

광회절 초음파 공명법에 의한 methyl acetate의 회전이성 완화의 연구

배 종 립*

*자연과학대학 물리학과

A Study of the cis - trans Rotational Isomeric Relaxation in Methyl Acetate

Jong-Rim Bae*

*Department of physics, Taegu University

요 약

Methyl acetate의 초음파 흡수측정을 0.2-10 MHz의 주파수 범위, 온도 5-30°C에 걸쳐 광회절 초음파 공명법을 사용하여 행하였다. 그 결과, cis와 trans에 의한 완화는 단일 완화현상을 보였고 그 스펙트럼으로부터 완화 주파수와 완화강도를 결정하였다. 완화 주파수의 온도 의존성으로부터 활성화 에너지(ΔH^{\ddagger})=6.6 kcal/mol을, 완화강도의 온도 의존성에서 엔탈피차(ΔH)=3.4 kcal/mol을 각각 구하였다.

I. 서론

음파에 의한 압력, 온도의 미소한 변동은 물질중의 미세한 구조나 자유도와 결합하여 그 양상이 음파의 전달을 기술하는 두가지의 물리량인 음속과 흡수계수(흡수)의 변화의 형태로 나타나고 이들은 그 물질의 탄성과 점성에 관한 성질을 반영하고 있다. 그래서 초음파의 흡수계수 측정은 액체나 용액 등의 동적운동 즉 cis-trans형, axial-equatorial 등의 이성화 반응의 정보를 얻는데 대단히 유효한 수단이다.

Methyl acetate는 cis-trans 이성체에 의한 초음파 완화현상이 예상된다. Bailey and North[1]

는 주파수 1 M-30 MHz, 온도 3-40°C영역에서 pulse법을 사용해서 methyl acetate의 초음파 흡수측정을 행하여 cis에서 trans으로 이동하는데 필요한 활성화 에너지(ΔH^{\ddagger})와 양자간의 에너지차(ΔH)를 구하였다. 그들이 구한 data는, Pancholy and Mathur[2]가 주파수 3-20 MHz, 온도 20-50°C에 걸쳐 측정한 결과와 달랐다. Methyl acetate의 cis-trans간의 회전 이성화 반응에 의한 초음파 완화 주파수는 수 MHz에 존재하지만 그 흡수치가 작기 때문에 수 MHz이하의 주파수 영역에서 신뢰성이 떨어지는 pulse법으로는 정확한 측정이 곤란하다. 이 때문에 측정된 저자마다 data가 아주 다르게 나타나고 있다. 우리는 0.1 M- 2 MHz까지 정확하게 흡수측정이 가능한 광 회절 초음파 공명법을 개발하여 그 유효성을 확인하여 강력한 초음파 흡수측정법으로 확립시켰다.[3]

이 연구의 목적은 methyl acetate의 cis-trans의 이성체간의 신뢰성 높은 활성화 에너지와 에너지 차를 구하는 것이다. 광 회절 초음파 공명법은 0.1M에서 2 MHz의 주파수영역에서 정확한 초음파 흡수 측정이 가능하므로 이 연구의 목적을 수행하는데 가장 알맞은 측정법이다.

