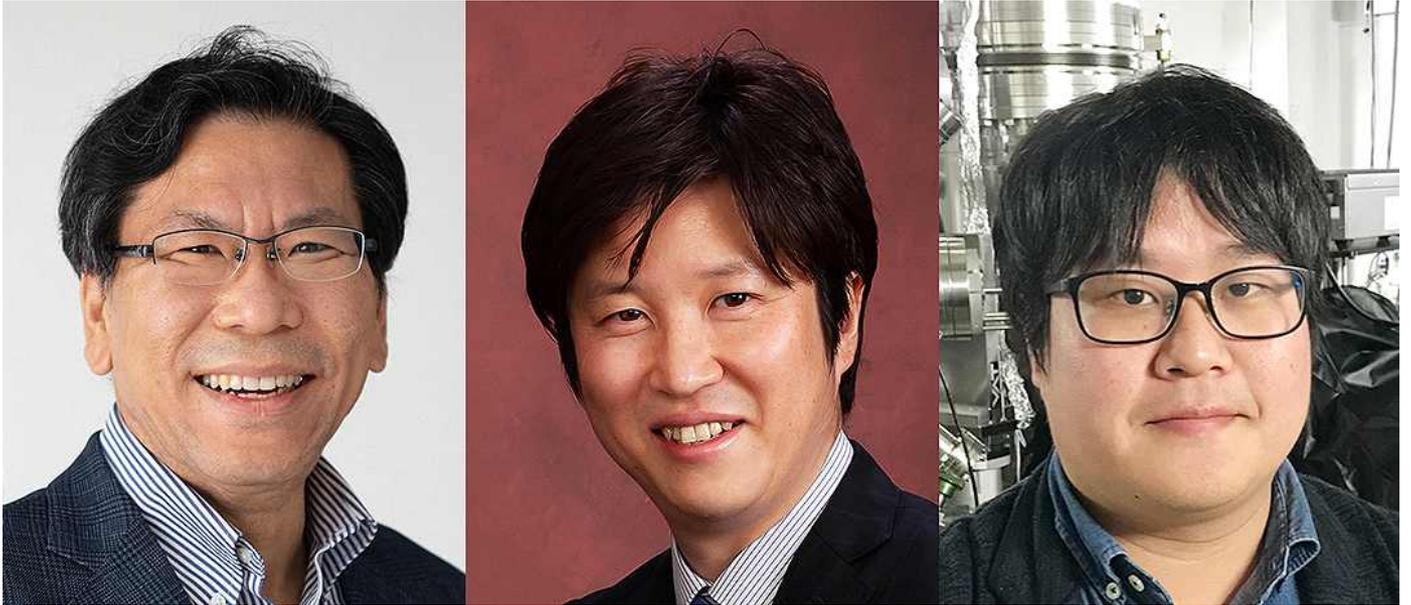


“극한의 시공간 분해능으로 분자를 조작하다” 한·일 공동연구팀, 빛을 이용한 초고속 전하 조작으로 단일 분자의 양자 상태 실시간 제어 성공

- GIST 화학과 김유수·이마다 히로시 교수, RIKEN 등 한·일 공동연구팀과 THz 펄스-STM 결합으로 분자 수준에서 발생하는 에너지 변환과 화학 반응 실시간 제어하는 기술 개발
- 초고속 전하 이동과 발광 현상 정밀하게 조작할 수 있는 가능성 열어 OLED, 태양광패널 등 유기 전자기기의 효율 획기적 향상 가능... 국제학술지 《Science》 게재



▲ (왼쪽부터) GIST 화학과 김유수·이마다 히로시 교수, RIKEN 키무라 켄스케 연구원

머리카락보다 얇은 나노미터(nm, 1nm는 10억분의 1미터) 크기의 물질을 시각화하여 관찰할 수 있는 주사터널현미경(STM)*과 피코초(ps, 1ps는 1조분의 1초) 단위의 매우 짧은 시간 스케일을 가진 테라헤르츠(THz)* 광을 결합해, 분자 수준에서 발생하는 에너지 변환과 화학 반응을 실시간으로 제어하는 기술이 한일 공동 연구를 통해 개발됐다.

