

코헤런트 반 스톱스 라만 분광 신호 측정 및 분석

Measurement and analysis of coherent anti-Stokes Raman spectroscopic signals

한재원, 박승남, 이은성, 김형식, 이충희

한국표준연구소, 온도연구실

질소 기체의 코헤런트 반 스톱스 신호를 상자형 위상정합 방식으로 측정하였으며, 이 신호로부터 온도 및 밀도를 구하기 위하여 질소 기체의 코헤런트 라만 신호를 섭동이론을 이용하여 계산하였다.

I. 서론

코헤런트 반 스톱스 라만 분광학(CARS: coherent anti-Stokes Raman spectroscopy) 의 가장 중요한 연구 동기는 이 분광기술을 응용하여 기체의 온도나 밀도를 비접촉 방식으로 측정하는 것이며, 분광신호의 분광선 모양에서 기체의 온도, 압력, 내부에 존재하는 기체의 종류 및 농도 등을 측정할 수 있다[1-3]. 따라서 이 분야에서는 분광신호가 기체의 종류, 압력, 온도 등의 변화에 대하여 어떠한 모양을 가지는가 하는 것이 매우 중요한 연구과제 중 하나이다. 오래 전 부터 기체의 종류, 온도, 압력을 바꾸어 가면서 라만 분광선 모양의 변화에 대한 일관된 법칙을 찾아 내기 위한 연구가 계속되어 왔는데, 최근 코헤런트 라만 분광기술의 응용범위가 넓어지면서 정성적인 모양과 선폭, 선편이(line shift) 등의 정량적인 값에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[4-6].

본 글에서는 질소의 코헤런트 반 스톱스 라만 신호를 섭동이론으로 코헤런트 라만분광 신호를 계산하고 상자형 위상정합 방식으로 실험한 결과를 기술한다.

II. 섭동이론을 이용한 CARS 분광분석 이론

1. 섭동이론으로 표현되는 분광선 분석이론

라만 Q-가지 분광은 여러개의 인접한 분광선이 겹쳐져서 나타난다. 이러한 다중분광선에 의해 생기는 분광을 기술하는 이론은 오래전 부터 연구되어 왔는데 1975년 Rosenkranz[7]가 섭동이론으로 이 문제를 취급하여 물리적인 개념을 쉽게 해석할 수 있는 형태의 수식으로 발전시켜서 라만분광, 마이크로파 분광[8] 등의 분석에 널리 쓰이고 있다. 본 글에서는 이러한 섭동이론으로 기술되는 분광분석 이론을 간략히 소개하고 이를 이용하여 CARS 분광선을 계산하는 내용을 기술한다.

다중분광선에 의해 생기는 분광의 세기는 다음 식으로 기술할 수 있다.

$$I(\nu) = \sum_{j,k} d_j \langle j | \{ \nu - (\nu_0 + iP\gamma) \}^{-1} | k \rangle \cdot \rho_k \quad (1)$$

여기서 $\langle j |$ 와 $| k \rangle$ 는 상태 벡터, d_j 와 ρ_k 는 각각 j 와 k 상태에 대응하는 쌍극자 모멘트의 크기, ρ_k 는 밀도 계수(population factor; diagonal element of density matrix)이다. $P\gamma$ 는 로렌즈 선폭의 크기로 P 는 압력, γ

는 선폭확대 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. 여기서 (1) 식의 행렬을 대각화 및 규격화하면 다음과 같이 기술할 수 있다.

$$\langle j | \{ \nu - (\nu_0 + iP\gamma) \}^{-1} | k \rangle = \sum_j X_{j1} (\nu - \Lambda_1)^{-1} (X^{-1})_{1k} \quad (2)$$

이때 Λ_1 은 $\nu_0 + iP\gamma$ 의 eigen vector이고, X_{j1} 은 규격화된 행벡터로 이루어진 행렬이다. 여기서 $iP\gamma$ 를 $P\gamma/\nu_{jk}$ ($\ll 1$ - 선폭의 크기가 진동 주파수에 비하여 매우 작을 때)로 멱급수 전개하고 첫째 항만 취하여 (1) 식과 (2) 식에 대입하여 실수부와 허수부를 나누면 다음 식을 얻게 된다.

