

쌍선방사형레이자광선을 리용한 용액의 확산결수측정의 한가지 방법

조종현, 주덕영

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《기초과학을 끊임없이 심화발전시키지 않고서는 첨단과학기술을 연구도입할수도 없고 새로운 높은 수준의 과학기술을 연구개발할수도 없습니다.》(《김정일선집》 증보판 제22권 21페이지)

확산은 농도그라디언트에 의하여 농도가 높은 곳으로부터 낮은 곳으로 물질립자들이 이동해가는것을 묘사하는 물리적현상이다. 이 현상은 19세기에 처음으로 발견된 때로부터 화학공업과 식료공업, 생리학과 의학과 같은 분야에 널리 응용되고있는것으로 하여 큰 관심을 모으고있다.[1]

따라서 확산결수를 구하기 위한 많은 기술들이 제안되였는데 실제로 전반사형광(TIRF) 현미경법[2], 분광법[3], 빛간섭기술[4], 임폴스마당구배핵자기공명법(NMR)[5]을 들수 있다.

TIRF현미경법에서는 TIRF를 리용하여 시간의 함수로서 형광의 위치를 기록하는 방식으로 형광분자의 확산결수를 결정한다. 이 방법은 단순하나 형광물질에 국한되어있는 결함이 있다. 또한 분광법이나 간섭법은 광학적요구조건이 지나치게 강하며 결과 공업적 응용을 실현하기가 어려운 결함이 있다.

최근에 투명한 용액의 확산결수를 측정하기 위하여 마이클슨간섭계를 리용하는 방법 [7]이 제기되였다. 이 방법은 기록매체를 요구하지 않으며 간섭무늬에서의 변화를 쉽게 확증할수 있지만 역시 확산결수를 측정하기 위한 광학계에 대한 기술적요구가 엄격하며 측정방법이 복잡하다.

우리는 쌍선방사형레이자광선에 의한 용액의 확산결수측정원리를 제기하고 이 원리에 기초하여 용액의 확산결수를 결정하기 위한 한가지 개선된 방법을 고찰하였다.

1. 이론적고찰

일반적으로 1차원자유확산과정은 피크의 제2법칙으로 주어진다.[6]

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad (1)$$

여기서 $C(x, t)$ 는 x 축을 따르는 1차원확산의 경우에 임의의 시각 t , 임의의 위치 x 에서의 용액의 농도이며 D 는 용액의 확산결수이다. 이 방정식의 일반풀이는

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial x} = \frac{n_2 - n_1}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (2)$$

이다. 이것은 확산경계근방에서 농도구배의 변화를 보여준다. 여기서 n_1 과 n_2 는 $t=0$ 시각에서 두 용액의 초기굴절률이다.

한편 농도와 굴절률사이에는 다음과 같은 관계가 성립한다.[6]

$$n(x, t) = mC(x, t) + n_0 \quad (3)$$

여기서 m 은 상수로서 농도와 굴절률사이관계곡선의 경사도이며 n_0 은 상수이다. 따라서 식 (3)을 식 (1), (2)에 대입하면 다음의 식을 얻을수 있다.

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial x} = \frac{\Delta n}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) \quad (4)$$

여기서 $\sigma = \sqrt{2Dt}$ 이며 $\Delta n = n_2 - n_1$ 이다. 식 (4)는 정규분포함수와 유사하며 $x=0$ 에서 최대값을 가진다. 즉

$$\left(\frac{\partial n(0, t)}{\partial x}\right)_{\text{최대}} = \frac{n_2 - n_1}{2\sqrt{\pi Dt}} \quad (5)$$

따라서 확산결수는

$$D = \frac{(n_2 - n_1)^2}{4\pi \left(\frac{\partial n(0, t)}{\partial x}\right)_{\text{최대}}^2} \quad (6)$$

으로 주어지며 굴절률구배의 최대값을 측정하면 확산결수를 결정할수 있다.

굴절률구배의 최대값은 용액층을 통과한 굴절광선의 최대편기각을 측정하는 방법으로 측정할수 있다.

