O와 C-H stretching mode 오른쪽에 새로운 봉우리가 나타남을 알 수 있다. 이는 앞서 순간 흡수법으로 얻은 정보에 따라 안정한 nR state의 분자진동 정보임을 알 수 있다.

이로써, 순간 자극 라만법을 이용하여 펨토초 영역에서 분자진동 정보를 실시간으로 얻을 수 있게 되었다. 이는 전 자상태의 변화만을 연구하던 기존의 Femtochemistry를

능가하여 화학결합의 변화를 실시간으로 특히 펨토초 영역까지 관찰할 수 있음을 의미한다. 이를 바탕으로, 펨토초 영역에서 일어나는 광화학적 및 광생물학적 현상을 분자 구조에 대한 정보까지 얻어가면서 알 수 있는 응용 가능성이 무궁무진한 방법이라고 할 수 있다.

참고문헌

- (1) R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*(Academic Press, New York, 1992).
- (2) Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*(Wiley, New York, 1984) Chapter 10.
- (3) Diao, E. W.-G.; Köttling, C.; Zewail, A. H. *ChemPhyschem* 2001, 2, 273-293.
- (4) S #lling, T. I.; Diao, E. W.-G.; Köttling, C.; De Feyter, S.; Zewail, A. H. *ChemPhyschem* 2001, 3, 79-97.
- (5) Haas, Y. *Photochem. Photobiol. Sci.* 2004, 3, 6-16.
- (6) Kim, S. K.; Pedersen, S.; Zewail, A. H. *J. Chem. Phys.* 1995, 103, 477-480
- (7) Kim, S. K.; Zewail, A. H. *Chem. Phys. Lett.* 1996, 250, 279-286
- (8) Kim, S. K.; Guo, J.; Baskin, J. S.; Zewail, A. H. *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 9202-9205
- (9) North, S. W.; Blank, D. A.; Gezelter, J. D.; Longfellow, C. A.; Lee, Y. T. *J. Chem. Phys.* 1995, 102, 4447-4460.
- (10) Gandini, A.; Hackett, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 6195-6205.

약 령



진승민

1994, 서울대학교 이학사
1996, 서울대학교 이학석사
1999-, 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