

## High resolution spectrum of ethane near $1.67 \mu\text{m}$ measured by cavity ring-down spectroscopy

오명규, 이용훈, 최성철, 고도경, 이종민

광주과학기술원 고등광기술연구소 레이저분광학연구실

omkyu@gist.ac.kr

인간의 호흡가스 속에는 수 백 가지의 분자들이 포함되어 있으며, 그 가운데 일산화질소(NO), 이산화탄소, 아세톤, 에탄 등을 비롯한 수 십 가지의 분자들이 인간의 질병과 관련이 있는 것으로 알려져 있다[1]. 대부분의 분자들이 호흡가스 속에 ppb(parts per billion) 수준의 농도로 함유되어 있어서, 호흡가스의 정량분석을 통한 질병진단을 구현하기 위해서는 sub-ppb 수준의 측정감도가 요구된다. 현재까지 극미량 가스분석 방법으로서 GC-MS(Gas Chromatography-Mass Spectrometer), CRDS(Cavity Ring-Down spectroscopy), 광음향분광법(photo-acoustic spectroscopy), 직접흡수분광법(direct absorption spectroscopy), 금속산화물 반도체(MOS) 센서 등이 소개되었는데, 이 가운데 특히 CRDS는 감도가 탁월하고, 실시간 분석이 가능하여 가장 유망한 방법으로 알려져 있다.

에탄은 호흡가스 중에 10 ppb 이하의 농도로 존재하며, 지방암과 지질과산화(lipid peroxidation)의 질병표시자(disease marker)로 이용될 수 있어서, 최근에 활발히 연구되고 있는 분자이다[1-2]. 에탄은 중적외선 영역에 fundamental vibrational band가 존재하여, 이를 이용한 CRDS 관련 연구가 많이 발표되고 있지만, 근적외선 영역에서는 흡수가 상대적으로 약한 overtone vibrational band를 이용해야 하므로 고감도 구현이 어려워, 이 영역에서의 관련 연구가 본 연구팀의 결과를 제외하고는 아직까지 발표되지 않고 있다. 하지만, 근적외선 영역에서는 레이저 광원과 디텍터를 구하기가 쉬워 저렴하고, 소형화된 시스템을 만들기가 용이하며, 최근들어 CRDS 관련 기술 향상으로[3] 근적외선 영역에서도 ppt(parts per trillion) 수준의 물질분석이 가능해져서, 근적외선 영역의 CRDS가 질병진단을 비롯한 극미량 물질분석에 매우 유용하게 사용될 수 있을 것으로 전망된다.

본 연구에서는 근적외선 영역인  $1.65 - 1.68 \mu\text{m}$ 의 파장대역에서 에탄( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) 분자의 overtone 및 combination 진동밴드( $2\nu_1$ )의 단일 회전전이선들을 cw-CRDS 방법을 이용하여, 고감도, 고분해능으로 측정하였다. 전자적으로 바닥상태인 에탄의 스펙트럼은  $1.6 \mu\text{m}$  이하의 파장대역까지만 알려져 있으며,  $1.67 \mu\text{m}$  근처의  $2\nu_1$  밴드에 대해서는 FTIR 분광법을 이용한 기초연구가 발표되어 있기는 하지만[4], 진동밴드 내의 단일 회전전이선들에 대한 고분해능 스펙트럼은 아직까지 보고되지 않고 있다. 해당 영역에 대한 고분해능 스펙트럼은 에탄분자에 대한 새로운 정보를 제공하며, 에탄의 극미량 물질분석에 있어서 기초자료로 활용될 수 있다.

레이저 광원으로는 ECDL(New Focus,  $D_n < 300 \text{ kHz}$ , 파장영역:  $1.65 - 1.68 \mu\text{m}$ )을, 디텍터로는 InGaAs photo-receiver(New Focus 1811)를 사용하였고, 100 센티미터만큼 떨어진 고반사율 거울쌍(반사율: 99.89%)으로 공진기를 구성하였다. 공진기 모드( $\text{TEM}_{00}$ )의 여기는, piezo-electric transducer의 주기적인 길이변화를 통해 free spectral range 이상의 공진기 모드의 위치 변화를 유도하여, 입력 레이저가 공진기에 안정적으로 커플링되게 하는 fast sweeping 방식을 통해 구현하였다. 실험에서 측정된 진공 공진기의 ring-down 시간( $\tau$ )은  $2.998 \text{ ms}$ 이다.

