

〈 논문 〉

단일입자 질량분석기를 이용한 서브마이크론 입자의 특성화 (I)

- 입자의 크기와 질량분광신호의 비선형성 -

이 동 근[†] · Michael R. Zachariah^{*}

(2004년 9월 2일 접수, 2005년 2월 15일 심사완료)

Characterization of Submicron Particles Using a Single Particle Mass Spectrometer (I)

- Non-Linear Correlation Between Particle Size and Mass Spectra Signals -

Donggeun Lee and Michael R. Zachariah

Key Words : Submicron Particles(서브마이크론 입자), Single Particle Mass Spectrometer(단일입자 질량분석기), Size(크기), Elemental Composition(원소조성)

Abstract

In this paper, we are proposing a robust tool which is capable of measuring the size and elemental composition of submicron particles from twenty to several hundreds nanometers at the same time, i.e., named Single Particle Mass Spectrometer (SPMS). The home-made SPMS employs a laser ablation/multi-photon ionization method to tear a nanoparticle into the constituent elemental ions. One thing different from the conventional Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometer (ATOFMS) is the power of the ionization laser. Much strong laser used in this work makes it possible to generate elemental ions rather than molecular ions from a nanoparticle. Also the use of high power laser may guarantee a complete ionization of a particle, which was confirmed by the existence of multiple charged ions. If a particle is evaporated/ionized completely and detected through electric field-free TOF tube without any loss, we can extract the original particle volume from the measured total ion numbers. Collecting a number of particles mass spectra, we get a database of size and elemental composition of nanoparticles, with which we may take a look into any kinds of chemical reaction occurring at nanoscale. Several issues related to size estimation by SPMS will be discussed.

1. 서 론

마이크론 입자 또는 bulk 샘플에 비해 현격히 다른 나노입자의 많은 특성들은 나노미터의 크기에 기인한다.⁽¹⁾ 현재 나노입자의 크기를 in-situ로 측정하는 방법은 미국 TSI사의 Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)라는 이름으로 상용화 될 정도로 이미 확립되었다. 그러나 입자의 생성 과정 중에 입자의 조성을 분석하는 방법은 아직 유아기 단계라고 볼 수 있다.⁽²⁾ 에어로졸 입자의 화학적 조성을 측정하기 위하여 전통적으로 사용되었던

방법은 입자를 적절한 충돌판 (impactor) 또는 필터에 샘플링한 후 일반적으로 다른 측정장소로 보관, 이동 후 분석하게 되는데, 이 과정 중 발생할 수 있는 오차요인은 특히 환경입자에서 나타난다. 예를 들면, 휘발성의 VOC (Volatile Organic Compounds) 또는 디젤배출입자의 SOF(Solid Organic Fraction), 반응 중 흡착된 수분 등은 샘플링한 후 보관 과정 중에 증발되므로 분석된 조성 중 휘발성 성분의 함량이 감소하게 된다. 반면에 보관 중 대기의 수분과 입자 샘플의 표면에서 표면 가수분해반응의 경우에는 휘발성이 과대평가 된다.⁽³⁾ 따라서 입자의 생성 또는 반응과정 중에 발생하는 입자의 크기와 조성의 변화를 in-situ로 모니터링 할 수 있는 이상적인 도구가 나노미터 수준에서 발생하는 입자의 생성 또는 반응 기구를 알아내기 위하여 필요하다.

[†] 책임저자, 회원, 부산대학교 기계공학부
E-mail : donglee@pusan.ac.kr
TEL : (051)510-2365 FAX : (051)512-5236

^{*} Dept. of Mechanical Eng., University of Maryland

그리하여 단일입자 질량분석기 또는 에어로졸 질량분석기(Aerosol Mass Spectrometer, AMS)가 지난 10년간 최초 Prather 그룹에서 에어로졸 비행튜브형 질량분석기 (ATOFMS)를 개발한 이래로, 많은 연구자들이 단일 에어로졸 입자의 크기와 조성을 동시에 실시간으로 분석 가능한 도구를 개발, 발전시켜 왔고, 역시 TSI사에서 상용화된 모델을 판매하고 있다.⁽⁴⁾ 그러나 대부분의 AMS는 입자의 크기를 동시에 측정가능하면서 측정율을 높이기 위하여 레이저 광산란을 이용한다. 광산란의 특성상 산란강도는 입자의 크기에 크게 의존(~입자부피²)하므로, 측정하고자 하는 입자의 크기가 작아짐에 따라 급격히 산란강도가 작아진다. 따라서 통상적인 AMS의 입자 크기 측정가능 범위는 200nm이상으로 한정된다. 현재 측정이 필요한 에어로졸의 크기는 많은 경우 20~200nm이므로 전술한 이상적인 도구에는 미치지 못한다.