다양한 광학 현상을 높은 시간 분해능*으로 측정할 수 있는 새로운 가능성을 열 것으로 기대되는 이번 연구 성과는 세계적인 과학저널 《사이언스(Science)》에 2025년 3월 7일 게재됐다.

* 주사 터널 현미경(Scanning Tunneling Microscope, STM): 원자 스케일의 날카로운 금속 바늘(탐침)을 측정 표면에 최대한 가까이 가져갔을 때 발생하는 터널 현상을 측정 원리로 사용하는 장치이다. 탐침을 샘플 표면 위에서 스캔(주사)하여 그 표면의 형상을 원자 수준의 공간 분해능으로 관찰한다.

* 테라헤르츠(Terahertz, THz): 주파수 1 테라헤르츠(THz, 1조 Hz), 파장 약 300 마이크로미터(μm , 1 μm 는 100만 분의 1미터) 영역의 광을 말한다. 이 주파수 대역은 전파와 적외선·가시광선 주파수 대역의 중간에 위치하며, 본 연구에서는 1피코초의 펄스 폭을 가진 테라헤르츠 광을 발생시켜 STM과 결합했다.

* 분해능(Resolution): 측정 기기나 센서가 미세한 차이나 세부 사항을 구별하고 식별할 수 있는 능력을 의미한다. 높은 시간 분해능을 갖춘 장비는 초고속 현상이나 미세한 시간적 변화를 정밀하게 측정하고 분석하는 데 필수적이다.

광주과학기술원(GIST, 총장 임기철)은 화학과 김유수(기초과학연구원(IBS) 양자변환 연구단장)·이마다 히로시 교수가 일본 이화학연구소(RIKEN), 요코하마국립대, 도쿄대, 하마마츠포토닉스㈜(Hamamatsu Photonics K.K.), 울산대와 함께 **분자 수준에서 일어나는 현상을 실시간 초고속으로 관측·제어할 수 있는 기술을 개발했다고 밝혔**다.

* **하마마츠포토닉스주식회사(Hamamatsu Photonics K.K.):** 글로벌 전자파기기 및 광전자 반도체 제조회사

분자와 전극 사이에서 전하가 이동하는 현상(전하 교환)은 유기 소자나 촉매 표면에서 발생하는 화학 반응 등에서 나타나는 기본적인 분자 과학 현상 중 하나이다.

이러한 전하 이동 과정에서는 전하 상태*나 여기자*와 같은 과도적인 중간 상태가 형성된다. 그러나 이 상태들은 수명이 피코초(ps, 1ps는 1조분의 1초) 수준으로 매우 짧아, 그 특성을 조사하기 위해서는 초고속으로 전하를 제어하는 것이 필요하다.

* **전하 상태:** 분자에 전자가 주입되어 음전하를 가진 상태나, 정공이 주입되어 양전하를 가진 상태를 말한다.

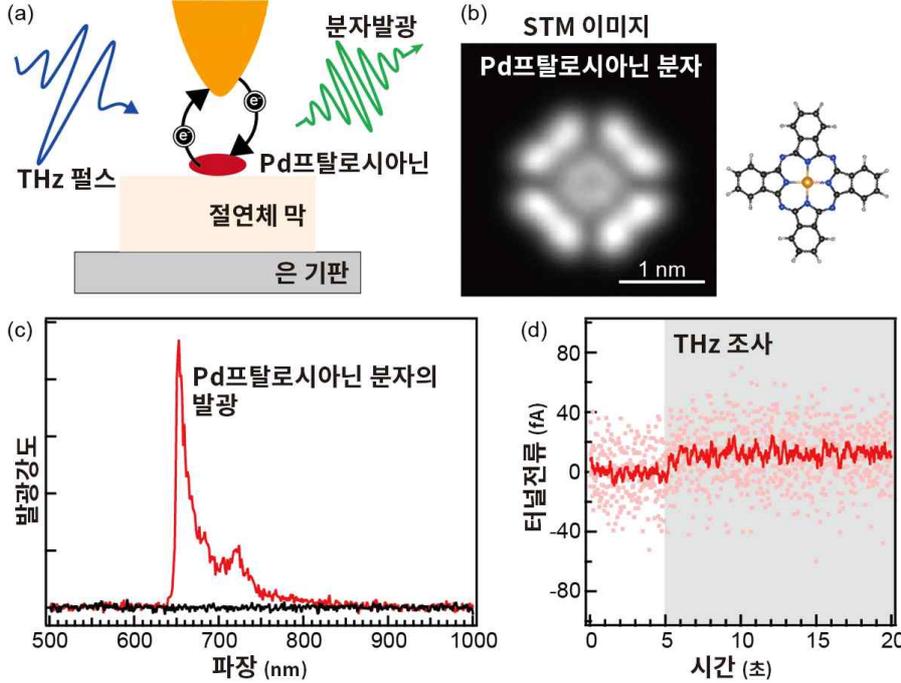
* **여기자:** 여기자는 음전하를 가진 전자와 양전하를 가진 정공이 공존하는 준양자 상태이다. 여기자의 전자와 정공이 결합할 때 빛이 방출된다. 유기 발광 다이오드나 유기 박막 태양전지 등 유기 소자에서 여기자를 어떻게 잘 활용하는지가 성능 향상에 중요한 역할을 한다.

