

# 시간 상관 단일 광자 계수법에 의한 Rhodamine 6G에서 Rhodamine B로의 에너지 전달에 관한연구

## Study for energy transfer from Rhodamine 6G to Rhodamine B using time correlated single photon counting method

엄효순\*, 김현수, 정홍식, 김웅

연세 대학교 물리학과

### 초 록

모드 동기된 아르곤 이온 레이저를 여기광원으로 사용한 시간상관 단일 광자 계수장치를 이용하여 에탄올 용액 내에서 Rhodamine 6G에서 Rhodamine B로의 에너지 전달에 관하여 연구하였다. 측정된 형광 소멸 곡선은 본 실험실에서 개발한 full-fit program으로 deconvolution 하여 reduced concentration 과 critical transfer distance 를 구했다. donor 의 농도가 acceptor 의 농도보다 작을 경우에는 Foster 모델이, 클 경우에는 Huber 모델이 잘 맞음을 확인 하였다.

### I. 서 론

색소레이저는 다른 레이저에 비하여 짧은 펄스 폭 높은 침투 출력을 얻을 수 있고, 넓은 파장 영역에서 파장 가변이 가능한 특성등을 가지고 있기 때문에 본 광학을 비롯한 여러분야에 널리 사용된다. 이 레이저는 염료의 혼합, 용매등에 따라 그 특성이 민감하게 변하기 때문에 레이저용 색소에 대한 많은 연구가 진 행되어져왔다.

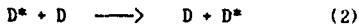
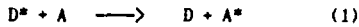
용액내의 분자들 사이에서 발생하는 에너지 전달과정은 Förster<sup>1)</sup> 가 다룬 두 종류의 분자사이의 에너지 전달과정이 여기된 분자(donor)에서 여기되지 않은 분자(acceptor)로 dipole-dipole 상호 작용을 통한 비방사 전달 과정이라는 model을 세운 이래로 Dexter<sup>2)</sup> 는 비교적 짧은 상호작용 거리를 갖는 higher multipole 상호 작용에 의한 model 을 세웠고 Huber<sup>3)</sup> 는 donor-donor, donor-acceptor 상호 작용에 의한 에너지 전달을 고려하였으며 그 이후로도 에너지 전달 과정에대한 연구가 계속되고 있다.

에너지의 전달과정으로 인해 시료의 흡수 및 형광 스펙트럼이 변이되므로 시료의 물리 화학적 특성을 연구하기 위해서는 에너지의 전달과정을 이해하는 것은 매우 중요하다. 최근에는 다른종류의 염료들을 혼합하여 발진 파장영역 또는 효율을 높이는 방법이 활발히 연구되고 있는데 두염료 사이의 에너지 전달과정에 대한 연구는 이 분야에 있어서 연구 개발에 기초적인 역할을 할 것이다.<sup>4,5)</sup>

본 실험은 시간 상관 단일 광자 계수법을 이용하여 Rh 6G에서 Rh B로의 에너지 전달에 대하여 살펴 보았다.

II. 이론

에너지 전달이란 초기에 여기과정에 의해 여기된 분자로 부터 여기되지 않은 분자로 에너지가 전달되는 것으로 간단히 표현하면 다음과 같다.



(1) 식과 (2) 식은 각각 다른 분자들 사이와 같은 분자들 사이의 에너지 전달과정을 나타낸다. 이 과정을 수식으로 나타내면 다음과 같다.

$$\frac{d[N_D]}{dt} = -[N_D]/\tau_D - k_{D-A}[N_D] \quad (3)$$

이 식의 첫째항은 자연 방출율, 두번째항은 다른 분자 즉 acceptor 로의 에너지 전달을 나타낸다. 여기서  $k_{D-A}$  는 dipole-dipole 상호작용에 의한 것만을 고려하면 다음과 같다.

$$k_{D-A} = -\tau_D^{-1} \sum_{i=1}^{N_A} (R_0/r_i)^6 \quad (4)$$

여기서  $\tau_D$  는 donor 의 life time 이고  $r_i$  은 donor 와 acceptor 사이의 거리이며  $R_0$ 는 에너지 전달률  $k_{D-A}$  가 자발적 방출률  $\tau_D^{-1}$ 와 같을 때의 거리로서 이를 critical transfer distance 라 하며 다음과 같이 주어진다.<sup>6)</sup>

$$R_0^6 = \frac{(9000 \ln 10) \phi_D K^2}{128 \pi^3 n^4 N} \int_0^\infty \frac{f_D(\nu) \epsilon_A(\nu)}{\nu^4} d\nu \quad (5)$$

