

고 분해능 Inverse 라만 분광기를 이용한 CO Q-branch 라만 분광 측정

Measurement of CO Q-branch Raman Spectrum by Using High Resolution Inverse Raman Spectrometer

안 재 원

한국표준연구소, 온도연구실

ABSTRACT

Raman vibrational Q-branch spectra of pure CO are measured by using the technique of quasi-cw inverse Raman spectroscopy utilizing a pulsed single-frequency laser source. This approach gives enhanced sensitivity compared to earlier work which employed CW lasers, allowing extension of that work to higher accuracy, higher J states, and higher pressure. Fitting laws with perturbation theory and modified energy gap(MEG) theory are described, and the line broadening and shifting coefficients of J=0 to 24 are determined with both fitting laws.

1. 서 론

라만 분광의 고전적인 형태는 광 펄핑을 하기 위해 가스방전등(gas discharge lamp : ex. 수은등)을 광원으로 사용하고 분광기(spectrometer)를 이용하여 측정하고자 하는 메질 내에서 나오는 라만 분광을 분리하여 검출기로 광측배관(photomultiplier)를 이용하여 그 신호를 측정하는 3단계로 이루어져 있다. 그러나 레이저가 라만 실험의 광원으로 사용되면서 여러종류의 라만실험이 행해졌다. 그것들의 가장 큰 특징은 코헤린트한 신호를 발생시키는 점이다. 물론 이때 레이저 광원으로 일반적인 산란실험을 하는 경우는 신호광이 코헤린트하지는 않다.

이러한 코헤린트 라만 분광학의 종류를 보면 가장 널리 응용되고 있는 CARS(coherent anti-Stokes Raman spectroscopy)를 비롯하여 SRS(stimulated Raman gain/loss spectroscopy), IRS(inverse Raman gain/loss spectroscopy), 및 RIKES(Raman

등이 있다. 본 논문에서는 IRS 에 의한 CO 분자의 라만 Q 가지 분광을 측정하고 이것을 라만 분석이론으로 분석하여 CO 분자의 선폭확대 계수 및 선편이 계수를 구하였다. 이어질 단락의 구성은 2절에서는 라만 분광분석이론을 소개하고, 3절에서는 IRS 분광장치에 대하여 설명한뒤, 4장과 5장에서 분석한 결과와 그 결론을 맺는 순서로 되어 있다.

2. 라만 분광선 분석이론

a. 섭동 이론을 이용한 분광선 분석이론

라만 Q-가지 분광은 여러개의 인접한 분광이 겹쳐져서 나타난다. 이러한 다중분광선(multiple spectral line)에 의해 생기는 분광을 기술하는 이론은 1958년 Kolb 에 의해 연구되었다. 이 이론은 그후 1966년 Gordon 에 의해 분자의 회전 에 의한 마이크로파 분광, 적외선분광 및 라만분광에 적용되었다. 1975년 Rosenkranz 는 섭동이론으로 이 문제에 접근하여 취급하기 편하고, 물리적인 개념을 쉽게 가질 수 있는 형태의 수식으로 발전시켰으며, 마이크로파 분광 및 라만분광분석이론으로 널리 쓰이고 있다. 본 단락에서는 이러한 섭동이론으로 기술되는 분광분석이론을 소개하고자 한다.

다중 분광선에 의해 생기는 분광의 세기는 다음과 같이 기술할 수 있다.

$$I(\nu) = \sum_{J,k} a_{J,k} \int_{-i\gamma}^{\nu - \nu_0} | \{ (\nu - \nu_0) - i\gamma \}^{-1} | k \rangle d_k \rho_k \quad (1)$$