$$\text{Im}[I(\nu)] = \sum_j \frac{\text{Im}(\Lambda_1)\text{Re}(G_{11}) + [-\text{Re}(\nu - \Lambda_1)]\text{Im}(G_{11})}{[\nu - \text{Re}(\Lambda_1)]^2 + \text{Im}(\Lambda_1)^2} \quad (3)$$

$$\text{Re}[I(\nu)] = \sum_j \frac{\text{Re}(\nu - \Lambda_1)\text{Re}(G_{11}) - \text{Im}(\Lambda_1)\text{Im}(G_{11})}{[\nu - \text{Re}(\Lambda_1)]^2 + \text{Im}(\Lambda_1)^2} \quad (4)$$

이때

$$\begin{aligned} G_{11} &= \sum_{j,k} (X^{-1})_{1k} \rho_k d_k X_{j1} \\ &\approx \rho_1 d_1^2 - iP d_1 \sum_{j \neq 1} d_j (\gamma_{j1} \rho_1 + \gamma_{1j} \rho_j) / \nu_{j1} \\ &\approx \rho_1 d_1^2 (1 - iP y_1) \end{aligned} \quad (5)$$

$$y_1 = 2 \sum_{j \neq 1} (d_j / d_1) \gamma_{j1} / \nu_{j1} \quad (6)$$

라 들 수 있고 이 (5)와 (6) 식을 (3)과 (4) 식에 대입하면 섭동 이론에 의해서 계산된 분광의 세기를 얻게 된다.

$$\text{Im}[I(\nu)] = P \sum_j \rho_1 d_1^2 \left[\frac{\gamma_{11} + (\nu - \nu_1) y_1}{(\nu - \nu_1)^2 + (P\gamma_{11})^2} \right] \quad (7)$$

$$\text{Re}[I(\nu)] = \sum_j \rho_1 d_1^2 \left[\frac{(\nu - \nu_1) + (P\gamma_{11})(P y_1)}{(\nu - \nu_1)^2 + (P\gamma_{11})^2} \right] \quad (8)$$

이때 γ_{j1} 은 이완 행렬(relaxation matrix)라고 부르며, γ_{11} 은 이완 행렬의 대각선 항을 나타낸다. 그리고 (6) 식의 y_1 은 선폭혼합 계수(line mixing coefficient)라고 부른다. 이러한 섭동이론은 이완 행렬의 대각선 항과 부과적으로 비대각선 항을 선폭혼합 계수로 간단히 표현하여 계산을 쉽게 할 수 있는 장점을 가지고 있으며, 일반적인 이원자 분자의 기체에서 약 2-3 기압 이내에서 잘 맞는다. 그러나 압력이 높아져서 개개의 분광선의 특성이 불분명해

지기 시작할 경우 이러한 근사식을 쓸 수 없는 단점이 있다.

2. 수정된 에너지 간격 법칙

측정된 라만 분광을 분석하여 온도, 밀도 등의 정보를 구하고자 할 경우 각 분광선에 대한 선폭의 크기 선폭혼합 계수 등에 대한 정보를 미리 가지고 있어야 한다. 앞서 섭동이론으로 기술된 분광이론은 이러한 분광선에 대한 정보에 근거하여 전체적인 분광선의 모양을 기술하고 있기 때문이다. 따라서 이완행렬의 온도와 압력에 대한 의존성을 일관되게 표현하기 위한 작업이 활발히 진행되어 왔다. 이때 라만 분광선의 회전 준위 간의 에너지 준위 차이로 표현되는 함수 꼴을 사용하였는데 이를 에너지 간격법칙이라고 부른다.