이에 Bell lab.의 Reents 그룹에서는, 측정된 질량분광의 크기와 최초 입자의 부피와의 선형적인 관계가 존재함을 밝혔고 이를 이용하여 한번의 질량분광을 측정하여 한 개 단일입자의 크기와 조성을 동시에 측정할 수 있음을 처음으로 보고하였다.⁽⁵⁾ 또한 입자를 증발/이온화 시키는데 필요한 에너지보다 더 큰 에너지의 레이저 빔을 조사할 경우 다차로 대전된 양이온을 얻을 수 있었으며, 10% 이상의 다차 대전된 이온을 가지는 질량분광 신호만을 선별하여 측정할 결과 10% 내의 오차로 입자의 조성을 정확히 측정할 수 있음을 밝혔다. 그러나, 입자의 크기분포의 경우 DMA(Differential Mobility Analyzer)에 의한 크기분포 결과와 비교할 때 훨씬 좁은 분포를 제시하여 크기 측정에 있어서는 상당한 오차를 수반하는 문제가 있다. 또한 모세관을 이용하여 에어로졸을 전송하므로 레이저 펄스의 초점 위치에서 압력이 10^{-3} torr로 상당히 높기 때문에, 생성된 이온과 주위 가스분자와의 충돌과, 생성된 이온간의 충돌에 의한 이온 Charge의 전달현상(Charge transfer)이 예측된다. 즉, 이온의 charge가 더 낮은 이온화 포텐셜(Ionization potential, IP)을 가지는 이온, 다시 말하면, 이온화가 잘되는 성분으로 전달되는 현상이 우려되므로 아주 높은 IP를 가지는 He를 입자의 전송 가스로 사용하여야 하는 한계를 가진다. 이는 대기 또는 공기를 사용하는 에어로졸, 환경 입자 등에는 적용할 수 없는 심각한 단점이 된다.

그 후 본 연구의 선행연구로서, 기본적으로는 Reents 그룹에서 제시한 방법을 이용하지만 입자 전송을 위하여 미네소타 대학의 Liu에 의해 제안된 공기역학렌즈(Aerodynamic lens)^(6,7)를 이용하여 전송가스의 종류에 관계없이 20~300nm 범위의 나노입자를 약 60% 정도의 전송효율로 0.5Hz정도로 측정할 수 있음을 보고하였다.⁽²⁾ 또한 분무열분해법에 의해 금속산화물 나노입자를 제조하는 공정

중 발생하는 나노입자 표면에서의 열분해 반응 동역학을 측정하여 기존의 열분석법(thermal analysis)을 이용한 파우더 상태의 벌크 샘플 경우의 활성화 에너지에 비해 나노 스케일에서는 현저히 작은 활성화 에너지를 가짐을 처음으로 밝혔다.

본 연구에서는 Charge 전달이 무시될 수 있는 초고진공도를 유지하면서, 넓은 크기분포의 나노입자 크기를 예측하기 위하여 Reents 그룹과는 다르게 비선형적인 질량분광-초기입자크기 관계를 처음으로 발표하고, 비선형성은 레이저에 의해 입자를 이온화 할 경우, 생성된 이온의 초기운동에너지가 측정효율에 큰 영향을 미침을 밝히고자 한다. 또한 그 에너지는 입자의 크기, 엄밀히 말하면 입자의 표면적에 비례함을 이론적인 연구와 병행하여 밝힌다.

2. 실험

2.1 단일입자 질량분석기

Fig. 1에 단일입자 질량분석기의 개략도를 나타내었다. 에어로졸 입자부는 여러 개의 오리피스로 구성된 공기역학렌즈와 250l/s로 구동되는 첫 번째 진공챔버(10^{-2} torr), 건조펌프와 같은 유량으로 펌핑되어 10^{-6} torr로 유지되는 두 번째 챔버로 구성되고 대부분의 전송가스는 형성된 입자빔으로부터 분리되어 첫 번째 챔버로 배출된다. 입자빔은 직경 6mm, 길이 1cm의 skimmer를 통과하여 두 번째 챔버로 이동된다.