$\epsilon_D(\nu)$  : molar decadic extinction coefficient

$f_D(\nu)$  : donor 의 형광 강도

$\phi_D$  : 형광 효율

그리고 (3)식의 해는 다음과 같다.<sup>6)</sup>

$$[N_D(t)] = [N_D(0)] \exp(-t/\tau_D) \times \exp[-2\gamma(t/\tau_D)^{1/2}] \quad (6)$$

$$\gamma = [N_A]/[N_A^0], [N_A^0] = [(2/3) \pi^{2/3} R_0^3]$$

III. 실험

본 실험에 사용한 TC-SPC 장치의 전체적인 개략도는 그림 1과 같다. 모드 동기된 아르곤 이온 레이저로부터 나온 펄스는 광 분리기(beam splitter)에 의해 두 경로로 나누어진다. 한 경로로 진행한 광은 광 다이오우드를 거쳐 전기 펄스로 전환된 후에 amp and discriminator 와 delay를 거쳐 Time-to-Amplitude Converter(TAC)의 시작 신호로 입력이 된다. 그리고 다른 한 경로로 진행한 광은 편광기에 의해 한 방향으로 선형적으로 편광된 후 렌즈에 의해 집중된다. 집중된 광은 시료에 조사되어 시료를 여기시키는 역할을 하게 된다.

레이저 펄스에 의하여 여기된 시료에서 방출되는 형광은 렌즈로 집중이 되고 검출기(analyzer), monochromator를 거쳐 다시 렌즈로 집중된 다음 광전자 증배관으로 입력되어 전기적 펄스로 바뀐다. 이 전기적 펄스는 constant fraction discriminator(CFD)를 통과한 후 TAC의 정지 신호로 입력된다. TAC의 전기적 신호는 MCA에서 digital 로 바뀌어 각 채널에 기록된다. MCA의 채널 총 수는 1024개 이고 채널당 시간은 약 24ps 이며 각 채널은 그 시간 간격에서의 형광 세기를 나타내게 된다. MCA에 기록된 정보는 RS-232C port 로 연결된 컴퓨터에 입력되고 입력된 데이터들은 full-fit program 으로 처리된다.

시료를 제작하기 위하여 용매로는 에탄올을 사용하였고 용질로는 레이저 염료인 Rh 6G 와 Rh B 를 사용하였다. acceptor 인 Rh B의 농도를  $5 \times 10^{-4} M$  으로 고정 시킨채 donor 인 Rh 6G 를  $1 \times 10^{-4} M$ 에서  $15 \times 10^{-3} M$  까지 변화시켜 준비 하였다. 제 흡수를 방지하기 위하여 두장의 slide glass를 이용하여 두께가 약 10 $\mu m$  되는 시료 용기를 제작하여 사용하였다.

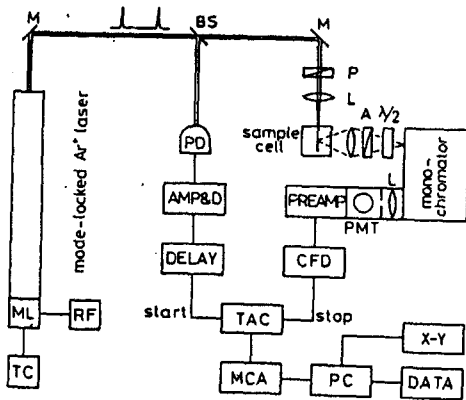


Fig. 1. Schematic diagram of the TC-SPC apparatus.

ML : mode locker, RF : radio frequency generator, TC : temperature controller, PD : photodiode, AMP&D : amplifier & discriminator, DELAY : nanosecond delay, PMT : photomultiplier tube, CFM : constant-fraction-discriminator, TAC : time-to-amplitude converter, MCA : multichannel analyzer, PC : computer, DATA : disk driver, X-Y : x-y plotter, P and A : polarizer, M : mirror, BS : beam splitter,  $\lambda/2$  : half-wave plate, respectively.

