

## 분광 광도법을 이용한 이색성 조사



### 저자

N.S. Kozlova, E.V. Zabelina,  
I.S. Didenko, A.P. Kozlova,  
Zh.A. Goreeva, T  
NUST "MISiS", Russia

### 서론

다색성(고대 그리스어 πλέον «more» + χρώμα «color»에서 유래)은 투명한 결정이 다양한 각도에서 볼 경우 다른 색상을 가질 때 나타나는 광학적 현상입니다(1). 때때로 색상 변화는 옅은 분홍색에서 진한 분홍색으로 변하는 것과 같은 음영 변화로 제한됩니다(2).

결정은 광학적 등방성(등축정계), 광학적 이방성 단축(육방, 삼방, 정방정계) 및 광학적 이방성 이축(사방정계, 단사정계, 삼사정계)으로 나뉩니다.

가장 큰 변화는 세 가지 색상으로 제한됩니다. 그것은 이축 결정에서 관찰될 수 있으며, trichroic이라고 불립니다. 단축 결정에서 두 가지 색 변화가 관찰될 수 있으며 dichroic이라고 불립니다. Pleochroic은 종종 두 가지 모두를 포괄하는 용어로 사용됩니다(2).

Pleochroism은 결정의 광학적 이방성에 의해 발생합니다(1-3). 광학적 이방성 결정에서 빛의 흡수는 광파의 주파수와 그 편광(그 안에 있는 전기 벡터의 방향)에 따라 달라집니다(3, 4).

일반적으로 광학 이방성 결정의 모든 광선은 수직 편광과 굴절률 ( $n_1, n_2$ )에 반비례하는 다른 속도( $v_1, v_2$ )를 가진 두 개의 광선으로 나뉩니다(4).

단축 결정에서는 광학 이방성을 통제하는 단일 방향이 있는 반면, 수직인 방향(또는 주어진 각도에서)은 모두 광학적으로 동일합니다. 따라서 이 축을 중심으로 물질을 회전해도 광학적 양상은 변하지 않습니다. 이 특별한 방향을 재료의 광학축이라고 합니다(5). 이 방향은 최고 차수의 대칭 축과 평행합니다: 육방정계의 경우 6, 삼방정계의 경우 3, 정방정계인 경우 4(6). 편광이 광학축에 수직인 빛은 굴절률  $n_o$ ("보통")에 의해 제어됩니다. 편광이 광학축 방향인 빛은 광학 지수  $n_e$ ("특수")를 따릅니다. 모든 광선 방향에는 광학축에 수직인 선형 편광 방향이 있으며, 이를 정상 광선이라고 합니다. 그러나 광학축과 평행하지 않은 광선 방향의 경우, 정상 광선의 편광에 수직인 편광 방향은 부분적으로 광학축 방향이 될 것이며 이를 이상 광선이라고 합니다. 정상 광선은 항상  $n_o$ 의 굴절률을 경험하는 반면, 이상 광선의 굴절률은 법선 타원체에 의해 설명되는 광선 방향에 따라  $n_o$  및  $n_e$  사이에 있습니다. (5)

따라서 빛이 광학축을 따라 결정을 통과할 경우 빛의 방향을 중심으로 시료가 회전함에 따라 색상이나 음영의 변화가 없습니다.

빛이 광학축에 수직인 방향으로 이동하는 경우 빛의 방향을 중심으로 시료가 회전함에 따라 색상이나 음영의 변화를 관찰할 수 있는데, 이것이 이색성(dichroism)입니다.

이색성의 주요 요점은 다음과 같습니다(2, 7, 8):

- 이색성은 단축 결정에서만 관찰될 수 있습니다
- 색이 있는 단축 결정은 이색성이 아닐 수 있습니다(또는 이색성이 너무 작아서 육안으로는 관찰할 수 없지만 매우 정밀한 광학 기기로는 감지할 수 있습니다)
- 가시광선 파장 범위에서 무색인 결정은 UV 또는 IR 파장 범위에서 이색성을 보일 수도 있습니다

이색성은 흡수 중심의 이방성의 증거입니다(7).

이방성은 편광이 아닌 빛에서 관찰될 수 있지만 편광에서는 입사광의 편광면이 결정에서 전파되는 빛(정상파 또는 이상파)의 편광면과 일치하는 경우 더 두드러질 수 있습니다.

광선의 흡광도 차이는 미미할 수 있지만, 광학적 특성을 보고할 때와 결정을 사용할 때 모두 유의해야 합니다. 이것이 단축 결정의 이색성을 조사해야 하는 이유입니다.

## 실험

### 장비

이색성을 조사하기 위해 범용 측정 액세서리(UMA)가 탑재된 Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR 분광 광도계를 사용했습니다.

이 시스템을 통해 다음과 같은 파장 범위에서 실험을 수행할 수 있습니다.