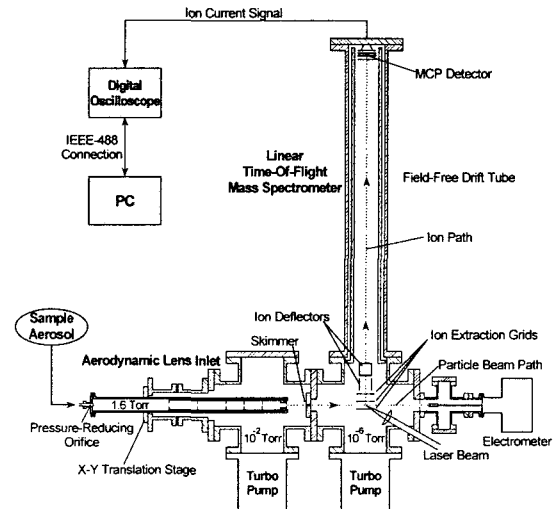


Fig. 1 Schematic of single particle mass spectrometer

이때 2차 하모닉의 녹색100mJ Nd:YAG레이저 펄스가 10Hz로 반복적으로 조사된다. 레이저의 초점에서 레이저 파워는 약 $2.5 \times 10^{10} \text{ W/cm}^2$ 이다. 입자가 이온화된 후 생성된 양이온은 Fig. 2에서와 같이 직류전기장에 의하여 가속 후 전기적 중성으로 유지되는 비행투브(TOF) 내를 비행하면서 이온의 질량에 따라 속도가 달라지므로 각각의 해당이온 그룹으로 분류된다. 또한 고속 실리콘 검출기로 측정된 레이저 빔의 조사시간($t=0$)으로부터 이온이 도달한 비행시간과 각 시간대별로 도달한 이온의 개수를 증폭한 신호크기를 500MHz로 동작하는 오실로스코프에 저장하여 질량분광을 측정하게 된다. 더 자세한 정보는 Mahadevan 등⁽²⁾에 발표되었다.

2.2 나노입자발생

본 연구에서 사용된 입자는 0.5% NaCl 수용액을 분무하여 건조하는 분무건조법을 이용하여 제조되었고 기존의 SMPS를 이용하여 측정된 결과는 뒤에 SPMS를 이용한 결과와 비교될 것이다. Fig. 3에 생성된 70nm NaCl입자의 질량분광의 예를 나타내었다.

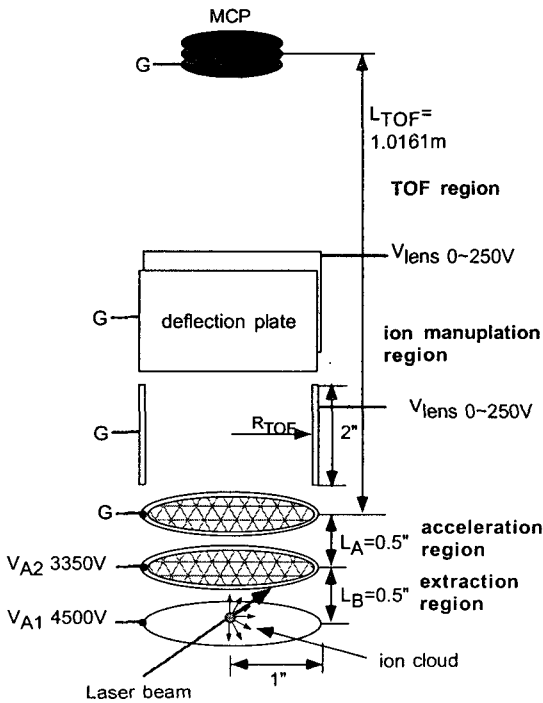


Fig. 2 Detail configuration of TOF-detector assembly

2.3 원소조성의 결정

Fig. 3에서 2가로 대전된 이온이 각각 발견되었고, Fig. 1에서 입자가 이온화되는 영역의 압력이 초 고진공임을 고려할 때 Reents와 Ge⁽⁵⁾에서의 전송가스와 생성 이온과의 charge 전달현상은 심각하지 않을 것으로 추정된다. 또한 생성된 Na와 Cl이온간의 charge 전달 역시 다차로 충전된 이온이 존재하므로 무시할 수 있다.

이 때 측정된 각 이온의 분광 피크를 시간에 대해 적분하여 합하면 각 이온의 원래의 개수, 즉 입자를 구성하는 각 성분의 원자 개수에 비례하게 된다. 따라서 NaCl의 경우 입자내의 Na 분율, 즉 $\text{Na}/(\text{Na}+\text{Cl})$ 은 이론적으로 0.5가 되어야 한다. 약 168개의 NaCl입자의 분석결과 평균값은 정확히 이론값과 일치하고 입자 조성의 분포 역시 20% 내로 좁았다.

입자의 완전 증발/이온화가 이루어 지고 생성된 이온이 모두 검출되었다면 각 이온의 피크의 시간에 대한 적분값의 전체 합은 입자의 부피에 비례하게 된다. 이 때 질량분광의 전체 피크 면적과 최초 입자의 부피와의 관계는 Reents와 Ge의 결과와 같이 선형적인 관계가 되어야 한다. 그러나 본 연구에서는 Fig. 4에 도시한 바와 같이 DMA를 이용하여 크기 분류된 NaCl입자에 대한 입자크기-질량분광의 비선형성을 관찰하였다. 여기서 비선형성의 원인을 규명할 필요가 있고, 이에 전술한 가정이 성립하지 않을 경우를 한번 더 언급하고자 한다. 구성 원소의 증발/이온화 에너지보다 1000배 이상의 강한 레이저를 사용하였기 때문에 완전 이온화의 논점은 제외되고 모두 양이온이 형성될 것을 예상할 수 있다.⁽⁵⁾ 각 이온의 이온화 포텐셜 에너지 이상을 공급하여 2차 대전 이온이 발견되었기에 충전전달의 우려도 피할 수 있다. 그렇다면 비선형성과 관련된 가정 중 남은 것은 생성된

