

임계혼합용액에서의 유도 복굴절

오승석, 윤선현, 고도경, 이재형, 장준성

서울대학교 물리학과

초 록

Nitrobenzene 과 Isooctane 임계혼합용액의 정전기장에 의한 유도복굴절을 임계점 근처에서 Oc-Kerr 효과로 관측하여 Kerr 상수가 발산하는 임계특성을 알아 보았다. 그리고 여기서 Kerr 상수에 대한 임계지수와 복굴절의 오프시간에 관계되는 임계지수를 결정하였다. 또한 복굴절 신호를 살펴본 결과 연속적인 정전기장의 펄스에 대해 기억효과가 있음을 보였다.

I. 서 론

정전기장에 의한 Kerr 효과는 비선형 광학현상 중의 하나로 등방성 매질에 정전기장을 가했을 때, 전기장에 수직인 방향과 평행한 방향의 굴절률이 달라져 복굴절이 유도되는 현상을 말한다. 많은 종류의 기체나 순수한 액체의 Kerr 상수는 이미 여러 사람에 의해 측정 되어 그 값이 잘 알려져 있으나^[1] 액체 혼합물에서의 Kerr 효과는 1970년대 말부터 연구되기 시작하여 W.Pyzuk, R.Pizza 등에 의하여 임계점 근처에서 Kerr 상수가 증가하고 임계농도, 임계온도에서 최대 값을 갖는 것이 관측되었고^[2] 이러한 임계현상의 설명을 위해 방울모델(droplet model)이 제안 되었다.^[3]

복굴절 신호는 정상상태(steady state)에 이르기 전 전이상태(transient state)가 있는데 정전기장에 의해 유도된 쌍극자 상호작용, 구라고 가정된 밀도요동의 피그러짐 등으로 인한 굴절률의 변화 때문에 나타난다. 본 실험에서는 임계혼합용액인 Nitrobenzene(C₆H₅NO₂) 과 Isooctane(C₈H₁₈) 의 혼합용액을 만들어서 임계점 근처에서 Kerr 상수가 증가하는 것과 더불어 복굴절 신호의 오프시간(rising time) 과 내림시간(relaxation time)을 관찰하였다.

II. 이론적 배경

광학적으로 등방성인 매질에 정전기장을 가해주면 그 방향을 extraordinary axis, 수직방향을 ordinary axis 로 하는 단축 결정과 같은 특성을 나타낸다. 가해진 전기장의 방향에 대해 45° 선형 편광된 빛을 보내면 매질을 통과하면서 전기장의 수직방향과 평행방향의 굴절률 차이로 인하여 편광상태가 타원 편광으로 바뀌어 나온다. 굴절률 차이 Δn 은

$$\Delta n = \Delta n_T - \Delta n_L = \lambda B E^2 \quad (1)$$

으로 나타내어진다.^[1] λ 는 빛의 파장, B 는 Kerr 상수, E 는 전기장의 세기를 나타낸다.

정전기장에 의한 Kerr 효과를 주는 요인으로는 전기장이 가해지면 원자나 분자가 비선형 편극을 가지거나, 비등방성인 매질에 전기장을 가해주면 그 전기장의 방향에 따른 굴절률차이, 유도쌍극자와 유도쌍극자의 상호작용으로 비등방성이 유도되어 복굴절이 나타나게 되는 등 여러가지가 있지만 임계혼합용액의 특성을 설명하기 위하여 1979년 J.Goulon, J.L.Greffe, D.W.Oxtoby 등에 의하여 현상론적 모델인 방울 모델이 제안되었다.^[3] 방울 모델을 이용하여 임계점 근처에서의 유전율의 변화와 Kerr 상수의 관계를 알기 위하여 그림 1 과 같은 계를 생각한다.

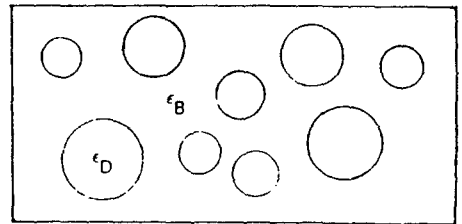


그림 1. 임계점 근처에서의 임계혼합용액

유전율이 ϵ_B 인 유전체 매질 속에 유전율 ϵ_D 인 방울들이 흩어져 있는 임계점 근처에서의 임계혼합용액의 전체계의 유전율을 ϵ_E 라 하면

$$E = (1-\phi)E_B + \phi E_D \quad (2)$$

로 쓸 수 있다. 여기서 E, E_D , E_B 는 각각 매질 전체의 부피 V, 방울이 차지하는 부피 ϕV , 유전율이 ϵ_B 인 dielectric 매질의 부피 $(1-\phi)V$ 에 대한 평균 전기장을 의미한다.