여기서 $\langle j|$ 와 $|k\rangle$ 는 상태 벡터, d_j 와 d_k 는 각각 j 와 k 상태에서 대응하는 쌍극자 모멘트 크기, P_k 는 밀도 계수 (population factor: diagonal element of density matrix) 이다. P_Y 는 로렌츠 선 폭의 크기로 P 는 압력, γ 는 선평확대 계수이다. 그리고 연산자 ν 와 ν_0 는 각각 $\langle j|\nu|k\rangle = \nu\delta_{jk}$ 및 $\langle j|\nu_0|k\rangle = \nu_j\delta_{jk}$ 이다. (1) 식의 행렬을 대각화 (diagonalization) 및 규격화 (normalization) 하면 다음과 같이 기술할 수 있다.

$$\langle j|(v-\nu_0-iPY)^{-1}|k\rangle = \sum_{\ell} \chi_{j\ell} (v-\Lambda_{\ell})^{-1} (\chi^{-1})_{\ell k} \quad (2)$$

이때 Λ_{ℓ} 은 $\nu_0 + iPY$ 의 eigen value 이고, $\chi_{j\ell}$ 은 규격화된 행 벡터 (column vector) 로 이루어진 행렬이다. 여기서 iPY 를 PY/ν_{jk} ($\ll 1$) 로 취급수 전개하여 첫째항만 취하고, (2) 식을 (1) 식에 대입하여 실수부와 허수부를 나누면 다음식을 얻게된다.

$$\text{Im } I(\nu) = \frac{\sum_{\ell} \text{Im}(\Lambda_{\ell}) \text{Re}(G_{\ell\ell}) + \{-\text{Re}(v-\nu_{\ell})\} \text{Im}(G_{\ell\ell})}{\{v-\text{Re}(\Lambda_{\ell})\}^2 + \text{Im}(\Lambda_{\ell})^2} \quad (3)$$

$$\text{Re } I(\nu) = \frac{\sum_{\ell} \text{Re}(v-\Lambda_{\ell}) \text{Re}(G_{\ell\ell}) - \text{Im}(\Lambda_{\ell}) \text{Im}(G_{\ell\ell})}{\{v-\text{Re}(\Lambda_{\ell})\}^2 + \text{Im}(\Lambda_{\ell})^2} \quad (4)$$

이때

$$\begin{aligned} G_{\ell\ell} &= \sum_{j,k} (\chi^{-1})_{\ell k} \rho_k d_k d_j \chi_{j\ell} \\ &\approx \rho_{\ell} d_{\ell}^2 - i P d_{\ell} \sum_{j \neq \ell} d_j (\gamma_{j\ell} \rho_{\ell} + \gamma_{\ell j} \rho_j) / \nu_{j\ell} \\ &\approx \rho_{\ell} d_{\ell}^2 (1 - i P \gamma_{\ell}) \end{aligned} \quad (5)$$

$$\gamma_{\ell} = \gamma \sum_{j \neq \ell} (d_j / d_{\ell}) \gamma_{j\ell} / \nu_j \quad (6)$$

라 들 수 있고, 이 (5) 와 (6) 식들을 (3) (4) 식들에 대입하면 선평이론에 의해서 계산된 분광의 세기를 얻게된다.

$$\text{Im } I(\nu) =$$

$$P \sum_{\ell} \rho_{\ell} d_{\ell}^2 \left\{ \frac{\gamma_{\ell\ell} + (v-\nu_{\ell}) \gamma_{\ell}}{(v-\nu_{\ell})^2 + (P\gamma_{\ell\ell})^2} \right\} \quad (7)$$

$$\text{Re } I(\nu) =$$

$$\sum_{\ell} \rho_{\ell} d_{\ell}^2 \left\{ \frac{(v-\nu_{\ell}) + (P\gamma_{\ell\ell})(P\gamma_{\ell})}{(v-\nu_{\ell})^2 + (P\gamma_{\ell\ell})^2} \right\} \quad (8)$$

