

2003 추계학술발표회 논문집
한국원자력학회

포화 흡수 분광법 및 MCDF 계산을 통한 사마리움의 동위원소
이동값 연구

Study of the Isotope Shifts of Sm I by Saturation Absorption
Spectroscopy and Multiconfiguration Dirac-Fock(MCDF) Calculation

권덕희, 박현민, 한재민, 남성모, 이용주
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

란타넘계열 원소인 사마리움(Sm)의 가시광 및 근자외선 영역에서의 동위원소 이동값(Isotope shift)을 측정하고 분석하였다. 측정방법은 다이오드레이저를 사용 도플러효과가 제거된 포화흡수 분광법을 수행하였고, 측정된 동위원소 이동값에서 핵의 부피 효과인 field shift를 상대론적 원자 구조를 구하는 MCDF(Multiconfiguration Dirac-Fock) code를 사용하여 분석하였다. Field shift는 핵의 중심에서의 전자의 전하 밀도에 비례하므로 MCDF code를 사용하여 전이선에 대한 전자의 전하 밀도 함수의 변화량을 계산하였고 실험결과와 비교하였다.

Abstract

We measured and analysed the isotope shifts of the Samarium(Sm) which is one of the Lanthanide elements. The measurement was performed by Doppler-free saturation absorption spectroscopy with visible and near UV(NUV) diode lasers. The field shift contribution to the isotope shift was analysed with a relativistic atomic structure calculation code, MCDF(Multiconfiguration Dirac-Fock). The field shift is related to the characteristics of electron charge distribution at the origin of nucleus. The deviation of the electron charge density at the nucleus was calculated by the MCDF code for visible and NUV transitions and was compared with the experimental results.

1. 서 론

동위원소 이동은 원자핵과 전자의 상호작용에 관한 많은 정보를 제공하므로 매우 중요한 변수가 될 뿐만 아니라, 적은 성분비의 동위원소를 고감도 고 선택도로 추출하기 위한 다색 다단계 광이온화 구도의 탐색에 있어서도 핵심 요소가 된다. 그러나 대부분이 4f shell이 전부 채워지지 않은 복잡한 원자 구조로 되있는 란타넘계열 원소의 동위원소 이동값에 관한 정보는 완성되지 않은 상태이다. 특히 UV 영역의 전이선들이 가시광이나 적외선 영역에 비해 높은 전이 확률을 가지고 있음에도 불구하고 파장가변형 레이저 광원의 부족으로 인하여 UV 영역에서의 동위원소 이동값에 대한 자료는 빈약한 상황이다.

Sm은 원자번호 62인 란타넘계열 원소로서 7개의 안정 동위원소(^{144}Sm , ^{147}Sm , ^{148}Sm , ^{149}Sm , ^{150}Sm , ^{152}Sm , ^{154}Sm)를 가지고 있으며, ^{152}Sm 는 원자로에서 열 중성자가 조사되면 ^{153}Sm 으로 변환된다. ^{153}Sm 은 반감기가 46.27 h인 방사성 동위원소로서 640 KeV에서 최대 에너지를 갖는 베타선과 103 KeV를 갖는 감마선을 방출한다. 이러한 ^{153}Sm 을 의료용으로 이용할 때 방출되는 베타선은 뼈(bone)에 전이된 암의 진통제로 사용되며 전립선암 및 유방암 치료에도 효과적으로 이용되고 감마선은 질환 부위의 촬영에 탁월한 효과를 보이는 것으로 알려졌다[1]. 또한 사마리움 원자는 4f 전자 껍질이 채워져 있지 않고 바닥 상태가 7개의 준안정 준위를 가지고 있어 가시광선 영역에서도 매우 복잡한 스펙트럼을 보이지만 각 동위원소마다 핵 전하 분포에 큰 변화가 있어 원자 물리의 연구를 위해서도 지속적인 관심의 대상이 되어 왔다[2]. 특히 $4f^6 6s^2 - 4f^6 6s 6p$ configuration들에 대해서 풍부한 전이선들이 존재하고 있어 Sm I의 동위원소 이동값 및 초미세 구조에 관한 많은 분광학 연구가 행해져왔다. 파장가변형 dye 레이저의 출현과 고분해 분광기법의 개발로 550nm-620nm 파장영역에서 좋은 결과들이 얻어졌다[3-4]. 또한 좁은 선폭과 넓은 파장가변성을 가진 소형의 파장가변형 다이오드 레이저가 분광학에 다양하게 사용되고 있으며 단일종모드 다이오드 레이저를 사용한 635-690nm영역의 Sm I의 전이선들에 대한 동위원소 이동값이 보고된 바 있다[5].

