

3. ESR 장치를 이용한 g-factor 측정실험

(1) 실험목적

- 선택한 주기 ν 의 함수인 공명 자기장 B_0 측정
- DPPH의 g-factor 측정
- 공명 신호의 선폭 δB_0 측정

(2) 기본원리

1945년 E. K. Zavoisky에 의해 발견된 이후, 전자스핀공명(Electron Spin Resonance, ESR)은 물리, 화학, 생물 그리고 의학 분야에서 분자와 결정의 구조, 화학반응 그리고 다른 여러 가지 문제를 조사하는 중요한 방법으로 현재까지 발전되고 있다. 전자스핀공명은 전자의 스핀상태를 분할시켜주는 외부 자기장내에 있는 상자성체 물질에 의한 고주파 복사의 흡수에 기초한다.

전자스핀공명은 상자성체 물질로 제한되는데 그 이유는 상자성체 물질에서는 전자의 궤도 각운동량과 전자의 스핀이 총각운동량이 0이 되지 않도록 결정한다. 적절한 화합물의 예는 원자의 내부껍질이 완전히 채워지지 않은 전이금속과 희토류이고, 상자성체 상태에서는 격자빈자리를 가진 결정 혹은 개별 홀전자(unpaired electron)를 포함하는 유기 분자(자유 라디칼)이다.

총 각운동량 \vec{J} 와 관련된 자기 모멘트는

$$\vec{\mu}_J = -g_J \cdot \frac{\mu_B}{\hbar} \cdot \vec{J} \quad (1)$$

$$\left(\mu_B = \frac{\hbar \cdot e}{2 \cdot m_e}, \hbar = \frac{h}{2\pi}, \mu_B: \text{Bohr 마그네톤}, h: \text{Plank 상수}, \right.$$

$g_J: \text{Landé splitting factor}, m_e: \text{전자의 질량}, e: \text{전자의 전하량} \left. \right)$

이며, 자기장 \vec{B}_0 내에서 자기 모멘트 $\vec{\mu}_J$ 는 퍼텐셜 에너지

$$E = -\vec{\mu}_J \cdot \vec{B}_0 \quad (2)$$

를 얻는다.

E 는 양자화 되어있는데 그 이유는 자기 모멘트와 총 각운동량이 자기장에 비례하여 불연속적인 방향만을 할 수 있기 때문이다. 각각의 각운동량의 방향은 자기장 내의 특정 궤선을 가진 상태에 상응한다. 총 각운동량의 성분 J_z 는 자기장에 평행하며,

$$J_z = \hbar \cdot m_J \quad (m_J = -J, -(J-1), \dots, J) \quad (3)$$

와 같이 주어지는데, 이 때 각운동량의 양자수는 정수 혹은 반정수이다. 즉, 궤선 에너지는

$$E = g_J \cdot \mu_B \cdot B_0 \cdot m_J \quad (m_J = -J, -(J-1), \dots, J) \quad (4)$$

와 같이 불연속적인 Zeeman 준위에 따라 분리된다.

에너지 분리는 전자스핀공명법으로 직접 측정될 수 있다. 측정을 위해 고주파 교류 자기장은 $\vec{B}_1 = \vec{B}_{HF} \cdot \sin(2\pi\nu \cdot t)$ 이며, 시료에서 방출되는 정적 자기장 \vec{B}_0 에 수직인 고주파 교류자기장 B_1 는 시료와 관련되어 있다. 교류 자기장의 에너지 $h \cdot \nu$ 가 이웃하고 있는 두 개의 에너지 준위 사이의 에너지차이 ΔE 와 같다면, 즉, 조건이

$$\Delta m_J = \pm 1 \quad (5)$$

$$h \cdot \nu = \Delta E = g_J \cdot \mu_B \cdot B_0 \quad (6)$$

로 만족하면, 교류자기장은 자기장 B_0 내에서 하나의 방향으로부터 다른 방향으로 자기 모멘트의 “들뜸”을 유도한다. 즉, 이웃한 준위 사이에서 전이가 유도되고, 시료 내로 방출되는 교류 자기장으로부터 에너지의 흡수로 나타나는 공명효과가 관찰된다.

