

이광자 흡수 유기물 및 고분자

이 광 섭 · 이 종 협

1. 서 론

지금까지 광정보 처리 시스템을 구현할 수 있는 가장 유망한 재료로 고려된 것이 비선형 광학 물질인데 이를 통하여는 빛의 위상, 세기, 주파수를 변조시켜 다양한 광소자로의 응용이 가능하기 때문이다.¹ 비선형 광학에서는 2차와 3차 비선형 광학 현상이 학문적 및 산업적 관점에서 중요하게 고려되는데 이중 2차 비선형성이 변환 효율이 높아 실제 응용면에서 더욱 크게 부각되고 있다. 2차 비선형 광학 물질로는 무기물, 유기물, LB 화합물, 유기-무기 복합체, 고분자 화합물 등이 있는데 이들 중 유기 고분자 재료는 기존에 사용되고 있는 LiNbO_3 나 KDP와 같은 무기 강유전성 단결정에 비해 비선형성이 크고 빠른 광응답성 및 소자화에 유리한 제반 조건을 만족시키므로²⁻¹¹ 이를 이용하는 무기결정보다 넓은 광대역폭을 가지는 고속 광변조기의 제작이 가능하다. 따라서 약 10여년간 이에 대한 집중적인 연구를 수행하여 현재 113 GHz의 광대역폭을 가지는 고속 광변조기가 보고된 바 있고¹² 앞으로 더욱 큰 용량의 광변조기로 발전해 나갈 것으로 판단된다.

이에 반하여 3차 비선형성을 통하여는 가장 이상적인 완전 광정보처리 시스템을 제작, 운용할 수 있는 잠재력이 있으나 아직까지 합성된 물질의 비선형성이 소자화를 위해 요구되는 수준에 이르지 못하고 있는 실정이다.^{2,13-16} 그러나 최근 몇몇 연구팀들이 3차 비선형 광학현상과 연관되는 이광자 흡수(two-photon absorption) 현상을 π -전자 공액구조와 전자주개/받개를 조합하여 분자를 설계한 유기색소에

서 측정, 발표함으로써 이 현상이 광자공학 분야는 물론 의료, 군사 장비, 분광광도계, 레이저 등에 크게 활용될 수 있으리라는 지대한 관심을 불러 일으키고 있다.¹⁷⁻¹⁹ 본고에서는 비선형광학 현상에 관련되는 이광자 흡수에 대한 이론적 배경과 이에 대한 측정 방법 및 응용에 대해 간략히 다루기로 한다.

2. 비선형 광학 현상

강한 전기장이 매질에 가해지게 되면 원자에 구속



이광섭

1976 한남대학교 화학과(학사)
1980 고려대학교 화학과(석사)
1981~ Freiburg대학교(독)
1984 화학과(이학박사)
1985~ Max-Planck 고분자 연구소
1986 (Post-Doc.)
1987~ 한국화학연구소 선임연구원
1992
1992~ 한남대학교 고분자공학과 부교수
현재



이종협

1992~ 한남대학교 고분자학과(학사)
1999
1999~ 한남대학교 고분자학과
현재 석사 과정

Two-photon Absorption Organics and Polymers

한남대학교 고분자공학과(Kwang-Sup Lee and Jong Hyoup Lee, Department of Polymer Science and Engineering, Hannam University, 133 Ojung-dong, Teaduk-gu, Taejeon 306-791, Korea)

되어 있는 전자가 탄성 한계를 넘어 외부 전기장에 대해 비선형적으로 반응하게 되고 이로 인해 서로 다른 파장의 빛들 사이로 에너지 전환, 주파수 혼합, 주파수 배가와 같은 현상들이 발생하게 된다. 이와 같이 물질을 매개로 하여 파장이 다른 빛과 빛이 서로 상호작용하여 위상, 세기, 주파수 등이 변하는 현상을 비선형 광학 현상이라 부른다. 원자에 강하게 구속되어 있는 전자의 비선형적 반응을 유도하기 위해서는 레이저와 같은 높은 출력의 광원이 필수적이므로 1960년대 초 레이저가 개발된 이후부터 비선형광학이 발전하기 시작하였다.

비선형 광학 현상을 이론적으로 살펴보면 다음과 같다. 쌍극자, 원자, 또는 분자간의 미시계에서 국소 전장 E 의 존재하에 유도된 분자 쌍극자 모멘트(μ_i)는 식 (1)과 같이 기술된다.

$$\mu_i = \alpha_{ij} E_j + \beta_{ijk} E_j E_k + \gamma_{ijkl} E_j E_k E_l + \dots \quad (1)$$

여기서 α 는 선형 분극률, β 와 γ 는 각각 이차 및 삼차 초분극률로서 비선형성의 원인이 된다. 이 때 β 값은 비대칭성을 띤 분자의 경우에만 해당하며 이 값을 높이기 위하여는 π -공액 구조에 전자 주개와 전자 받개가 있어야 한다. 여기서 π -전자는 분자 전체에 퍼져 있어 외부 전기장에 쉽게 변화될 수 있는 전자 분포를 만들고 강한 전자 주개와 전자 받개에 의하여 비대칭적으로 될 때 높은 β 값을 나타내게 된다.

위에서 본 바와 같이 단분자 자체, 즉 미시계로는 편극을 가짐으로 비대칭이라고 할지라도 거시계에서 볼 때에 대칭일 수가 있다. 그러므로 비선형 광학효과를 거시계로 보는 것도 필요하다. 거시계에서 전장 E 에 의해 유도된 전기 분극도 미시계와 같은 방법으로 식 (2)와 같이 표현될 수 있다.

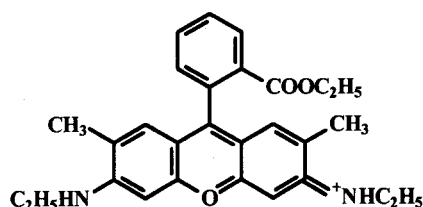
$$P = \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots \quad (2)$$

위 식에서 $\chi^{(1)}$ 은 선형 감수율을, $\chi^{(2)}$ 와 $\chi^{(3)}$ 는 각각 이차 및 삼차 비선형 감수율을 나타내며 그 이상 차수의 감수율은 값이 작아 큰 의미를 부여하지 않는다. 여기서 $\chi^{(2)}$ 는 2차 조화파 발생, 선형 전기광학 효과, 주파수 혼합과 같은 2차 비선형 광학 현상들과 관련되고 $\chi^{(3)}$ 는 비선형 전기광학 효과(Kerr 효과), 4파 혼합, 이광자 흡수 등의 3차 비선형 광학 현상들과 연관을 맺는다.

