

시간 상관 단일 광자 계수기의 동작 특성과 형광 수명 시간 측정에서의 응용

고동섭, 정흥식, 김 용
연세대학교 물리학과

Operating Characteristics of a Time-Correlated Single Photon Counting System and its Application to Fluorescence Life Time Measurements.

D.S. Ko, H.S. Jung^o and U. Kim
Department of Physics, Yonsei University

Abstracts

A time-correlated single photon counting system combined with a modelocked Ar⁺ laser has been utilized to measure the fluorescence decay. A side-on type photomultiplier tube has been used as a photon detector. By restricting the sensitive area and the position of the photocathode, the transit time differences of photoelectrons in PMT has been reduced. The fluorescence life time of rhodamin 6G in ethylene glycol measured 3.9±10 ns.

1. 서 론

형광 수명 시간을 측정하면 물질의 광 물리적 연구에 있어 많은 정보를 얻을 수 있다. 시간 상관 단일 광자계수법 (Time-correlated Single Photon Counting, TC-SPC)은 1960년대⁽¹⁾ 이후로 형광 수명 시간을 측정하는 방법으로 개발되어 물리, 생물, 화학 분야에서 원자나 분자의 천이과정을 연구하는데 많은 기여를 했다. 이 방법은 광 증배관 (Photomultiplier tube, PMT)이나 photodiode 와 같은 단일 광자검출기를 사용한다. 광검출기를 사용하는 다른 방법의 시간 상관 분광법보다 시간 분해능이 좋고 넓은 범위에서 직선성과 정확성을 가지고 있다. 특히 PMT 는 photodiode 에 비해 응답시간은 늦지만 빛의 세기에 민감하여 단일 광자검출기로 널리 사용된다. TC-SPC 를 구성하는 전기장치는 빠른 응답속도 (10-20 ps) 와 안정성을 가지고 있어 전체적인 system 의 분해능은 주로 PMT 에 의해 결정된다. 따라서 광증배관의

시간특성을 조사하여 적절한 동작조건으로 TC-SPC 장치를 작동시키는 것은 매우 중요하다. 본 논문에서는 side-on type PMT (Hamamatsu model R928)을 단일광자 검출기로 사용한 TC-SPC 장치를 구성하여 동작특성을 조사하였고 색소레이저에서 중요한 활성매질로 사용되는 rhodamin 6G(Rh 6G)의 형광 수명시간을 측정하였다.

2. 본 론

TC-SPC 는 시료를 여기시킨후 형광 시간의 모양을 측정하는 통계적 방법으로 여기시간과 방출 시간 사이의 관계에 대한 "Start" 와 "stop" 신호가 time to amplitude converter (TAC) 에 의해 전압으로 변환됨으로써 형광시간에 대한 정보를 얻게 된다.

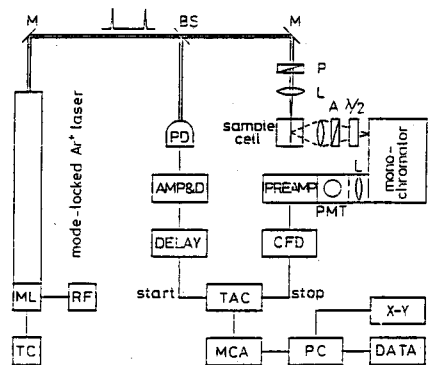


Fig.1. A block diagram of TC-SPC.

fig.1. 은 TC-SPC 장치의 개략도이다. 시료를 여기시키는 광원은 본 실험실에서 제작한 A/O 변조를 삽입한 모드동기 Ar⁺ 레이저 (Spectra-Physics model 164) 로써 약 84 MHz 의 반복율을 가지고 있다. 실험을 하기 위해서는 모드 동기된 레이저 펄스가 안정되어야 하므로 충분히 예열을 하여 열적 평형 상태가 된 후 실험에 임하였다. Amplifier and discriminator (Ortec model 9302) 는 photodiode (Hamanatsu model S 1188-06) 의 잡음을 제거 시키기 위해 사용되었으며 출력은 nanosecond delay (Ortec model 425 A) 를 거쳐 TAC(Ortec 566) 의 "start" 신호가 되었다. Constant fraction discriminator (CFD, Ortec model 584) 는 PMT 의 출력을 reshaping 하는데 사용되었으며 TAC 의 "stop" 신호로 출력하였다.