최근 광학 기술이 발전하면서, 피코초 단위의 짧은 시간 폭을 가진 테라헤르츠(THz) 영역의 광 펄스를 사용하여 초고속 전하 제어가 가능해졌다. 특히, 테라헤르츠(THz) 펄스를 주사 터널 현미경(STM)과 결합함으로써 나노미터(nm) 수준에서 물질에 전하를 주입할 수 있게 되었다.

기존의 THz-STM은 전하 조작에 따른 전류만 측정할 수 있어, 분자에 전하를 주입했을 때 일어나는 분자 상태의 변화를 조사하는 데 한계가 있었다. 이에 연구팀은 STM에 광학 기술을 결합한 장치(광학 STM)를 개발하여, 단일 분자 수준에서 다양한 양자 현상을 보다 정밀하게 관측하는 데 성공했다.

연구팀은 광학 STM과 THz 펄스를 결합한 THz-광학 STM 장치를 이용해, 중심에 팔라듐(Pd) 원자가 포함된 Pd 프탈로시아닌 단일 분자를 대상으로 실험을 진행했다 [그림 1a, 1b].

연구팀은 THz 펄스를 STM에 조사하여, 660 nm 근처의 파장 대역에서 분자의 발광을 검출할 수 있었다[그림 1c]. 이 결과는 Pd 프탈로시아닌 분자의 프론티어 궤도(HOMO와 LUMO)*에 전하가 주입되면서 여기자가 형성되고, 이로 인해 발광이 발생했음을 의미한다.



