

절대 0도 부근에서 양자터널링에 의한 헬륨(He)액체의 부압하에서의 기포형성

곽호영* · 정정열** · 홍재호***

Bubble Formation in Liquid Helium under Negative Pressure by Quantum Tunneling near Absolute Zero Temperature

H. Kwak, J. Jung and J. Hong

Key Words: Helium(헬륨), negative pressure(부압), nucleation(핵형성), quantum tunneling(양자터널링)

Abstract

As the temperature of liquid under negative pressure approaches the absolute zero, the nucleation process due to thermal fluctuations hardly occurs. Instead of this mechanism, quantum fluctuations may lead the formation of nucleus for new phase in metastable state. In this study, the thermal as well as quantum nucleation bubble in liquid helium under negative pressure was investigated theoretically. The energy barrier against nucleation was estimated by molecular interaction due to the Lomdon dispersion force. It is shown that the phase transition from liquid to vapor in is possible due to the quantum tunneling below 0.2 K for *Helium-4* and 0.1 K for *Helium-3*, at negative pressures close to the ideal tensile strength at which every liquid molecules become bubbles simultaneously.

1. 서론

액체가 부압을 받든지 또는 대기압하에서 포화 온도 이상으로 가열될 경우 액체는 준안정상태(metastable state)로 발전하게 된다. 이와 같이 외부조건에 의하여 준안정상태로 발전한 액체는 좀더 안정한 상태인 기체로 천이하게 된다. 이 과정에서 반드시 극복해야할 것은 액체에서 기체로 천이하는데 필요한 에너지장벽(energy barrier)이다. 온도, T 가 높을 경우 준

안정상태에서 안정한 상태로 천이하는 원동력은 두 말할 것도 없이 $k_B T$ (단 k_B 는 볼츠만 상수)로 표현되는 열적요동(fluctuation)이다. 하지만 온도 T 가 $0K$ 에 접근하게 되면 열적요동에 의해서가 아니라 양자유체를 이루는 분자들의 운동(혹은 진동)에너지에 의해서 액체에서 기체로 상변화가 일어날 것이 예상된다[1].

본 연구에서는 온도 T 가 절대 $0K$ 에 접근할 경우 *Helium-4*나 *Helium-3*액체가 부압하에서 기체로의 상전이 기구를 양자터널링 개념[1,2]과 분자상호작용에 의한 기포형성모델[3,4]를 이용하여 규명하고자 하였다.

* 중앙대

** 중앙대 대학원

*** 오산전문대학

2. 부압하에서 기포형성을 위한 에너지장벽

액체가 외부와의 상호작용에 의해 준안정상태에 이르게 되면 액체내에서 활성화된 분자들의 모듬(cluster)이 형성될 것이 예상된다[5]. 물론 준안정상태의 정도에 따라 모듬을 이루는 분자의 수가 달라지게 된다. 이럴 경우 모듬을 구성하는데 관여하는 모든 에너지는 다음과 같이 쓸 수 있다[3].

$$F_n = n\Delta\mu + \frac{1}{2} Z \epsilon_m n^{2/3} \quad (1)$$

식 (1)에서 $\Delta\mu$ 는 안정상태와 준안정상태에 있는 액체의 화학퍼텐셜 차이이며 오른쪽 두 번째 항은 n 개의 분자들로 구성된 모듬이 액체상호간에 작용하는 인력을 벗어나 기체분자가 되기 위한 에너지이다. 이 항에서 Z 는 하나의 액체분자에 근접하고 있는 분자들의 수이며 액체구조를 면심입방격자(FCC)라고 가정할 경우 이 값은 12이다.

*Helium-4*나 *Helium-3*의 경우 압력에 따라 밀도가 무시할 수 없을 정도로 변화하므로 부압하에서 $\Delta\mu$ 는 다음의 식에 의해 구할 수 있다. 즉

$$\begin{aligned} \Delta\mu &= \int V_m dP \\ &= 0.7405m \int \frac{dP}{\rho} \end{aligned} \quad (2)$$

식 (2)에서 0.7405는 면심입방격자 구조에서 채우기 비율이며 m 은 분자의 질량, V_m 은 액체분자가 차지하는 평균부피, ρ 는 액체의 밀도, P 는 액체에 가해지는 압력이다. 또한 식 (1)에서 ϵ_m 은 액체 상태의 임의의 분자 2개를 임계점에서의 유효거리까지 떼어놓는데 필요한 에너지이며 다음과 같이 주어진다[3].