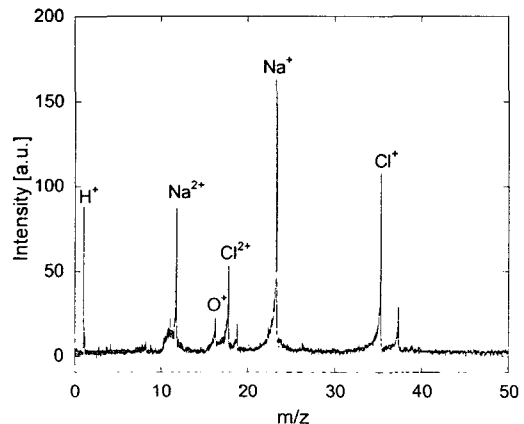


Fig. 3 Mass spectrum from a 70nm NaCl particle

양이온의 검출 전까지 이동하는 중에 발생된 손실 일 것이다. 실제로 이 가정은 누구도 고려하지 않았던 것으로 다음절에서 상술할 이온 이동 모사로 규명된다.

3. 이온 측정 효율 모사

3.1 이온의 이동 손실

본 연구에서 Fig. 2의 레이저 초점주위를 확대한 Fig. 5에서 나타낸 바와 같이 레이저초점에서 초기 평균 운동에너지 KE로 방사상으로 방출되는 이온이 이온검출기 (microchannel plate, MCP)에 도달할 때까지의 이동경로를 예측하기 위한 간단한 모델을 세웠다.

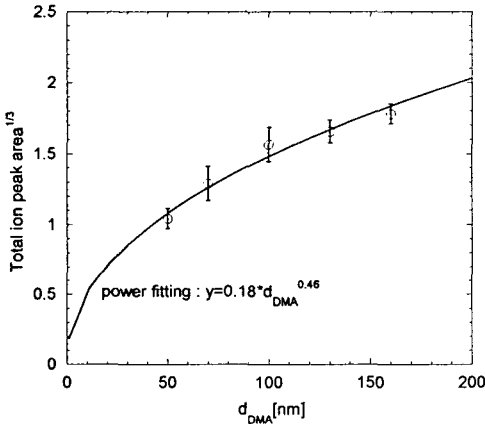


Fig. 4 Non-linear correlation of peak area with particle Size

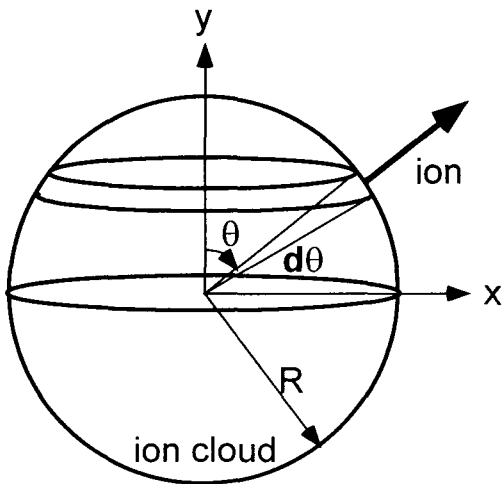


Fig. 5 Geometrical configuration of ion cloud

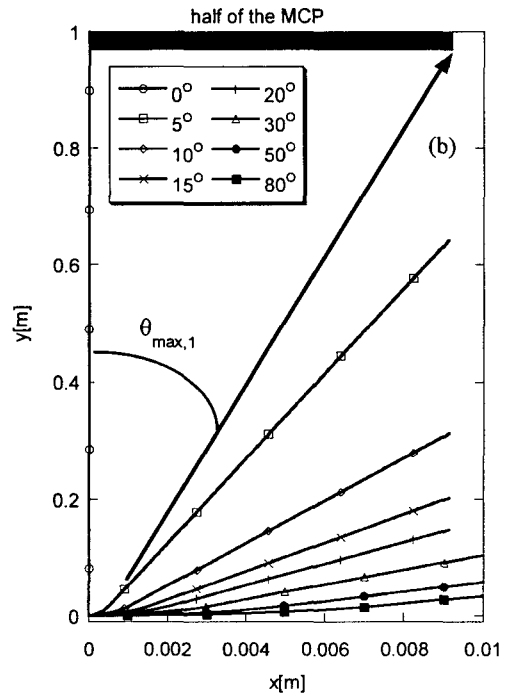
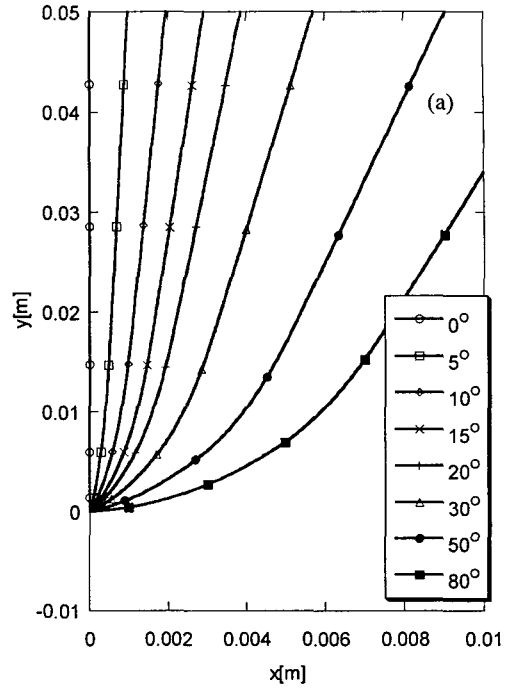