이때 $\gamma_{j\ell}$ 은 이완행렬 (relaxation matrix) 라고 부르며, $\gamma_{\ell\ell}$ 은 이완행렬의 대각선 항들을 나타낸다. 그리고 (6) 식의 γ_{ℓ} 은 선혼합계수 (line mixing coefficient) 라고 부른다. 여기서 앞으로 사용할 기호를 통일하기 위해서 선평 확대계수인 $\gamma_{\ell\ell}$ 을 γ_{ℓ} (or γ_j) 로 간략히 쓰기로 한다.

b. 에너지 간격법칙 (energy gap law)

앞단락 a. 에서 언급한 선평이론으로 기술된 분광이론을 살펴보면 각 J 분광 하나하나는 인접한 여러개의 J 분광에 의해 영향을 받는다. 따라서 이 이론으로 실험적으로 구한 분광을 기술하기 위해서는 인접한 다른 분광선에 대한 선평 크기등에 대한 정보가 필요하다. 물론 선평이론을 이용하여 실험결과를 최소자승법으로 맞춤으로써 선평 확대계수 γ , 선혼합계수 γ 등을 구할 수 있다. 그러나 문제는 이 선평이론 자체만으로는 γ 및 γ 의 J 의존성, 온도의존성 등에 대한 정보는 전혀 도출할 수 없다. 따라서 라만분광을 온도 및 압력측정에 응용하고자 할 경우 각 온도에 대한 선평 확대계수 및 선혼합계수를 실험적으로 구해야 한다는 결론에 이르게된다. 뿐만아니라 선평이론에 의한 분광의 기술은 압력이 높아져서 선평이 커지면 잘 일치하지 않게 되는데, 선평이 더욱 커져서 광분광선들이 혼합되고 독립적인 성격을 잃게 되어 부서지기 (collapse) 시작하면 실험결과와 큰 차이를 나타낸다.

이러한 문제를 극복하기 위해서는 이완행렬의 J 의존성과 온도의존성의 일관된 기술이 필요하다. 1963년 Kranendonk 는 본자의 회전 준위간 이완행렬 $\gamma_{j\ell}$ 을 간단한 함수꼴로 표현을 시도했다.

$$\gamma_{j\ell}(T, P) = P g(T) f(\Delta E) \quad (9)$$

이때 이 표현식에서 각 회전 준위간의 에너지차이에 의한 함수꼴을 사용하여, 이를 에너지 간격법칙이라고 부른다. 이러한 에너지 간격법칙은 여

러가지 형태로 변형되어 실험결과와 비교되었는데 1983년 Rosasco 등이 CO 와 N₂ 분자의 라만분광의 이안행렬요소를 기술하기 위하여 사용한 식을 소개하면 다음과 같다.

$$Y_{j\ell}(T,P) = C(J+1) \exp\left\{\frac{E(J)-E(J')}{2kT}\right\} \times F(|E(J)-E(J')|) \quad (10)$$

여기서 C 는 상수, F(|ΔE|)는 J 의존성을 나타내는 함수표이다. 그러나 이러한 함수로 Y_{jℓ} 의 온도의존성을 설명하기는 매우 불충분하고, 그런 시도 자체에 다소 무리가 따른다.

C. 수정된 에너지 간격법칙(MEGL: modified energy gap law)

이러한 에너지 간격법칙은 CARS, IRS 등의 응용 범위가 확대되면서 점점 다양하게 발전하였는데, 1985년 Koszykowski 등이 N₂ 기체의 라만분광을 설명하기 위하여 수정된 에너지 간격이론을 제안하였다. 그들은 N₂ 의 intermolecular 포텐셜에서부터 다음식을 직관적으로 유도해 내었다.

$$Y_{\ell} = P_{\alpha}(T) \left\{ \frac{1+AE(\ell)/kT\Delta}{1+AE(\ell)/kT} \right\}^2 \times \exp(-\beta|\Delta E_{j\ell}|/kT) \quad (11)$$