$$\begin{aligned} \epsilon_m &= \int_{d_m}^{d_c} \frac{\partial u}{\partial r} dr \\ &= 4\epsilon_0 \left[1 - \left(\frac{\rho_c}{\rho_m} \right)^2 \right] \left[\left(\frac{d_w}{d_m} \right)^6 - \left(\frac{d_w}{d_m} \right)^{12} \right] \end{aligned} \quad (3)$$

식 (3)에서 ρ_c 는 임계점에서의 밀도, ρ_m 은 준안정상태에 있는 액체의 밀도 d_w 는 액체분자의 van der waals 반경이다. 또한 식 (3)에서 ϵ_0 는 액체분자간에 작용하는 London 힘에 대응되는 퍼텐셜이며 다음과 같이 주어진다[6]

$$\epsilon_0 = \frac{3}{16} \frac{E_I a^2}{d_w^6} \quad (4)$$

식 (4)에서 E_I 는 액체분자의 이온화퍼텐셜이며 a 는 액체분자의 분극률(polarizability)이다.

안정상태의 모듬을 구성하는 필요조건은 식 (1)에 주어진 모듬을 형성하는데 필요한 자유에너지를 모듬을 구성하는 분자의 수 n 개로 미분 하므로써 얻을 수 있다. 즉

$$-\Delta\mu = \frac{Z}{3} \epsilon_m / n_c^{1/3} \quad (5)$$

식 (5)를 식 (1)에 대입하면 준안정상태에서 안정상태, 즉 모듬이 액체에서 기체로 전이하는데 필요한 에너지 장벽을 얻을 수 있는 바 다음과 같다.

$$F_{n_c} = \frac{Z}{6} \epsilon_m n_c^{2/3} \quad (6)$$

Figure.1 에는 *Helium-4*의 경우 0.5K에서 모듬을 이루는 분자수 n 에 따른 에너지 장벽이 몇 가지의 부압의 경우에 대해 나와있다. 본 연구에서는 액체에서 기체로의 상전이가 열적요동에 의한 건 양자운동에 의한 것이든 상변화에 필요한 최대에너지 장벽은 식 (6)에 주어진 자유에너지를 이용하였다.

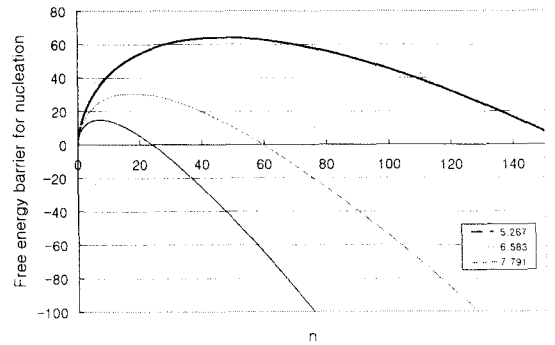


Fig.1 Energybarrier depending on negative pressure for Helium-4 at 0.5K

3. *Helium-3*, *Helium-4* 액체의 성질

준안정상태와 안정상태간의 화학적 포텐셜을 구하기 위한 액체의 압력과 밀도의 관계는

Helium-4와 Helium-3의 경우 Abraham[7,8] 등의 실험결과를 이용하였다.

Helium-3의 경우[7] 압력과 밀도의 관계식;

$$\begin{aligned}
 P = & C_o^2(\rho - \rho_o) + C_o A_1(\rho - \rho_o)^2 \\
 & + (1/3)[A_1^2 + 2C_o A_2](\rho - \rho_o)^3 \\
 & + (1/2)A_1 A_2(\rho - \rho_o)^4 \\
 & + (1/5)A_2^2(\rho - \rho_o)^5
 \end{aligned} \quad (7)$$

윗 식에서 C_o 는 182.9 m/s이며

$$A_1 = 6.2441 \times 10^5 \text{ cm}^4 / \text{g sec}.$$

$$A_2 = 1.06777 \times 10^6 \text{ cm}^6 / \text{g sec} \text{ 이다.}$$

Helium-4의 경우[8] 압력과 밀도의 관계식;

$$P = A_1(\rho - \rho_o) + A_2(\rho - \rho_o)^2 + A_3(\rho - \rho_o)^3 \quad (8)$$

단, 상수 A_1, A_2, A_3 는 다음과 같다.

$$A_1 = 5.60 \times 10^2 \text{ atm cm}^2 \text{ g}^{-1}$$

$$A_2 = 1.0970 \times 10^4 \text{ atm cm}^6 \text{ g}^{-6}$$

$$A_3 = 7.33 \times 10^4 \text{ atm cm}^9 \text{ g}^{-3}$$

Table.1 Properties at critical point and boiling point for Helium-3 and Helium-4.