#### IV. 결과 및 분석

##### 1. 자료 처리 방법

레이저 펄스가 물질의 여기상태의 소멸시간보다 충분히 짧아서  $\delta$ -function 으로 간주된다 하더라도 관찰된 소멸 곡선은 검출 장치의 감응에 의존한다. 즉 실험에서 얻은 형광 소멸 곡선은 기기 감응 함수와 실제 형광 소멸과의 convolution 이다.<sup>8)</sup>

$$I(t) = \int_0^t p(t') G(t-t') dt' \quad (8)$$

이 식에서  $I(t)$  는 측정된 소멸 곡선이고  $p(t)$  는 기기 감응 함수이며  $G(t)$  는 실제 형광 소멸 곡선이다. 이 식에서  $I(t)$  와  $p(t)$  는 측정 가능한 것이므로 역으로 이 식을 풀면 실제 형광 소멸 곡선을 얻을 수 있다. 이 과정을 deconvolution 이라 한다. 이 방법중 대표적인 것은 Simplex, Vector, Fourier 또는 Laplace transform 등이 있다. deconvolution 은 (8) 식을 통해 계산된 소멸 곡선과 실험 data 가 가장 잘 일치할 때 까지 반복한다. 이 때 fit 의 좋은 정도를 판단하는 기준이 되는 것이 weighted residual 과  $\chi^2$  으로 각각 다음과 같다.

$$W_i = \frac{n_2}{n_1} \frac{[I(t_i) - Y(t_i)]^2}{I(t_i)} \quad (9)$$

$$\chi^2 = \frac{\sum W_i}{n_2 - n_1 + p}$$

여기서  $Y(t)$  는 기기 감응 함수와 계산된 형광 소멸 곡선과의 convolution 이고  $p$ 는 변수의 총 수이다.  $\chi^2$  의 값이  $1 \pm 0.3$  이고 weighted residual 이 무작위하게 분포 할 때 좋은 fitting 이다. 그러나 본 실험에서는 여기광원의 반복율이 형광 소멸이 완전하게 이루어지는 시간보다 짧은 경우이므로 full-fit deconvolution 방법을 사용하였다. 그림 2는 full-fit 한 결과로서 다시 여기되는 부분도 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

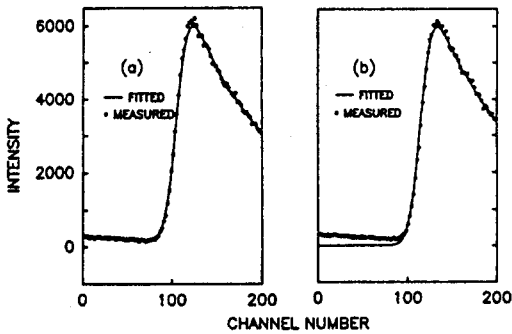


Fig. 2. Two results of fitting:

(a) use full-fit method (b) do not use

2. 실험 결과

그림 3은 TC-SPC 장치로 측정된 Rh 6G의 형광 소멸 곡선과 여기 펄스의 형태, 그리고 deconvolution 방법으로 구한 실제 형광 소멸곡선을 구한 후 기기감응 함수와 convolution 한 것을 log scale로 함께 도시하였다. deconvolution을 통해 계산된 형광 소멸 곡선이 실험 데이터와 잘 일치하는 것을 볼 수 있다. 이때 donor의 농도는  $4.5 \times 10^{-3} M$ 이며  $\chi^2$ 는 1.1 이었고 weighted residual도 무작위하게 분포 되어있다. deconvolution으로 구한 형광수명 시간( $\tau_D$ )는 3.4 ns 이고 reduced concentration( $\gamma$ )는 0.77 이었다.  $\gamma$ 가 영이 아니라는 것으로 부터 여기된 Rh 6G로부터 Rh B로 에너지가 전달 되었음을 알 수 있으며 이때의 critical distance는 (6)식으로부터 계산한 결과 56Å이었다. 위와 같이 모든 농도에서 얻은 결과를 표 1에 정리하였다.

그림 4와 같은 여탄을 용액 내에서의 Rh 6G의 형광 스펙트럼과 Rh B의 흡수 스펙트럼으로부터 (5)식을 이용하여 분광학적으로  $R_0$ 를 계산할 수 있다. 계산한결과 61Å이었다.