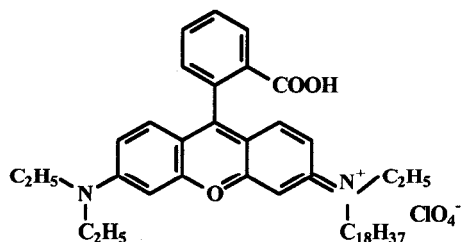
3. 이광자 흡수 현상

3.1 역사적 고찰

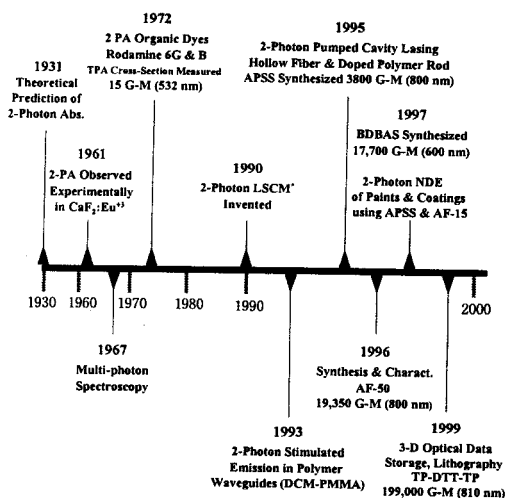
이광자 흡수 현상은 1931년 Goeppert-Mayer에 의하여 예견되었으나²⁰ 고출력의 레이저가 발명된 1960년대에 들어서야 이 현상이 실제로 증명되었고 이에 대한 연구가 활기를 띠게 되었다. 특히 1990년대에 들어 다양한 구조의 유기물 및 고분자계를 이용하여 이광자 흡수 활성을 개선함으로써 광제한, 레이징, 광역학 치료 등의 응용연구에 박차를 가하고 있다. 그림 1은 지금까지 이광자 흡수 현상에 대한 연구의 역사를 간략히 정리한 것이다. 1961년 Kaiser와 Garrett는 $\text{CaF}_2 : \text{Eu}^{+3}$ 에서 실험적으로 이광자 흡수 현상을 관찰하였고,²¹ 1971년 Rapp 등과 Rentzepis 등은 유기색소 Rhodamine 6G 및 Rhodamine B에서 이광자 여기 방출광을 관찰하였다.^{22,23} 그러나 실제적 응용에 관심을 두어 조직적인 연구를 시작한 것은 1990년 이후부터라 볼 수 있다. 이는 이전까지는 몇몇 상품화된 색소를 대상으로 산발적인 실험만이 수행되었으나 Prasad 교수팀은 실험실적으로 스틸벤계 및 티오펜계의 다양한 구조의 색소 유도체를 합성하고 이광자 흡수 횡단면 값(two-photon absorption cross-section, σ_2)을 측정하여 구조와 σ_2 간의 상관관계를 밝혀 나감으로써 σ_2 값의 개선 가능성을 보였다.²⁴⁻²⁶ 최근 본 연구팀에서도 티오펜계의 새로운 고효율 이광자 흡수 색소를 합성하여 보고한 바 있고²⁷ Perry 교수팀에 의하여



Rhodamine 6G



Rhodamine B



1 Goppert-Mayer (G-M) = 1×10^{-48} cm²/sec/photon molecule
Abb. Compound name : see Table I
* Laser Scanning Confocal Microscopy

그림 1. Historical background of two-photon science and technology development.

3-D 광정보저장용 소자로의 응용 가능성이 있는 패턴닝에 성공사례를 발표한 바 있다.¹⁹

3.2 이론적 배경

이광자 흡수현상이란 3차 비선형 공명 과정으로 대부분의 물질에서 관찰되는 단일광자 흡수 현상에서와 같이 강한 레이저 빔을 물질에 조사할 때 바닥 상태에서 한 개의 광자를 흡수하여 여기상태가 되고 다시 같은 파장의 빛을 내며 바닥상태로 되돌아오는 것과는 달리 두 개의 광자를 동시에 흡수하여 여기상태가 되고 약간의 에너지를 잃은 후에 흡수될 때의 에너지보다 더 높은 에너지의 광자를 방출(형광)하며 바닥상태로 돌아오는 현상을 말한다(그림 2).

여기서 이광자 흡수를 위하여는 “가상의 전이상태(virtual transition state)”가 존재해야 하는데 이는 실제의 상태는 아니지만 양자역학으로 예견되어 있다. 이광자 흡수는 3차 비선형광학 공명과정으로 3차 비선형 감수를 $\chi^{(3)}$ 로 묘사될 수 있는데, 일반적으로 $\chi^{(3)}$ 는 물질의 비선형 굴절률 $\chi^{(3)}_{real}$ 과 비선형 흡수 $\chi^{(3)}_{imag}$ 의 합이 된다.

$$\chi^{(3)} = \chi^{(3)}_{real} + \chi^{(3)}_{imag} \quad (3)$$

이광자 흡수 횡단면값은 기저 상태에서 입사하는 복사 에너지에 의해 나뉘어진 에너지 흡수율로 정의 되는데 σ_2 (cm⁴/GW)로 표현할 수 있으며 $\chi^{(3)}_{imag}$ 와의 관계를 나타내면 식 (4)와 같이 나타낼 수 있다.

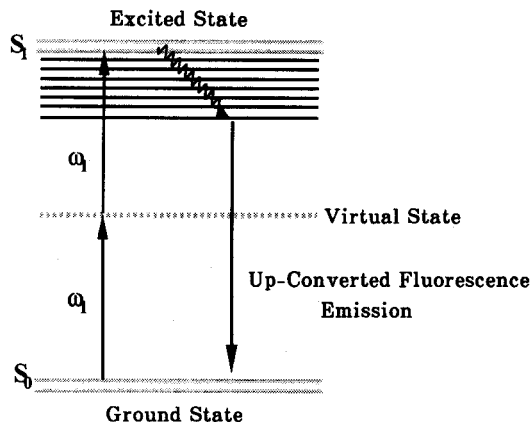


그림 2. Energy level diagram for two-photon process.

$$\sigma_2 = \frac{8\pi^2 \hbar \nu}{n^2 c^2 N} \chi^{(3)}_{imag} \quad (4)$$

여기에서 N 은 단위 부피당 흡수한 분자의 수를 나타내고, n 은 굴절률, c 는 광속도를 의미한다. 분자 이광자 흡수계수는 β (cm/GW)로 표현 할 수 있는데, σ_2 와의 관계를 식으로 나타내면 다음과 같다.

$$\beta = \sigma_2 N_0 = \sigma_2 N_A d_0 \times 10^{-3} \quad (5)$$

여기에서 N_0 는 분자 밀도(cm⁻³)를 의미하며 N_A 는 Avogadro수, d_0 는 단위 리터당 몰농도(mol/L)를 말한다. 또한 다른 이광자 흡수 횡단면값의 표현은 입사된 광자의 에너지를 곱한 σ'_2 (cm⁴·sec/photon molecule)으로 나타낼 수 있다.

$$\sigma'_2 = \sigma_2 \hbar \nu \quad (6)$$

4. 이광자 흡수 성질의 측정

어떤 물질의 고유 이광자 흡수 횡단면값이나 유효 이광자 흡수도를 측정할 수 있는 방법들은 비선형 투과법, Z-스캔법, 그리고 상대형광법 등이 알려져 있으며 이들의 방법에 대하여 아래에 간단히 언급하기로 한다.