여기서 A 는 충돌시간에 대한 계수로 CO일 경우 2.0 이고, N₂ 는 1.5로 알려져있다. 식에서 α, β 및 Δ 가 맞춤(fitting) 계수로 실험에서 얻어진 분광으로부터 α, β 및 Δ 를 구한다. 이때 α 를 제외한 β 와 Δ 는 온도의존성이 전혀 없으며, α 의 온도의존성은 다음식으로 표현된다.

$$\alpha(T) = \alpha(T_0) \frac{1-\exp(-m)}{1-\exp(-mT/T_0)} (T_0/T)^{0.5} \quad (12)$$

윗 식에서 CO 인 경우 α(T₀) = 0.01337 cm⁻¹atm⁻¹ 및 m = 0.185 로 알려져 있으며, T₀ 는 295 K이다.

3. 역라만 분광학 장치

CARS 신호는 3차 비선형 감수율이 제곱에 비해 하기 때문에 비공명(nor-resonant)부분에 의한 기여가 생기면 그 신호의 분석이 매우 어렵게된다.

CARS 의 이러한 단점은 나중에 편광 CARS 기법이 연구되어 많이 개선되었다. 그러나 이러한 코헤렌트 라만분광학 기법을 이용하여 온도나 압력 등의 물리량을 측정하기 위해서는 궁극적으로 분광선 모양함수, 선폭확대계수, 선포이 계수등의 온도 및 압력변화에 대한 정확한 정보가 필요하다. 이러한 물리적인 정보를 정확하게 측정하고 연구하기 위해서는 고분해능 분광학 기법에 의한 실험 및 분석이 필요한데 1970년대의 펄스로 동작되는 CARS 기법은 연구에 한계를 지니고 있었다.

고분해능 SRS 장치는 1977년 A. Owyong에 의해 제작되었다. CW 색소 레이저 펄프광을 진폭변조(amplitude modulation) 시키면서 램프사광(He-Ne laser)의 증감(gain/loss)을 관찰하였다. 이 장치는 기체상태 매질에서 큰 신호를 얻기 위하여 다중반사경(multipass cell)을 사용하였다.

이러한 다중반사경을 이용하여 다중반사경 내에서 레이저광을 100여번 반사시킴으로써 50배 가량 큰 신호를 검출하게 된다. IRS 라함은 SRS 에서 신호광과 펄프광을 서로 바꾼 경우를 말하는데, SRS 의 신호는 펄프광의 스투스라만 신호가 포함되는 단점이 있는데 IRS 는 그렇지 않다.

이러한 CW 역라만 분광장치는 CW 광원을 사용하기 때문에 신호의 크기가 매우 작다. 펄스로 실험하는 OHD-RIKES 신호와 비교하면 1000 배나 작은 것으로 알려져있다. 그래서 다중반사경을 사용하여 수십배 큰 신호를 얻었으나 다중반사경 때문에 새로운 문제가 발생된다.

가장 명백한 것은 다중 반사경을 사용할 경우 기체의 압력이나 온도의 범위가 조정정확도가 한정되게된다. 그리고 더욱 중요한것은 다중반사체안에서 서로 다른 방향으로 진행되는 빛이 겹쳐져서 생기는 뒷방향 라만신호(backward Raman scattering signal)이 신호와 합쳐진다. 그런데 이 뒷방향 라만신호의 도플러 선포는 바른 방향 라만신호에 비해 100여배 정도 커서, 라만 분광의 선포계

산을 복잡하게 만든다. 이때 뒷방향으로 진행하는 라만 신호의 크기는 실험결과 대략 3~20% 정도임을 발견하였다.