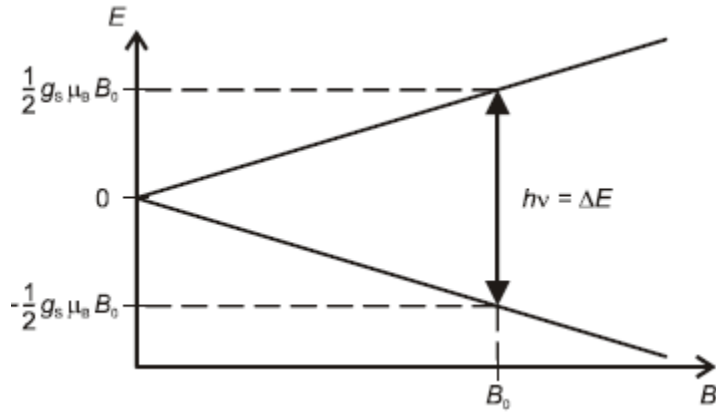


그림 1. 자기장에서 자유전자의 에너지 분리와 전자스핀 공명의 공명조건

수많은 화합물에서 궤도각운동량은 별로 중요하지 않으며, 전자의 스핀만 고려하자. 문제를 단순화하기 위해, 상황을 그림 4.1의 자유전자로 표현해보자. 여기서 총 각운동량은 단지 전자의 스핀 \vec{s} 이다. 각운동량 양자수는

$$J = s = \frac{1}{2} \text{이며, Landé 인자는 } g_J = g_s \approx 2.0023 \text{ 이다.}$$

자기장 내에서 전자의 에너지는

$$E = g_s \cdot \mu_B \cdot B_0 \cdot m_s = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \quad (4a)$$

의 두 에너지로 분리되며, 이 두 에너지는 자기장에 따라 전자 스핀의 방향이 반평행과 평행에 해당된다. 두 개의 준위 사이의 전이에서 선택률 (4.5)는 자동으로 만족한다: 식 (4.6)과 같은 방법으로, 공명조건은

$$h \cdot \nu = g_s \cdot \mu_B \cdot B_0 \quad (6a)$$

와 같다.

만약 교류 자기장으로부터 흡수된 에너지를 자기장 B_0 의 함수로서 고정 주파수 ν 에서 측정하였을 때, 반치폭 δB_0 를 가진 흡수선을 측정된다. 가장 단순한 경우에, 균일한 자기장내에서 선폴은 전이의 불확정성 δE 를 나타낸다. 불확정성의 원리에 따라

$$\delta E \cdot T \geq \frac{\hbar}{2} \quad (7)$$

가 되며, 여기서 T는 준위의 수명이다. 식 (5)로 인해,

$$\delta E = g \cdot \mu_B \cdot \delta B_0 \quad (8)$$

이 된다. 그래서 관계식

$$\delta B_0 = \frac{\hbar}{2 \cdot g_J \cdot \mu_B \cdot T} \quad (9)$$

는 진동수 ν 에 의존하지 않는다. 이 실험에서 시료의 ESR 스펙트럼내의 흡수선의 위치와 폭이 평가된다. ESR 스펙트럼 흡수선의 위치로부터, 시료의 Landé 인자 g_J 는 식 (6)에 따라 결정된다. 자유 원자 혹은 이온의 경우에, 만약 자성이 전적으로 궤도 각운동량에 기인하면, Landé 인자 $g_J = 1$ 이 되며, 만약 스핀만이 자성에 기여한다면, Landé 인자는 $g_J \approx 2.0023$ 이 된다. 그러나 실제로 전자스핀공명 법에 의해 연구된 상자성체 중심은 이러한 사실과 잘 맞지 않는다. 상자성체가 결정격자에 삽입되거나 혹은 상자성체가 용액 안에 있는 용매화층으로 둘러싸일 때, 상자성체는 둘러싸인 원자에 의해 발생한 강한 전기장과 자기장을 받는다. 이들 전기장과 자기장은 에너지 이동을 유도하고 전자의 Zeeman 분리에 영향을 준다. 그렇게 함으로써 g-factor의 값이 변하게 된다. g-factor의 값은 자주 이방성이 되고 미세구조가 ESR 스펙트럼 내에서 발생한다. 그러므로 g-factor는 시료의 화학 구조와 전자결합을 나타낸다고 결론 지을 수 있다.