II. 실험

이 실험에 사용된 광 회절 초음파 공명법은 최근에 개발한 측정법이다[6]. 원통형의 공명기는 그림1에 나타낸 바와 같이 x-cut 수정진동자와 곡률반경이 200 mm인 오목형의 반사판으로 구성된다. 공명기 공동(cavity)의 직경은 56 mm, 재질은 스텐레스, 진동자의 유효직경은 56 mm, 두께 기본 공명주파수는 2 MHz이다. 그림의 화살표는 온도 조절용의 항온수의 흐름을 나타낸다. 종래의 초음파 공명법은 두개의 평면 수정진동자를 대향시켜 공명기를 구성하고 각각의 진동자는 초음파의 신호를 발신하고 수신한다. 그러나 1 MHz이하에서 음파의 회절효과 때문에 종래의 공명법으로는 흡수측정이 불가능하다. 따라서 본 실험에서는 음파의 회절효과를 줄여 1 MHz이하에서도 정확한 초음파 흡수측정을 가능하게 하기 위해 수신용의 평면 수정진동자 대신에 오목 반사판을 사용하였다. 오목 반사판은 초음파의 신호를 검출할 수 없기 때문에 광을 이용하여 음파의 신호를 검출하였다. 그림2는 광 회절 초음파 공명법의 측정 장치의 개략도이다. 광원으로는 헬륨-네온 레이저(He-Ne laser)를 사용하였다. 공명기내에 음파의 정현파를 만들고 이 정현파의 파면에 평행하게 광을 입사시키면 정현파에 의해 광의 회절 즉 Raman-Nath 회절이 일어난다. 공명기를 통과한 회절된 광의 신호들을 photo diode에서 서로 겹치게 하면(광 heterodyne system) 다이오드의 출력신호는 $\pm f$, $\pm 2f$... 등이 된다. 수신기에서 이 신호들 중 주파수 f 에 해당하는 신호의 진폭만을 구한다. 공명 주파수 부근에서 주파수를 연속적으로 변화시키면 공명곡선이 얻어지고 시료의 초음파 흡수계수(α)는 공명곡선의 반치 폭(Δf)에서 구한다. 즉 $\alpha = \pi \Delta f / v$ 에서 구한다. 여기서 v 는 음속이다.

Methyl acetate의 초음파 흡수측정은 240 k-10 MHz의 주파수 범위에 걸쳐 5-30°C에서 행하여졌다. 공명기의 반사판은 주파수 영역에 따라 3종류를 사용하였다. 2 MHz이하에서는 cavity의 직경이 60mm에 200mm의 오목 반사판

을, 2-3 MHz에서는 평면 반사판을 사용하였고, 4-10 MHz에서는 cavity의 직경이 28mm인 평면 반사판을 사용하였다. 2 MHz이상에서는 초음파의 파장이 짧아 음파의 회절현상이 거의 없기 때문에 평면 반사판을 사용하였다. 그러나 2 MHz이하에서는 음파의 파장이 길어지므로 회절현상의 효과가 커져 이를 억제하기 위해 오목 반사판을 사용한다. 음속은 pulse-echo-overlap 방법으로 3 MHz에서 측정하였다.[4]

실험에 사용 시료는 Wako Pure Chemical Industries에서 구입한 special grade의 시약을 더 이상의 정제없이 사용하였다. Methyl acetate는 300kHz이하에서는 시료에 의한 흡수치외에 장치손실 즉 음파의 회절에 의한 에너지 손실의 기여가 크기 때문에 음향 임피던스가 비슷한 methyl alcohol을 표준시료로 사용하여 상대측정을 행하였다.

III. 결과 및 고찰

그림3은 흡수의 측정 결과를 나타내고 있다. 측정한 전 온도범위에서 흡수치는 식(1)과 같이 단일완화로 나타낼 수 있다.

$$\alpha / f^2 = \frac{A}{1 + (f/f_c)^2} + B \quad \text{--- (1)}$$

여기서 α 는 초음파 흡수계수, f_c 는 완화주파수이고, A 는 완화진폭을 나타낸다. 실선은 식(1)을 이용해서 실험치와 가장 잘 일치하게 결정한 단일 완화곡선이다. 화살표는 완화 주파수를 나타낸다. Table 1은 이 fitting에서 결정한 완화 주파수와 완화 강도 등을 나타낸다. Pancholy and Mathur는 28°C, 3 MHz의 methyl acetate의 초음파 흡수측정에서 $\alpha/f^2 = 478 \times 10^{-17} \text{ s}^4/\text{cm}$ 으로 나타내고 있으나 이 값은 우리의 결과와 전혀 다르다. 본 실험에서 관측된 완화현상은 cis-trans의 회전 이성화 반응에 의한 것으로 활성화 에너지(ΔH^\ddagger)와 에너지차(ΔH)가 구해진다.[5] 그러므로 cis-trans 이성체 사이의 활성화 에너지(ΔH^\ddagger)는 Eyring rate 방정식을 사용하여 완화 주파수의 온도 의존성에서 구하여 진다.