이러한 에너지 간격법칙은 CARS, IRS 등의 응용범위가 많아지면서 점점 다양하게 발전하였는데, 1985년 Kozykowski 등^[5]이 질소 기체의 라만 분광을 설명하기 위하여 수정된 에너지 간격 법칙을 제안하였다. 그들은 질소 기체의 분자 내부 포텐셜에서 다음 식을 직관적으로 유도해 내었다.

$$\gamma_{j1} = P \alpha(T) \left\{ \frac{1 + AE(1)/kT\Delta}{1 + AE(1)/kT} \right\}^2 \exp(-\beta |\Delta E_{j1}| / kT) \quad (9)$$

여기서 A 는 충돌시간에 대한 계수로서 질소가 1.5, 일산화탄소가 2.0의 값을 가진다. 윗 식에서 α, β, Δ 가 맞춤형 계수로서 실험에서 얻어진 몇개의 분광을 이용하여 α, β, Δ 를 구한다. 이때 β 와 Δ 는 온도 의존성이 전혀 없으며, α 의 온도 의존성은 다음 식으로 표현된다.

$$\alpha(T) = \alpha(T_0) \frac{1 - \exp(-m)}{1 - \exp(-mT/T_0)} (T_0/T)^{0.5} \quad (10)$$

윗 식에서 일산화탄소인 경우 $\alpha(T_0) = 0.01337 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$, $m = 0.185$ 값을 가지며, T_0 는 295 K이다.

이 수정된 에너지 간격 법칙은 지금까지 나온 법칙 중 가장 실험과 잘 맞는 것으로 알려져 있으며 질소와 일산화탄소^[6]에 대한 실험결과를 잘 설명하고 있다.

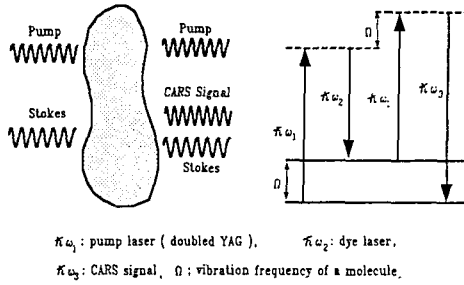


그림 1. CARS 신호 발생 도식 및 에너지 준위.

3. CARS 분광선 기술

CARS 신호는 그림 1에서 보는 바와 같이 펌프광과 시로 라만편이 만큼 파장이 긴 스투스광을 시로 속으로 입사시키면 펌프광 보다 파장이 더 짧은 새로운 광신호가 발생되는데 이것이 CARS 신호이다. 실험에서 입사되는 펌프광과 스투스광의 세기를 I_1, I_2 라고 하고 두 레이저 광이 평면파이며, 매질 내에서 레이저 광의 소모(depletion)를 무시할 수 있을 정도로 작다고 가정할 때 발생하는 CARS 신호의 크기 I_3 는 다음 식으로 기술된다[9].

$$I_3 = \frac{256}{n_2 n_3} \left(\frac{\pi^2 \omega_3}{c^2 n_1} \right)^2 I_1 I_2 |x_{cars}^{(3)}|^2 l^2 \left[\frac{\sin(\Delta k l / 2)}{\Delta k l / 2} \right]^2 \quad (11)$$

여기서 c 는 광속도, n_1, n_2, n_3 는 각각 $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ 에 대한 매질의 굴절율, l 는 작용매질의 길이이다. 마지막 항의 Δk 는 위상정합조건(phase matching condition)을 나타낸다.

위 식에서 보듯이 CARS 신호는 3차 비선형감수율 $x^{(3)}$ 의 제곱에 비례하며 이것은 일반적으로 실수항, 허수항, 비공명항의 합으로 기술할 수 있다.

$$x_{cars}^{(3)} = \sum_j (x' + i x'')_j + x_{nr} \quad (12)$$

여기서 x' 와 x'' 는 각각 3차 비선형감수율의 실수부와 허수부를 나타내고, x_{nr} 는 비공명부분에 의한 기여항을 나타낸다. 따라서 (11) 식에 보이는 CARS 신호를 발생시키는 데 기여하는 3차 비선형감수율은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$|x_{cars}^{(3)}|^2 = \left| \sum_j (x' + i x'')_j + x_{nr} \right|^2 = \left(\sum_j x'_j \right)^2 + \left(\sum_j x''_j \right)^2 + 2x_{nr} \sum_j x'_j + x_{nr}^2 \quad (13)$$

앞서 (7)과 (8)식에서 계산한 3차 비선형 감수율의 실수부와 허수부의 값을 (13) 식에 대입하여 CARS의 3차 비선형 감수율을 계산하고, 다시 (11)식을 사용하면 CARS 신호를 이론적으로 계산할 수 있다.