선폭으로부터 동적 특성이 유추될 수 있다. 만약 성분으로 분리되지 않은 미세구조를 무시한다면, 선폭은 자기모멘트의 정렬과는 반대되는 몇 가지 과정들에 의해 결정된다. 서로 정렬된 자기모멘트 사이의 상호작용은 스핀-스핀 완화(spin-spin relaxation)라고 하고, 자기모멘트와 전자기장의 요동은 자기모멘트와 전자기장의 요동 사이의 상호작용은 스핀-격자 완화(spin-lattice relaxation)이라고 하는데, 고체내의 격자 진동과 액체내의 원자의 열운동에 의한 것이다.

어떤 경우에는 선폭이 이른바 교환 상호작용(exchange interaction)에 의해 영향을 받고, 그리고나서 만약 스핀의 순수한 쌍극자-쌍극자 간 상호작용이 있다면 선폭은 기대한 것보다 훨씬 작다.

실제적인 응용을 위해 개발된 ESR 스펙트로미터는 약 10 GHz의 주파수에서 대체로 작동한다. 이에 상응하여 자기장은 0.1 T에서 1T에 이르는 크기이다. 이 실험에서 자기장 B_0 는 상당히 약하다. 자기장은 헬륨홀츠 코일법으로 발생되며, 적절한 코일전류를 적절히 선택함으로써 0 mT와 4 mT사이의 값으로 조절될 수 있다. 50 Hz로 변조되는 전류는

일정한 코일 전류가 더해진다. 이에 상응하게 변조되는 자기장 B는 동일한 방향의 자기장 B_0 와 50 Hz B_{mod} 로 구성된다. 시료는 고용량 진동회로의 부분인 HF(고주파용) 코일 내에 놓인다. 진동회로는 15 MHz와 130 MHz사이의 주파수를 갖는 가변주파수 HF 발전기에 의해 들뜬다.

만약 공명조건 식 (5)를 만족하면, 시료는 에너지를 흡수하고 진동회로는 만들어진다. 그 결과, 진동회로의 임피던스는 변하고 코일에 있는 전압은 감소한다. 이 전압은 정류와 증폭에 의해 측정신호로 변환된다.

측정신호는 변조 자기장에 대해 상대적인 시간지연을 가지고 조절부의 출력으로 나타낸다. 시간지연은 조절부 내에 있는 위상 변위로서 보상될 수 있다. X-Y 작동이 되는 2채널 오실로스코프를 사용하면, 자기장에 비례하는 전압과 함께 측정신호를 공명신호로서 나타낼 수 있다. 만약 동일한 방향의 자기장 B_0 가 공명조건을 만족하고 위상 변위 ϕ 가 측정신호와 변조된 자기장이 상쇄된다면, 공명신호는 대칭적이 된다(그림 2).

사용된 시료물질은 1,1-diphenyl-2picryl-hydrazyl(DPPH) 이다. 이 유기화합물은 질소와 질소 결합다리의 한 원자에서 짝을 짓지 못한 가전자를 갖는 비교적 안정된 자유라디칼이다(그림 3을 참조).