4.1 비선형 투과법

비선형 투과법을 통한 이광자 흡수 현상의 측정을 위한 실험 장치의 한 예를 그림 3에 나타내었다. 이 방법에서는 Q-switched frequency doubled Nd :

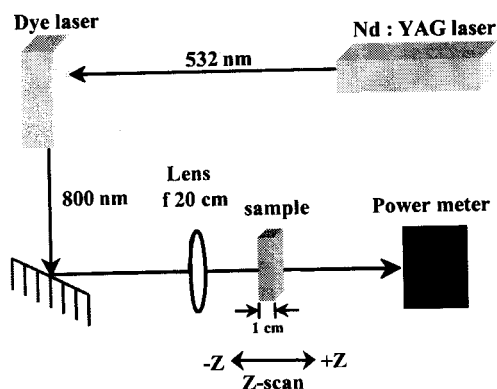


그림 3. Experimental setup for nonlinear transmission experiment.

YAG 레이저로 색소를 이용하여 800 nm의 빛으로 증폭한다. 이때 레이저는 8 ns 펄스폭과 4 mm의 빔 크기로 조사하고 1.3 mrad의 발산각과 10 Hz의 반복 속도를 가진다. 빛은 초점거리가 20 cm인 렌즈를 통해서 초점이 맞추어지며 시료 용액으로 채워진 두께 1 cm가 되는 수정용기를 통과하게 된다. 그리

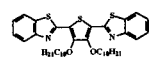
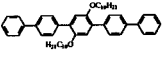
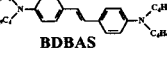
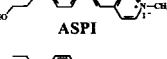
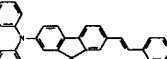
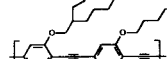
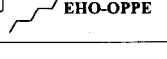
고 시료 용기를 빔의 방향(z축)으로 움직여 주면서 방출되어 나온 빛의 세기를 검출기를 이용해서 측정하게 된다. 이 방법에서 nonlinear transmissivity T_i 는 주어진 입사된 빛의 세기 I_0 와 시료 용기의 두께 l_0 를 이용한 함수로 나타낼 수 있다.

$$T_i = \frac{[\ln(1 + I_0 l_0 \beta)]}{I_0 l_0 \beta} \quad (7)$$

위의 식 (7)에서 I_0 와 l_0 의 값은 주어지고 T_i 는 측정값이기 때문에 여기에서 이광자 흡수 계수 β 를 구할 수 있고 이 값을 다시 식 (5)에 대입하여 이광자 흡수 횡단면 값 σ_2 를 얻을 수 있다. 이식의 불충분한 점은 더 긴 레이저 펄스가 주어질 때 순수한 이광자 흡수 과정에서의 여기 상태와 같은 과정이 분리되어 나타낼 수 없다는 점이다.

Prasad 교수팀은 위의 실험조건에서 플루오렌(fluorene)계의 화합물인 AF-50을 벤젠에 녹여 농도 d_0 가 0.045 M/L일 때 β 값이 $21 \pm 15\% \text{ cm/GW}$ 임을 측정하였으며 이 값을 이용하여 Avogadro 수

표 1. Two-photon Absorption Cross-section Data for Organics and Polymer

Compounds	$\beta(\text{cm}^2/\text{GW})$	$\sigma_2(\text{cm}^4/\text{GW})$	$\sigma_2'(\text{cm}^4 \cdot \text{sec}/\text{photon})$	Ref.
 BBTDDI	0.8	2.6×10^{-20}	8.5×10^{-48}	26
 BDBAS	0.42	1.9×10^{-20}	6.2×10^{-48}	26
 ASPI	-	-	1.8×10^{-46} 2.1×10^{-48}	28 18
 ASPT	-	3.9×10^{-20}	7.3×10^{-48}	24
 ASPT-doped Epoxy	6	2.5×10^{-18}	4.7×10^{-46}	29
 APSS	-	1.5×10^{-21}	3.7×10^{-47}	30
 AF-50	4	7.8×10^{-19}	1.94×10^{-46}	24
 EHO-OPPE	14.5	8×10^{-19}	1.98×10^{-46}	25

N_A 가 6.023×10^{23} 이므로 식 (5)에 대입하면 이광자 흡수 횡단면 σ_2 는 $78 \pm 15\% \times 10^{-21} \text{ cm}^4/\text{GW}$ 임을 결정하였다. 이 AF-50은 안정성이 좋고 광세기 제한 특성이 뛰어나 기대를 모으고 있다.²⁴ 또한 고분자 화합물 중에서 poly(3,5-dialkoxy-*p*-phenylene ethylene)유도체 (EHO-OPPE)가 $\sigma'_2 = 1.98 \times 10^{-46} \text{ cm}^4 \cdot \text{sec}/\text{photon}$ 으로 이광자 흡수 활성이 대단히 높은 것으로 보고 되었다. 지금까지 연구된 몇몇 이광자 흡수 유기물 및 고분자 화합물의 예와 이들의 β 와 σ_2 및 σ'_2 값을 표 1에 나타내었다.^{18,24-26,28-30}

4.2 Z-Scan

3차 비선형 감수를 $\chi^{(3)}$ 와 이광자 흡수 계수 β 값을 이용하여 구하는 방법이 Z-scan이며²⁹ 실험장치는 그림 4와 같다.³¹ 이 실험에서 빔은 렌즈에 의해 초점이 맞추어지고 비선형 물질의 시료를 통과하게 된다. 이 때 구경을 통과한 빛을 검출기 D2에 의해 측정하게 된다. 이 빛의 세기는 레이저 빔의 방향(z축)에 따라 시료 위치의 함수에 의해 얻어진다. 이 실험 방법에서 유효 이광자 흡수 계수 β_{eff} 는 입사되는 빛과 시료 위치의 함수로 식 (8)에서 구할 수 있다.

$$dI/dz = -\beta_{eff} I_2 \quad (8)$$

또한 입사 에너지 E_i 와 투과 에너지 E_t 는 실험적으로 측정할 수 있다. 이 때 초점에서 투과된 에너지 변화는 식 (8)에서 구한 β_{eff} 값에 의해 식 (9)을 통해서 얻을 수 있다.

$$\Delta T = \frac{(E_i + E_t)}{E_i} \quad (9)$$

여기서 β_{eff} 와 I_2 로 그래프를 그려보면 직선을 나타낸다. 이 그래프에서 기울기가 양의 값을 가지면 유

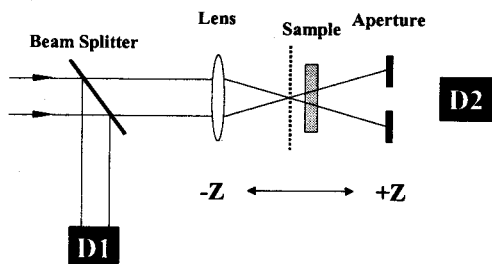


그림 4. Experimental setup for open aperture Z-scan experiment.

효 비선형 흡수가 빛의 세기에 대해 증가한다는 것을 말해주며 이것은 이광자 흡수 과정과 같은 여기 상태의 흡수가 전체 비선형 흡수에서 주를 이룬다는 것을 나타낸다. 그리고 세기가 영일 때 그래프에서 외삽으로 β_{eff} 값을 구하면 이 값이 실제 이광자 흡수 계수 β 에 대한 절대값이 되고 이 값으로부터 식 (5)과 (6)을 통해서 σ_2 와 σ'_2 를 구할 수 있다. 이 측정 장치의 장점은 비선형성의 고유값과 흡수로 인한 기여치를 분리할 수 있고 적당한 시간안에 많은 양의 시료를 측정할 수 있다는 점이다.