III. 코헤런트 라만 분광 신호의 위상정합조건과 분광장치

1. 위상정합조건

위의 (11) 식을 보면 CARS 신호의 크기는 펌프광과 스투스광의 진행벡터(propagation vector)에 의해 기술되는 위상정합조건에 관련되어 있으며, 이것을 식으로 표현하면

$$2k_1 = k_2 + k_3 \quad (14)$$

가 되고 그림으로 나타낸 것이 그림 2이다. 이때 각도 α, θ, ϕ 들의 관계식은 다음과 같다.

$$2|k_1| \cos \alpha = |k_2| \cos \theta + |k_3| \cos \phi \quad (15)$$

$$|k_2| \sin \theta = |k_3| \sin \phi \quad (16)$$

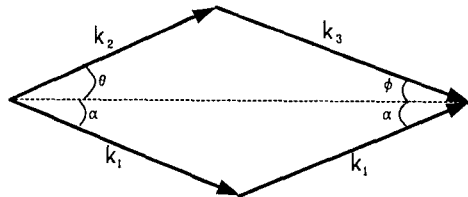


그림 2. CARS의 위상정합조건.

가. 동일선 CARS

기체와 같이 색분산이 없는 매질에서는, 그림 2의 세 각도 α, θ, ϕ 모두가 동시에 0일 경우에도 위상정합조건을 만족한다. 이러한 경우를 동일선 CARS라고 한다. 동일선 CARS는 펌프광과 스투스광을 같은 방향으로 입사시키면, CARS 신호도 같은 선상으로 나오게 되어 세가지 광이 동일선 상을 진행하게 된다. 이때 공간분해능은 수 cm

로 상당히 낮으나, 펌프광과 스푸스광이 서로 상호작용하는 길이가 길므로 신호가 매우 큰 것이 장점이다. 실제 실험에서 질소의 신호를 측정할 경우 광의 진행 경로 내에서 발생하는 신호가 유도증폭되는 경우가 많으므로 주의해야 한다.

나. 상자 CARS (BOXCARS)

앞서 언급하였듯이 동일선 CARS의 공간분해능이 수 cm로 낮는데, 실제적인 응용분야에서 자동차의 내연기관 내부의 온도나 밀도 분포등을 측정하기 위해서는 더욱 미세한 공간분해능이 필요하다. 그림 3이 상자 CARS의 실험에서 광의 진행상을 보여주고 있다. 그림에서 보듯이 펌프광과 스푸스광이 서로 각도를 가지고 있으므로 실제 두 광이 만나서 상호작용하여 CARS 신호를 발생시키는 지점은 매우 작게 된다. 이러한 경우 공간분해능은 1 mm 이내로 줄일 수 있게 되며, 이러한 방법으로 위상정합조건을 만족하게 하는 것을 상자 CARS라고 부른다.

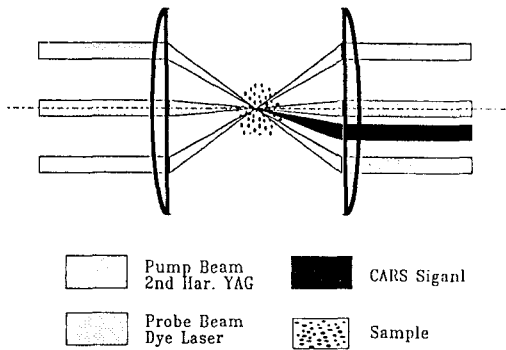


그림 3. BOXCARS에서 펌프광, 스푸스광, CARS 신호의 진행도.

