

레이저를 이용한 공명이온화 분광학 및 응용

Laser Resonance Ionization Spectroscopy and its application

송규석, 이종민

한국원자력연구소 원자분광학 연구실

The general aspects of Laser Resonance Ionization Spectroscopy (RIS) and its application are investigated. Combination of laser selective photoionization and mass spectrometer as a promising spectroscopic as well as an analytical tool is mainly considered. The application of RIS includes mercury (Hg) atomic spectroscopy, trace analysis of lead (Pb) and resonance enhanced two photon ionization spectroscopy of Cis-hexatriene.

1. 서론

레이저의 개발은 고전적인 분광학에 일대 혁신을 일으켰으며, 다양한 새로운 분광학적 방법의 탄생을 가져왔다. 이들 새로운 분광학들에는, 레이저 흡수분광학, 레이저를 주어진 시료의 단일 여기준위로 전이시켜서 형광을 측정하는 레이저 형광법 (Laser Induced Fluorescence), 여러개의 광자로서 에너지 준위 간의 전이에 해당하는 레이저 파장을 입사시킨 후, 여기된 원자나 분자들을 이온화시켜서 그 이온들을 측정하는 레이저 다광자 이온화 분광법, 레이저를 이용하여 시료의 산란을 측정하는 레이저 라만법(Raman) 등이 있고, 그 이외에 비선형 광학적 물질에 대한 연구와 vacuum UV (Ultra violet)를 발생시키는데 대한 연구를 위한 레이저 제 3 고조파화

(Third harmonic generation), 제 2 고조파화 (Second harmonic generation) 분광법등 여러가지의 비선형 분광학들이 있다. 이들 레이저를 이용한 분광학 중, 특히 공명이온화 분광학은 여러 학술 및 산업분야에 많이 응용되고 있고, 따라서 많은 학자들의 관심의 대상이 되고 있기 때문에, 여기서는 레이저 공명이온화 분광학의 원리와 응용에 대하여 설명하고자 한다.

2. 공명이온화 분광학

공명이온화 분광학 (Resonance Ionization Spectroscopy : RIS)이란 비선형 분광학의 일종으로 공명이온화 현상을 이용한 분광학이다.[1-3] 여기서 공명이온화 현상이란, 한개 이상의 광자에 의하여

대상시료가 이온화 될때 한개 또는 그 이상의 광자 시료의 여기준위 중의 하나와 동일한 에너지를 갖게되면 이온신호가 증폭되는 것을 의미한다. 이온신호가 증폭되는 이유는 아래의 식에서 보는 바와 같이, 레이저의 파장이 에너지 준위 간의 전이에 해당하는 에너지와 동일할 때 아래 식의 분모가 영에 가까우게 되고, 따라서 해당 전이의 전이단면적이 매우 커지기 때문이다.

Probability of n-photon ionization $W^{(n)}$ is

$$W^{(n)} = a_n I^n$$

Where cross section $a_3^{(w_L)}$ is

$$a_3^{(w_L)} \propto \left| \sum_1 \sum_2 \frac{\langle f|V|2 \rangle \langle 2|V|1 \rangle \langle 1|V|i \rangle}{(E_2 - E_i - 2W_L)(E_1 - E_i - W_L)} \right|^2$$

where, i : initial bound state

f : final continuum

1, 2 : intermediate state

W_L : laser frequency

여러가지의 가능한 공명이온화 경로가 fig.1에 나타나 있다. 이때 사용된 레이저의 수에 따라서 단색 또는 다색 공명이온화라 하며 대상시료의 여기준위로 전이시키는데 사용된 광자의 수에 따라서 단광자 또는 다광자 공명 이온화라 한다. 이온화 과정에 참여하는 광자의 수가 동일한 경우에도, 단색 보다는 다색의 레이저를 사용하는 것이 선택성이 높아진다. 따라서 다색 다단계 공명이온화는 분광분석에 주로 사용된다. RIS는 현재까지 약 15년 이상의 역사를 갖고있으며, 원자분광학 뿐만 아니라 분자분광학 및 고분자화합물 (polymer)의 분광학에도 많이 응용되어 왔다. 그 중에서 원자에 대한 연구에의 RIS의 응용은 많은 학자들의 관심을 끌어왔으며, 따라서 중금속 원소들에 대한 연구에도 많은 진전을 보아왔다.[4-8] 이들