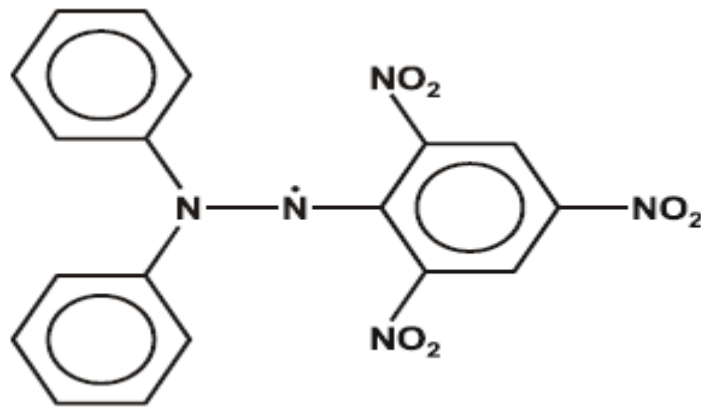
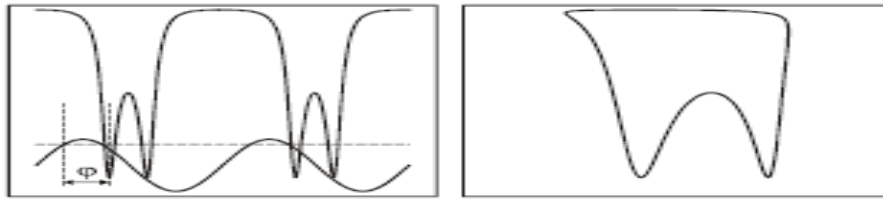
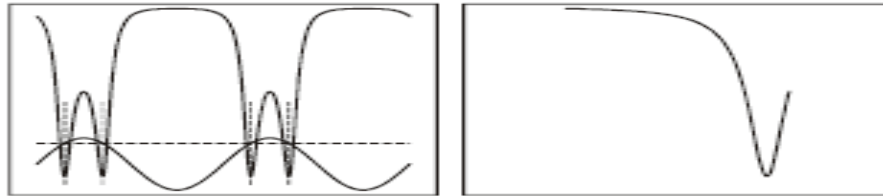


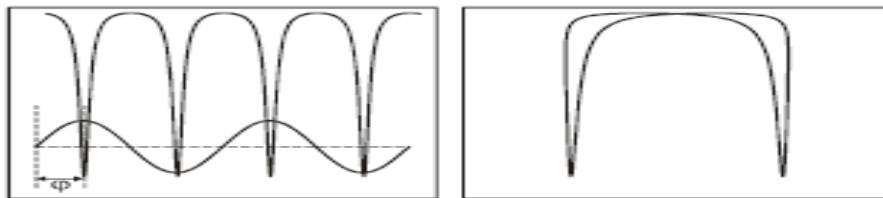
그림 3. 1,1-diphenyl-2picryl-hydrazyl(DPPH)의 화학구조



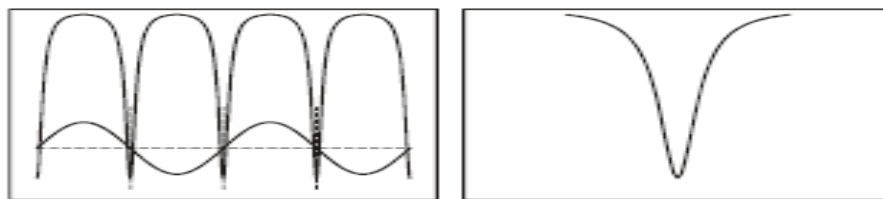
2a



2b



2c



2d

그림 2. 오실로스코프는 측정신호 중의 하나(각각 Y 혹은 I)와 변조 자기장(X 혹은 II)을 보여준다.

왼쪽: 2-채널은 채널 II에 연결된 DC를 보여준다.

오른쪽: XY는 채널 II에 연결된 AC를 보여준다.

그림 2a. 위상 이동 ϕ 는 상쇄되지 않았고, 동일한 방향의 자기장 B_0 는 매우 약하다.

그림 2b. 위상 이동 ϕ 는 상쇄되었으며, 동일한 방향의 자기장 B_0 는 매우 약하다.

그림 2c. 위상 이동 ϕ 는 상쇄되지 않았고, 동일한 방향의 자기장 B_0 는 적절하다.

그림 2d. 위상 이동 ϕ 는 상쇄되었으며, 동일한 방향을의 자기장 B_0 는 적절하다.