최근들어 소형 청색다이오드 레이저가 개발되면서 근 자외선 영역의 분광학에 사용되고 있다. 본 연구에서는 398-400nm 파장영역의 청색 다이오드 레이저를 사용하여 Sm I의 동위원소 이동값을 측정하였고 잘 알려진 King-plot 방법[6] 및 *ab-initio* 계산을 통하여 측정값을 분석하였다. 동위원소 이동값에서 핵의 부피효과인 field shift는 핵의 중심에서의 전자의 확률밀도 함수에 비례하므로 전자의 전하 밀도의 변화량을 상대론적 효과가 고려된 MCDF code를 사용하여 각각의 전이선에 대해 계산하였고, 실험결과로부터 얻어진 자료를 King-plot 방법에 의해 분석한 field shift ratio와 비교하였다.

2. 실험 방법 및 결과

동위원소 이동값을 측정하기 위하여 원자들의 열운동에 기인한 Doppler 효과가 제거된 포화 흡수 분광법을 적용하였다. 레이저 광원으로는 398 - 400 nm 파장 영역의 외부 공

진기를 가진 상용의 단일 종모드 다이오드 레이저를 사용하였다. 중심파장(399.0 nm)에서의 침투 출력은 30 mW로 포화흡수 분광학에 충분한 세기이다. 다이오드 레이저의 공진기는 회절격자 하나를 포함하는 Littrow 형으로 단일종모드로 모드뛼(mode hopping) 없이 연속적 파장가변이 가능한 구조를 가지고 있다. 다이오드 레이저의 선폭은 2 MHz(FWHM) 이하이고, 파장은 외부 공진기의 회절격자에 부착된 piezoelectric transducer(PZT)의 전압을 조절하여 모드뛼 없이 10 GHz의 영역에서 scan할 수 있었다. Littrow 형의 공진기는 회절격자를 회전시켜 파장을 변화시킬 때 레이저빔의 경로가 바뀌게 되는데 이를 보정하기 위해 회절격자에 빔 각도 교정용 거울을 장착하였다.

다이오드 레이저의 파장은 wavemeter(Burleigh, WA-4500)로 측정하였고, 원자의 전이선을 지나 scan되는 레이저의 상대적인 파장을 나타내기 위해 1 GHz의 free spectral range(FSR)를 갖는 오목한 Fabry-Perot(FP) 간섭계를 사용하였다.

Sm 금속의 원자증기는 균일한 밀도의 등온의 증기를 발생시키는 열파이프오븐에서 만들어졌다. Turbo molecular pump로 진공을 10^{-5} torr 정도로 만든후 증기를 발생시켰으며, 증기셀의 온도는 충분한 증기밀도를 생산하기 위해 750°C로 유지하였다. 열파이프 오븐의 창에 부착된 O-ring을 과열로부터 보호하기 위해 냉각수가 창근처에 흐르게 하였다.

레이저빔은 강한 펌프빔과 약한 조사빔으로 나뉘어 서로 반대방향으로 원자증기속을 진행하도록 하였고, 펌프빔은 mechanical chopper에 의해 세기가 변조되었다. Chopper의 진동수는 신호대 잡음을 최소화 하기 위해 3.5 kHz로 최적화하였고, 변조 신호를 Lock-in 증폭기의 reference신호로 사용하였다. 원자증기와 상호작용하고 나온 조사빔은 광다이오드로 검출되어 Lock-in 증폭기로 보내지고 FP 간섭계의 투과 신호와 동시에 분석되었다.