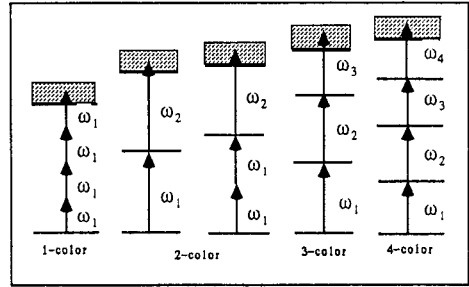


Fig. 1. Resonance ionization schemes

Table 1. Comparison of various methods of trace element analysis

| Method | Detection limit in aqueous solutions (%,) | Detection limit in real matrix (%,) | Element selectivity |
|---|---|--------------------------------------|---------------------|
| Atomic absorption spectrometry | 10 ⁻⁶ - 10 ⁻⁹ | 10 ⁻⁶ - 10 ⁻⁷ | Moderate |
| Neutron activation analysis | 10 ⁻³ - 10 ⁻⁶ | 10 ⁻³ - 10 ⁻⁶ | Moderate |
| Spark mass spectrometry | 10 ⁻³ - 10 ⁻⁴ | 10 ⁻³ - 10 ⁻⁷ | High |
| Laser fluorescent spectrometry | 10 ⁻⁶ - 10 ⁻¹¹ | 10 ⁻³ - 10 ⁻⁴ | High |
| Laser stepwise photoionization spectrometry | 10 ⁻¹¹ - 10 ⁻¹⁴ | 10 ⁻⁶ - 10 ⁻¹² | Ultrahigh |

Adapted from Laser Photoionization Spectroscopy by V.S. Letokhov

중금속 원소에 대한 연구는 곧바로 분광분석에도 응용이 되어, 뛰어난 감도를 갖는 분광분석 방법으로 각광을 받고있다. Table 1에 여러가지 분광분석법의 검지한계 및 감도에 대한 것이 나타나 있다. 이 표를 통하여 레이저를 이용한 RIS가 가장 감도가 좋은 분광 분석법임을 알 수 있다. 공명이온화 분광학은 원자 뿐만 아니라 복잡한 구조를 가진 분자에도 적용시킬 수 있으며, 이를 이용하여 많은 분광학적 파라메타를 얻을 수 있다.[9-13] 여기서는 본 연구실에서 수행한 공명이온화를 이용한 수은에 대한 분광학, 납에 대한 분광분석, 그리고 Cis-hexatriene 분자에 대한 연구에 대하여 설명하고자 한다.

3. 응용 연구

가. 수은의 공명이온화 연구

수은 원자의 에너지 준위 및 대표적인 다색 공명이온화 구도가 fig.2에 나타나 있다. 그림에 있는 세가지 경로 중, 본 연구에서 주로 사용된 것은 2 색 삼단계 공명이온화인 경로 II 이었다. 경로 II를 이용하여 수은을 이온화 시켰을 때 얻은 질량분석 스펙트럼이 fig.3에 있다. 수은에는 table 2에서 보는 바와 같이 일곱 종류의 질량수가 다른 동위원소들이 존재하는데, fig.3에 이들 모두가 검지된 것을 알 수 있다. 이와같이 모든 종류의 수은의 동위원소가 검출된 이유는 납을 이온화 시킬때에 레이저의 파장이 수은 동위원소들의 여기준위와 정확하게 일치하지 않아서 비공명 이온화가 되었기 때문이다. 본 연구에서 측정된 수은의 동위원소의 비율은 알려진 자연상태의 동위원소 비와 거의 일치하는 것으로 밝혀졌다. 수은 동위원소 중의 한가지만 검지하기 위하여 SLM (Single Longitudinal Mode) 파장가변 색소레이저의 파장을 각각의 동위원소의 여기준위와