전자의 궤도운동은 분자구조에 의해 거의 상쇄된다. 그러므로 전자의 g-factor는 자유 전자의 g-factor와 거의 같다. 다결정질 형태의 물질은 전자스핀공명을 보여주기에는 아주 적절한데 그 이유는 강한 ESR 선을 갖는 좁은 선폭 때문이다.

(3) 실험기자재

- ① ESR 기본장치, ② ESR조절부, ③ 헬름홀츠 코일 1쌍, ④ 2-채널 오실로스코프, ⑤ 1m 인 BNC 케이블 2개, ⑥ 새들 베이스 3개, ⑦ 25cm인 검정색 연결 전선 1개, ⑧ 50cm인 붉은색 연결전선 1개, ⑨ 50cm인 파란색 연결전선 1개.

(4) 설치

*그림 4와 5는 실험을 위한 장치도이다.

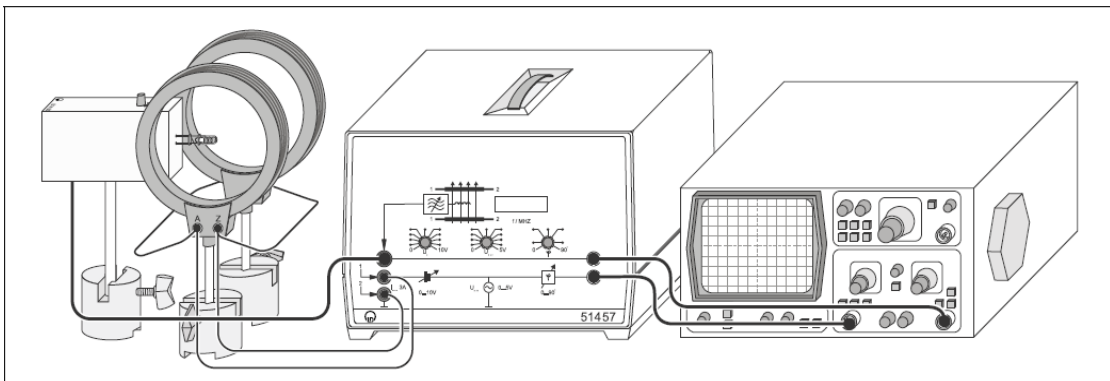


그림 4. 시료 DPPH를 사용한 전자스핀 공명의 실험설정

- 각각의 헬름홀츠 코일은 평균 거리가 6.8 cm가 되도록 역학적으로 평행하게 놓는다.
(평균 반경 r은 같다.)
- 각각의 헬름홀츠 코일은 직렬로, 전류계는 ESR 조절부에 직렬로 연결한다.
- 6-pole 케이블은 ESR 조절부의 ESR 기본장치에 연결한다.
- BNC 케이블로 2채널 오실로스코프의 채널 I 에 ESR 조절부의 Y출력을 연결하고, 오실로스코프의 채널 II 에 ESR 조절부의 X출력에 연결한다.
- 오실로스코프는
 $Y_I : AC; 0.5 \text{ V/cm}, \quad X : AC; 2 \text{ V/cm}$
 로 설정한다.

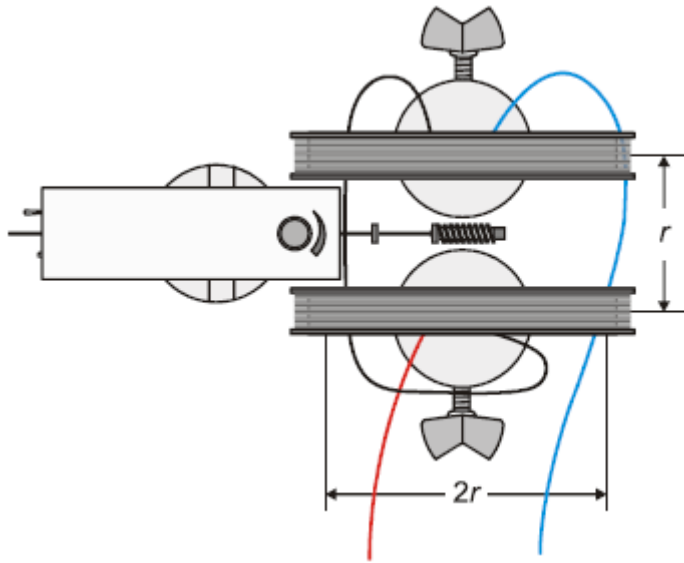


그림 5. 위에서 본 헬름홀츠 코일의 배열

(5) 실험수행

공명자기장 B_0 측정:

-교류 전류장의 진동범위에 해당되는 아래의 플러그인 타입의 코일을 하나 선택한다.