결국 CW 역라만 분광장치는 CW 광을 사용하기 때문에 신호가 너무 작고, 이를 극복하기 위하여 다중 반사경을 사용하나 또 다른 문제에 부딪히게 된다. 이러한 문제를 근본적으로 해결하기 위해 연구된 장치가 R. Rahn 등에 의해 제작된 준CW (quasi-CW) 역라만 분광학 장치이다. 이것은 램사광에 펄스 펌핑광을 조합하여 분광학 장치를 꾸민 것인데 계산상으로 신호의 크기는 일반적인 CW 역라만장치에서 얻을 수 있는 신호의 10^7 배 정도이다. 본 실험에서 사용한 실험장치도 Fig.1이다. 여기서 사용된 색소레이저는 펄스의 시간 폭이 22 ns로 주파수 폭은 약 45 MHz 정도이다.

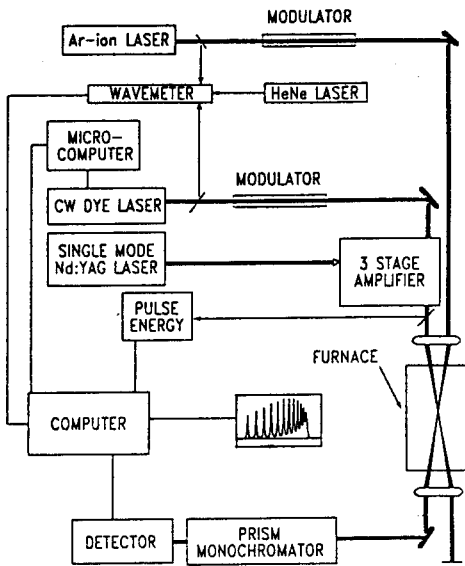


Fig.1. Block diagram of quasi-CW inverse Raman spectrometer.

4. 상온에서 관찰된 CO 분자의 라만분광분석

a. 실험 및 실험결과

실험은 앞단락 3장에서 언급한 준 CW 역라만 분광장치로 하였다. 이 실험의 목적은 이전 CW 장치로는 신호의 크기가 너무 작아서 보기 힘들었

J가 18보다 큰 CW 분자의 라만 분광선(Q-branch)에 대한 선평확대계수를 분석 측정하고 6기압 정도의 고압에서 측정된 분광선을 측정하여 높은 J이고 고압의 CO 분자에서 MEG 법칙의 응용성을 시험하는 것이다. 그리고 J와 압력변화에 대한 선편이 계수의 특성을 분석하고자 한다. 실험결과 중 섭동이론과 비교한 결과를 압력이 0.5 기압에서 하나 취한 것이 Fig.2이다. 각 그림에서 나머지(residual : theory-exp.)를 볼 때 실험결과와 이론이 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

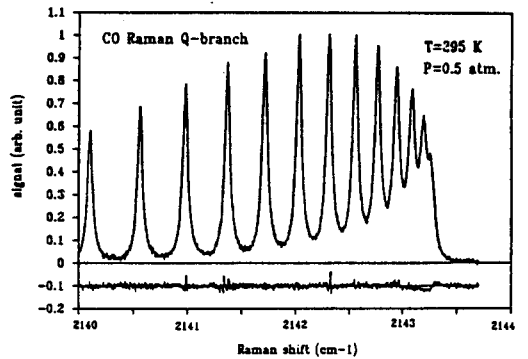


Fig. 2. Inverse Raman spectrum of the CO Q-branch at 295 K and 0.5 atm ($J=0 \sim 13$).

b. 선평확대계수 결정과 MEG 법칙에 의한 분광선 분석

(1) 선평확대계수 결정

여러가지 실험조건에서 구한 분광으로부터 선평확대계수를 구하는 과정은 다음과 같다. 먼저 여러개의 단일분광선(single spectral line)으로 이루어진 전체 분광을 섭동이론으로 맞추어서 각 분광에 대한 선평을 계산한다. 다음 각 단일분광선 하나하나를 섭동이론으로 맞추어서 선평을 계산한다. 그리고 마지막으로 MEG 법칙으로 전체 분광을 맞추어서 MEG 파라미터 α , β 및 δ 를 구하여, 분광의 선평을 계산한다. 이렇게 3가지로 구한 분광선폭을 평균하여 각 분광선의 선평을 결정하게 된다. 여기서 전체 분광을 한꺼번에 맞추는 것을 전체분광선 맞춤(all line fit)이라고 하고 한개 한개의 개별 분광선을 맞추는 것을 단일분광선 맞춤(single line fit)이라고 하자.