초기굴절률이 n_1, n_2 인 두 용액이 접촉하고있는 확산경계에 수직으로 평행광선을 입사하면 위치에 따라 용액의 굴절률이 다르기때문에 광선의 굴절각도 달라진다. 광선의 굴절각은 용액속에서 요소과간섭의 원리와 굴절법칙을 리용하여 계산할수 있다. 요소과간섭의 원리를 리용하면 용액속의 어떤 주어진 점에서 파면의 반경은

$$R = \frac{n(x, t)}{\partial n(x, t)/\partial x} \quad (7)$$

이다.

용액과 공기속에서의 광선의 편기는 그림 1과 같다. 여기서 δ 는 용액층의 두께, α 는 원래의 전파방향으로부터 편기된 각, β 는 용액으로부터 공기속으로 지나가는 순간의 편기각이다.

용액층의 두께가 충분히 얇은 경우에 용액을 통과할 당시 빛의 편기각은 다음의 식으로 주어진다.

$$\alpha = \delta/R \quad (8)$$

용액-공기경계면에서 각 α 는 입사각으로 되며 β 는 굴절각으로 된다. 만일 굴절각과 입사각이 대단히 작다면 굴절법칙은 다음과 같이 표시할수 있다.

$$\beta(x, t) = n(x, t)\alpha = n(x, t)\frac{\delta}{R} = \delta \frac{\partial n(x, t)}{\partial x} \quad (9)$$

식 (4)를 식 (9)에 대입하면 확산경계근방에서 용액층을 통과한 광선의 편기각은 다음과 같이 표시할수 있다.

$$\beta(x, t) = \frac{\delta \cdot (n_2 - n_1)}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (10)$$

웃식에서 보는것처럼 굴절각은 굴절률의 변화속도가 가장 큰 위치($x=0$)에서 최대

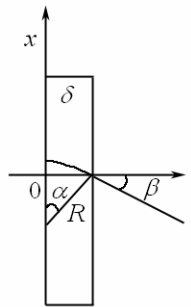


그림 1. 용액과 공기속에서의 광선의 편기

로 되며 따라서 편기각은 다음과 같이 표시할수 있다.

$$\gamma = \beta(0, t)_{\text{최대}} = \frac{\delta \cdot (n_2 - n_1)}{2\sqrt{\pi D t}} \quad (11)$$

결과 최대굴절률구배는 다음의 식으로 주어진다.

$$\left(\frac{\partial n}{\partial x} \right)_{\text{최대}} = \frac{\gamma}{\delta} \quad (12)$$

식 (12)를 식 (6)에 대입하면 확산계수를 다음과 같이 표시할수 있다.

$$D = \frac{\delta^2 (n_2 - n_1)^2}{4\pi t \gamma^2} \quad (13)$$

따라서 확산계수를 구하기 위해서는 알려진 n_1 과 n_2 에 대하여 임의의 t 시각에 최대 편기각만 측정하면 충분하다. 이에 대한 화상형성원리는 그림 2와 같다.

그림 2의 가림막의 화상에서 최대편기 H 가 큐베트와 가림막사이의 거리 L 에 비해 매우 작으면 ($L \gg H$) 최대편기각은 다음의 식으로 주어진다.

$$\gamma = \frac{H}{L} \quad (14)$$

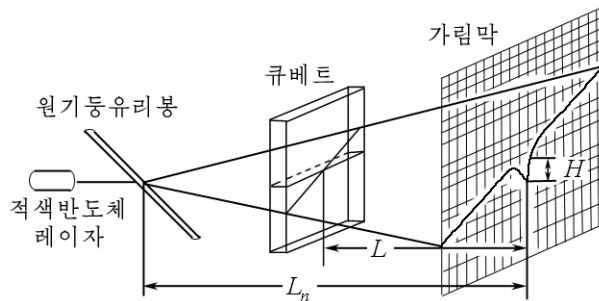


그림 2. 화상형성원리

따라서 확산계수는 다음과 같이 표시된다.

$$D = \frac{\delta^2 (n_2 - n_1)^2 L^2}{4\pi t H^2} \quad (15)$$

방사형레이자광선을 확산경계에 대하여 수직(축에 평행)으로 입사시키면 가림막우에서 입사광선과 굴절광선이 서로 겹친다. 결과 축상에 하나의 직선으로 나타나기때문에 굴절광선과 입사광선을 갈라보기 어렵다. 따라서 굴절광선의 최대편기각을 측정할수 없다.