Fig. 6 Trajectories of ions ejected at different angle with kinetic energy of 100eV: the number denotes the ejection angle

원점에서 질량 m 의 이온이 각 θ , 운동에너지 $KE[eV]$ 로 방출될 때 수평방향 속도 v_{0x} 는 $\sqrt{2KE/m} \sin \theta$ 가 되고 가해진 전기장 안에서 이온의 운동은 다음의 Newton 방정식에 의하여 결정된다.

$$\vec{v}(t+dt) = \vec{v}(t) + \int_t^{t+dt} \vec{F}(t)/m dt \quad (1)$$

$$\vec{r}(t+dt) = \vec{r}(t) + \int_t^{t+dt} \vec{v}(t) dt \quad (2)$$

최초 시간 0초, 원점 ($x=y=0$, 즉 레이저 초점)에서 TOF 튜브 중심축에 대한 각 $\theta = 0$ 에서부터 시작하여 이온의 수직방향 위치 y 와 반경방향 위치 x 를 위 식을 이용하여 Fig. 2에서의 3가지 다른 전기장 영역 (전기장의 세기 $E_B = 906V/cm$, $E_A = 2638V/cm$, $E_{TOF} = 0$)을 통과하여 y 가 MCP의 위치에 도달할 때까지 반복적으로 계산한다. $\theta = 180^\circ$ 가 될 때까지 각도를 증가시키고 각각의 각도에서 반복하여 계산한다. Fig. 6에 100eV로 여러가지 각도로 방사되는 이온 궤적의 한 예를 나타내었다. 전기장세기 E_B , E_A 로 유지되는 추출, 가속구간에서의 이온의 궤적을 확대하여 Fig. 6(a)에 나타내었다. 각도별 이온이 MCP에 도달하거나 이동 중 TOF 튜브의 내벽과 충돌하여 소멸되는 전체 경로를 Fig. 6(b)에 MCP의 절반의 실제 크기와 함께 나타내었다. Fig. 6(b)에서 $\theta_{max,1}$ 은 $0^\circ \sim 90^\circ$ 중 최대로 측정될 수 있는 이온의 방출각을 나타내며 $0^\circ \sim \theta_{max,1}$ 까지만 측정 가능함을 의미한다. 또한 $90^\circ \sim 180^\circ$ 구간에서도 유사한 개념으로 두번째 최소 측정가능 방출각 $\theta_{max,2}$ 가 정의되며, 실제로 $\theta_{max,1}$ 과 아주 가까운 값을 가짐으로 밝혀졌다. 즉 측정가능 구간은 $0^\circ \sim \theta_{max,1}$ 과 $\theta_{max,2} \sim 180^\circ$ 이 된다.

3.2 이온의 측정효율

Fig. 5에서와 같이 이온의 축방향 대칭성을 고려하면, 같은 각도로 방사되는 이온의 수는, 일정한 이온밀도를 가정⁽⁸⁾할 때, 그림에서와 같이 표면의 $d\theta$ 에 대응하는 피의 상대적인 면적으로 표현할 수 있으므로, 방사각 θ 가 증가할수록 이온의 수는 $2\pi \sin(\theta)$ 에 비례하여 많아진다. 그런데 큰 운동에너지로 방출될수록 좁은 방출각 구간의 이온 (위의 예에서는 $\theta \leq 3^\circ$)만 검출된다. 초기 이온의 수 (전체 이온구름의 표면적)에 비해 검출된 이온 수의 비는 검출된 각도범위에 의존하므로, 전체 측정효율은 다음의 식으로 정의할 수 있다.

$$DE = \frac{\int_0^{\theta_{max,1}} N_i d\theta + \int_{\theta_{max,2}}^{\pi} N_i d\theta}{\int_0^{\pi} N_i d\theta} \quad (3)$$