측정한 전이선은 $4f^66s^2 \ ^7F_5(3125.46 \text{ cm}^{-1}) \rightarrow 4f^65d6s^2 \ ^7F_4(28180.95 \text{ cm}^{-1})$ 의 399.002 nm 전이선으로 스펙트럼은 그림-1과 같다. 각각의 짝수 동위원소들 ^{154}Sm , ^{152}Sm , ^{150}Sm , ^{148}Sm , ^{144}Sm 의 스펙트럼이 잘 분리되는 것을 확인하였으며 다음 표 1의 자연 성분비에 비례한 크기의 신호들을 보이는 것을 관측하였다.

동위원소	^{154}Sm	^{152}Sm	^{150}Sm	^{149}Sm	^{148}Sm	^{147}Sm	^{144}Sm
성분비(%)	22.71	26.72	7.44	13.83	11.24	14.97	3.09

표 1. Sm의 동위원소 성분비

홀수 동위원소인 ^{147}Sm , ^{149}Sm 는 I=7/2의 핵스핀을 갖고있어 J=5의 기저준위와 J=4의 여기준위 사이에서 42개의 초미세 구조를 가지므로 매우 복잡한 구조의 스펙트럼이 나타나고 몇 개의 peak들만 보일뿐 모두 분리되지는 않았다. 측정된 스펙트럼의 선폭(FWHM)은 약 20MHz로 주로 전이선의 자연 선폭과 레이저의 band width에 의해 제한된다.

측정된 동위원소 이동값으로부터 얻어진 King-plot은 그림-2와 같다. King-plot의 y절편과 기울기로부터 구한 specific mass shift와 field shift, 평균 핵반경의 제곱의 변화량 등을 표 2에 나타내었다. King-plot 분석 방법을 위한 기준 전이선으로는 순수한 sp 전

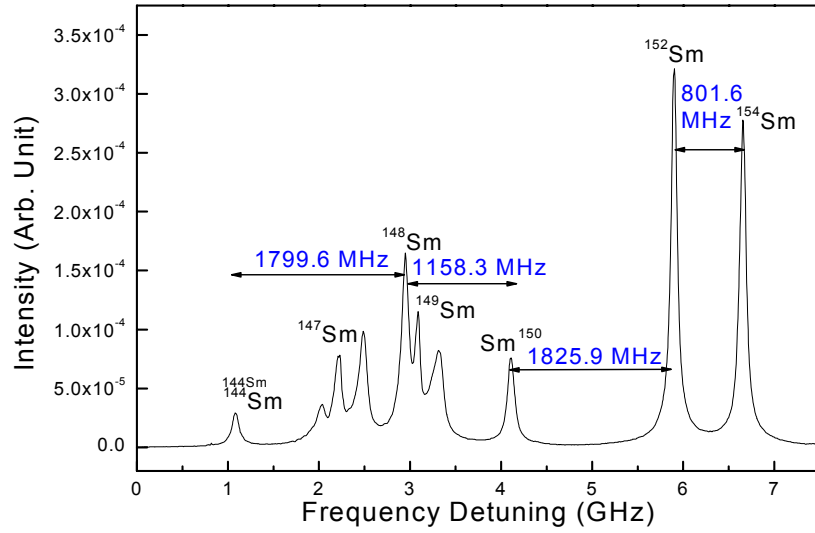


그림 1. 399.002 nm 전이선의 Doppler-free 포화흡수 스펙트럼.