Table 1. Line broadening coefficients of self-broadened CO at 295 K (half-width at half maximum, $\text{cm}^{-1}/\text{atm}$, (uncertainty in last digit))

J	gamma(J)	J	gamma(J)	J	gamma(J)
0	0.086(10)	9	0.063(1)	18	0.055(1)
1	0.079(5)	10	0.062(1)	19	0.054(1)
2	0.074(3)	11	0.062(1)	20	0.054(1)
3	0.071(3)	12	0.060(1)	21	0.053(1)
4	0.069(2)	13	0.059(1)	22	0.051(2)
5	0.067(1)	14	0.059(1)	23	0.051(4)
6	0.066(1)	15	0.057(1)	24	0.047(8)
7	0.065(1)	16	0.056(1)		
8	0.064(1)	17	0.056(1)		

이렇게하여 회전 양자수 $J=0$ 에서부터 $J=24$ 에 대한 선평확대계수를 구한것이 Table 1. 에 정리되어있다. 이 값은 이전에 Rosasco 등에 의해 구해진 것과 비교할때 오차범위가 작아지고 J 값이 18~24 영역에 대한것이 새로 구해졌다.

(2) MEG 법칙에 의한 분광선분석

앞서 언급하였지만 본 연구의 목적중 하나는 MEG 법칙을 고압의 CO 분자에서 측정되는 라만분광선에 응용해 보는 것이다. Fig. 3 은 MEG 법칙을 이용하여 3기압, 6기압 CO기체의 라만분광을 MEG 법칙으로 맞추어 본 것이다. 본 연구에서 계산된 MEG 피라미더 값은 $\alpha = 0.0125 \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$, $\beta = 1.346$, 및 $\delta = 1.322$ 이다. 그림에서 각 계개의 분광선은 거의 붕괴(collapse)되어 있음을 볼 수 있다. Fig. 3 의 나머지는 실제 계산에서 구한값에 3배를 취한것이다.

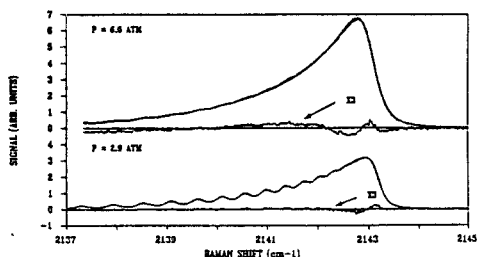


Fig. 3. Inverse Raman spectra of the CO Q-branch at 295 K for the pressure noted. The experimental spectra are compared with calculation based on the best MEG law.

그림에서 보면 이론이 실험을 잘 설명해 주고 있

음을 볼 수 있다.

다음으로 본 연구에서 구한 MEG 파라미터 값으로 계산한 선평확대계수와 Table 1. 에 정리된 선평확대계수를 비교하여 그린것이 Fig. 4 이다. 0~24 까지의 J 값에서 선평확대계수가 MEG 법칙에서 구한 선평확대계수와 비교적 크게 잘 일치하고 있음을 볼 수 있다.

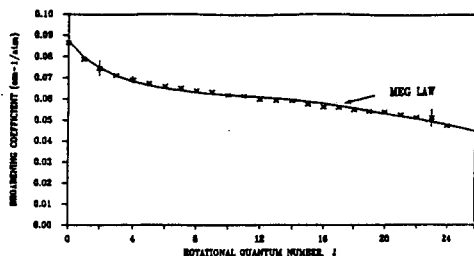


Fig. 4. CO Q-branch self-broadening coefficients at $T = 295 \text{ K}$ as a function of rotational quantum number J .