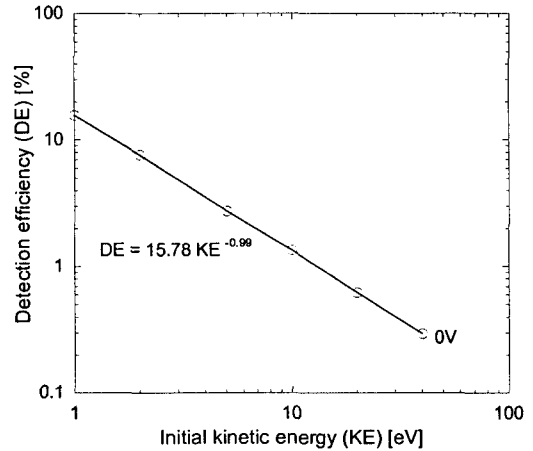


Fig. 7 Effect of energetic ion formation on DE

앞 식에서 DE는 측정효율 (Detection efficiency), N_i 는 θ_i 로 방출되는 이온의 상대적인 개수 [$= 2\pi \sin(\theta)$], $\theta_{max,1}$ 은 0도에서부터 시작하여 검출될 수 있는 최대각도, $\theta_{max,2}$ 는 비검출 각도 구간을 지나 다시 처음으로 검출되는 각도를 나타낸다. 각각의 KE에 대해 위의 궤적, $\theta_{max,1}$ 과 $\theta_{max,2}$, DE를 계산하여 초기 이온의 운동에너지에 대한 측정효율을 Fig. 7에 나타내었다. 예상한 바와 같이 운동에너지가 클수록 이온의 측정효율이 $KE^{-0.99}$ 에 비례하여 작아짐을 알 수 있다.

4. 결과 및 토의

4.1 KE와 입자의 크기의 상호관계

Fig. 4의 비선형성을 설명하기 위하여, 본 연구에서는 이온의 생성 후 추출, 가속, 비행, 측정까지의 이동 중 발생하는 손실의 개념을 도입하였다. 즉, 입자의 크기가 커질수록 손실이 커짐을 증명하면 된다. 전절에서의 결과를 고려하면, 이온의 KE가 커질수록 이온손실은 커지고 원래의 이온의 수보다 훨씬 적은 수의 이온만을 측정하게 된다. 따라서, 입자의 크기가 커질수록 더 큰 KE로 이온이 방사된다는 가설을 증명하는 것이 필요하다.

Fig. 4와 7에서의 상관관계가 power 법칙을 따름을 고려할 때 KE역시 입자의 크기의 α 승으로 비례한다는 가정이 타당해 보인다. 실제로, 본 연구에 사용된 레이저 펄스의 에너지는, 입자의 결합 에너지, 구성이온의 이온화 포텐셜, 주어진 크기의 입자를 구성하는 원자의 개수를 고려할 때 구성원자를 모두 1가의 양이온으로 이온화하는데 필요한 에너지보다 수 천배 이상이다.^(2,5) 이를 고려하면, 초기입자는 레이저에 의해 구형의 양이온 구름

로 변환되고 양이온간의 쿨롱 반발력에 의한 1차원적인 방사상의 이온방출이 예상된다. 이온이 일정한 농도(ion charge density)로 이온구름을 형성하고, 이때 그 구름의 부피는 이온의 개수에 비례하므로,⁽⁸⁻¹⁰⁾ 초기 입자의 부피에 비례하게 된다. 일정 이온농도로 균일하게 분포하는 양이온간의 쿨롱 반발력을 상상하면, 최외각 즉 표면에 분포하는 이온은 표면적에 비례하여 많은 수를 가진다. 또한 표면이온은 내부에 존재하는 모든 양이온의 개수에 비례하는 반발력을 느껴, 가장 큰 운동에너지를 가지게 된다. 반면, 내부의 이온은 외부에서 안쪽으로 미는 힘과, 그 위치보다 안쪽의 이온에 의해 훨씬 약한 반발력으로 방출되며, 그 수는 표면에 존재하는 이온보다 훨씬 적다. 따라서, 표면이온이 질량분광의 크기에 결정적으로 기여하게 되고, 가장 주된 표면이온의 수는 최초 입자의 표면적($\propto d_p^2$)에 비례하게 되므로, 1차원적인 방출과 관련된 오차를 고려하더라도, KE는 power law로 상관관계를 가진다는 가정은 타당하다.

현재까지 얻은 두 관계식, $KE \sim d_p^\alpha$, $DE = KE^{0.99}$ 로부터 아래 식을 얻었다.

$$DE \sim d_p^{-0.99\alpha} \tag{4}$$

남은 변수인 α 를 구하기 위하여 Fig. 4의 결과를 다음과 같이 이용하였다. DE는 아래 식 (5)와 같이 정의할 수 있다. 분모의 측정된 이온의 수는 측정된 질량분광의 전체 피크 면적(total peak area, TPA)에 비례하고, 입자를 구성하는 전체 이온의 수, 즉 원자의 수는 초기입자의 부피에 비례한다. 측정된 TPA를 초기입자부피 d_p^3 으로 나눈 값이 DE에 비례하게 된다. 이때, Fig. 4의 관계식 ($TPA^{1/3} \sim d_p^{0.46}$)을 이용하면 실험에 의한 정의 $DE \sim TPA/d_p^3 \sim d_{DMA}^{-1.62} \sim d_p^{-1.62}$ 를 유도할 수 있다.