한편 방사형레이자광선을 확산경계(축)에 대하여 평행으로 입사시키면 확산경계근방에서의 굴절률변화에 의하여 가림막에는 입사광선에 비하여 폭이 넓은 직선이 형성된다. 그러나 이 직선들의 가장자리가 불명확하기때문에 최대편기각의 변화를 정확히 측정할수 없다. 만일 방사형레이자광선을 일정한 경사각을 지어 확산경계에 입사시키면 그림 3과 같은 화상이 얻어진다.

그림 3에서 보는것처럼 $O'O''$ 축의 경사각 θ 가 변하여도 $x=0$ 에서의 최대편기각은 항상 일정한 값을 가진다. $O'O''$ 축상에서 편기각의 분포특성은 X 축을 따르는 편기각의 분포를 묘사하는 식 (9)와 $O'O''$ 축상의 경사광선에 의존한다.

$O'O''$ 축의 방정식을 다음과 같이 표시할수 있다.

$$f(x) = Ax \quad (16)$$

여기서 $A = \tan \theta$ 이다. 따라서 $O'O''$ 축우에서 편기각의 분포특성은 식 (10)과 식 (16)에 의하여 다음과 같이 표시된다.

$$\beta'(x, t) = \frac{\delta \cdot (n_2 - n_1)}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) + Ax \quad (17)$$

최대편기각을 측정하려면 곡선의 경사에 의한 형태변화를 없애야 한다. 이것은 반대방향의 경사를 가지는 곡선을 원래의 경사지은 곡선에 더하고 그것을 평균하는 방법으로 없앨수 있다. 식 (17)에 대응하는 반대방향경사를 가지는 곡선은 다음과 같이 표시할수 있다.

$$\beta''(x, t) = \frac{\delta \cdot (n_2 - n_1)}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) - Ax \quad (18)$$

식 (17)과 식 (18)로 묘사되는 두 곡선들은 OX 축에 대하여 서로 대칭이다. 따라서 이 두 식을 더하고 평균하면 외곡되지 않은 다음과 같은 편기각의 분포식을 얻을수 있다.

$$\beta(x, t) = \frac{\beta'(x, t) + \beta''(x, t)}{2} = \frac{\delta \cdot (n_2 - n_1)}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (19)$$