이러한 계에 외부에서 전기장을 가해주면 방울은 피그러져서 타원체를 만들고 또 이 타원체가 회전하기도 할 것이다. 이러한 현상들이 복굴절 즉, 유전율 ϵ 을 변화시킨다. 전기장이 존재할때 ϵ_E 는 아래와 같이 표시할 수 있음이 알려져 있다.^[4]

$$\begin{aligned} \epsilon_E(n) = & \epsilon_B + [3\epsilon_D(n-1)] \left\{ \left(\frac{\epsilon_D - \epsilon_B}{2\epsilon_B + \epsilon_D} \right) - 3 \left\langle \left(\frac{\epsilon_D - \epsilon_B}{2\epsilon_B + \epsilon_D} \right) \phi \right\rangle \right\} \\ & = \epsilon_B + \Delta \epsilon^1 + \Delta \epsilon^2 \quad (3) \end{aligned}$$

이 ϵ_E 를 공준곡선을 따르는 임계혼합용액의 농도와 온도관계식을 이용하면 임계점 근처에서의 유전율의 변화는

$$\Delta\epsilon^1 \approx t^\beta, \Delta\epsilon^2 \approx (R/\gamma_D)t^{4\beta}E^2 \quad (4)$$

과 같이 점근행동을 함을 알 수 있다. 또한 $\Delta\epsilon^1$ 은 전기장을 가하지 않을 때도 임계점의 존재 때문에 생기는 항으로 방향성이 없으므로 매질의 복굴절을 유도하는데 기여하지 못한다. 이제 표면장력은 반지름이 ξ 정도가 되는 큰 방울들에 의해 결정되므로 $R \approx \xi$ 라 하고, 표면장력에 관한식⁽⁵⁾ $\gamma_D \approx t^{\gamma+2\beta}$ 을 식(4)에 대입하면

$$\begin{aligned} \Delta\epsilon^2 &\approx t^{-\gamma-2\beta+\nu} t^{4\beta} E^2 \\ &= t^{-\gamma+2\beta} E^2 \end{aligned} \quad (5)$$

이 된다. 여기서 γ, β 및 ν 는 재규격화 이론에서 나오는 임계지수들이다. 그러므로 Kerr 상수 B 는

$$B = \lambda^{-1} \Delta n E^2 = \lambda^{-1} t^{-\Psi} \quad (6)$$

로 나타낼 수 있다. 여기서

$$\Psi = \gamma - 2\beta \quad (7)$$

이다.

방울의 찌그러짐과 회전에 의한 복굴절의 오름시간은 방울과 주위의 용액과 상호작용 하는

viscosity η 와 연관이 크며 $161\eta = \eta_0 t^{-\chi}$ 의 성질을 갖는다. 복굴절의 오름시간을 방울 각각의 오름시간의 합으로 쓸 수 있다고 가정하면

$$\Delta n^{(1)}(t) = \sum \Delta n(1 - \exp(-t/\tau)) \quad (8)$$

로 쓸 수 있다.⁽⁷⁾ 그리고 Debye형 회전이완과정에 따르면

$$\tau = \tau_0 \epsilon^{3/2} = \tau_0 t^{-\Phi} \quad (9)$$

임이 알려져 있다. 여기서 $\tau_0 = 6\pi\eta R^3/kT$ 이다. 식(8)를 다시 적분 형태로 나타내면

$$\Delta n^{(1)}(t) = \Delta n(1 - f(t))$$

$$f(t) = N \int g(r/\xi) \exp(-t/cr) dr \quad (10)$$

으로 되며⁽⁸⁾ $g(r/\xi)$ 는 농도 분포 함수에서 나오는 규격화 함수이며 $g(r/\xi) = \exp(-r^2/2\xi^2)$ 로 쓸 수 있다. 이 $f(t)$ 함수를 계산하여 그려보면 비지수 함수임을 알 수 있다. 본 실험에서는 복굴절 오름시간 τ 를 $\tau = \tau_0 t^{-\Phi}$ 로 놓고 임계지수 Φ 를 구하였다.