4.3 상대 형광법

이광자 흡수 횡단면의 크기는 파장의 함수로 정의될 수 있다. 이것을 측정하는 기기 중 한 가지는 이광자 형광 여기(two-photon fluorescence excitation : TPE) 분광계이다. TPE 분광은 이광자 형광이 최대일 때 나타나게 된다. 이 방법에서는 펨토초(fs) 펄스로 분자의 이광자 펌프된 형광분광을 측정하게 되므로 이광자 횡단면의 절대값은 일광자 여기 형광과 비교하여 얻을 수 있다. 다만 이 실험방법은 넓은 영역의 짧은 펄스 여기 파장이 필요로 하기 때문에 어려움이 있다. 미국 코넬 대학교의 Webb 교수팀은 690에서 1050 nm 영역의 여기 파장을 가지는 11가지 형광단을 TPE 분광계로 측정하였다. 표 2에는 이들을 100 fs 펄스의 Ti:sapphire 레이저로 측정한 결과를 실었다.³²

5. 유기 이광자 흡수 물질의 설계

최근 유기 분자들의 설계를 통한 다양한 색소들의 출현은 이광자 과학의 흥미를 배증시키고 있다. 이들 이광자 흡수를 나타내는 유기 색소 분자들을 이용하고자 할 때는 이광자 흡수의 파장과 크기, upconverted 형광 방출의 세기 등과 같은 요인을 고려해야 한다. 또한 그 밖에 용해도, 열적 및 광학적 안정성, 독성 등도 고려되어야 한다.

일반적으로 이광자 흡수를 높이기 위한 색소의 구조는 π -전자 구조의 동일 평면성(coplanarity)이 크고 색소간의 착물 현상을 제어할 수 있도록 설계되어야 한다. 이러한 요구조건은 그림 5에 수록된 화합물의 구조와 σ'_2 값과의 관계를 통하여 설명이 가능하다. 즉 화합물 AF-10은 전자 주개와 받게 사이에 비편재화된 7개의 이중결합이 있지만 페닐고리가 꼬여져 있어 동일평면상에 있지 않으므로 효과적

표 2. TPE Cross Sections at Selected Wavelengths

Dyes	Wavelength λ (nm)	$\eta_2\sigma'_2$ (10^{-50} cm ⁴ /s/ photon)	σ'_2 (10^{-50} cm ⁴ /s/ photon)
Rhodamine B	840	-	210±55
Fluorescein(pH~11)	782	-	38±9.7
Indo-1 (free)	700	4.5±1.3	12±4
Indo-1 (high Ca)	700	1.2±0.4	2.1±0.6
Bis-MSB	691	6.0±1.8	6.3±1.8
Dil	700	95±28	
Coumarin 307	776	19±5.5	
Cascade Blue	750	2.1±0.6	
Lucifer Yellow	860	0.95±0.3	
Dansy Hydrazine	700	0.72±0.2	
DAPI	700	0.16±0.05	
Bodipy	920	17±4.9	

η_2 : The fluorescence quantum efficiency of the dye.
 σ'_2 : The two-photon absorption cross section.

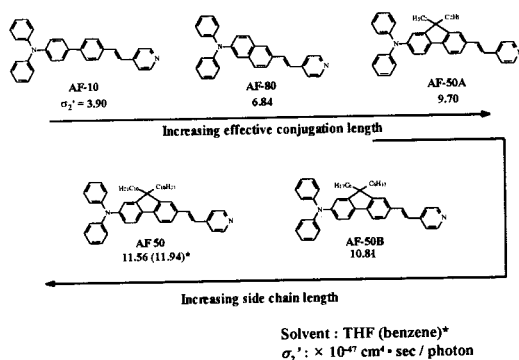


그림 5. Effects of conjugation lengths and side chain lengths on two-photon cross-section value (σ'_2 : $\times 10^{-47}$ cm⁴·sec/photon).

인 π -공액 이중결합 구조를 이루기 힘들다. 그러나 AF-80에서는 비록 6개의 이중결합에도 불구하고 2,6-naphthyl기로 인해 분자구조의 평면성을 유지하게 하여 효과적인 π -전자공액구조를 만들게 한다. 또한 AF-50A도 7개의 이중결합을 가지고 있으면서 평면성이 있는 fluorene 모체가 있으므로 효과적인 π -전자 공액구조를 갖게 하여 더욱 높은 σ'_2 값을 얻을 수 있다. 또한 보통 σ'_2 값은 높은 농도에서 측정되므로 화합물의 알킬기가 길어질수록 인접분자와 π -착물형성을 막아 높은 이광자 흡수 횡단면 값을 얻을 수 있다. 이외에도 π -공액구조내에나 양말단에 전자 주거나 받개의 세기가 분자내의 전자분포에 영향을 주어 이광자 흡수 횡단면에 영향을 미치게 한다.

어떤 화합물에서 이광자 흡수성을 높일 수 있는 분자 구조상의 요구조건을 정리하여 보면 다음과 같이 요약할 수 있으며³³ 이에 기초한 다양한 구조의 이광자 흡수 색소에 대한 예를 표 3과 4에 실었다.³⁴⁻³⁶

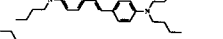
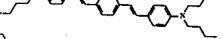
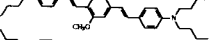
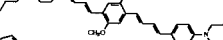
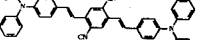
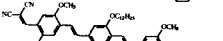
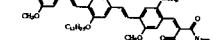
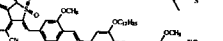
- 1) 공액 길이를 어느 정도 길게 한다.
- 2) 공액이 되는 부분이 동일한 평면 구조를 가져야 한다.
- 3) 전자 주개의 세기가 커야 한다.
- 4) 편재화되는 이중결합이 있어야 된다.
- 5) 발색단의 평면성이 커야 한다.

6. 응용 분야

6.1 광세기 제한

최근에는 레이저 기술의 발달로 고출력 레이저가 속속 개발되고 있으며 아주 민감한 센서들도 많이 등장하고 있어 이들 센서나 인간의 눈을 강력한 레이저 빔으로부터 보호해야 할 필요성이 점점 증대되고 있다. 이광자 흡수 물질의 특이성은 강한 레이저로부터 민감한 센서나 인간의 눈을 보호해 줄 수 있는 광세기 제한재료를 이용될 수 있다는 점이다. 보통의 물질에 레이저를 조사하게 되면 입사된 세기와 투과된 세기가 거의 같다. 하지만 이광자 흡수 물질에 레이저를 조사하게 되면 입사된 빛의 세기가 증가할수록 투과된 빛의 세기가 점점 약화되는 경향을 보이며 이러한 원리를 이용하여 광세기 제한 소자에 응용이 가능하다. 실제로 그림 6에서와 같이 β 값이 21 cm/GW인 이광자 흡수색소 AF-50으로부터 레이저 빔의 세기가 커질수록 투과된 빛의 세기가 급격히 감소하는 광세기 제한 현상을 볼 수 있다.²⁴ 이 외에도 ASPT가 도핑된 에폭시 수지 필름에 200 MW/cm²의 입사광(1064 nm)을 투과시켜 초기 빔의 세기가 약 75% 감소된 광제한 현상을 관찰한 바 있으며²⁹ 또한 무색인 π -전자공액 화합물로부터 가시광선 영역에서의 광세기 제한 연구로 주목을 받고 있다.³⁷ 이를 이용하게 되면 강한 레이저 무기로 부터 병사들의 눈을 보호할 수 있는 보안경이나 군사목적의 위성들이나 다양한 광소자 및 광센서 등의 보호에 응용될 수 있을 것이다. 이 광세기 제한 소자에는 능동 소자와 수동 소자로 나눌 수 있다. 능동 소자는 외부 feed back를 통해 광세기를 제한하지만 응답속도가 그리 빠르지 못하다는 단점이 있다. 그러나 수동 소자는 물질의 고유한 비선형 광학