본 실험에 사용된 R 928 side-on type PMT 은 높은 이득 ($\sim 10^7$) 과 빠른 오름 시간 (2.2 ns) 을 가지고 있으나 구조상 큰도달 시간 차이 (Transit time spread, TTS) 를 가짐으로 TC-SPC 의 시간 분해능이 나빠진다.⁽²⁾ 본 실험에서는 광음극의 조사면적을 제한하여 TTS 를 감소시켜 subnanosecond 의 형광 수명 시간을 측정하는데 만족한 결과를 얻을 수 있었다.

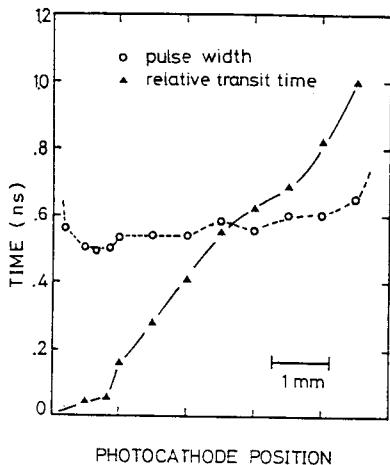


Fig.2. A laser pulse width and a relative transit time delay measured by TC-SPC with respect to the photocathode position.

Fig.2 는 광음극의 위치에 따라 상대적인 도달시간 (transit time)과 측정된 모드 동기된 Ar⁺ 레이저의 펄스폭에 대한 그림이다. 시간 상관 단일 광자 계수법에 의해 측정된 펄스폭은 광음극의 위치에 따라 큰 변화를 보이지 않지만 도달시간은 매우 큰 변화를 나타낸다. 이 그림에서 나타낸 data 들은 형광된 빛을 focusing 하여 약 1 mm 의 지름을 갖고 광음극에 조사하여 얻어진 것이다. 그러나 광음극의 전면적을 사용하면 각 위치에 대한 도달시간과 펄스폭의 모양이 convolution 되어 응답 곡선은 1.1 ns 의 반치폭을 갖는다. Fig.3은 광음극과 양극 사이의 전위차에 따른 응답곡선의 반치폭과 도달시간을 나타낸다. 광음극에서 전기장의 세기가 클수록 전자 도달 시간의 분산은 작아지게 된다. 따라서 응답곡선의 반치폭은 고전압에서 더 작아지게 된다. 그러나 R928의 경우 1000 v 이상에서는 큰 변화가 없으므로 1000 v 동작 전압을 가하여 형광 수명 시간을 측정하였다. 낮은 전압하에서는 전자의 속도각각기 때문에 도달시간이 지연되고 그 정도는 약 11 ps/V 가 되었다. 따라서 짧은 수명시간의 형광을 측정하기 위해서는 PMT 의 전원 공급장치는 매우 안정되어야 한다. 최적 동작 조건하에서 얻어진 모드 동기된 Ar⁺ 레이저의 펄스폭은 약 500 ps 였다.

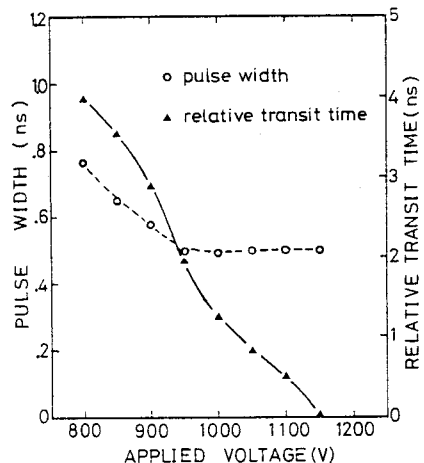


Fig.3. Measured laser pulse width and transit time delay against the applied voltage between the photocathode and the anode of the PM tube.