	Helium-3	Helium-4
Critical Temperature	3.34 K	5.20K
Critical Pressure	1.15 atm	2.25 atm
Critical Density	0.0419 g/cm ³	0.0693 g/cm ³
Boiling Point	2.23 K	4.215K

주어진 온도에서의 환경압력이 0 일 때 혹은 포화증기압과 거의 같을 때의 밀도, ρ_o 는 Helium-3의 경우는 Abraham and Osborne [9] 실험치를 Helium-4의 경우는 Donnelly [10]의 책에서 취하였다. 또한 핵생성율을 구하기 위하여 필요한 Helium-3과 Helium-4의 임계온도, 임계압력, 임계밀도, 비등점 등은 Helium-3의

경우는 Hirschfelder 등[11]의 책에서 Helium-4의 경우는 Donnelly[10]책에서 취하였는 바 Table.1 에 주어져 있다.

4. 양자터널링 현상에 의한 기포형성

전술한 바와 같이 온도 T가 절대온도 0 K에 접근하게 되면 열적요동현상은 의미가 없어진다. 따라서 이 경우에는 열적요동에 대응되는 양자요동(quantum fluctuation)의 개념을 도입해야 한다. 이제 고전역학에 준하는 양자역학적 방법을 이용하여[1] 준안정상태에 있는 모듬의 에너지 준위를 구할 수 있는 바, 다음 식과 같이 모듬의 에너지 E는 운동에너지와 상전이를 위해 극복해야 하는 에너지 장벽인 퍼텐셜 에너지로 나타낼 수 있다. 즉

$$E = \frac{1}{2} m r_m^2 \dot{x}^2 n_c^{5/3} + \frac{Z}{6} \epsilon_m n_c^{2/3} = \text{const} \quad (9)$$

식 (9)에서 알 수 있는 바와 같이 모듬의 운동에너지는 0 의 값으로부터 최대값 즉 식 (6)에 주어진 퍼텐셜에너지에 해당되는 에너지를 가질 수 있다. 물론 모듬의 운동에너지가 에너지 장벽에 해당되는 에너지를 가지는 경우는 아무런 제약없이 액체에서 기체로의 상전이가 가능하다. 식 (9)에서 r_m 은 모듬을 구성하는 분자의 반경 $r_m = d_m/2$ 이며 \dot{x} 는 속도를 나타내는바 단위는 1/s이다.

이제 식 (9)에서 $x = n_c^{1/3}$ 로 놓으면 식 (9)는 다음과 같이 된다.

$$E = \frac{1}{2} m r_m^2 \dot{x}^2 x^5 + \frac{Z}{6} \epsilon_m x^2 \quad (9')$$

식 (9')와 양자터널링 현상에 대한 고전적인 근사식을 이용하면 주어진 에너지 장벽하에서 운동 에너지를 가진 입자(분자)의 양자터널링 빈도수를 구할 수 있다. 즉

$$\begin{aligned}
 \omega &= \frac{2\pi}{\sqrt{m r_m^2 / 2}} \left| \int_{x_1}^{x_2} \frac{x^{5/2} dx}{[E - \frac{Z}{6} \epsilon_m x^2]} \right|^{1/2} \\
 &= 5.417 \left(\frac{2\epsilon_m}{m r_m^2} \right)^{1/2} / n_c^{5/6}
 \end{aligned} \quad (10)$$

식 (10)에서 적분구간은 운동에너지가 최소와 최대사이인 $x_1 = \sqrt{E/4\epsilon_m}$ 에서 $x_2 = \sqrt{E/2\epsilon_m}$ 까지 취하여 수치적으로 구하였고 최종으로 에너지

E 는 평균값인 $3 \varepsilon_m n_c^{2/3}$ 를 취하였다.