표 3. Two-photon Cross-section Values for Several Chromophores

Compounds	$\lambda_{max}(nm)$	TPA $\lambda_{max}(nm)$	Emission $\lambda_{max}(nm)$	$\sigma'_2{}^a$ ($10^{-50} cm^4 \cdot s/photon$)	calc. σ'_2 ($10^{-50} cm^4 \cdot s/photon$)
	-	514	-	12(8)	27.3
	374	606(<620) ^b	410	210(110)	202.4
	408	730(~725)	455	995(635)	680.5
	428	730(~725)	480	900(680)	670.3
	456	775(~750)	509	1250(1270)	712.5
	472	835	525	1940	950.0
	513	825(815)	580	480(650)	570.4
	554	970	641	1750	-
	618	975(945)	745	4400(3700)	-
	424	~800	490	450	-

^a σ'_2 values were determined by 2-photon-excited fluorescence measurements with 5-ns, 10 Hz pulses from a Nd:yttrium-aluminum-garnet-pumped optical parametric oscillator-amplifier system.

^b Determined with femtosecond laser.

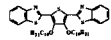
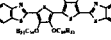
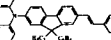
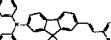
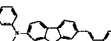
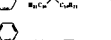
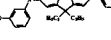
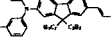
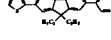
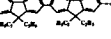
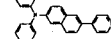
성질을 이용한 것으로 능동 소자보다 응답속도가 빠르다는 장점이 있어서 많은 응용에 기대가 되고 있다.

6.2 삼차원 정보 저장

기존의 정보 저장 방식은 2차원적으로 정보를 저장하여 용량이 그리 크지 못하였고 또한 3차원 광정보저장 시스템의 구현을 위한 연구가 광굴절 현상을 이용한 홀로그래프 방법, hole burning 및 photon echo 등을 이용하여 수행되어 왔다. 그러나 이광자 흡수 고분자를 이용한 접근은 테라비트 용량의 고밀도 정보저장이 가능할 뿐만 아니라 고속의 판독 및 기록, 그리고 저가로 소자를 만들 수 있다는 장점을 가지고 있다. 이 방식은 레이저 빔을 렌즈를 통하여 초점을 맞추어 색소에 조사하면 색소가 동시에 2개의 광자를 흡수하여 빛의 파장길이에 해당하는 3차원 부피안에서 화학적 및 물리적 변화를 유발시키게 된다. 여기서 2개 광자 흡수는 빛의 세기의 제곱에 비례하여 일어나기 때문에 이러한 이광자 흡수 현상

과 그에 따른 화학적 변화는 레이저광의 초점 길이를 한 변으로 하는 정육면체 공간에 국한되게 반응이 일어나지만 초점에서 조금만 벗어난 곳에서는 이광자 흡수와 반응은 일어나지 못한다.^{19,38-40} 이에 대한 간단한 개념을 그림 7에 실었다. 이 3차원 정보저장을 실현코자 캘리포니아 대학교(Irvin 소재)의 Rentzepis 교수팀이 spirobenzopyran-중합체 시스템을 이용하여 연구를 수행하였다. Prasad 교수팀은 APSS 화합물을 이용하여 기존의 콤팩트 디스크 용량보다 약 천배가 넘는 1 Tb/cm³ 시뮬소자로서 3차원 Bugs Bunny 영화를 실현하여 주목을 받은 바 있다.⁴⁰ 기존의 3차원 구조의 광중합과 미세가공을 레이저로 초점을 맞추어 이동시키면서 패터닝을 하였는데, 미공군연구소의 Kirkpatrick 연구팀은 큰 값의 이광자 흡수 횡단면을 가지는 AF 380과 광학수지를 이용하여 초고속 홀로그래피를 통해 넓은 영역의 패터닝을 하는데 성공하였다.⁴¹ 그리고 호주 빅토리아 대학교의 Day 교수팀도 광굴절 고분자를 이

표 4. Optical Properties of the Chromophores at 800 nm in THF

Compounds	$\lambda_{max}(nm)$ Linear Abs. (Upconv. Em.)	β (cm^2/GW) at 0.02 mol/L	σ_a^0 ($\times 10^{-46} cm^4$) sec ph· molecule)	σ_b^0/MW ($\times 10^{-30} cm^4$) sec ph· molecule)
	390(465)	0.2	4.90	0.7
	430(521)	1.4	28.5	2.7
	388(488)	4.7	97.0	19.7
	384.5(478)	4.7	79.4	16.1
	389(494)	5.1	106.1	17.5
	390(492)	5.6	115.6	16.1
	367(485)	1.9	39.0	9.2
	386(488)	5.6	114.8	20.8
	392(500)	5.0	103	19.6
	345(410)	0.06	1.31	0.2
	383.5(492)	3.8	79.4	11.1
	347(453)	0.6	13.9	3.5
	388(488)	3.3	68.4	17.2

용하여 이광자 여기 현상으로 쓰고 지울 수 있는 3차원 기록 저장 소자로의 응용가능성을 발표한 바 있다.⁴² 여기에 쓰인 화합물로는 2,5-dimethyl-4-(*p*-nitro phenylazo)anisole, 2,4,7-trinitro-9-fluorenone, 9-ethylcarbazole을 포함하는 고분자와 poly(*N*-vinylcarbazole) 등이었으며 이 때 800 nm의 파장에서 저장 용량이 5 Gbits/cm³이 되었다. 또한 최근 아리조나 대학의 Marder와 Perry 교수팀은 이광자 흡수 색소에 중합이 가능한 비닐기를 도입하여 두꺼운 매질을 만들고 그림 8a와 같이 매우 작은 초점으로 모아진 레이저를 써서 빠른 속도로 정밀기록을 수행, 고밀도의 3차원 패터닝에 성공한 바 있다.¹⁹ 이는 이광자 흡수 분자가 포함된 비닐 단량체가 레이저 빔이 이동할 때 발생하는 형광에 의하여

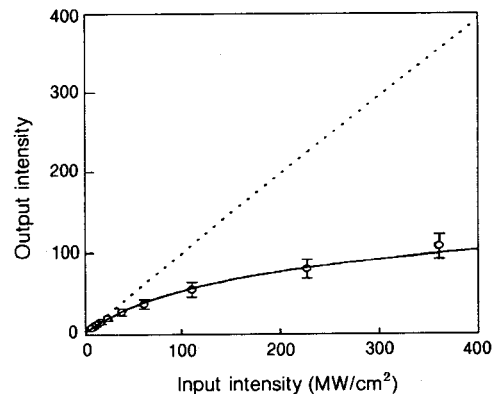


그림 6. Measured output intensity as a function of the input intensity based on a 1-cm-path AF-50 solution sample in benzene of $d_o=0.045$ M/L. The solid curve is the theoretical data with a best-fit parameter of $\beta=21$ cm²/GW.