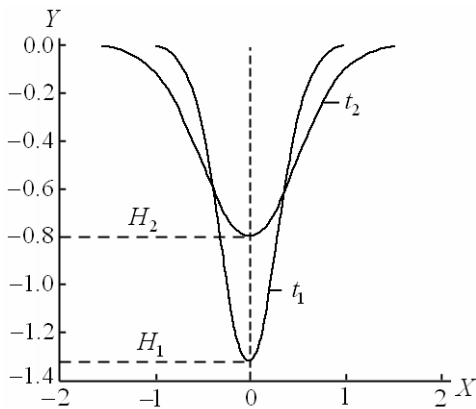


그림 4. 확산경계에서 임의의 두 시각에 얻은 화상처리결과

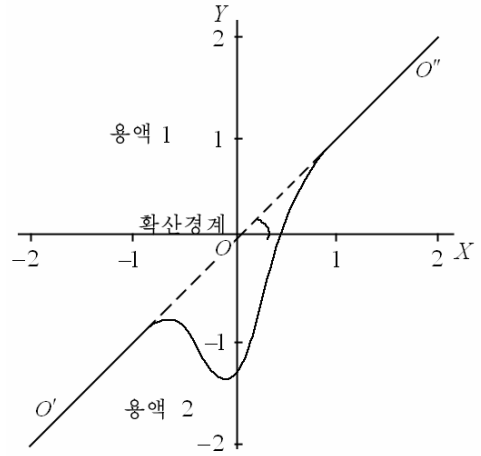


그림 3. 확산경계층에 대하여 경사지어 입사한 광선에 의하여 얻어진 화상

식 (19)로부터 $x=0$ 에서의 최대편기각을 정확히 측정할수 있다. 확산경계에서 임의의 두 시각에 얻은 화상들을 컴퓨터로 읽어들이어 식 (17)~(19)와 같은 과정을 거치면 그림 4와 같은 화상처리결과를 얻을수 있다.

그림 4로부터 두 곡선의 최대편기거리 H_1 , H_2 를 구할수 있으며 최종적으로 용액의 확산결수를 다음과 같이 계산할수 있다.

$$D = \frac{\delta^2 (n_2 - n_1)^2 L^2}{4\pi(t_2 - t_1)} \cdot \left(\frac{1}{H_2^2} - \frac{1}{H_1^2} \right) \quad (20)$$

식 (20)의 파라메터들은 모두 측정가능한 량들이다.

2. 실험방법과 결과

확산결수측정장치의 구성원리도는 그림 5와 같다.

실험에서는 증류수와 30%소금물용액사이의 확산을 측정하였다. 25℃의 온도에서 두 용액의 굴절률을 아베굴절계로 측정하였다. 증류수와 30%소금물용액의 굴절률은 각각 1.323과 1.368이다. 용액을 넣는 큐베트의 크기는 $40 \times 40 \times 16 \text{mm}^3$ 이다. 따라서 용액층의

두께(δ)는 11mm이고 큐베트-가림막사이의 거리 L 은 24cm이다.

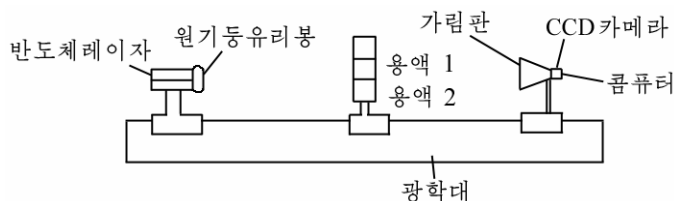


그림 5. 확산결속측정장치의 구성원리도

먼저 큐베트에 증류수를 절반정도 채우고 용액을 통과한 쌍선방사형레이자광선의 화상을 CCD카메라로 측정하였다. 쌍선방사형레이자광선은 파장이 635nm이고 출력이 5mW인 적색반도체레이자발광2극소자에 의한 레이자빔을 직경이 1mm인 경사지는 두 원기둥유리봉을 통과시켜 얻었다. 다음 방사형레이자광선의 화상이 가림판에 곱하기모양의 경사선으로 나타나도록 반도체레이자의 앞머리에 설치된 원기둥유리봉을 회전시켜 경사각을 조절한다. 이때 이 빛이 큐베트의 중심을 지나 가림판의 중심에 두 광선의 사립점이 형성되도록 반도체레이자설치틀 혹은 큐베트지지판의 높이를 조절한다.

두 광선의 사립점을 자리표의 원점으로 선택한다. 이 상태에서 큐베트에 굴절률이 큰 용액(실제로 소금물)을 주사기로 천천히 넣으면서 화상변화를 관측한다. 동시에 큐베트에 넣은 용액의 양을 기록한다.

소금물이 들어가는 순간 호상확산이 진행되면서 균일한 한 용액만을 통과할 때 곱하기모양의 경사진 레이자광선의 화상이 매 광선이 각각 최대편기를 가진 경사진 곡선화상으로 넘어간다. 큐베트설치틀이나 반도체레이자설치틀의 높이를 조절하여 경사진 곡선들의 최대편기위치가 일치하도록 한다. 이때 그림 6과 같은 화상이 얻어진다.