액체용액에서 형광세기의 시간에 대한 변화는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$I_{11}(t) = F(t) \left(\frac{1}{3} + \frac{1}{15} \exp(-t/\tau_{or}) \right) \quad (1)$$

$$I_{\perp}(t) = F(t) \left(\frac{1}{3} - \frac{2}{15} \exp(-t/\tau_{or}) \right) \quad (2)$$

I_{11} , I_{\perp} 은 여기광의 편광 방향에 대해 평행과 수직인 편광 방향에 대한 형광의 세기를 나타낸다. $F(t)$ 는 형광의 감쇠곡선을 나타내고, τ_{or} 은 분자의 회전 이완시간을 표시한다. (1)식과 (2)식에서 $F(t)$ 는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$F(t) = I_{11}(t) + 2I_{\perp}(t) \quad (3)$$

(3)식으로부터 analyzer 를 여기광의 편광 방향에 대해 magic angle 이라 불리는 54.7° 로 설치하면 회전이완에 의해 형광 감쇠 곡선이 왜곡되지 않고 직접 형광 감쇠 곡선만을 얻을 수 있다. (3)

Fig.4 는 ethylene glycol 용액내에서 2×10^{-6} mole/l 의 농도를 가진 Rh.6G 의 형광 수명시간을 측정된 것이다. 얻어진 data 로 부터 fast-full fit convolution 과정을 통해 계산된 형광 수명 시간은 3.9 ± 10 ns 였다. 이 결과는 Eisenthal K.B. 의 측정치와 잘 일치한다. (4)

3. 결 론

TC-SPC 의 시간 분해능은 단일 광자 검출기의 도달시간 퍼짐에 크게 의존한다. 본 논문에서는 side-on-type PMT 를 사용한 TC-SPC 장치를 구성하여 PMT 의 동작 조건에 따른 응답시간에 대해 고찰해 보았다. 광음극의 조사면적을 제한하고 광음극과 양극 사이에 1000 v 이상을 전위차를 형성시켜 최적조건하에서 측정할 모드동기된 Ar^{+} 레이저의 반치폭은 약 500 ps 였다. Ethylene glycol 용액에서 2×10^{-6} mole/l 의 농도를 갖는 Rh6G 형광 수명을 측정하여 3.9 ± 10 ns 의 값을 얻었다. 이 값은 다른 실험자들의 결과와 일치하였다. 본 실험실에서 구성된 TC-SPC 는 적절한 data 분석 과정을 사용하면 subnanosecond 에서 수 nanosecond 영역의 형광 수명시간 측정에 적절하다. 앞으로 여기 광원의

펄스폭을 줄이고 단일 광자 검출기로 MCP-PMT (5) 을 사용하면 더 좋은 시간 분해능을 얻을 수 있을 것으로 생각한다.

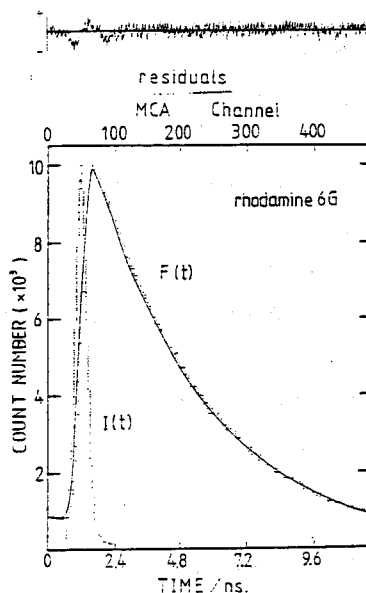


Fig.4. The fluorescence decay curve $F(t)$ of Rh6G measured at 2×10^{-6} mole in ethylene glycol.

4. Reference

1. Desmond V.O' Connor and David Phillips, Time-correlated Single Photon Counting (Academic Press, London, 1984).
2. William R. Ware, Madhuri Pratinidhi and Richard K. Bauer, Rev. Sci. Instrum. 54, 1148 (1983).
3. Spencer R.D. and Weber, J. Chem. Phys. 52, 1654 (1970).
4. Eisenthal K.B., Chem. Phys. Lett. 6, 155 (1970).
5. Dick Beelaar, Rev. Sci. Instrum. 57, 1116 (1986).