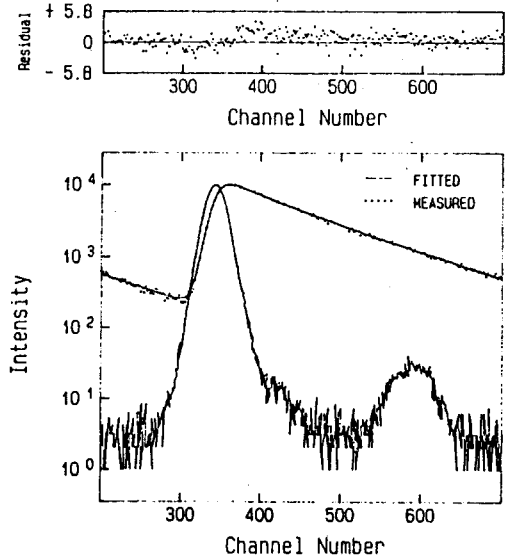


Fig. 3. IRF and Fluorescence decay curve of Rhodamine 6G in the presence of Rhodamine B in the logarithm scale.

Table 1 Observed value of reduced concentration and  $C_{0A}$  and  $R_0$  for various concentration

Donnor concentration ( $\times 10^{-3}$ )	Fitted values of reduced concentration $\gamma_{fit}$	Critical acceptor concentration $C_{0A} (\times 10^{-3})$	Critical transfer distance $R_0 (\text{Å})$
0.1	0.25	2.0	62
0.25	0.28	1.79	64
0.5	0.27	1.85	63
3.0	0.3	1.67	66
4.5	0.39	1.28	71
6.0	0.39	1.28	71
9.0	0.49	1.02	76
10.5	0.58	0.86	80
12.0	0.58	0.86	80
13.5	0.67	0.74	84
15.0	0.82	0.61	90

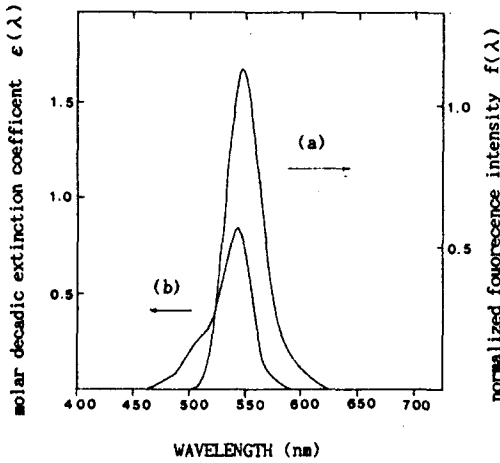


Fig. 4. (a) normalized fluorescence intensity of Rh 6G.  
(b) molar decadic extinction coefficient of Rh B.

V. 결론

에탄올을 용매로하여 acceptor 의 농도를  $5 \times 10^{-4}$  으로 고정시킨 상황에서 donor의 농도를  $15 \times 10^{-3}$ 에서  $1 \times 10^{-4}$  까지 변화시키면서 각각의 경우에 대하여 TC-SPC 방법을 이용하여 형광 소멸 곡선을 측정하였다. 그 결과 표 1에서와 같이 donor 의 농도가 커짐에 따라  $R_0$  값이 커짐을 알 수 있는데 이는 donor 의 농도가 커짐에 따라 그들간의 에너지 전달률이 커짐을 의미하며 이 경우 Förster 모델이 적합하지 않으며 donor-donor간의 상호작용을 고려한 Huber 모델이 타당하다는 것을 알 수 있다. 그리고 donor 의 농도에 비해 acceptor 의 농도가 큰 경우는  $R_0$  가 거의 상수 값을 가지고 그 값이 본광학적으로 구한 값과 비슷한 것으로 보아 이 경우 Förster 모델이 적합하다는 것을 알 수 있다.

참고 문헌

1. Th. Foster, Disc. Faraday Soc. 27, 7 (1959).
2. D.L. Dexter, J. Chem. Phys. 21, 836 (1953).
3. D.L. Huber, Phys. Rev. B, 20, 2307 (1979).
4. 장원권, 이재일, 이민희, 최동철, 새물리, 29, 719 (1989).
5. 오철환, 이은영, 서옥창, 라병욱, 새물리, 29, 24 (1989).
6. K.K. pandey, H.C.Joshi and T.C. Pant, Chem. Phys. Lett. 41, 139 (1976).
7. C.Lewis and W.R.Ware, Rev. Sci. Instrum. 44, 107 (1973).
8. P.R. Bevinon, "Data reduction and Error Analysis for the Physical Sciences", (McGraw-Hill, New york, 1969).