$$DE = \frac{\text{detected ion number}}{\text{total number of ions from a particle}} \tag{5}$$

$$DE \sim TPA/d_p^3 \sim d_{DMA}^{-1.62} \sim d_p^{-1.62} \tag{6}$$

정육면체 형상의 NaCl의 경우 운동도 증가 직경 d_{DMA} 는 구형으로 가정할 경우의 부피등가직경과 10% 내로 근사된다.⁽¹¹⁾ 따라서 실험과 이론적으로 구한 DE의 d_p 의존성이 같아야 하므로, 식 (4)와 (5)로부터 α 는 1.64이다. α 의 원래 의미 ($KE \sim d_p^\alpha$)를 다시 생각할 때, KE는 입자의 크기의 1.64승으로 증가함을 알 수 있었다. 분자동력학 모사⁽¹²⁾의 결과, 초기 이온은 강한 레이저의 조사로 인한 생성 후 강한 쿨롱 반발력에 의하여 팽창하면서 수 pico초 내로 큰 KE를 얻게 되고, KE는 초기입자의 표면적에 비례하여 증가함을 알 수 있었

으므로, 본 연구에서 사용한 모델링과 실험의 결과인 1.64와 합리적으로 일치하였다.

4.2 입자의 크기분포 예측

이상과 같이 초기입자의 크기에 따라 다른 KE를 가지는 이온이 생성되고, 그 이온의 측정효율 역시 입자의 크기에 의존하므로, Fig. 4의 입자크기에 의존하는 비선형적인 상관관계를 구할 수 있었다. 이를 이용하여 2800 여개의 NaCl입자에 대해 측정된 질량분광을 분석하여 입자의 크기 데이터 베이스를 구하였다. 크기 구간별로 계수한 후 그 frequency는 SMPS를 이용하여 측정된 수 농도 [$\#/cm^3$]와 일치하여야 한다. Fig. 8에서 나타난 바와 같이 본 연구에서 제시한 크기에측 방법과 기존의 크기측정법인 SMPS의 결과가 잘 일치함을 알 수 있다.

4.3 초기 이온 질량이 DE에 미치는 영향

지금까지 이온의 운동에너지가 측정효율 또는 이온의 전송손실에 미치는 영향에 관하여 토의하였다. 그러나 다른 질량을 가지는 이온이 공존할 경우에도 크기에 의존하는 이온손실과 측정효율의 경향이 유지될 것인지에 관한 의문이 여전히 남는다. 초기 이온의 질량이 다른 경우, 이온의 손실이 만약 달라지면, 이온손실이 큰 이온은 적게 측정되고, 반면에 손실이 적은 이온이 주로 관찰될 것이다. 즉, 서로 다른 질량의 원자로 구성된 화합물의 경우, 손실에 따라 원래와 다른 조성비로 관찰될 것이다.

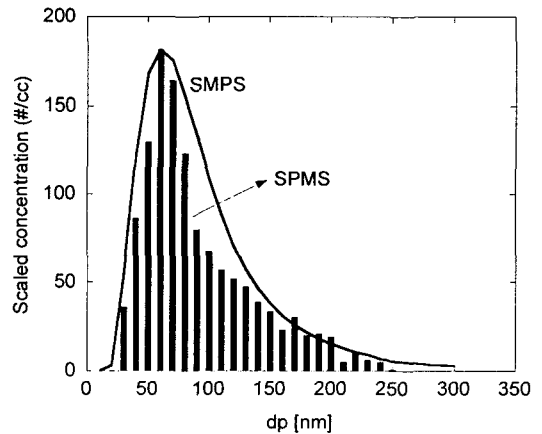


Fig. 8 Comparison of SPMS-estimated size distribution with SMPS

2.3 절에서 나타낸 바와 같이 서로 다른 질량을 가지는 원자로 구성된 NaCl의 경우에도 그 조성비가 이론적인 값과 잘 일치하였음을 고려하면, 이온 질량이 DE에 미치는 영향은 없을 것 같다. 실제로 이온이 컬럼 반발력에 의해 팽창하고 이온이 가지는 운동에너지는 질량에 무관함은 다음과 같이 쉽게 증명할 수 있다. 식 (3)에서의 $\theta_{max,1}$ 에서 이온의 반경방향 위치는 다음 식 (7)로 표시된다.

$$|x| = v_{ox} * TOF = \sqrt{2KE / m} \sin \theta_{max,1} * TOF = R_{TOF} \quad (7)$$

이 때 본 실험에서 사용된 3개 영역의 비행튜브에서 계산된 비행시간 (TOF)는 다음의 식 (8)로 유도된다. 식 (7)와 식 (8)에서 TOF를 소거하고 $\theta_{max,1}$ 에 대해 정리하면 이온의 질량에는 무관함을 알 수 있고, DE는 직접적으로 $\theta_{max,1}$ 에 비례하므로 DE역시 이온의 질량이 달라도 무관함을 증명할 수 있다. 따라서, SPMS를 이용할 경우 서로 다른 질량의 원자로 구성된 입자 개개의 이론적인 조성비를 측정할 수 있게 된다.