중합반응을 유도하는 일종의 3차원 리소그래피에 의한 미세제작 기법으로 원하는 주형을 만들 수 있음을 보여 주는 매우 의미 있는 연구 결과이다(그림 8b).

6.3 암세포 치료

이광자 흡수 기술은 의학분야에도 적용할 수 있다. 암세포에 이광자 흡수 발색단을 포함한 광감응성 물질을 주입시키고 여기에 800 nm의 빛을 조사하면 전자가 여기상태에서 바닥상태로 내려올 때의 발광 에너지에 의해 광감응성 물질이 반응을 하게 되고 이 물질은 암세포에 유해한 단일여기자 산소를 방출하여 암세포를 제거할 수 있게 된다. 이 방법은 기존에 400~500 nm 단파장의 UV를 이용시 세포에 손상을 입힐 수 있었지만 800 nm의 빛을 이용함으로써 이러한 염려없이 깊은 곳까지 빛을 침투시켜 치료를 할 수 있다는 장점이 있다(그림 9).^{17,43} 현재 이러한 광역학적 치료법은 몇 종의 암 치료를 위하여 미국 FDA의 승인이 나있는 상태이다. 이광자 여기 상태를 유발시켜 암을 치료하는 방법은 1994 년도에 제안되었으나 σ_2 값이 실제 응용을 할만큼 크지 못하였다. 그러나 최근 σ_2 값이 높은 색소들이 합성되어 이에 대한 응용성을 밝게 하고 있다. Prasad 교수팀은 이광자 색소 APSS와 광감응제 photofrin을 쥐의 SMT-F 암세포에 주사한 후 800 nm의 레이저빔을 조사한 결과 암세포의 성장이 멈추는 결과를 얻었으며 APSS는 쥐에 독성이 없는 것으로 나타났다.¹⁷

6.4 Laser Scan Confocal Microscopy

공초점 현미경(confocal microscopy)은 조직이나

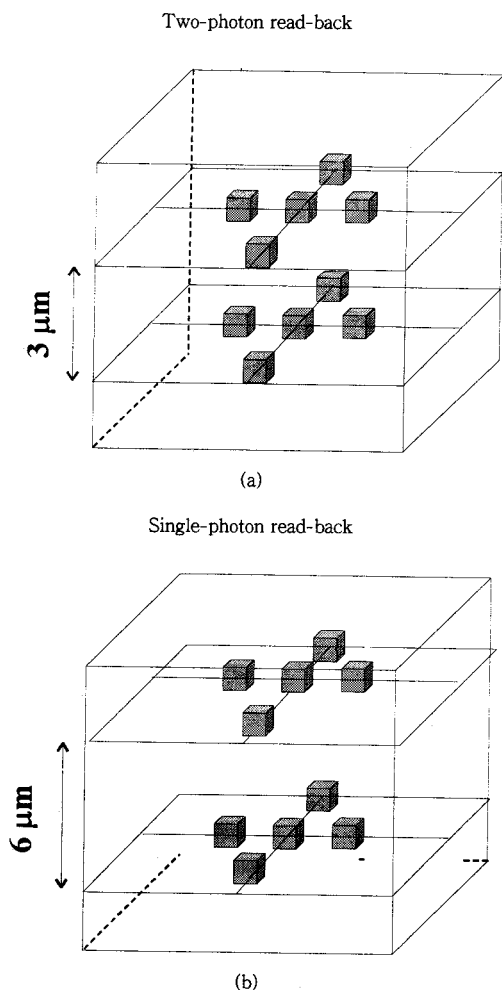


그림 7. 3D Optical data storage (a) 800 nm excited two-photon induced fluorescence, Lateral separation : 1 μm , Layer separation : 3 μm (b) 488 nm Excited single-photon fluorescence, Spectral shift was used to store data, Lateral separation : 1 μm , Layer separation : 6 μm .

세포 등의 생체 공학에서의 3차원 이미지를 얻는데 많이 이용된다. 이 현미경에서 널리 쓰이는 방식은 형광 이미징법이 있고 또 다른 방식은 반사 이미징법으로 치아나 안구의 이미지 형상에 주로 이용된다. 형광 이미징 방식은 시료에서부터 나온 형광 방사를 검출하는데 쓰일 수 있는데 이 현미경은 기존의 광학 현미경보다 더 뛰어난 해상도 때문에 3차원 정보를 구현할 수 있다. **그림 10**에서 볼 수 있는 바와 같이 이 현미경에서 초점 평면의 위아래에 일어나는 형광은 초점구경에 의해 구분되어 질 수 있는

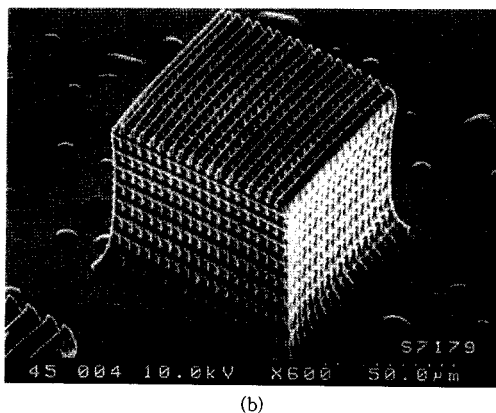
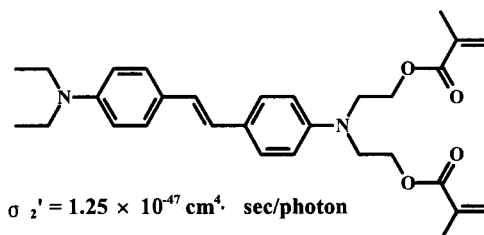
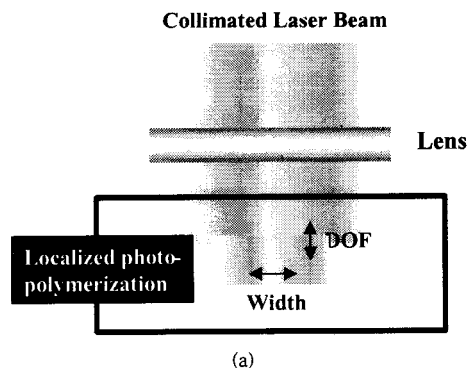


그림 8. (a) Localized photonchemistry by two-photon process, (b) 3-D Lithographic microfabrication.