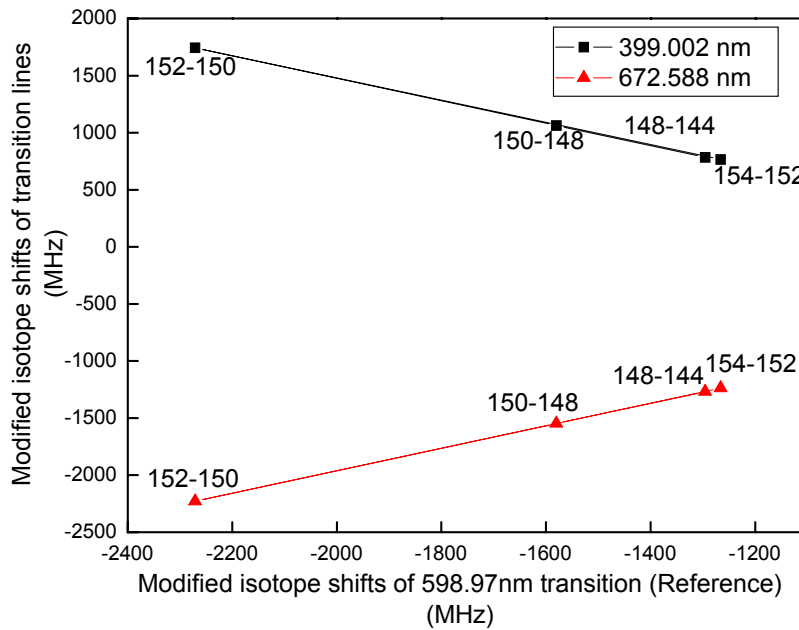


그림 2. 399.002 nm 전이선과 672.588 nm 전이선의 King-plot.

이를 하고 specific mass shift가 0인 598.97 nm의 $4f^6 6s^2 \ ^7F_0 - 4f^6 6s 6p \ ^7D_1$ 전이선을 선택하였다. Field shift가 얻어진 후 $\delta\nu^{FS} = F \cdot f(Z) \cdot \delta\langle r^2 \rangle$ 의 관계로부터 평균 핵반경의 제공의 변화량을 구할 수 있다. 여기서 F는 King plot의 기울기로부터 얻어지며 Sm의 nuclear factor $f(Z)$ 는 알려진 19.3 (GHz/fm²)[6]을 사용하였다. 그림-2에 첨부된 가시광 영역(672.588 nm)의 King-plot 자료는 참고문헌[5]의 자료를 인용하였다. 399.002 nm 전이선의 동위원소이동값과 field factor는 양의 부호를 갖고 672.588 nm 전이선의 동위원소이동값과 King-plot의 기울기는 음의 값을 갖는 것을 볼 수 있다.

Isotope pairs	Isotope-shift (MHz)	NMS (MHz)	SMS (MHz)	FS (MHz)	$\delta\langle r^2 \rangle$ (fm)
154-152	801.6	35.0	-476.626	1243.2	0.235
152-150	1825.9	35.9	-489.336	2279.3	0.432
150-148	1158.3	36.9	-502.562	1624.0	0.308
148-144	1799.6	76.9	-1047.0	2769.7	0.525

표 2. 399.002 nm의 측정된 동위원소 이동 및 NMS, SMS, FS, 평균 핵 반경의 제공의 변화량

3. MCDF code를 사용한 *ab-initio* 계산

동위원소 이동값에서 field shift는 섭동이론에 의해 $\delta E_n - \delta E_l \approx \pi |\psi(0)|^2 a_0^3 / Z \cdot f(Z) \cdot \delta\langle r^2 \rangle$ 의 식으로 표현된다[6]. 여기서 $|\psi(0)|^2$ 은 핵의 중심에서의 전자의 전하밀도를 나타내고, $f(Z)$ 는 전자의 에너지준위와 상관없이 원자번호 Z에 의존하는 값이며, $\delta\langle r^2 \rangle$ 은 평균 핵반경의 제공의 변화량을 나타낸다. 따라서 field shift는 핵의 중심에서의 전자의 전하밀도에 비례하고, 주로 핵의 중심에 분포하는 s 궤도의 전자들이 큰 영향을 준다.

사마리움은 원자번호가 62인 무거운 원소이므로 상대론적 효과가 중요해지고, 상대론적 파동함수를 계산하는 Dirac-Fock 방법을 써야한다. 상대론적 파동함수를 구하는 code로는 1970년대 초에 Jean-Paul Desclaux가 Paul Indelicato, Yong-Ki Kim과 함께 개발하고 update한 MCDF(Multiconfiguration Dirac-Fock) code를 사용하였다[7].

399.002 nm 전이선($4f^6 6s^2 \ ^7F_5 \rightarrow 4f^5 6s 6p \ ^7F_4$)에 대한 동위원소 이동값이 6s-6p 전이선의 동위원소 이동값과[5]는 다르게 질량수가 큰 동위원소들이 더 큰 동위원소 이동값을 나타냄을 보았다. 이것은 field shift의 값이 양수인 것과 관련이 있으므로 field shift를 결

정하는 핵 중심에서 전자의 전하밀도 변화를 *ab initio* 계산으로 구하였다. MCDF code를 사용하였고, 6s-6p 전이선에[5] 대한 전자의 전하밀도 변화와 비교하였다.