선택한 코일 내부에 DPPH 시료 **DPPH sample** 를 넣는다.

-교류 전류장의 진폭이 너무 작은 자석의 직류전류장과 겹쳐지면, 신호가 화면에 보일 때까지 자석의 직류전류장을 천천히 증가시킨다.

*참고: 일반적으로 두 개의 공명신호가 보인다. 이것은 자석의 교류전류가 각 위상에 대하여 두 번의 공명점을 지나고, 오실로스코프에 나타난 전압들 사이에 위상상쇄가 있기 때문이다.

-위상이동자로 공명신호를 일치시키고, 직류전류장을 변화시킴으로서 화면의 중심에 공명신호가 대칭이 되도록 설정한다(그림 6 참조).

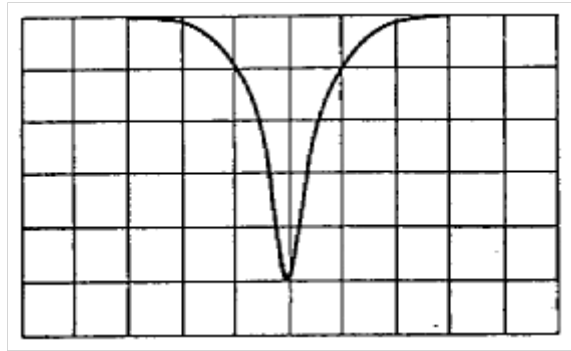


그림 6. 오실로스코프에 나타난 도형

- 고주파 발전기의 진동수 f 를 증가시켜라
자기력선속밀도 B 가 클 때에만 공명선이 오실로스코프 화면에 나타난다.
- 직접 자석의 전류장을 증가시킴으로서 공명선이 원래의 위치로 재설정한다(화면의 정중점으로 $X = 0$ 에서 대칭이 되도록).
- 주기 f 와 B 에 비례하는 직류의 진폭 I 를 측정하고, I 의 정확한 측정을 한다.
외부자기장의 변조진폭을 감소시킴으로서 낮은 ESR 신호를 선택하고, 직류전류장이 있는 화면의 중심에서 대칭이 나타나도록 나머지 ESR 신호를 조절한다(그림 7 참조).
- 설명한 방법에 따라 f 와 I 를 측정한다(그림 8 참조).

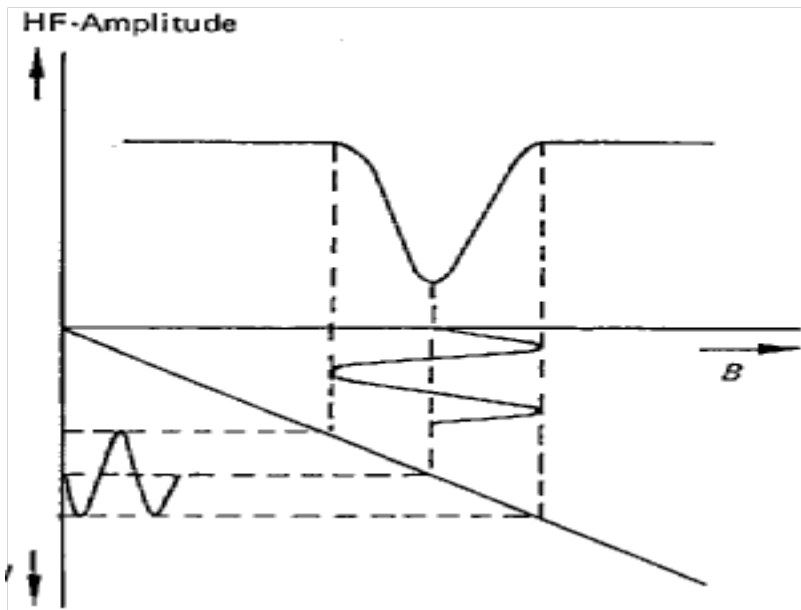


그림 7. 대칭인 공명 신호의 경우에 공명신호의 최대값은 I에 비례하는 자기력 선속밀도 B와 함께 자석의 직류전류장의 진폭을 표시한다.