완화 주파수와 ΔH^\ddagger 와의 관계식은

$$f_r = (kT/2\pi h) \exp(-\Delta H^\ddagger/RT) \exp(\Delta S^\ddagger/R) \quad (2)$$

와 같다. 여기서 k 는 Boltzman 상수, h 는 Plank 상수, ΔS^\ddagger 은 활성화 엔트로피이다. 따라서 그림4와 같이 $\ln(f/T)$ 대 $1/T$ 의 plot에서 ΔH^\ddagger 가 구해진다. 그 결과 $\Delta H^\ddagger = 6.6$ kcal/mol을 얻었다. 완화강도의 온도 의존성은 다음과 같은 관계식에서 cis-trans 이성체간의 엔탈피차 ΔH 가 구하여진다.

$$\varepsilon = \frac{(\gamma-1)R}{C_p} \left(\frac{\Delta H}{RT} \right)^2 \exp(-\Delta H/RT) \exp(\Delta S/R) \quad (3)$$

여기서 ε :완화강도, γ :비열비, C_p :정압비열, R :기체상수, ΔS :엔트로피 변화이다. 그림5에서 보인바와 같이 $\ln(C_p T^2 \varepsilon / (\gamma-1))$ 대 $1/T$ 의 plot에서 $\Delta H = 3.4$ kcal/mol을 얻었다. Bailey and North는 pulse법을 사용하여 여러종류의 ester에 대하여 음파 흡수측정을 행하여 methyl acetate에 대하여 $\Delta H^\ddagger = 5.9$, $\Delta H = 4.2$ kcal/mol를 구하였다. 이들이 구한 값들은 우리가 구한 값들과 아주 다르다. Pulse법의 흡수치는 수 MHz이하에서 음파의 회절이 급격히 증가하기 때문에 신뢰성이 떨어진다.

IV. 결론

주파수 0.2 MHz에서 10 MHz에 대해 광 회절 초음파 공명법을 사용하여 methyl acetate의 초음파 흡수측정을 행한 결과는 다음과 같다.

- 1) Methyl acetate의 cis - trans 이성체사이의 활성화 에너지(ΔH^\ddagger)=6.6 kcal/mol과 양회전이성체간의 에너지차(ΔH)=3.4 kcal/mol을 구하였다.
- 2) 본 연구에서 획득한 값들은 종래의 수 MHz 영역에서 측정된 pulse법에 의한 값들과 비교하면 그 신뢰성이 떨어지는 것을 알 수 있다.

따라서 본 실험실에서 개발한 광 회절 초음파 공명법은 1 MHz이하의 주파수영역에서도 정확한 흡수측정이 가능하므로 액체의 음파 물성연구에 강력한 측정 수단임을 알 수 있다.

참고문헌

1. J. Bailey and A. M. North, " Ultrasonic relaxation in some alkyl esters", Trans. Faradays Soc. vol.64, pp1499-1504, 1968.
2. M. Pancholy and S. S. Mathur, " Frequency and temperature variation of ultrasonic absorption in esters", Acustica vol.13, pp42-48, 1963.
3. J-R. Bae and M.-H Lee, " High-Q ultrasonic resonator method using optical diffraction for liquids", J. Kor. Phys. Soc. vol.29, pp40-43, 1996.
4. 배 종 립, "초음파 pulse의 다중반사에 의한 액체의 초음파 속도 및 흡수측정", 응용물리 vol.5, pp136-141, 1992.
5. A. J. Matheson : *Molecular Acoustics*, Wiley-Interscience, London, 1971, Chap.12.

Table 1. Relaxation parameters in methyl acetate

T °C	A (s ² /cm)	B (s ² /cm)	f _r (MHz)	μ_{m^2} (10 ⁻²)	v (m/s)
5.0	267 × 10 ⁻¹⁷	40 × 10 ⁻¹⁷	3.2	2.18	1,253
10.0	215	40	4.2	2.10	1,229
20.0	167	40	6.3	1.98	1,182
30.0	138	40	8.9	1.86	1,136

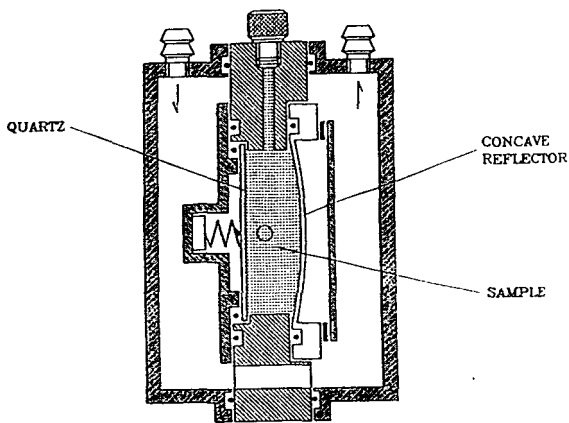


Fig.1 Cross section of the concave resonator cell. The curvature of the concave reflector is exaggerated.