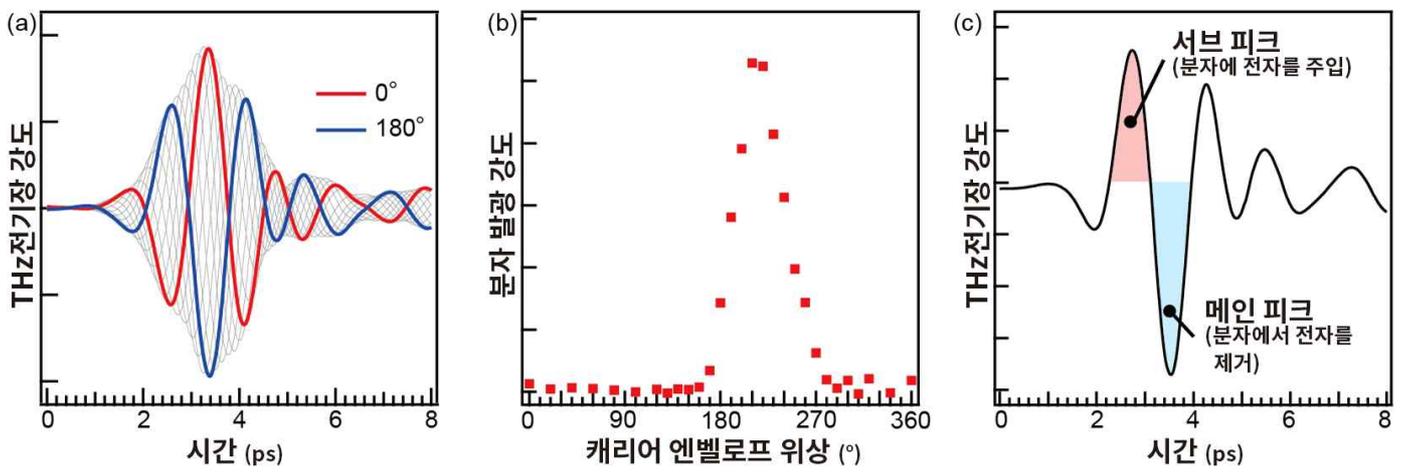
[그림1] THz-광학 STM을 이용한 단일 분자 발광 측정. (a) THz 펄스(파란 화살표)를 STM에 조사함으로써, STM 탐침과 분자 간의 초고속 전하 이동이 유도되어 분자 내에서 여기자가 형성됨. 여기자가 소멸할 때 발생하는 빛(녹색 화살표)을 검출함. (b) Pd 프탈로시아닌 분자의 STM 이미지. 오른쪽은 Pd 프탈로시아닌의 분자 모델로, 파란 원은 질소, 회색 원은 탄소, 흰 원은 수소, 오렌지 원은 Pd 원자를 나타냄. (c) Pd 프탈로시아닌 분자의 THz-광학 STM 스펙트럼. 빨간 선은 THz 펄스를 조사한 경우의 스펙트럼이며, 검은 선은 THz 펄스를 조사하지 않은 경우의 스펙트럼임. 660nm 근처에서 분자 유래의 발광 피크가 관측됨. THz 펄스를 조사하지 않으면 발광 피크가 나타나지 않으므로, THz 펄스에 의해 여기자가 형성되고 발광이 발생함. (d) THz-광학 STM 스펙트럼 측정 시의 터널 전류의 시간에 따른 변화. 그림에서 5초 간격(회색 테두리)으로 THz 펄스가 조사되나, 약 10 펨토암페어(fA, 1fA는 1조분의 1 암페어) 정도의 매우 미세한 전류만 흐름.

흥미롭게도, 발광을 측정하는 동안 전류도 함께 측정한 결과 전류가 거의 흐르지 않았다[그림 1d]. 이는 STM 탐침과 분자 사이에서만 전하가 교환되었으며, 분자를 통과하는 순전류가 거의 없었음을 가리킨다[그림 1a].

* **프론티어 궤도(HOMO와 LUMO):** 분자 궤도는 분자 내에서 전자의 행동을 설명하는 파동 함수이다. 그중에서, 전자가 차지하고 있는 분자 궤도 중 가장 에너지가 높은 궤도를 최고 피차 궤도(HOMO), 전자가 차지하지 않은 분자 궤도 중 가장 에너지가 낮은 궤도를 최저 공백 궤도(LUMO)라고 하며, 이들을 통칭하여 프론티어 궤도라고 한다.

다음으로, 연구팀은 THz 펄스의 파형을 변화시켰을 때 발광 현상이 어떻게 변화하는지 조사했다. 여기서 **THz 펄스의 파형은 캐리어 엔벨로프 위상***이라는 물리량으로 표현할 수 있다.

연구팀은 캐리어 엔벨로프 위상을 변화시킬 수 있는 광학 소자인 'THz 위상 쉬프터'를 개발하여 THz 펄스의 파형을 제어했다[그림 2a]. 캐리어 엔벨로프 위상을 변화시키면서 분자에서 방출되는 발광 강도를 측정한[그림 2b] 결과, **THz 펄스의 파형이 달라짐에 따라 발광 강도가 변하는 것을 관찰할 수 있었다.** 특히, 위상이 **210° 근처일 때 발광 강도가 최대에 이르는 것으로 나타났다.**