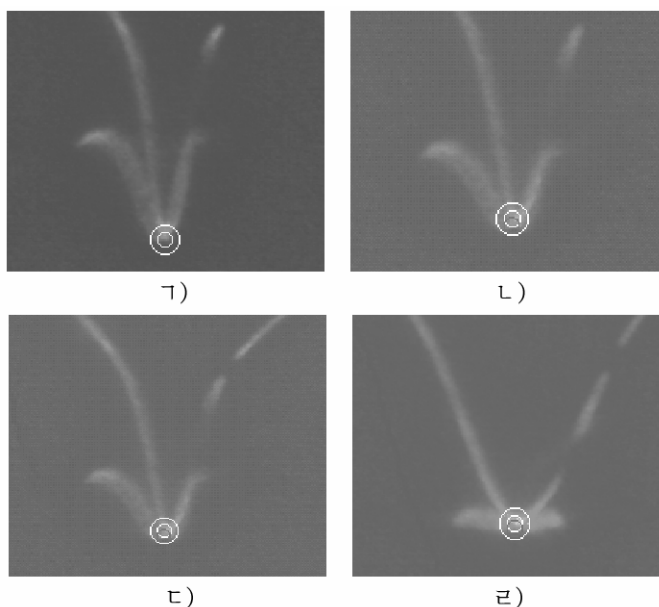


그림 6. 증류수에서 30% 소금물확산과정
가) 1min 후, 나) 3min 후, 다) 6min 후, 라) 9min 후

시간이 지남에 따라 곡선의 높이는 점차 낮아진다. 이때 임의의 두 시각의 높이가 CCD로부터 얻은 화상을 통하여 자동적으로 측정되는데 이 값들을 리용하여 PYTHON 응용프로그램에 의해 확산결수를 계산할수 있다.

곡선의 높이는 화면을 가로방향으로 주사해나가던 주사선이 처음으로 만나게 되는 밝은 최대편기점에 반점을 형성하고 반점이 그에 따라 움직이도록 함으로써 최대편기점의 자리표를 실시간적으로 기록하여 측정하였다.

그림 6의 ㄱ)~ㄴ)는 확산이 시작된 때로부터 1, 3, 6, 9min 지나서 컴퓨터에 기록된 화상들이다. 그림 6으로부터 알수 있는것처럼 시간이 지남에 따라 곡선의 높이가 낮아지는데 이것은 확산이 진행되어 점차 균일한 용액으로 넘어간다는것을 보여준다.

식 (20)에 의하면 확산결수의 평균값은 $D = 2.25 \cdot 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ 로서 선행연구[8]의 결과와 비교적 잘 일치한다.

맺 는 말

경사곡선의 최대편기를 정확히 관측할수 있는 방법에 기초하여 확산결수를 측정한 결과 그 평균값은 $D = 2.25 \cdot 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ 이다.

참 고 문 헌

- [1] M. Larranaga et al.; CRM, 341, 356, 2013.
- [2] K. Pappaert et al.; Lab. Chip., 5, 1104, 2005.
- [3] Y. Lin et al.; Anal. Chim. Acta, 667, 103, 2010.
- [4] J. F. Torres et al.; Opt. Laser. Eng., 50, 1287, 2012.
- [5] L. Masaro et al.; Prog. Polym. Sci., 24, 731, 1999.
- [6] D. Ambrosini et al.; J. Phys., 6, 1117, 1996.
- [7] C. S. Narayanamurthy et al.; Opt. Laser. Eng., 42, 9, 2004.
- [8] G. Zhixiong; J. Phys. D 32, 995, 1999.

주체108(2019)년 12월 5일 원고접수

A Method of Diffusivity Measurement of Solution Using a Pair of Radial Laser Rays

Jo Jong Hyon, Ju Tok Yong

We have proposed an advanced method to measure the diffusion coefficient of solution by a pair of radial laser rays.

Keywords: a pair of radial laser rays, diffusion coefficient, cylindrical rod