- 비편광 - 190~2800nm
- 편광 - 250~2500nm

편광을 사용한 실험을 수행하기 위해 시스템에는 컴퓨터를 통해 제어되는 자동 polarizer가 장착되어 있습니다.

Cary 5000 기기의 정확도는 이색성이 매우 작고 육안으로 볼 때 시료가 투명하고 무색으로 보이는 경우에도 이색성에 대한 데이터를 제공할 수 있을 정도로 높습니다.

### 시료

시료에는 광학축에 평행한 2개의 평면과 평행하는 연마된 표면이 있어야 합니다.

결정축(대칭 요소와 관련된 축) X 및 Y의 위치를 정확히 알고 있는 경우 가장 적합한 시료는 방향이 지정된 시료입니다.

### 분석법

이색성 현상의 조사는 시료의 동일한 영역에서 두 개의 스펙트럼을 얻는 것으로 구성됩니다.

- 비편광의 경우 시료 홀더에서 광선을 중심으로 90도 회전해야 하며
- 편광의 경우, 두 개의 스펙트럼이 0도에서 polarizer로 측정된 다음 90도 위치에서 측정됩니다

Cary 5000을 통해 투과 또는 흡수 스펙트럼을 측정할 수 있습니다. 또한 수집된 데이터는 다른 요구되는 값으로 재계산될 수 있습니다. 이색성은 이색성의 정도로 특성이 규명됩니다(9, 10):

$$\Delta = \frac{D_1 - D_2}{D_1 + D_2} \quad (1)$$

$D_1$ 은 시료 위치 1에서 시료를 통해 투과된 빛의 광학 밀도;  $D_2$ 는 위치 2에서 시료를 통해 투과된 빛의 광학 밀도.

또는

$$\Delta = \frac{\mu_{\max} - \mu_{\min}}{\mu_{\max} + \mu_{\min}} \quad (2)$$

$\mu_{\max}$ 는 실험 파장에 대한 최대 스펙트럼 감쇠 계수이고  $\mu_{\min}$ 은 그 파장에 대한 최소 스펙트럼 감쇠 계수입니다.

다중 반사를 고려한 스펙트럼 감쇠 계수  $\mu(\lambda)$ 는 물질 굴절률  $n$ 을 사용한 스펙트럼 투과  $T(\lambda)$ 의 측정값을 계산하여 측정됩니다:

$$\mu(\lambda) = -\frac{1}{d} \lg \tau_i(\lambda), \quad (3)$$

$d$ 는 표본 두께(cm);  $\tau_i(\lambda)$ 는 시료의 내부 투과율의 스펙트럼 계수이며 임의의 단위입니다.

내부 투과율  $\tau_i(\lambda)$ :

$$\tau_i(\lambda) = \sqrt{\left[ \frac{1}{T(\lambda)} \cdot \frac{8n^2(\lambda)}{(n(\lambda)-1)^4} \right]^2 + \left[ \frac{n(\lambda)+1}{n(\lambda)-1} \right]^4} - \frac{1}{T(\lambda)} \cdot \frac{8n^2(\lambda)}{(n(\lambda)-1)^4}, \quad (4)$$

$T(\lambda)$ 는 분광 광도계에서 측정된 스펙트럼 투과율;  $n(\lambda)$ 는 물질의 굴절률입니다.

## 결과

CaMoO<sub>4</sub>의 방향이 지정된 입방체는 Cary 5000 UMS 기기로 측정했습니다. 입방체의 평면은 광학축(Z 또는 4차 대칭 축)과 2차 축(X 및 Y)에 수직이었습니다. CaMoO<sub>4</sub>는 정방 대칭에 속하며 두 가지 굴절률  $n_o$  및  $n_e$ 를 통해 특성이 규명됩니다.

실험은 X, Y 및 Z 축을 따라 수행되었습니다.

### 육안으로 본 이색성

그림 1과 같이 CaMoO<sub>4</sub> 단결정 시료의 이색성은 육안으로 관찰할 수 있습니다.