[그림2] THz 펄스의 파형 제어와 여기자 형성 메커니즘의 규명. (a) THz 위상 슈프터에 의한 THz 펄스의 파형 제어. 캐리어 엔벨로프 위상을 0°에서 360°까지 연속적으로 변화시킴. 빨간 선은 0°(360°)의 파형을 나타내며, 3.3ps 근처의 메인 피크는 STM에 양의 전기장(은 기판에서 탐침으로 향하는 방향)을 인가함. 반전된 파란 선은 180°의 파형을 나타내며, 메인 피크는 STM에 음의 전기장을 인가함. (b) 분자 발광 강도의 캐리어 엔벨로프 위상 의존성. 캐리어 엔벨로프 위상을 0°에서 360°까지 연속적으로 변화시키면서 분자에서 나오는 발광을 측정하고, 강도를 플로팅함. 210° 근처에서 분자에서 나오는 발광 강도가 최대값을 나타냄. (c) 여기자 형성 메커니즘의 모식도. 그림의 검은 선은 캐리어 엔벨로프 위상 210°의 THz 펄스 파형을 나타냄. 2.5ps 근처의 서브 피크(적색)에 의해 분자의 LUMO에 전자가 주입되고, 3.5ps 근처의 메인 피크(청색)에 의해 분자의 HOMO에서 전자가 빠져나가면서 여기자가 분자 내에 형성된 것으로 해석됨.

이러한 현상을 분석한 결과, THz 펄스 파형[그림 2c]에서 2.5ps 근처의 서브 피크(적색 부분)에서 분자의 최저 공백 궤도(LUMO)에 전자가 주입되면서 분자가 일시적으로 음전하 상태가 되고, 3.5ps 근처의 메인 피크(청색 부분)에서 분자의 최고 피차 궤도(HOMO)에서 전자가 빠져나가면서 정공이 생성되어 여기자가 형성된 것으로 해석했다.

연구팀은 이러한 연구 결과를 바탕으로, THz 펄스를 이용한 초고속이면서도 연속적인 전하 주입을 통해 분자의 상태를 제어하고 여기자를 형성할 수 있다는 결론을 내렸다.

* 캐리어 엔벨로프 위상: 광 펄스의 포락선(엔벨로프)에 대한 광 전기장 진동(캐리어)의 위상이다. 본 연구에서는 공저자인 하마마츠 포토닉스사가 독자적으로 개발한 THz 위상 슈프터를 사용해 0°에서 360°까지 연속적으로 캐리어 엔벨로프 위상을 제어했다(그림 2a). 예를 들어, 그림 2a의 빨간선 THz 펄스는 메인 피크에서 양의 전기장을 STM에 인가한다고 정의하면, 위상이 180° 회전한 파란선 THz 펄스에서는 STM에 음의 전기장이 인가된다.

김유수 교수는 "이번 연구를 통해 THz 펄스와 광학 STM을 결합하여, 극한의 시공간 분해능으로 분자의 양자 상태를 측정하고 제어하는 방법을 확립했다"면서, "이번에는 분자에서 방출된 빛을 검출하는 데 그쳤지만, 다른 레이저 광원과 결합하면 라만 산란 현상이나 광발광 등 다양한 광학 현상을 높은 시간 분해능으로 측정할 수 있는 길을 열게 될 것"이라고 말했다.

GIST 화학과 김유수, 이마다 히로시 교수가 주도한 이번 국제공동연구는 일본학술진흥회(JSPS) 과학연구비 조성사업의 지원을 받았다.

한편, 이마다 히로시 교수는 STM과 나노 광학 기술을 융합한 독창적인 측정 방법을 개발한 성과를 인정받아, 지난 2월 일본 시마즈과학기술진흥재단이 주최한 '제7회 시마즈 장려상'을 수상했다.

논문의 주요 정보

1. 논문명, 저자정보

- 저널명 : Science
- 논문명 : Ultrafast on-demand exciton formation in a single-molecule junction by tailored terahertz pulses
- 저자 정보 : 키무라 겐스케(제1저자, RIKEN), 타마키 료(공동저자, 요코하마국립대), 이민희(공동저자, 도쿄대), 싱메이 오우양(공동저자, RIKEN), 쿠사바 사토시(공동저자, 요코하마국립대(현, 도쿄대)), 라파엘 B. 하쿨비아(공동저자, RIKEN(현, IBS)), 카와타 요이치(공동저자, 하마마츠포토닉스주식회사), 정재훈(공동저자, 울산대), 무라나카 아쓰야(공동저자, RIKEN), 이마다 히로시(교신저자, RIKEN, GIST), 카타야마 이쿠후미(교신저자, 요코하마국립대), 타케다 준(교신저자, 요코하마국립대), 김유수(교신저자, RIKEN, 도쿄대, GIST, IBS)