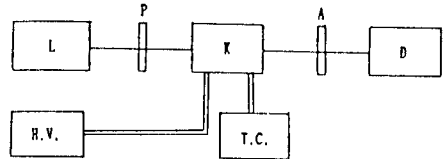
III. 실험 및 결과

본 실험에 시료로 사용된 Nitrobenzene 은 순도가 99% 인 Kokusan(Japan) 제품이고 Isooctane 은 Yakuri Pure Chemical(Japan) 의 제품으로 순도가 99% 이었다. Nitrobenzene 만의 저항은 수백 K Ω 으로 높은 전압의 정전기장을 가해 주었을 때 누설 전류가 흐를 염려가 있으나 임계 혼합 용액일 때는 시료의 저항이 수백 M Ω 으로 전류가 거의 흐르지 않아 Joule 열을 무시할 수 있다.

이 혼합용액의 임계점에서의 부피비는 $\phi_c = 0.381$, 무게비로는 $X_c = 0.517$ 이었고 공존곡선 상에서 임계 지수 $\beta = 0.35$ 이었다.

복굴절 신호를 관측하기 위해 그림 2 과 같이 장치하였고 광원으로 1 mW 정도 되는 Argon LASER 의

4880 Å 선을 사용하였다. 고전압 펄스 발생기는 두개의 Krytron 과 시간지연 펄스 발생기를 사용하여 복굴절이 포화상태가 되도록 10 μ S 부터 1mS 까지 펄스폭이 조절될 수 있도록 하였고 전압은 2 kV까지 가능하게 하였다. 편광자는 Glan-Thompson Prism 을 사용하였고 검광자로는 Sheet Polariser 를 사용하였다. 시료통 즉, Kerr cell은 테프론으로 30 mm \times 30 mm \times 30 mm 크기로 만들었으며 Window 에는 커버글라스를 붙였다. 시료의 번질을 막기 위해 내부에는 접착제의 사용을 피했고 시료의 온도변화는 0.025 $^{\circ}$ C 까지 조절하였다. Detector 로는 광다이오우드 S1722-01 을 사용하였고 4880 Å 에 대하여 출력이 적은 편이므로 증폭기 LF357 을 사용하여 증폭하였다. 입력광에 대해 선형성 반응이 좋고 반응시간도 500 nS 이하로 짧았다.



L : Ar⁺ laser P : 편광자 A : 검광자

K : Kerr Cell H.V : 고전압 펄스발생기

T.C : 온도 조절기 D : Photodetector

(그림 2) 실험 장치도

레이저에서 나온 빛은 편광자 P 를 통과하면서 시료에 걸린 전기장의 방향에 대해 45 $^{\circ}$ 로 편광되고 검광자 A 는 편광자에 대해 90 $^{\circ}$ 가 되도록 설치하여 빛의 편광에 대해 출력광을 볼 수 있도록 하였다. 출력광의 세기 I 는

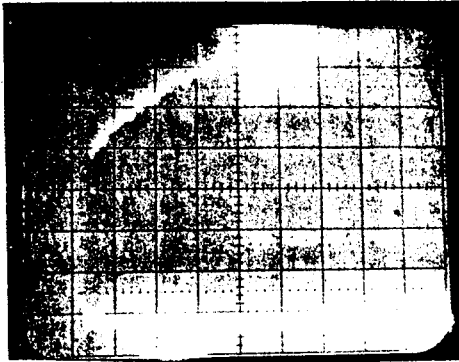
$$I = I_0 \sin^2(\pi B E^2) \quad (11)$$

로 나타내진다. 여기서 I_0 는 입사광의 세기, l 은 빛이 지나간 거리, B 는 Kerr 상수, E 는 시료에 걸 어준 전기장의 세기를 나타낸다.