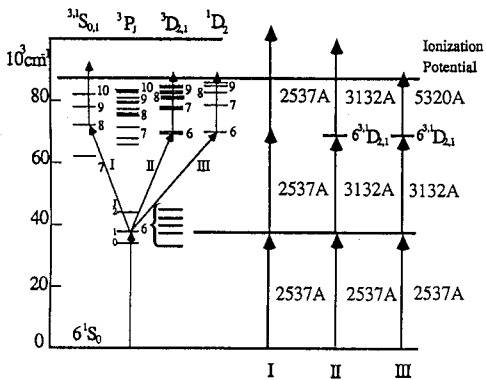


Fig. 2. Resonance ionization process of Hg

일치 시켰다. 그러한 실험결과와 한 예로서 질량수 202인 수은 동위원소만을 검지한 질량 스펙트럼이 fig.4에 나타나 있다. fig.4는 fig.3 과는 달리, 오직 질량수 202인 수은 동위원소만 질량스펙트럼에 검지된 것을 보여준다. RIS는 이와같이 수은과 같은 많은 종류의 동위원소를 갖는 원소에 대하여도 TOF 질량분석장치와 함께 사용하면 단 한가지의 동위원소만을 분리할 수 있다는 것이 밝혀졌다. 또한 RIS를 이용하면 동위원소의 비 뿐만 아니라 수은 원자의 에너지 준위에 대한 정보를 얻을 수 있었는데 fig.5는 수은 동위원소들의 여기준위 중의 하나인 6^3P_1 준위에 대한 각 동위원소의 분광학적 스펙트럼이다. 이 스펙트럼은 모든 수은의 동위원소의 질량 스펙트럼 중,

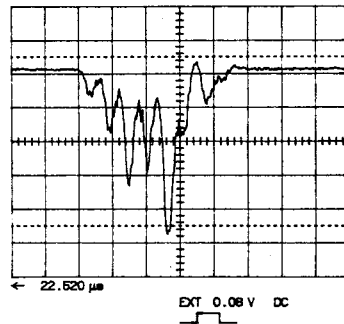


Fig. 3. Mass spectrum of Hg

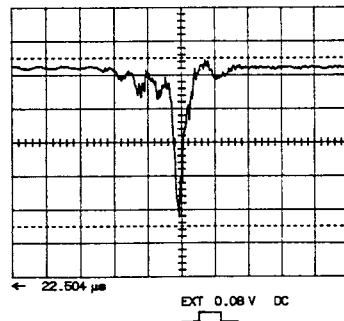


Fig. 4. Mass spectrum of ^{202}Hg isotope

원하는 하나의 동위원소만을 Boxcar의 gate안에 놓고서, 레이저의 파장을 변화시키면서 이온신호를 측정한다. 이 그림으로부터 수은의 경우 6^3P_1 준위에서는 약 5 GHz 또는 그 이상의 동위원소 이동(Isotopic shift)이 존재하는 것을 알 수 있었다. 또한, 공명이온화를 이용하여 특정한 하나의 여기준위에 대한 이온신호 대 입력 레이저 에너지의 관계를 구하면 에너지 준위 간의 전이확률도 구할 수 있다.

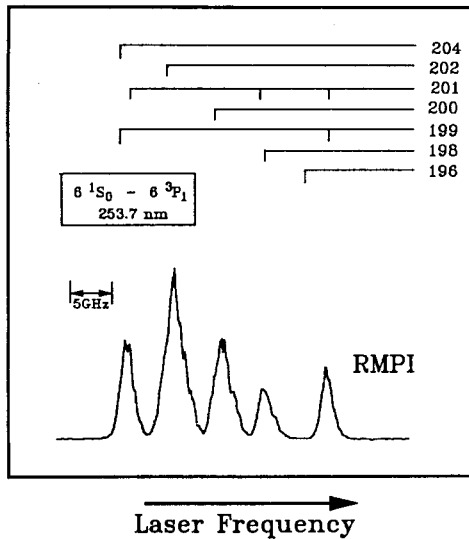


Fig. 5. Ionization spectrum of Hg isotopes

Table 2. Isotopic ratio of Hg

| Hg 동위원소 질량수 | 성분비 (%) |
|-------------|---------|
| 196 | 0.15 |
| 198 | 10.1 |
| 199 | 16.9 |
| 200 | 23.1 |
| 201 | 13.2 |
| 202 | 29.6 |
| 204 | 6.8 |