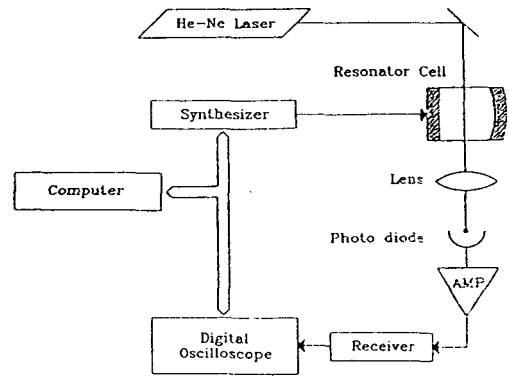


Fig.2 Block diagram of the new resonator method. Measurement is semi-automatically controlled by a microcomputer.

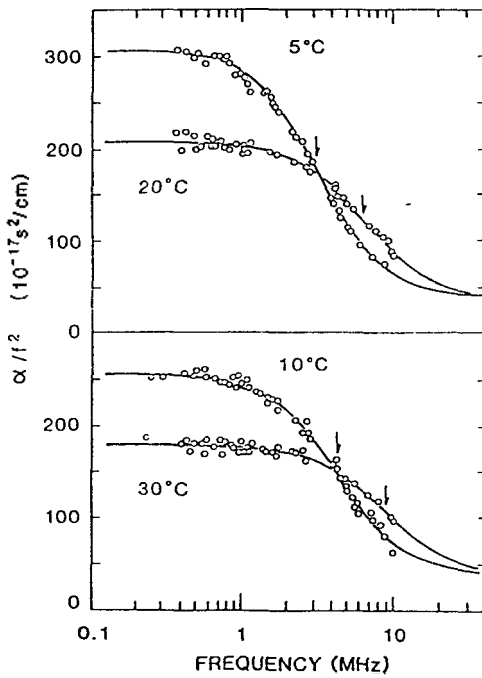


Fig.3 Ultrasonic absorption (α/f^2) in methyl acetate. The solid lines represent single relaxation curves. The arrows indicate relaxation frequencies.

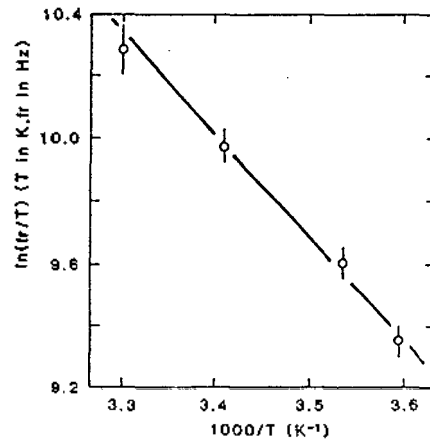


Fig.4 Eyring plot of $\log(f_r/T)$ versus $1000/T$ for methyl acetate.

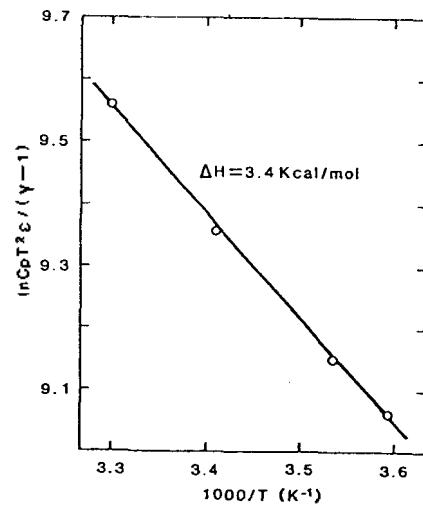


Fig.5 Plot of $\ln(C_p T^2 \epsilon / (\gamma - 1))$ versus $1000/T$ for methyl acetate.