2. CARS 분광기

가. CARS 광학계에 사용된 레이저 광원

CARS 신호는 펌프광의 세기의 제곱에 비례하므로 큰 신호를 얻기위해서 펌프광원은 일반적으로 순간 출력이 높은 펄스 레이저 광을 사용한다. 본 장치에서 사용한 펌프광

은 레이저 다이오드로 광펌핑 되는 연속발전 Nd:YAG 레이저를 공진기로 입사시켜서 단일종모드를 동작시킨 2차 고조파 Nd:YAG 레이저 (Quante! YG661-10)이다. 레이저는 Q-스윗칭 모드로 동작되며 출력에너지 중 90 % 이상이 스푸스광인 색소 레이저의 광펌핑에 사용되고 그 나머지 중 약 10 mJ 내외가 실제 펌핑광으로 사용된다.

스푸스광으로는 펄스로 동작하는 파장 가변형 색소레이저(Lumonics Hyper SLM)를 사용한다. 이 레이저는 일반적으로 파장가변 색소 레이저에서 선풍을 줄이기 위해서 많이 사용하는 에탈론을 사용하지 않고 회절격자(grating)에 레이저 광을 비스듬히 입사시키고 공진기의 길이를 최소화 줄이는 방법으로 공진기 내에서 발전되는 종모드 수를 하나로 줄였다.

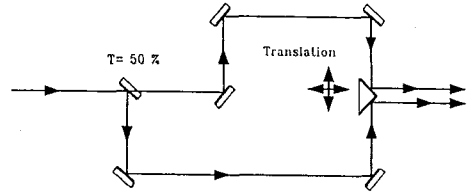


그림 4. 상자 CARS를 위한 펌프광분할 장치.

나. CARS 광학계의 구성

본 실험실에서 사용한 CARS 분광기는 이미 여러차례 소개되었으므로 생략한다. 상자형 위상정합방식으로 실험하기 위하여 펌프광을 두개로 만들기 위하여 사용한 장치를 그린 것이 그림 4이다. 이 장치는 야그레이저 이차고조파 - 이하 야그레이저라 부르겠음 - 의 광로에 설치하였을 때 전체적인 광의 높이나 방향이 바뀌지 않도록 설계되었으며, 두개의 광을 방향, 회전, 간격을 미세 조정할 수 있다. 특히 광의 간격을 전체적인 광학계의 정렬에 영향을 주지 않으면서 바꿀 수 있는 것이 특징이다.

IV. 결 과

1. CARS 분광선 계산

측정된 CARS 분광으로 부터 기체의 온도와 밀도를 구하

려면 먼저 각 온도와 밀도에 대한 CARS 분광을 이론적으로 계산할 수 있어야 하며, 이러한 이론을 바탕으로 구해진 분광의 모양을 비교하면서 온도와 밀도를 구하게 된다. 여기서는 CARS 분광을 계산하는 프로그램의 구조를 간략하게 설명한다. 먼저 대상 분자의 분자 상수를 이용하여 라만 Q-가지의 파수를 계산하고 온도에 대한 밀도계수(population factor)를 구한다. 그리고 주어진 온도에서의 이완 행렬의 각 인수(elements)를 수정된 에너지 간격 법칙을 이용하여 계산하여 (7)식과 (8)식에 대입하여 3차 비선형감수율의 실수부와 허수부를 계산한다. 마지막으로 (13)식의 CARS 3차 비선형 감수율을 구하고 (11)식의 CARS 분광을 계산한다.

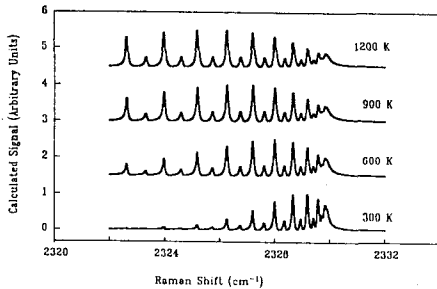


그림 5. 여러온도에서의 질소에 대한 CARS 신호계산 결과.