나. 납의 공명이온화 분광분석

레이저 공명이온화 분광학의 또 다른 응용은 원자시료의 극미량 검출분석이다.[14-16] 본 질에서는 납의 미량검출에 대하여 설명하고자 한다. 납의 공명이온화 경로는 수은과 마찬가지로 여러가지가 있으나, 대표적으로 fig.6에서 보는 바와 같이 세가지 들 수 있다. 이들 중 여기서는 두번째 경우인 이색 이광자 이온화에 대하여 주로 설명하고자

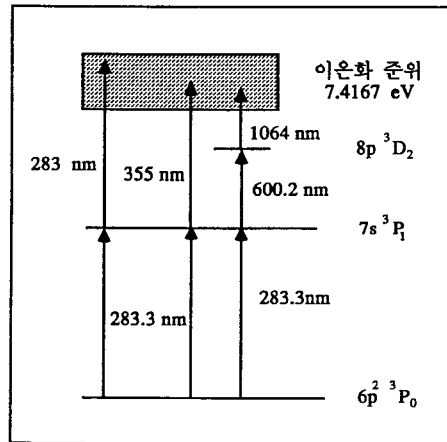


Fig. 6. Resonance ionization processes of Pb

한다. 이때 공명준위는 $7s^3P_1$ 준위이며 기준준위는 $6p^2^3P_0$ 이다. 납의 정량분석을 수행하기 위하여 1000 ppm (Part per million), 100 ppm, 10 ppm, 1 ppm, 100 ppb (Part per billion), 10 ppb, 1 ppb 등의 납 표준시료를 준비한 후 시료를 레늄 (Re) 필라멘트에 올려놓고 기체화 시켜서 실험하였다. 납의 공명이온화 분광분석을 위한 실험장치의 구조도가 fig.7에 나타나 있다. 우선 하나의 레이저 빔 (282.2 nm) 만을 사용하여 납을 공명이온화 시켰으며 이때의 납의 질량분석 스펙트럼이 fig.8-a에 나타나있다. 이 그림에서 보는 바와 같이 공명이온화가 그리 효율적이 아닌 것을 알 수 있다. 이때 이온화 효율을 높이기

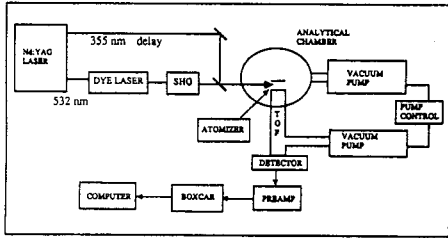


Fig. 7. Experimental scheme for Pb RIS

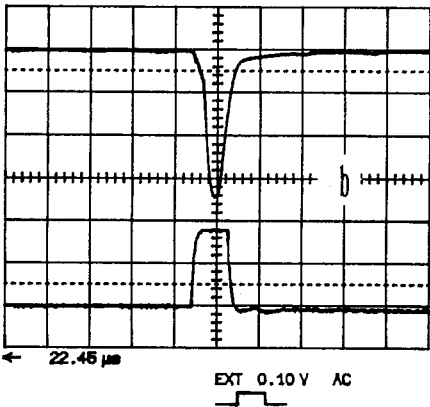
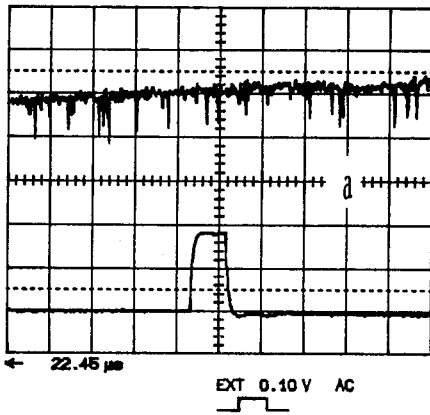


Fig. 8. Mass spectrum of Pb

- a. With 283.3 nm light only
- b. With 283.3 nm + 355 nm light

위하여 355 nm의 파장을 가진 두번째 레이저 빔을 함께 시료에 입사 면, fig.8-b와 같은 매우 좋은 납의 이온신호를 얻을 수 있다. 그다음 Boxcar averager의 Gate를 납의 이온신호에 맞추고 파장 가변 색소레이저의 파장을 변화시키면 fig.9와 같은 납 원자의 분광학적 스펙트럼을 얻을 수 있다.