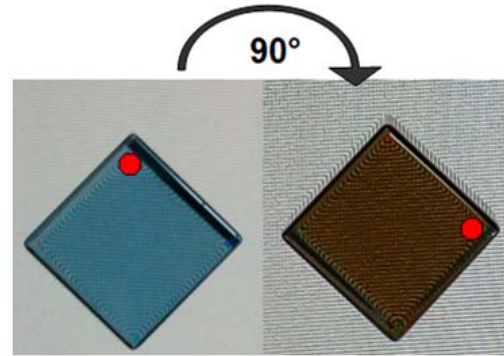


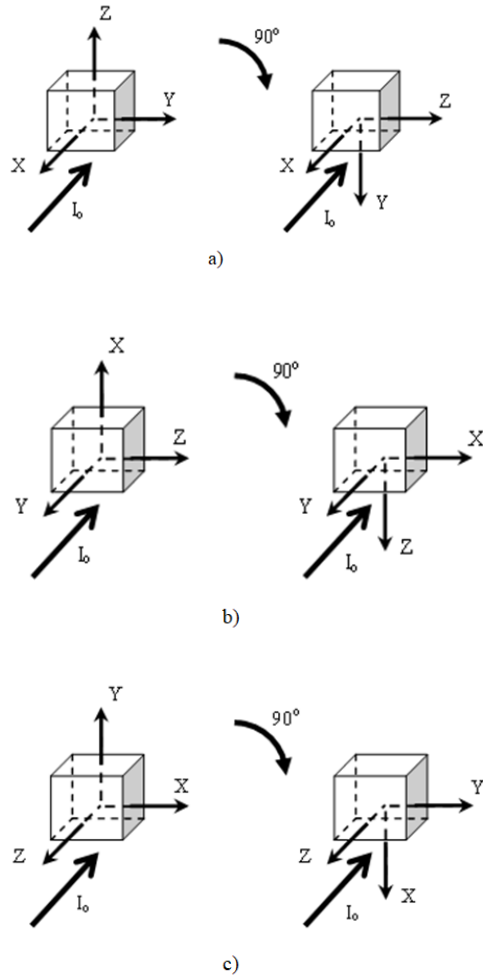
그림 1. 두 방향의 CaMoO<sub>4</sub> 시료 이미지; 광학 축에 평행한 결정 x축(왼쪽) 및 광학축에 수직인 (X + 90°) 결정 x축.

입방체 시료는 결정의 광학축에 수직인 방향을 따라 통과하는 빛의 축에 따라 90도 회전했습니다. 한 위치에서 시료는 파란색이고 다른 위치에서는 회색-오렌지색입니다.

이 현상은 2차(X, Y) 축을 따라 두드러지며 4차(Z) 축을 따라서는 색의 변화가 관찰되지 않습니다.

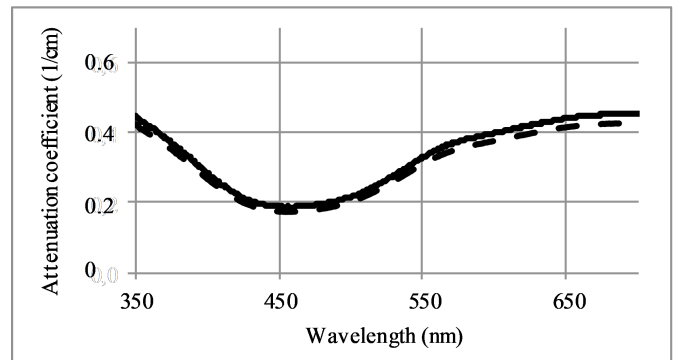
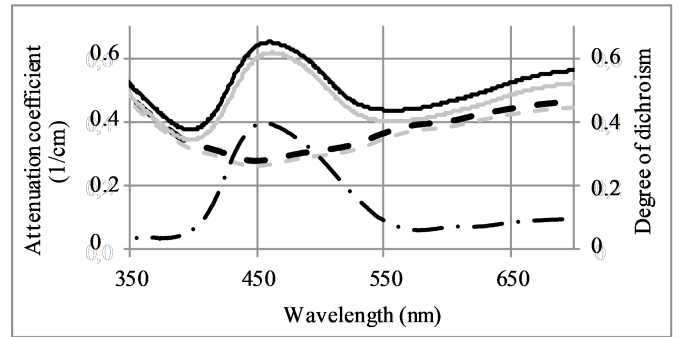
### 분광 광도계를 통한 이색성

계획(그림 2)에 따라 입사광과 관련하여 시료의 서로 다른 위치에서 광학 투과를 측정했습니다.



**그림 2.** CaMoO<sub>4</sub> 시료의 측정 방식은 다음과 같습니다: a) X축 및 (X + 90°)를 따라 측정; b) Y축 및 (Y + 90°)를 따라; c) Z축 및 (Z + 90°)를 따라; (X + 90°), (Y + 90°), (Z + 90°) - 시료는 X, Y 및 Z 축을 중심으로 각각 90° 회전

공식 (3)에 따라 감쇠 계수를 계산했으며, 공식 (2) - 이색성의 정도에 따라 스펙트럼 의존성을 표시했습니다(각각 그림 3의 왼쪽 및 오른쪽 스케일):



**그림 3.** CaMoO<sub>4</sub> 단결정의  $\mu(\lambda)$ 의 스펙트럼 의존성과 이색성  $\Delta$ 의 정도: 위쪽 그래프: X축과 Y축을 따라 검은색, 회색 실선과 점선은 왼쪽 축을 나타냅니다. 검은색 - 결정학 X축, 회색 - 결정학 Y축, 실선 - 초기 위치, 점선 - 시료가 입사광을 중심으로 90° 회전됨, 대시 포인트 곡선은 오른쪽 축을 나타냄. 아래쪽 그래프: 광학축 Z 실선 - 초기 위치, 점선 - 시료가 입사광을 중심으로 90° 회전됨