1 기압 질소 기체에 대한 CARS 신호를 여러 온도에서 계산한 결과가 그림 5이다. 그림에서 각 온도에 대한 신호의 크기는 최대값에 대하여 규격화 하였으며, 각 온도에 대한 신호는 서로 구별하여 보기 위하여 신호 크기 축에서 1.5 씩 더하여 그렸다. 그림 5는 여러 온도에서 회전 양자수 변화에 대한 신호의 크기의 변화를 잘 보여 주고 있다. 회전 양자수 J는 위의 그림에서 라만편이가 작을수록 큰 값을 가지고, 신호의 크기는 질소는 핵스핀의 영향으로 J 값의 변화에 대하여 교대로 변화한다. 이러한 각 회전 양자수에 대한 신호의 크기를 구하면 - 맥스웰-볼츠만 분포를 이루고 있음 - 기체의 온도를 측정할 수 있다.

2. 상온 질소의 CARS 신호 측정

CARS 신호를 측정할 챔버에 상온의 질소를 1 기압 주입하고 스톱스광의 파장을 바꾸어 가면서 질소의 신호를 측정하였다. 그림 6이 측정된 질소 신호와 1 기압 질소에 대한 CARS 신호의 이론값을 비교한 것이다. 실험 결과와 이론이 비교적 잘 일치하고 있음을 볼 수 있다. 여기서 회전 양자수가 큰 곳에서 측정된 신호와 이론이 약간 어긋나 보이는데 이는 스톱스 광으로 사용한 색소레이저가 두 개의 모드로 발진하면서 그 두개의 모드가 서로 광충위기(hopping) 하면서 생긴 결과로 보인다. 그러나 각 회전 양자수에 대한 신호의 크기는 대체로 잘 일치하는 것으로 볼 수 있다.

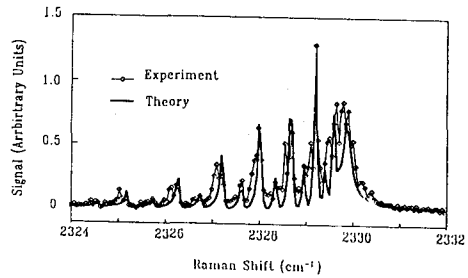


그림 6. 상온 1 기압 질소에 대한 CARS 신호 측정 및 계산 결과 비교.

V. 결론 및 토의

섭동이론을 이용하여 질소 기체에 대한 CARS 신호를 이론적으로 계산하는 프로그램을 완성하였다. 실험적으로 구한 상온 1 기압 질소 신호와 이론적으로 구한 분광선을 비교하여, 서로 잘 일치하는 좋은 결과를 얻었다.

CARS 신호를 이론적으로 취급할 때 온도가 3000 °C 이상이거나 측정하는 기체의 압력이 3 기압 이상이 되면 여기서 기술한 간단한 섭동이론을 사용하면 오차가 매우 커지므로 이완행렬의 비대각선 항을 모두 포함하여 계산하여야 하며 이에 대한 보완적인 연구가 필요하다. 그리고 실험에서 신호를 측정하기 위하여 검출기로 사용한 광증배관

의 선형성이 나빠서 좋은 분광을 얻을 수 없었다. 본 실험에서는 신호의 선형성이 우수한 실리콘 검출기를 사용하였는데, 앞으로 신호가 작은 영역에서 광증배관을 사용할 경우 검출기의 선형성에 대한 측정을 측정하고 개선하는 작업을 반드시 하여야 할 것으로 생각된다.

참고문헌

- [1] P.R.Regnier and J.P.E.Taran, *Appl.Phys.Lett.* 23, 240(1973).
- [2] J.H.Bechtel, *Appl.Opt.* 18, 2100(1971).
- [3] J.Hall and A.C.Eckbreth, in *Laser Applications*, J.F.Ready and R.K.Erf eds., Academic Press Inc., Orlando, 1984.
- [4] G.J.Rosasco, et al., *Chem.Phys.Lett.* 97, 435(1980).
- [5] M.L.Koszykowski, et al., *J.Opt.Soc.Am.* B3, 1164 (1986).
- [6] G.J.Rosasco, et al., *SPIE* 912, 167(1988).
- [7] P.W.Rosenkranz, *IEEE Trans.* AP-23, 498(1975).
- [8] E.R.Smith, *J.Chem.Phys.* 74, 6658(1981).
- [9] 한재원, 코히런트 라만 분광학연구, 박사후 연수보고서, 한국표준연구소, 1988.