Nitrobenzene 과 Isooctane 혼합용액의 공존곡선 으로부터 얻은 $\beta = 0.35$ 와 $\phi_c = 0.381$ 로써 시료를 만들었고 이것에 온도를 높은 곳으로부터 낮추어 가면서 signal을 관측하였다. 정전기장을 1700 V, 펄스폭 150 μ S 로 하였을 때 Kerr 상수는 온도의 변화 에 따른 크기 변화 없이 Nitrobenzene 과 Isooctane 의 선형결합에 의하여 나타나는 신호와 온도에 대해 변화하는 비선형적인 신호가 합하여 나타난다. 즉 Kerr 상수 B 가

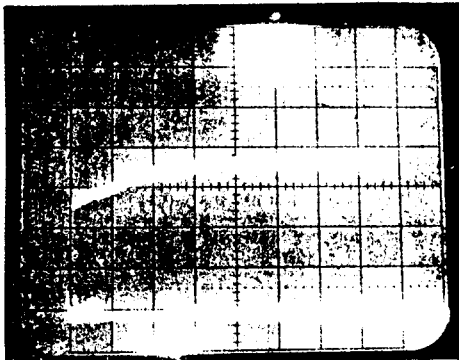
$$B = B_{iso} + B_{noniso} \quad (12)$$

로 나타난다. B_{iso} 의 신호는 매우 빠른 오름시간 (≤ 500 nS) 을 보이고 B_{noniso} 의 신호는 느린 오름시간을 보이고 있다. 이것에 대한 것이 그림 3 에 나타나 있는데 온도 306.25 K 와 303.05 K 에 따르는 Signal 변화를 보이고 있다. 이것으로 보아 온도 T 가 T_c 에 접근할 때 따라 Signal의 크기가 증가하고 오름시간이 길어짐이 관측되었다. 그런데 내림시간은 둘 다 Detector 의 반응속도 (≈ 500 nS) 정도 나온 것으로 보아 500nS 이하임을 알 수 있다.



(a) T = 306.05 K 일때

20mV/div, 20μS/div



(b) T = 306.25 K 일때

20mV/div, 20μS/div

(그림 3) 온도에 대한 복굴절 신호의 변화

정전기장인 두 개의 펄스를 연속으로 가해주어 신호의 변화를 관찰하였는데 첫번째 신호가 나타난 후 두번째 신호는 크기가 줄었을 뿐만아니라 오름시간이 빨라졌다. 이것을 나타낸것이 그림 4이다. 두 펄스를 4 초의 간격으로 가했을때 오름시간이 100μS 에서 50μS 로 줄어들었으며 크기도 반으로 줄었다. 그리고 두 펄스를 10초 간격으로 가했을때는 신호가 원래대로 복구 되었다. 이러한 과정에서 Bnoniso 의 신호는 거의 변화가 없으며 Bnoniso 의 신호가 영향을 받는것은 주목할만 하다. 이러한 현상은 기억효과(memory effect)로 생각되며 밀도요동이 정전기장에 영향을 받음을 의미한다. 정전기장을 가하지 않았을때 밀도요동이 그것의 생존시간보다 짧은 시간에는 균일하게 되는 것으로 보이고 Bnoniso 의 오름시간도 방울의 크기정보보다는 밀도요동의 생성과정과 연관이 크다고 생각된다.

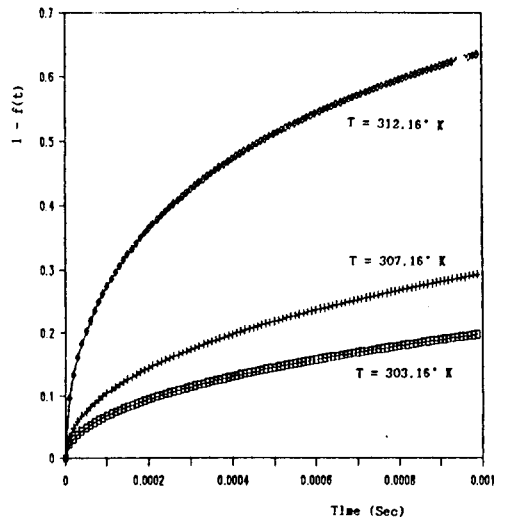
식(10)에서 주어졌던 $f(t)$ 에서 $t^*=ht$ 로 놓으면 h 는 다음과 같이 쓸수있다.

$$h=1/(C\xi^2)=h_0(1-T/T_c)^{-\rho} \quad (13)$$

$f(t)$ 를 그래프로 나타낸 것이 그림 5이다.