이제 준안정상태에 있는 모든 에너지가 $E_{avg} = 3\varepsilon_m n_c^{2/3}$ 를 가질 경우 단위시간당 단위체적당 양자터널링에 의해 액체에서 기체로 상전이하는 핵형성율은 다음과 같이 기술할 수 있다 [1].

$$J_{QUM} = N\omega(E) \exp\left[-\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} |P_x| dx\right] \quad (11)$$

식 (11)에서 P_x 는 속도 x 에 대응되는 모든내 분자의 운동량이며 식 (9')를 이용하여 얻을 수 있다. 즉

$$P_x = \sqrt{2mE} \left(1 - \frac{Z \varepsilon_m}{6E} x^2\right)^{1/2} x^{3/2} \quad (12)$$

식 (12)를 식 (11)에 대입하여 적분을 수치적으로 구하면 핵형성율은 다음과 같이 된다.

$$J_{QUM} = N\omega(E) \exp\left[-1.174 \left(\frac{m \varepsilon_m r_m^2}{\hbar^2}\right)^{1/2} n_c^{3/2}\right] \quad (13)$$

한편 온도가 높을 경우 분자상호작용에 의한 기포형성모델로 구한 핵형성율은 다음과 같이 주어진다[3,4].

$$J_{CLA} = N \left(\frac{k_B T}{2\pi m}\right)^{1/2} \left[\frac{Z}{18\pi} \left(\frac{\varepsilon_m}{k_B T}\right)\right]^{1/2} 4\pi \left(\frac{3V_m}{4\pi}\right)^{2/3} \exp\left[-\frac{\Delta H_{vap}}{RT} - \frac{\Delta H_f}{RT_f}\right] N \exp\left[-\frac{Z}{6} \left(\frac{\varepsilon_m}{k_B T}\right) n_c^{2/3}\right] \quad (14)$$

식 (13)과 식 (14)에서 지수함수 내에 있는 항을 같게 놓으면 양자요동현상에 대응되는 양자온도 T_{QUM} 을 얻을 수 있다. 즉

$$T_{QUM} = 1.704 \left(\frac{\varepsilon_m \hbar^2}{m r_m^2 k_B}\right)^{1/2} / n_c^{5/6} \quad (15)$$

모든을 이루는 분자수가 1인 경우 즉, $n_c = 1$ 인 경우의 기포형성에 필요한 인장내력을 "이상적인 인장내력(ideal tensile strength)" 이라고 할 수 있다[3]. 이때는 액체를 구성하는 모든 분자가 동시에 액체에서 기체로의 상전이를 하기 때문에 거시적인 불안정상태라고 생각할 수 있다.

5. 기포형성에 필요한 인장내력의 계산

2절 및 4절에서 언급한 방법에 의하여 주어진 온도에서 액체에 부가되는 부압의 크기에 따른 핵생성율의 계산결과가 *Helium-4*의 경우는 Fig.2 에 *Helium-3*의 경우는 Fig.3 에 주어져 있다. Fig.2 에는 *Helium-4*의 온도가 0.1, 0.2 및 1.0K 일 경우 열적요동에 의한 핵생성율과 양자요동에 의한 핵생성율이 Log 스케일로 나와있다. 양자요동에 의한 핵생성율은 이 온도 범위에서 어느온도에서든지 거의 비슷함을 알 수

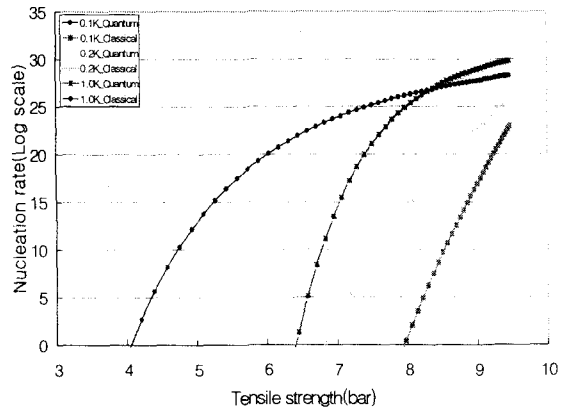


Fig.2 Tensile strength of Helium-4 depending on temperature

있다. 하지만 0.1K일 때와 같은 온도가 절대 0 K에 근접할 경우에는 양자요동에 의한 핵생성율이 열적요동에 의한 핵생성율보다 월등히 커 양자요동에 의한 기포형성이 일어날 것이 예상된다. 이와 같은 양자요동에 의한 상전이 현상은 0.2K 까지도 가능함을 Fig.2 는 보여주고 있으며 양자요동에 의한 상전이는 -7bar ~ -9bar 범위내에서 가능함을 보여주고 있다. 한편 1.0K 와 같은 높은 온도에서는 "이상적인 인장내력"을 나타내는 부압의 부근에서는 양자요동에 의한 핵형성율의 값이 더 높게 나타나지만 대부분의 기포형성이 이보다 낮은 부압하에서 일어나기 때문에 이 온도에서는 열적요동에 의한 상변화가 일어난다고 볼 수 있다. 예를 들어 실험적으로 관측할 수 있는 핵형성율이 $10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ sec}^{-1}$ 라 할 때 [2] 0.2K 에서는 양자요동에 의해 -7.5bar에서 기포형성이 일어나고 1.0K에서는 열적요동에 의해 -6.0bar에서 기포형성이 일어남을 말해주고 있다.