며 초점평면의 변화에 의해서 100 μm 이상의 시료의 두께를 광학적으로 구분할 수 있다. 이 공초점 현미경은 UV나 가시광선 빛에 의한 형광단의 단일광자 여기에 의해 실행이 되고 여기되었을 때보다. 장파장의 형광은 광검출기, 광전자증배관이나 CCD에 의해 측정된다.⁴⁴ 그리고 이 현미경에서 메카니즘 라스터는 형상화되는 시료의 평면 위를 빔으로 스캔하고 이것을 광축방향으로 계속 반복해서 실행이 되면 시료가 완벽히 3차원적으로 보이게 된다. 이미 생체 시료를 형상화하는데 널리 쓰이고 있는 이 기기는 물리적인 절단없이 두꺼운 생체 시료를 광학적으로

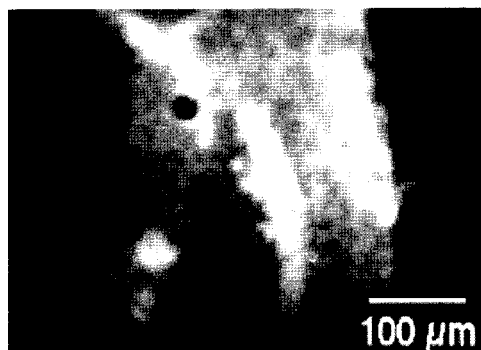
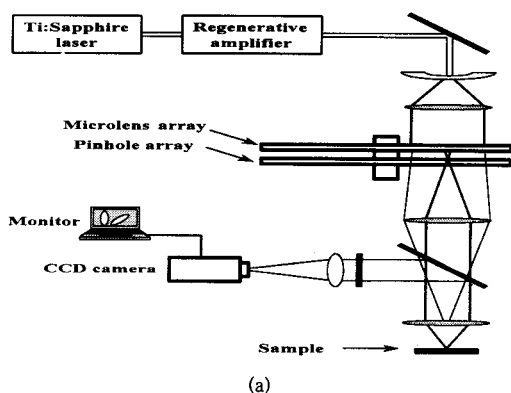


그림 9. (a) Opticals of a real-time two-photon fluorescence microscope with a microlens array and a regenerative amplifier, (b) An image of cells of the a mouse stained by DAPI.

볼 수 있다는 장점이 있다. 여기서 이광자 흡수 색소는 두 개의 광자를 동시에 흡수하여 방출할 때 두 배의 에너지가 나오기 때문에 이광자흡수 과정에서 형광단을 긴 파장의 빛으로 여기시킬 수 있다. 이것은 기존의 형광단을 여기시키는데 필요한 에너지의 절반만이 요구된다는 것을 의미한다. 따라서 살아있는 세포는 덜 다치고 조직에는 관통을 하는 IR 빛으로 UV 빛을 흡수하는 형광단을 여기시킬 수 있게 된다.

6.5 레이징

이광자 흡수 현상을 이용한 또 다른 응용방법은 데이터 저장과 해저 광케이블 등의 광통신 분야에서 요구되는 저가의 고체 청색 레이저의 개발이 가능하다는 것이다. 종래의 일광자 레이징과 비교해서 이광자 펄프된 레이징의 장점은 펄프 파장이 장파장으로 구현이 가능하다는 점이다. 이때 색소의 분해 등에 문제가 되는 UV나 가시광선을 쓰지 않기 때문

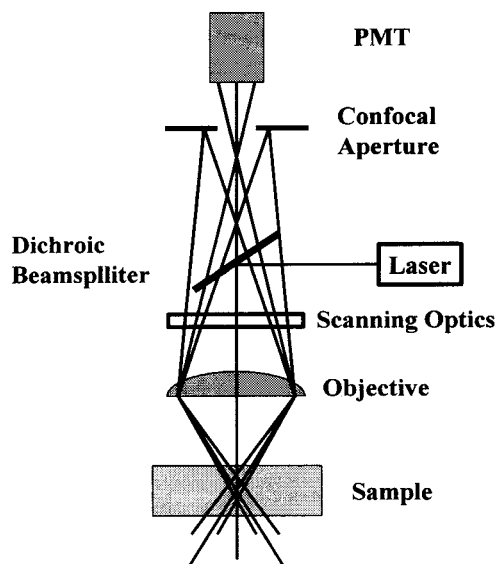


그림 10. Two-photon laser scanning confocal microscopy.

에 광학적으로 안정하게 된다. 또한 펄프 빔의 흡수가 작기 때문에 매질의 두께가 두꺼워도 레이징이 가능하다는 점이다. 그러나 널리 알려진 레이저 색소의 이광자 흡수 횡단면 값이 아직까지는 충분히 높지 못하므로 이광자 펄프된 레이징의 효율이 그다지 크지 못하다는 단점도 있다. 레이징에 쓰이는 대표적인 유기물은 Rhodamine 6G와 Rhodamine B로서 cavity 레이징과는 반대로 증폭되고 여기되어 빛을 방출시키는데 초점이 맞춰져 연구되고 있다. Anadi 등은 광학손실이 적은 poly(methyl methacrylate)에 4-dicyanomethylene-2-methyl-6-*p*-dimethylamino styryl-4H-pyran을 도핑시켜 이광자 방출을 보고한 바 있다.⁴⁵ 이 연구에서 입사된 빛의 파장이 736 nm였는데 방출된 파장은 570 nm이었다. 또한 최근 Prasad 교수팀은 Rhodamine 6G보다 더 큰 이광자 흡수 횡단면 값을 가지는 유기 색소 ASPT와 APSS를 이용하여 cavity 레이징에 대한 연구를 활발히 진행중에 있다. ASPT는 Q-switched Nd : YAG 레이저로 사용하였으며 펄프 펄스에 대해서 각각 파장과 펄스간격이 1.06 μm 와 10 ns임에 반해 cavity 레이징에 대해서는 각각 600 nm와 3-6 ns였다. 이 때 도판트 농도 d_0 는 $8 \times 10^{-3} \text{ M/L}$ 이었으며 펄프 에너지가 1.3 mJ일 때 시료를 통해서 방출되는 cavity 레이징의 펄프 에너지 변화율은 3.5%나 되었다. 그리고 실온에서 2 Hz의 반복속도로 측정했을 때 레이징 수명은 4×10^4

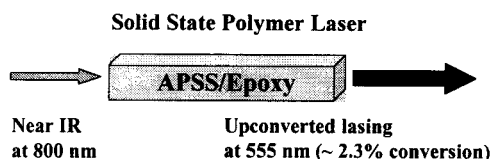


그림 11. Two-photon pumped upconverted lasing.

pulses이상이 되었다고 보고하였다.⁴⁶ APSS의 경우에는 800 nm일 때 이광자 펄스된 레이징이 555 nm의 파장을 나타낸다고 보고하였으며 이 때 800 nm 파장은 반도체 다이오드 레이저에 유용한 파장으로 알려졌다.^{30,47}

7. 맺는말

물질의 비선형 광학 현상의 연구와 더불어 이광자 흡수 현상에 대한 관심은 1990년대 중반부터 본격화 되었다. 이렇게 뒤늦게 많은 연구자들의 관심을 불러 일으킨 이유는 다양한 π -전자 구조의 화합물들로부터 높은 이광자 흡수 횡단면(σ_2)값이 측정되었기 때문이다. 높은 σ_2 물질로부터는 테라비트 용량의 3-D 광저장 소자, 광역학 치료, 센서 보호용 소자, 고체 청색 레이저 개발, 새로운 개념의 분광광도계 등의 소재로 이용할 수 있어 학문적으로는 물론 산업적 및 군사적으로도 대단히 큰 잠재력이 있으며 미래 정보화 시대의 주요 산업이 될 광자공학분야에도 기여가 크리라 생각된다. 특히 이 분야는 최근 들어 연구가 시작되었으므로 선진국과의 격차가 좁고 국내에 역량이 있는 많은 연구자들이 있어 함께 협력하여 연구를 진행시킨다면 훌륭한 결실을 기대할 수 있으리라 판단된다.