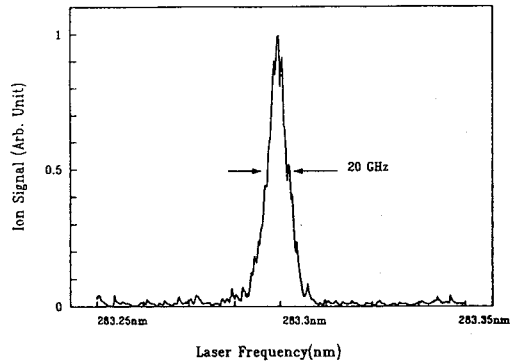


Fig. 9. Ionization spectrum of Pb

그러면 분석감도를 높이기 위하여는, 어느 정도의 레이저 에너지를 시료에 가하여야 하는가? 이 질문에 답하기 위하여 각각의 레이저 빔 에너지에 따른 이온신호를 측정하였다. 실험 결과 fig.10에서 보는 바와 같이 283.3 nm 레이저 광의 경우 전이의 포화가 매우 빨리 이루어지고, 355 nm 빔의 경우엔 주어진 실험조건 하에서는 전이의 포화가 일어나지 않는 것을 알 수 있다. 283.3 nm 빔의 에너지를 전이가 포화되는 에너지 이상으로 시료에 입사시키면 이온신호의 양은 거의 증가하지 않으면서 여러가지의 불순물들에 의한 잡신호의 양만 증가하는 것이 밝혀졌다. 따라서, 잡신호의 양을 최소화하면서 원하는 이온신호의 양을 최대화시키는 레이저 에너지를 사용하였다. Fig.11은 위에서 서술된 여러 실험조건에서 관측된 납 이온신호의 필라멘트 온도변화에 따른 변화를 나타낸 것이다. 예측한 바와 같이 필라멘트의 온도가 높으면 시료가 빨리 없어지기 때문에 이온신호도 빠른

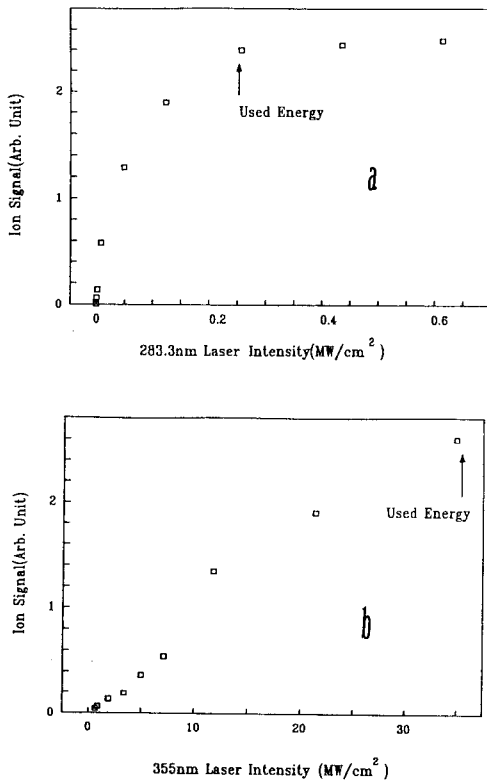


Fig. 10. Power dependence of Pb ion signal
 a. 283.3 nm light
 b. 355.0 nm light

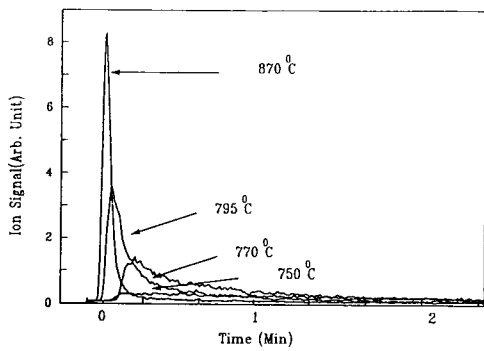


Fig. 11. Time and temperature dependence of Pb ion signal

시간내에 사라지며, 반대로 필라멘트의 온도가 너무 낮으면 이온신호는 오랫동안 관측되나 이온신호의 양이 적어서 여러가지의 잡신호 및 background들과 구별하기 힘든 것을 알 수 있었다. 따라서 시료의 온도를 단계적으로 높이는 방법을 택하였는데, 그 한 예가 fig.12에 나타나있다.[17-18] 이러한 실험 경로를 여러가지 농도의 표준시료에 똑같이 적용시킨 후 얻어낸 납의 검정곡선 (Calibration curve)이 fig.13에 나타나 있다. 이 검정곡선을 통하여 얻은 본 분광분석 시스템의 검출한계는 현재 20 picogram이다.