*Helium-3*의 경우는 *Helium-4*에서 취한 경우와 비슷한 환산온도에 해당되는 0.05, 0.13 및

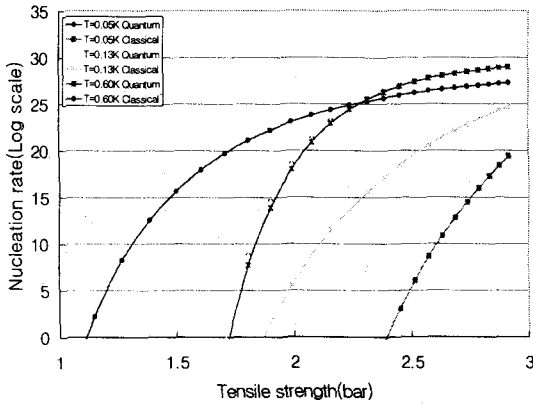


Fig.3 Tensile strength of Helium-3 depending on temperature

0.6K에서 열적요동에 의한 핵형성을 비교해 본 결과 Helium-4의 경우와 비슷한 결과를 얻었다. 즉 0.05 K와 같이 절대 0 K 부근에서는 어떤 값의 부압하에서는 양자요동에 의한 핵형성이 열적요동에 의한 그것보다 월등히 커 양자요동에 의한 기포형성이 일어날 것이 예상되고 이와 같은 양자요동에 의한 상전이 현상은 0.13 K까지도 가능함을 Fig.3은 보여주고 있다.

Helium-4와 같이 Helium-3에서도 Fig.3에 나와있는 온도 범위내에서 양자요동에 의한 핵형성은 온도에 거의 무관함을 알 수 있다. 물론 한편 0.6 K인 온도에서는 열적요동에 의해 액체에서 기체로 상전이가 일어날 것이 예상된다. 즉 핵형성율이 $10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ sec}^{-1}$ 일 때 0.13K이하에서는 양자요동에 의해 -2.0 bar에서 기포형성이 일어나고 0.6 K일 때는 열적요동에 의해 -1.9 bar에서 기포형성이 일어날 것이 예상된다. 따라서 양자요동에 의한 액체에서 기체로의 상전이 현상은 Helium-4의 경우는 0.3 K이내,

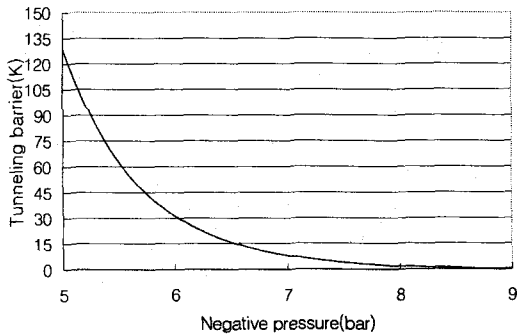


Fig.4 Tunneling barrier for Helium-4 at 0.2K as function of negative pressure

Helium-3의 경우는 0.15 K 이내에서 일어날 가능성이 있으며 이 온도범위는 Maris[2]에 의한 해석결과와 거의 같다. 또한 Fig.2 나 Fig.3에서 확인할 수 있는 바와 같이 어느 온도에서나 핵형성을 값은 다소 차이가 나지만 이상적인 인장내력의 값은 Helium-4의 경우는 -9.46 bar, Helium-3의 경우는 -2.95 bar 정도임을 알 수 있다. 이와 같은 값은 Maris와 Xiong [12]이 Helium-3와 Helium-4의 양압하에서 음속측정치를 Padé 근사식을 이용하여 부압까지 연장 C⁴ (C는 액체의 음속) 값이 "0"이 되는 점을 거시적 불안정상태라 규정하였는 바 이때의 부기압이 Helium-3의 경우는 -3 bar (± 1 bar) 또 Helium-4의 경우는 -9 bar와 비슷함을 알 수 있다. 한편 거시적인 표면장력을 이용한 고전이론에 의하여 계산한 Helium의 인장내력값은 0.5 K에서 -16 bar를 넘고 있으며, Lifshitz와 Kagan[1]의 양자론적인 이론으로 계산한 값은 온도가 절대 0 K에 수렴할 경우 -15 bar 정도이다. 하지만 Helium-4의 경우 지금까지 실험적으로 얻은 최대의 인장내력 [13]값은 2 K에서 -6 bar, -1.6 K에서 -8 bar 이다.