두 개의 실선 또는 두 개의 점선을 비교하면 감쇠의 이방성이 중요하지 않다는 것을 알 수 있습니다. X 축의 값은 Y의 값과 일치합니다(그림 3, 위). 그러나 두 개의 검은색(X축을 따라 측정) 또는 두 개의 회색 선(Y축을 따라 측정)을 비교하면 두 위치의 감쇠 차이를 알 수 있으며, 입사광을 중심으로 90° 회전하면서 감쇠가 변합니다. 이 차이는 450nm에서 최대 0.3cm<sup>-1</sup>를 달성합니다(점선-대시 곡선, 그림 3, 위). 이것은 스펙트럼 의존성에 대한 이색성입니다.

또한 시료의 회전에 따라 최대 감쇠 대역이 이동하고 이로 인해 색상이 변하게 됩니다.

Z 방향(광축에 평행)을 따라 시료의 두 위치에서 감쇠에 큰 변화가 없습니다(그림 3, 아래).

이 현상은 다른 복굴절 물질에서도 발생할 수 있습니다. 예를 들어, 삼방 결정의 이색성은 Kozlova N. S., Buzanov O. A., Zabelina E. V., Kozlova A. P., Bykova M. B.가 “Point Defects and Dichroism in Langasite and Langatate Crystals”에서 보고했습니다. (Crystallography Reports. – 2016. - Vol. 61. - No. 2. - p. 275–284.)

## 결론

범용 측정 액세스리(UMA)가 탑재된 Cary 5000 UV-Vis-NIR 분광 광도계는 필요한 측정 유연성을 제공했으며, S/P 편광 제어는 복굴절 물질의 이색성 정도를 측정합니다.

%R 및 %T의 측정은 결정 축(X, Y, Z)을 따라 비편광 및 편광 (광학축과 평행, 수직)으로 수행되었습니다. 시료를 중심으로 340° arc에서 임의의 지점에 UMA 검출기를 자동으로 배치할 수 있어 분광 광도법 측정 기능을 제공합니다.

복굴절 물질의 광학적 특성을 조사하고 해석할 때는 이색성을 고려해야 합니다. UMA가 탑재된 Cary 5000은 이러한 분석을 위한 유능하고 편리한 도구임이 입증되었습니다.

## 참고 문헌

1. Bloss, F. Donald, *An Introduction to the Methods of Optical Crystallography*, New York: Holt, Rinehart and Winston. pp. 147–149, **1961**
2. <https://en.wikipedia.org/wiki/Pleochroism>. Accessed November 2018.
3. Sears F.W., Zemansky M.W., Young H.D., University Physics 6th ed, Pearson,
4. Sivukhin D. V. General course of physics. 3rd edition, stereotyped. M.: Fizmatlit, Moscow, 2002. Vol. IV. Optics. [in Russian] 792 p.
5. <https://en.wikipedia.org/wiki/Birefringence> Accessed November 2018

6. [https://en.wikipedia.org/wiki/Optic\\_axis\\_of\\_a\\_crystal](https://en.wikipedia.org/wiki/Optic_axis_of_a_crystal). Accessed November 2018.
7. Herbert Smith F.S., Revised by Phillips, G.F., *Gemstones*, London, Chapman & Hall, 1972.
8. Maier A. A., *Physical Chemistry of Solids: Crystal Optics* (Izd-vo MKhTI, Moscow, 1984) [in Russian], pp 84.N.
9. Kozlova, O. Buzanov, A. Kozlova, E. Zabelina, V. Shayapov, Nikita Siminel, Radiation-induced defects and dichroism in  $\text{La}_3\text{Ga}_{5/5}\text{Ta}_{0/5}\text{O}_{14}$  crystals, *Radiation & Applications*, vol. 1, issue 3, pp. 171 – 176, **2016**
10. Tudor T., Manea V., Symmetry between partially polarized light and partial polarizers in the vectorial Pauli algebraic formalism, *J. Mod. Opt.*, vol. 58, no 10, pp. 845-852, **2011**.

[www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem)

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2019  
2019년 6월 6일 한국에서 발행  
5994-0053KO

한국에질런트테크놀로지스(주)  
대한민국 서울특별시 서초구 강남대로 369,  
A+ 에셋타워 9층, 06621  
전화: 82-80-004-5090 (고객지원센터)  
팩스: 82-2-3452-2451  
이메일: [korea-inquiry\\_lsca@agilent.com](mailto:korea-inquiry_lsca@agilent.com)