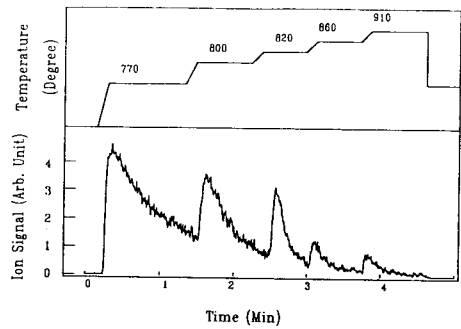


Fig. 12. Ion signal of Pb by stepwise filament heating

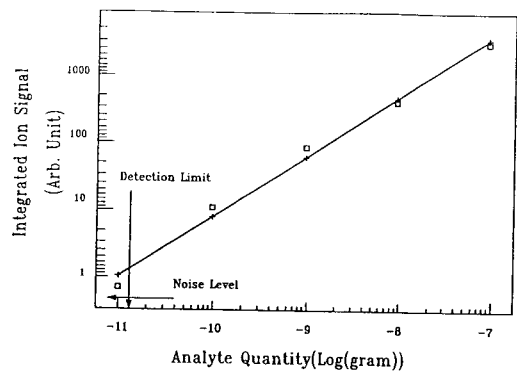


Fig. 13. Calibration curve for Pb

다. Cis-hexatriene의 분광학적 연구

구조가 복잡한 분자의 경우는 원자와는 달리 분자의 vibration 및 rotation에 의하여 매우 복잡한 electronic structure를 갖는다. 때문에 대부분의 분자들의 여기준위 및 에너지 준위 간의 전이에 대하여 정확하게 알려진 것이 많지 않다. 이들 분자에 대한 연구를 하기 위하여는 레이저의 뛰어난 선택성이 매우 중요하며, 공명이온화를 통하여 측정된 분광 스펙트럼의 선택성을 높이기 위하여는 supersonic molecular beam을 사용하는 것이 매우 좋다고 알려져 있다. Fig.14는 Cis-hexatriene의 첫번째 electronic excited state에 대한 분광 스펙트럼이다.[19-20] 이 스펙트럼은 supersonic beam으로 형성된 Hexatriene 시료에 단색 단광자 공명 이광자 이온화 (One-color one-photon resonance two-photon ionization)를 시켜서 얻은 것이다. 그림으로부터 많은 vibrational mode가 잘 분리되어 보이는 것을 알 수 있다. 이 스펙트럼이 나타내는 여기준위는 2Ag의 symmetry를 갖기 때문에 분광학적 선택법칙(selection rule)에 의하면 기저준위로 부터 이 준위에서의 전이는 하나의 광자에 의하여는 허용되지 않는다. 또한 그동안의

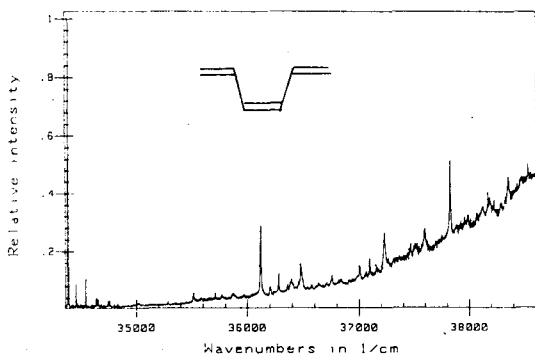


Fig. 14. Resonance enhanced two photon ionization spectrum of Cis-hexatriene

연구에 의하면 2Ag 준위는 형광이나 인광을 발생시키지 않아서, 형광법이나 인광법등 다른 분광법을 사용하면 관측이 불가능한 것으로 밝혀졌다. 또한, 1Ag - 2Ag 전이의 흡수계수가 너무작고, 에너지가 비슷한, 흡수계수가 훨씬 큰 (약 1000 배 이상), 1Ag - 1Bu 전이의 스펙트럼에 가려져서, 흡수분광법을 이용하여서는 2Ag 준위를 관측할 수 없다. 공명이온화는 이렇게 다른 분광학적 방법으로는 관측이 불가능한 경우에도 여기준위에 대한 정보를 제공할 수 있는 유일한 분광법이다.