끝으로 특기할 사항은 식 (15)에 주어진 양자요동에 대응되는 양자온도는 이상적인 인장내력 값을 갖는 조건에서 Helium-4의 경우는 0.21 K, Helium-3의 경우는 0.17 K로 입자하나당 양자진동 온도인 \hbar^2/mr_m^2 보다 작았다. Fig.4에는 0.2 K에서 Helium-4의 부압에 따른 양자 터널링 확률 즉 식 (11)의 지수에 주어진 값이 나와있다.

6. 결론

온도가 절대 0 K에 다다르게 되면 핵형성에 필요한 에너지 장벽을 온도가 낮기 때문에 열적요동에 의하여 넘는 것이 어렵게 된다. 다시말하면 이 경우 핵형성율의 값이 너무 작아 액체에서 기체로의 상전이 현상이 이 기구에 의하여는 곤란하다. 본 연구에서는 이와 같이 절대 0 K부근에서 양자요동에 의한 상전이 현상이 Helium 액체내에서 가능함을 이론적으로 밝혀 내었다. 즉 Helium 액체의 경우 환산온도가 0.04 이하에서는 열적요동에 의한 핵형성율보다 양자요동에 의한 핵형성율이 절대적으로 큼을 보였고 반면 환산온도가 0.18 이상에서는 부압이 액체의 이상적인 인장내력 부근일 경우를 제외하면 그 반대 현상이 일어남을 밝혔다.

감사의글

이 연구는 한국학술진흥재단의 1999년도 선도 연구자 지원과제에 의해서 행해진 것임.

참고문헌

1. L. M. Lifshitz and Yu. Kagan, 1972, "Quantum kinetics of phase transitions at temperature close to absolute zero", Soviet Phys., JETP. Vol. 30, pp. 206-214
2. H. J. Maris, 1995, "Theory of quantum nucleation of bubbles in liquid helium." J. Low Temp. Phys., Vol. 98, pp. 403-424
3. H. Kwak and R. L. Panton, 1985, "Tensile strength of simple liquids predicted by a model of molecular interactions", J. Phys. D: Appl. Phys. Vol. 18, pp. 647-659
4. H. Kwak and S. Lee, 1991, "Homogeneous bubble nucleation predicted by a molecular interaction model." J. Heat Transfer, Vol. 113, pp. 714-721
5. H. Kwak and R. L. Panton, 1983, "Gas bubble formation in nonequilibrium water-gas solutions." J. Chem. Phys., Vol. 78, pp. 5795-5799
6. F. M. Fowkes, 1964, "Attrative forces at interface." Ind. Eng. Chem., Vol. 56, pp. 40-52
7. B. M. Abraham, D. Chung, Y. Eckstein, J. B. Kotterson, and P. R. Roach, 1972, "Sound propagation, density, and viscosity in liquid ^3He ." J. Low Temp. Phys., Vol. 6, pp. 521-528
8. B. M. Abraham, Y. Eckstein, J. B. Kotterson, M. Kuchnir, and P. R. Roach, 1970, "Velocity of sound, density and Grünerisen constant in liquid ^4He " Phys. Rev. A, Vol. 1, pp. 250-257
9. B. M. Abraham and D. W. Osborne, 1971, "Experimental determination of the molar volume and derivation of the expansion coefficient, entropy change as compression, compressibility, and first-sound velocity for liquid ^3He to 1200mK and from the saturation pressure to 24 atm" J. Low Temp. Phys. Vol. 5, pp. 335-352
10. R. J. Donnelly, 1976, Experimental Superfluidity, Chicago University Press.
11. J. O. Hirschfelder, C. F. Curtis and R. B. Bird, 1954, Molecular Theory of Gases and Liquid, John Willey and Sons
12. H. J. Maris and Q. Xiong, 1989, "Nucleation of bubbles in liquid helium at negative pressure" Phys. Rev. Lett., Vol. 63, pp. 1078-1081
13. J. A. Nissen, E. Bodegan, L. C. Brodie, and J. S. Semura, 1988, "New measurements of the tensile strength of liquid ^3He " Adv. Cryog. Eng. Vol. 33, pp. 999-1003