(그림 4) 정전기장 펄스를 연속 두번 가했을때의 복굴절 신호의 변화



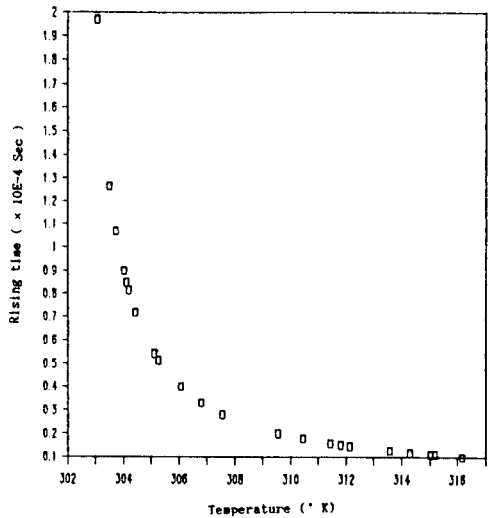
(그림 5) 몇가지 온도에 대한 복굴절 오름시간의 변화를 그려본 그래프

Kerr 상수 와 변환온도 T 와의 관계 그래프 그림6으로부터 최소 제곱법에 의해 구한 B 에 관계되는 임계지수 ψ 는 $\psi = 0.405$ 이었다. 그리고 임계지수들 사이의 관계식과 오름시간에 관계되는 임계지수 ϕ 의 관계로부터 구하면 $\phi = 1.204$ 이었다. 이 오름시간에 대한 것이 그림 7에 나타나 있다.

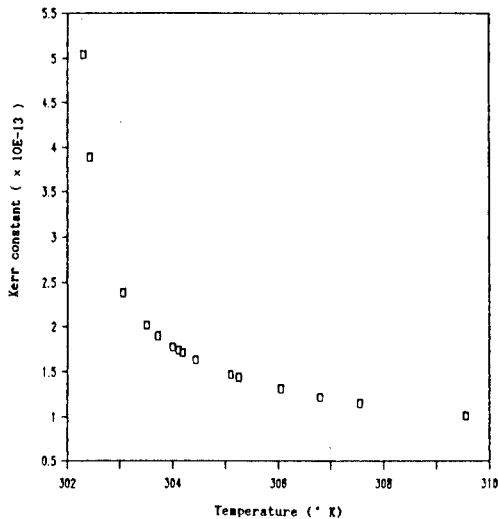
IV. 결 론

Nitrobenzene 과 Isooctane 두 액체 혼합물의 Kerr 상수가 임계점 근처에서 증가함을 관측하였고 복굴절 신호가 B_{iso} 와 B_{nitro} 두 개의 신호가 합쳐서 나오는 것이 관측 되었다. 또 정전기장 두 펄스를 가해줌으로 인해 밀도요동이 기억효과를 가짐을 보았다.

온도 변화에 따른 Kerr 상수와 복굴절 오름시간은 $B = B_0 t^{-\psi}$, $\tau = \tau_0 t^{-\phi}$ 로 나타낼수 있음을 알았고 실험을 통하여 $\psi = 0.405$, $\phi = 1.204$ 값을 얻었다.



(그림 7) 온도에 따른 복굴절 오름시간의 변화



(그림 6) 온도에 대한 Kerr 상수의 변화

참고문헌

- [1] C. T. O'konski, ed., "Molecular Electro-optics" (Dekker, New York, 1976), vol. 1, Chap. 2
- [2] W. Pyzuk, J. Chem. phys., Vlo. 50, 281(1980)
- [3] J. Goulon, J. L. Greffe, D. W. Oxtoby, J. chem. Phys. Vol. 70, 4742 (1979)
- [4] C. Grosse, J. L. Greffe, C. R. Acad. Sci. Ser. Ser. C Vol. 283, 95
- [5] B. Widom, "Phase Tansition Critical Phenomena" (Academic, London, 1972), Vol. 2, chap. 3
- [6] Ohta, T., J. Phys. c10, 791(1977)
- [7] Hans-Friedrich Eiche, R. Hilfiker, H. thomas, Chem. phys. Lett. Vol 120, 272 (1985)
- [8] V. Degiorgio, R. pizza, Phys. Rev. Lett. vol 55. 288 (1985)