$$TOF = \frac{\sqrt{2m}}{qE_B} \left\{ -\sqrt{E_k \cos \theta + \sqrt{E_k \cos^2 \theta + qE_B L_B / 2}} \right. \\ \left. + \frac{\sqrt{2m}}{qE_A} \left\{ \sqrt{E_k \cos^2 \theta + qE_B L_B / 2} \right. \right. \\ \left. \left. + \sqrt{E_k \cos^2 \theta + qE_B L_B / 2 + qE_A L_A} \right\} \right. \\ \left. + \frac{L_{TOF} \sqrt{2m}}{2\sqrt{E_k \cos^2 \theta + qE_B L_B / 2 + qE_A L_A}} \right\} \propto \sqrt{m} \quad (8)$$

5. 결론

본 연구에서는 단일입자 질량분석기를 이용하여 나노입자의 크기, 크기분포와 조성을 동시에 분석할 수 있음을 처음으로 보였고, 크기 예측을 위하여 사용된 입자의 크기-질량분포크기의 관계가 선형이 아닌 비선형임을 보고하였다. 또한 이 비선형성은 입자의 크기에 강하게 의존하는 이온의 전송손실 또는 측정효율에 기인함을 처음으로 밝혔다. 마지막으로, 레이저 이온화에 의한 이온의 초기 운동에너지는 초기입자의 표면적에 근사적으로 비례함을 밝혔다.

후 기

본 연구는 환경부 차세대핵심환경기술개발사업

(과제번호: 102-041-029)의 지원으로 수행되었으며, 이에 관계자 여러분께 감사 드립니다.

참고문헌

- (1) Prastinis, S.E., 1998, "Flame Aerosol Synthesis of Ceramic Powders," *Prog. Energy Combust. Sci.*, Vol. 24, p. 197.
- (2) Mahadevan, R., Lee, D., Sakurai, H. and Zachariah, M.R., 2002, "Measurements of Condensed-Phase Reaction Kinetics in the Aerosol Phase Using Single Particle Mass Spectrometry," *J. Phys. Chem. A*, Vol. 106, pp. 11083~11092.
- (3) Appel, B.R., In *Aerosol Measurement: Principle, Techniques, and Applications*; Willeke, K., Baron, P.A., Eds.; *Van Nostrand Reinhold*, New York, pp. 233~259.
- (4) Noble, C.A. and Prather, K.A., 2000, "Real-Time Single Particle Mass Spectrometry: A Historical Review of a Quarter Century of Chemical Analysis of Aerosols," *Mass Spectrum. Rev.*, Vol. 19, pp. 248~274.
- (5) Reents, W.D. and Ge, Z., 2000, "Simultaneous Elemental Composition and Size Distributions of Sub-Micron Particles in Real Time Using Laser Atomization/Ionization Mass Spectrometry," *Aerosol Sci. Tech.*, Vol. 33, pp. 122~134.
- (6) Liu, P., Ziemann, P.J., Kittelson, D.B. and McMurry, P.H., 1995, "Generating Particle Beams of Controlled Dimensions and Divergence: I. Theory of Particle Motion in Aerodynamic Lenses and Nozzle Expansions," *Aerosol Sci. Tech.*, Vol. 22, p. 293.
- (7) Liu, P., Ziemann, P.J., Kittelson, D.B. and McMurry, P.H., 1995, "Generating Particle Beams of Controlled Dimensions and Divergence: II. Experimental Evaluation of Particle Motion in Aerodynamic Lenses and Nozzle Expansions," *Aerosol Sci. Tech.*, Vol. 22, p. 314.
- (8) Ditmire, T., Donnelly, T., Rubenchik, A.M., Falcone, R.W. and Perry, M.D., 1996, "Interaction of Intense Laser Pulses with Atomic Clusters," *Phys. Rev. A*, Vol. 53, No. 5, pp. 3379~3402.
- (9) Ditmire, T., 1998, "Simulation of Exploding Clusters Ionized by High-Intensity Femtosecond Laser Pulses," *Phys. Rev. A*, Vol. 57, No. 6, p. R4094.
- (10) Milchberg, H.M., McNaught, S.J. and Parra, E., 2001, "Plasma Hydrodynamics of the Intense Laser-Cluster Interaction," *Phys. Rev. E*, Vol. 64, p. 056402.
- (11) Park, K., Kittelson, D.B., Zachariah, M.R. and McMurry, P.H., 2004, "Measurement of Inherent Material Density of Nanoparticle Agglomerates," *J. Nanoparticle Research*, Vol. 6, pp. 267~272.
- (12) Lee, D., 2005, "High Energetic Ion Formation by Nanosecond Nd:YAG Laser Pulse: Effects on a Peak Shape of Single Particle Mass Spectrum," will be submitted to *Phys. Rev. B*.