C. 선편이 계수 측정

총들에 의한 선 분리가 생기면 Q- 가지 분광은 가장 강한 J 분광선을 기준으로 분광선이 모여드는 현상이 일어나게 된다. 이러한 현상 때문에 선편이 현상이 일어나게 되는데 본 실험에서 구한 실험결과를 섭동이론을 이용하여 단일분광선 맞춤을 하였을때 $J = 18 \sim 22$ 분광선의 선편이 값을 나타낸 것이 Fig. 5 이다. 그림에서 보면 선편이 값은 압력에 따라 확실히 다른 값을 가지고 크게는 증가함을 알 수 있다. 그리고 J 값의 변화는 거의 관찰되지 않았다.

이러한 선편이 계수를 여러종류의 맞춤에서 구한

Table 2. Pressure shift of pure CO at 295 K (cm⁻¹)

PRESSURE (atm.)	PERTURBATION THEORY		MEG LAW
	WEIGHTED AVG. OF INDIVIDUAL LINE FITS	ALL LINE FIT	ALL LINE MATRIX INVERSION
0.502	- 0.0043	- 0.0043	- 0.0042
0.503	- 0.0043	- 0.0043	- 0.0042
1.000	- 0.0052	- 0.0050	- 0.0053
1.002	- 0.0060	- 0.0058	- 0.0055
2.001	- 0.0084	- 0.0095	- 0.0084
2.001	- 0.0083	- 0.0094	- 0.0082
2.933	- 0.0127	- 0.0137	- 0.0119
2.890	- 0.0130	- 0.0125	- 0.0113

값을 정리한 것이 Table 2. 이다. 이 값들을 오차를 고려하여 직선 맞춤을 하였을 때 그 기울기 값은 $-0.0032 \pm 0.0003 \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$ 으로 계산되었다.

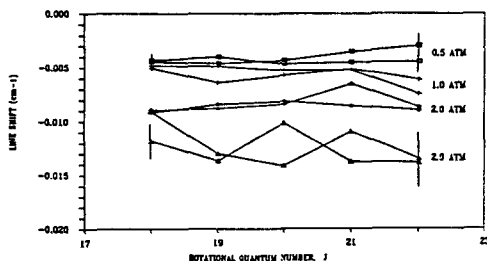


Fig. 5. Line shifts for the J=18-22 CO Q-branch lines at T = 295 K for pressures noted.

- G.J. Rosasco, et al., "Line interface effects in the vibrational Q-branch spectra of N₂ and CO", Chem. Phys. Lett. 97, 435 (1983).
- A. Owyong, "High resolution coherent Raman spectroscopy of gases", in Laser Spectroscopy IV, H. Walther and K.W. Rothe, eds., pp 175-187, Springer-Verlag, Berlin, (1979).
- G.J. Rosasco, and W.S. Hurst, "Phase-modulated stimulated Raman spectroscopy", J. Opt. Soc. Am. B2, 1485 (1985).
- L.A. Rahn, et al., "Background-free CARS studies of CO in a flame", Opt. Commun. 30, 249 (1979).

5. 결 론

CO 분자와 Q-가지 라만분광을 고분해능 역 라만 분광기를 이용하여 관찰하였다. 섭동이론과 MEG 법칙으로 표현되는 라만분광분석이론을 이용하여 분광을 분석하여 회전양자수 J=0에서 J=24까지의 선평확대계수와 선평면이 계수를 결정하였다. 섭동이론으로 잘 기술되지 않는 고압에서의 CO분자 라만분광(3기압이상)을 MEG 법칙을 이용하여 맞추어 보았으며, 본 연구에서 구한 MEG 파라미터를 대입하였을 때 좋은 결과를 얻을 수 있었다.

6. 참고 문헌

- M.D. Levenson, Introduction to Nonlinear Laser Spectroscopy, Academic Press, New York (1982).