4. 결론

레이저를 이용한 공명이온화 분광학의 여러가지 장점 및 응용에 대하여 설명하였다. 공명이온화 분광학은 원자의 전자구조 및 에너지 준위 간의 전이에 대한 정보를 얻을 수 있으며 또한 복잡한 분자에 대한 연구에도 매우 유용하다. 공명이온화 분광학은 극미량 분석에 있어서도 다른 방법 보다 훨씬 뛰어난 감도를 발휘하여, 그의 응용은 매우 활발한 연구분야 중의 하나이다. RIS를 이용한 분광분석법은 중금속원소나 다른 공해성 원자 및 분자에대한 분석에 응용할 수 있고, 반도체산업에서의 극미량 불순물 검지, 원자력 산업에서의 방사성 폐기물에 대한 관리 및 핵연료의 성능개선등에도 이용될 수 있다. 향후의 연구는 다양한 공명이온화 경로의 이온화 효율에 대한 연구가 계속되어야 할 것이며, 이온화 준위 이상의 에너지에 존재하는 자동이온화 준위 (Autoionization state)와 Rydberg 준위에 대한 연구도 계속되어야 할 것이다.

참고 문헌

1. W. Demtroeder, "Laser spectroscopy", Springer-Verlag (1981)
2. H. Haken, "Light", Vol.1 Waves, Photons, Atoms, North-Holland (1981)
3. M. Sargent III, M.O. Scully and W.E. Lamb, Jr., "Laser Physics" Addison-Wesley Publishing Co. (1974)
4. V.S. Letokhov, "Laser Photoionization Spectroscopy", Academic Press Inc. (1987)
5. G.S. Hurst and M.G. Payne, "Principles and Applications of Resonance Ionization Spectroscopy", Adam Hilger (1988)
6. V.S. Letokhov, "Laser Analytical Spectrochemistry", Adam Hilger (1986)
7. "Resonance Ionization Spectroscopy 1986", Proceedings of the Third International Symposium on Resonance Ionization Spectroscopy and its Applications held at the University College of Swansea, Wales, on 7-12 September 1986, Edited by G.S. Hurst and C.G. Morgan, Institute of Physics, Bristol
8. P.J. Savickas, K.R. Hess, R.K. Marcus and W.W. Harrison, Anal. Chem. 56, 619 (1984)
9. G.C. Turk, J.C. Travis, J.R. DeVoe and T.C. O'Haver, Anal. Chem. 50, 817 (1978)
10. B.L. Fearey, C.M. Miller, M.W. Rowe, J.E. Anderson and N.S. Nogar, Anal. Chem. 60, 1786 (1988)
11. G.C. Turk, J.R. DeVoe and J.C. Travis, Anal. Chem. 51, 1890 (1979)
12. J.E. Vera, M.B. Leong, N. Omenetto, B.W. Smith, B. Womack and J.D. Winefordner, Spectrochim. Acta. 44B, 939 (1989)
13. R. Akilov, G.I. Bekov, V.S. Letokhov, G.A. Maximov, G.A. Radaev, and V.N. Shishov, Kvantovaya Elektronika, 9, 1859 (1982)
14. G.I. Bekov, V.S. Letokhov, V.N. Radayev, A.S. Egorov, G.N. Baturin, A.N. Kursky, and V.A. Narseyev, Nature (London) 312, 748 (1984)
15. S.H. Lin, Y. Fujimura, H.J. Neusser and E.W. Schlag, "Multiphoton Spectroscopy of Molecules", Academic Press, Inc. (1984)
16. H.J. Neusser, J. Phys. Chem. 93, 3897 (1989)
17. B. Brutschy, J. Phys. Chem. 94, 8637 (1990)
18. P.M. Johnson, J. Chem. Phys. 64, 4638 (1976)
19. W.J. Buma, B.E. Kohler and K. Song, J. Chem. Phys. 92, 4622 (1990)
20. W.J. Buma, B.E. Kohler and K. Song, J. Chem. Phys. 94, 4691 (1991)