참 고 문 헌

1. P. N. Prasad and D. J. Williams, "Introduction to Nonlinear Optical Effects in Organic Molecules and Polymers", John Wiley, New York, 1991.
2. K.-S. Lee, M. Samoc, and P. N. Prasad, "Comprehensive Polymer Science: Polymers for Photonics Applications", Pergamon Press, New York, 1992.
3. S. A. Jenekhe and K. J. Wynne, "Photonic and Optoelectronic Polymers", ACS, Washington DC, 1997.
4. D. M. Burland, R. D. Miller, and C. A. Walsh, *Chem. Rev.*, **94**, 31 (1994)

5. K. J. Moon, H. K. Shim, K. S. Lee, J. Zieba, and P. N. Prasad, *Macromolecules*, **29**, 861 (1996)
6. K. S. Lee, K. J. Moon, H. Y. Woo, and H. K. Shim, *Adv. Mater.*, **9**, 978 (1997).
7. K. S. Lee, *Macromol. Symp.*, **118**, 518 (1997).
8. K. S. Lee, S. W. Choi, H. Y. Woo, K. J. Moon, H. K. Shim, M. Jeong, and T. K. Lim, *J. Opt. Soc. Am. B*, **115**, 393 (1998).
9. Y. H. Min, K. S. Lee, C. S. Yoon, and L. M. Do, *J. Mater. Chem.*, **8**, 1225 (1998).
10. H. Y. Woo, H. K. Shim, and K. S. Lee, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 1429 (1998).
11. H. Y. Woo, H. K. Shim, and K. S. Lee, *Polym. J.*, **32**, 8 (2000).
12. D. Chen, H. R. Fetterman, A. Chen, W. H. Steier, L. R. Dalton, W. Wang, and Y. Shi, *Proc. SPIE*, **3006**, 314 (1997).
13. C. J. Wung, K. S. Lee, P. N. Prasad, J. C. Kim, J. I. Jin, and H. K. Shim, *Polymer*, **33**, 4145 (1992).
14. K. S. Lee, C. J. Wung, P. N. Prasad, C. K. Park, J. C. Kim, J. I. Jin, and H. K. Shim, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **224**, 33 (1993).
15. H. K. Shim, K. H. Hwang, and K. S. Lee, *Makromol. Chem.*, **194**, 1115 (1993).
16. H. K. Shim, K. S. Lee, and J. I. Jin, *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 3501 (1996).
17. J. D. Bhawalkar, G. S. He, and P. N. Prasad, *Rep. Prog. Phys.*, **59**, 1041 (1996).
18. M. Albota, D. Beljonne, J. Bredas, J. E. Ehrlich, J. Y. Fu, A. A. Heikal, S. E. Hess, T. Kogej, M. D. Levin, S. R. Marder, D. M. Maughon, J. W. Perry, W. H. Rockel, M. Rumi, G. Subramaniam, W. Webb, X. L. Wu, and C. Xu, *Science*, **1653** (1998).
19. B. H. Cumpston, S. P. Ananthavel, S. Barlow, D. L. Dyer, J. E. Ehrlich, L. L. Erskine, A. A. Heikal, S. M. Kuebler, I. Y. S. Lee, D. Mc-Maughon, J. Qin, H. Rockel, M. Rumi, X.-L. Wu, S. R. Marder, and J. W. Perry, *Nature*, **398**, 51 (1999).
20. M. G. Mayer, *Ann. Phys. Lpz*, **9**, 273 (1931).
21. W. Kaiser and C. G. B. Garrett, *Phys. Rev. Lett.*, **7**, 229 (1961).
22. W. Rapp and B. Grouan, *Chem. Phys. Lett.*, **8**, 529 (1971).
23. M. R. Topp and P. M. Rentzepis, *Phys. Rev. A*, **3**, 358 (1971).
24. G. S. He, L. Yuan, N. Cheng, J. D. Bhawalkar, P. N. Prasad, L. L. Brott, S. J. Clarson, and B. A. Reinhardt, *J. Opt. Soc. Am. B*, **14**, 1079 (1997).
25. G. S. He, C. Weder, P. Smith, and P. N. Prasad, *J. Qua. Elec.*, **32**, 2279 (1998).
26. G. S. He, G. C. Xu, and P. N. Prasad, *Opt. Lett.*, **20**, 435 (1995).
27. O. K. Kim, K. S. Lee, H. Y. Woo, K. S. Kim, G. S. He, J. Swiatkiewicz, and P. N. Prasad, *Chem. Mater.*, **12**, 284 (2000).
28. J. E. Ehlich, X. L. Wn, I. Y. S. Lee, Z. Y. Hu, H.

- Rockel, S. R. Marder, and J. W. Perry, *Opt. Lett.*, **22**, 1843 (1997).
29. G. S. He, J. D. Bhawalker, C. F. Zhao and P. N. Prasad, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 2433 (1995).
 30. J. D. Bhawalker, G. S. He, C. K. Park, C. F. Zhao, G. Ruland, and P. N. Prasad, *Opt. Commun.*, **124**, 33 (1996).
 30. M. S. Bahae, A. A. Said, and E. W. Van Styland, *IEEE J. Quantum Electronics*, **24**, 4, 760 (1990).
 32. C. Xu and W. W. Webb, *J. Opt. Soc. Am. B*, **13**, 481 (1996).
 33. C. W. Spangle, *J. Mater. Chem.*, **9**, 2013 (1999).
 34. B. A. Reinhardt, *Photonics Science News*, **4**, 21 (1999).
 35. M. Albota, D. Beljonne, and C. Xu, *Science*, **281**, 1653 (1998).
 36. B. A. Reinhardt, L. Yuan, and P. N. Prasad, *Chem. Mater.*, **10**, 1863 (1998).
 37. P. A. Chollet, V. Dumarcher, J. M. Nunzi, P. Feneyron, and P. Baldeck, *Nonlinear Opt.*, in press (1999).
 38. D. A. Parthenopoulos and P. M. Rentzepis, *Science*, **245**, 843 (1989).
 39. D. A. Parthenopoulos and P. M. Rentzepis, *J. Appl. Phys.*, **68**, 5814 (1990).
 40. R. Dagani, *C & E News, Sept.*, 23 (1996).
 41. S. M. Kirkpatrick, J. W. Baur, C. M. Clark, L. R. Denny, D. W. Tomlin, B. R. Beinhardt, R. Kanna, and M. O. Stone, *Appl. Phys. A*, **69**, 461 (1999).
 42. D. Day, M. Gu, and A. Swillridge, *Opt. Lett.*, **24**, 948 (1999).
 43. H. Steil, K. Teuchner, A. Paul, W. Freyer, and D. Leupold, *J. Photochem. Photobiol.* **A80**, 289 (1994).
 44. J. D. Bhawalkar, S. J. Pen, and B. A. Reingardt, *Polymer*, **38**, 4551 (1997).
 45. M. Anadi, *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 3423 (1993).
 46. G. S. He, C. F. Zhao, J. D. Bhawalkar, and P. N. Prasad, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 3703 (1995).
 47. G. S. He, J. D. Bhawalka, C. F. Zhao, C. K. Park, and P. N. Prasad, *Opt. Lett.*, **20**, 2393 (1995).