에탄의 스펙트럼을 측정하기 위하여, 진공상태의 CRDS 셀에 에탄가스를 50 mTorr의 압력으로 채운

후, 레이저의 파장을 piezo-electric transducer를 이용해 30 GHz( $1 \text{ cm}^{-1}$ )의 주파수 범위 내에서 느리게 변화시켜 가며, 1 초에 50 개의 ring-down 신호를 분석하여  $\tau$ 의 평균값을 구함으로써 각 파장에 대한 에탄의 흡수계수를 구하였다. 레이저의 주파수를 보정하기 위하여, 온도가  $1 \text{ mK}^\circ$  범위로 안정화된 Fabry-Perot 간섭계( $\text{FSR} = 250.77 \pm 0.02 \text{ MHz}$ )의 투과신호와 메탄셀(메탄압력:50 torr, 길이:30 cm)의 흡수신호를 CRDS 신호와 동시에 얻었다. 보정된 레이저 주파수의 전체 파장영역에 걸친 총오차(1s)는 200 MHz(laser frequency deviation + FSR error)이다.

그림. 1은  $1.65 - 1.68 \mu\text{m}$ ( $5952.3 - 6042.3 \text{ cm}^{-1}$ )의 파장영역(파수영역)에서 측정된 고분해능 에탄 스펙트럼의 일부이다. 40 여 회의 독립적인 레이저 스캔에 의해 얻은 스펙트럼들을 합쳐 그림과 같은 결과를 얻었다. 에탄은  $2954 \text{ cm}^{-1}$ 에서 메틸기의 symmetric stretching에 의한  $\nu_1$  진동 밴드가 나타나는데, 우리가 관찰한 영역은  $\nu_1$  진동 밴드의 overtone ( $2\nu_1$ )에 해당한다. 측정 결과,  $1.655 - 1.6803 \mu\text{m}$  영역에서 에탄의 회전 전이선들을 분해하였으며, 이 회전 전이선들은  $2\nu_1$  밴드의  $^RQ$  branch에 해당한다[4]. 이 영역에서 가장 강하게 관찰되는 전이선의 경우 흡수단면적은  $6.0 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ 로 나타났으며, 흡수선의 모양은 주로 도플러 선폭증대의 결과이다. 본 연구에서 CRD spectrometer의 흡수 측정감도,  $a_{\text{min}}$ 는  $4.8 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}/\sqrt{\text{Hz}}$ 인 것으로 판명되었는데, 에탄에 대한 농도 측정감도는 저압( $< 50 \text{ Torr}$ )에서는 초당 33 ppb이고, 대기압 조건(760 Torr)에서는 collisional broadening에 의해 흡수율이 낮아져 초당 100 ppb 정도가 될 것으로 보인다.

반사율이 99.99% 이상인 거울을 사용하면, 본 연구에서 제안한 근적외선 영역의 cw-CRDS를 통해 에탄 분자를 1 ppb 이하의 감도로 분석할 수 있을 것으로 예상된다.

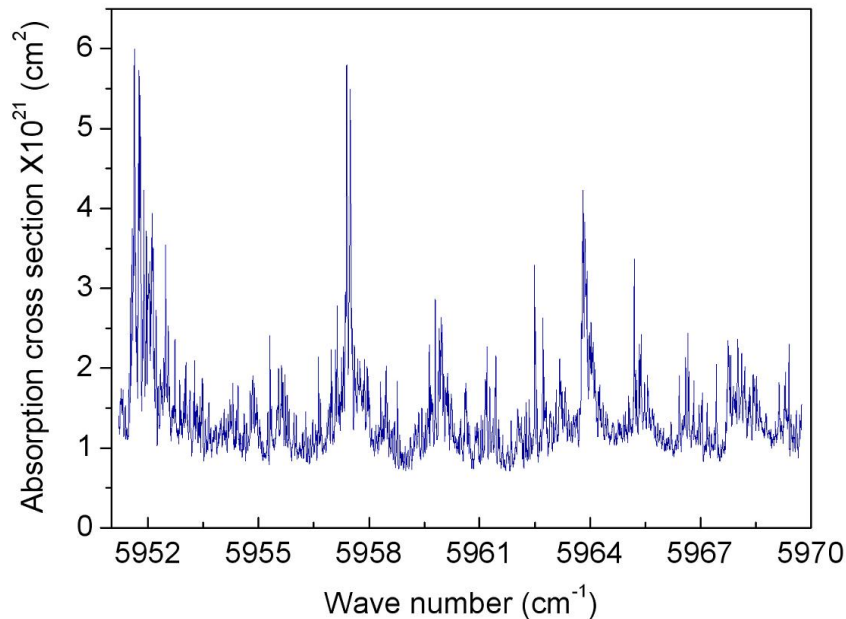


그림 1. Cw-CRDS로 측정된 에탄의 overtone vibrational band의 분광 스펙트럼[일부].

[참고문헌]

- [1] Manfred Murtz, Optics & Photonics News, **January**, 30 ( 2005)
- [2] G. von Basum, *et al.*, Opt. Lett. **29**, 797 (2004)
- [3] Jun Ye, Long-Sheng Ma, and John L. Hall, J. Opt. Soc. Am. B **15**, 6 (1998)
- [4] Lincoln G. Smith, J. Chem. Phys. **17**, 139 (1948)