초기의 radial function으로 핵전하가 Thomas-Fermi 분포를 한다고 가정하고 구한 포텐셜로부터 구한 해를 사용하였고, 단일한 configuration을 생각하였다.

$4f^6 6s^2 \ ^7F_0 \rightarrow 4f^6 6s 6p \ ^9F_1$ 전이선(672.588 nm)의 핵 중심에서의 전하밀도 변화는 $|\Delta|\psi(0)|^2 = -186$ (a_0^{-3})으로 음수가 되고 따라서 field shift도 음수 값을 갖게된다.

$4f^6 6s^2 \ ^7F_5 \rightarrow 4f^5 5d 6s^2 \ ^7F_4$ 전이선(399.002 nm)의 핵 중심에서의 전하밀도 변화는 $|\Delta|\psi(0)|^2 = 458$ 로 양수가 되고 field shift도 양수가 된다. 이것은 $4f-5d$ 전이에서 핵 전기장에 대한 전자들 사이의 screening의 감소로 5s, 6s 궤도의 핵 중심에서 전자의 전하밀도가 증가하여 나타난 효과로 볼 수 있다. 두개의 전이선 i, j에 대해 field shift와 핵 중심에서 전자의 전하밀도 사이에 근사적으로 $\delta\nu_i^{FS} / \delta\nu_j^{FS} \simeq |\Delta|\psi(0)|_i^2 / |\Delta|\psi(0)|_j^2 = F_i / F_j$ 의 관계가 만족되어야 한다. F_{ij} 는 King-plot에서 얻어지는 electronic field factor 이다.

가시광선 영역에 있는 $4f^6 6s^2 \ ^7F_0(0 \text{ cm}^{-1}) \rightarrow 4f^6 6s 6p \ ^9F_1(14863.85 \text{ cm}^{-1})$ 전이를 하는 672.588 nm 전이선[5]에 대한 field factor의 비는 약 $0.274 / -0.276 \simeq -0.99$ 으로 전자의 전하밀도의 변화량의 비 $458 / (-186) \simeq -2.46$ 와 그 크기에 있어 차이가 난다. 이것은 $4f^5 5d 6s^2 \ ^7F_4$ 준위가 순수하게 단일 configuration으로 이루어지지 않고 인접한 $4f^6 6s 6p$ configuration 에너지 준위와 혼합되어 있기 때문인 것으로 생각할 수 있다. 이러한 Configuration mixing 효과를 고려한 MCDF 계산 결과 전자의 전하밀도 함수의 변화량의 비가 $272 / (-186) \simeq -1.46$ 으로 실험값에 가까워짐을 확인하였다.

4. 결론

사마리움 원자의 가시광 및 근자외선 영역에서의 동위원소 이동값을 소형의 다이오드 레이저를 사용하여 도플러효과가 제거된 포화흡수 분광법으로 측정하였으며 MCDF code를 적용하여 동위원소 이동값에서 핵의 부피효과인 field shift를 분석하였다. 계산결과 configuration mixing을 고려하였을때 실험결과와 비교적 잘 일치하는 결과를 얻을 수 있었다.

5. 참고문헌

[1] Azuwuike Owunwanne, Mohan Patel, and Samy Sadek, *The Handbook of Radiopharmaceuticals*, Chapman&Hall (1995).

[2] M. Wakasugi, T. Horiguchi, W. G. Jin, H. Sakata and Y. Yoshizawa, J. Phys. Soc. Jpn. **59**, 2700-2713 (1990).

- [3] H. Brand, B. Nottbeck, H. H. Schulz, and A. Steudel, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **11**, L99–L103 (1978).
- [4] H. Brand, B. Seibert, and A. Steudel, *Z. Phys. A*, **296**, 281–286 (1980).
- [5] H. Park, M. Lee, E. C Jung, J H. Yi. Y.-J. Rhee, J. Lee, *J. Opt. Soc. Am B*, **16**, 1169–1174 (1999).
- [6] W. H. King, *Isotope shifts in Atomic Spectra* (Plenum, New York, 1984).
- [7] J.-P. Desclaux, *Comput. Phys. Comm.* **21**, 207 (1975).