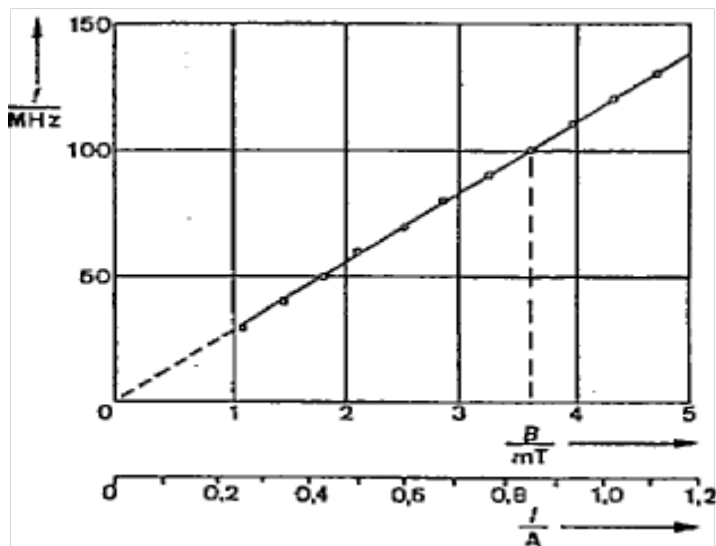


그림 8. 헬름홀츠 코일에 측정전류에 비례하는 자석의 공명자기장 강도 B의 함수로서 공명주기 f

(6) 측정 예

공명자기장 B_0 측정

표 1에서 공명의 경우, 직렬로 연결된 헬름홀츠 코일을 통하는 전류 I_0 는 교류 고주파 영역의 주파수 ν 의 함수로 표시된다.

$\frac{\nu}{\text{MHz}}$	$\frac{I}{\text{A}}$	Plug-in coil
15	0.13	big
20	0.17	big
25	0.21	big
30	0.26	big
30	0.26	medium
35	0.30	medium
40	0.34	medium
45	0.38	medium
50	0.43	medium
55	0.47	medium
60	0.51	medium
65	0.55	medium
70	0.60	medium
75	0.64	medium
75	0.64	small
80	0.68	small
85	0.72	small
90	0.77	small
95	0.81	small
100	0.85	small
105	0.89	small
110	0.94	small
115	0.98	small
120	1.02	small
125	1.06	small
130	1.11	small

표 1. 교류 자기장의 주파수 ν 의 함수인 전류 I_0

반치폭 δB_0 측정

오실로스코프로부터 읽은 반치폭은 1.5 cm이며, 이에 해당하는 $\delta U = 1.5 \text{ cm} \cdot 0.2 \frac{V}{\text{cm}} = 0.3 \text{ V}$ 이다.

전체 변조 전압 U_{mod} 의 보정은 $U_{\text{mod}} = 10 \text{ cm} \cdot 0.5 \frac{V}{\text{cm}} = 5 \text{ V}$ 이며, $I_{\text{mod}} = 0.28 \text{ A}$ (교류 전류의 RMS 값)에 해당한다. 피크와 피크 사이의 진폭은 RMS값의 $2\sqrt{2}$ 이다.

(7) 수치계산

헬름홀츠 코일의 자기장 B는 각각의 코일을 통하는 전류로부터 계산될 수 있다.

$$B = \mu_0 \cdot \left(\frac{4}{5}\right)^2 \cdot \frac{n}{r} \cdot I, \quad \mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{Vs}{Am} \quad (n: \text{코일당 감긴 횟수}, r: \text{코일의 반경})$$

$n=320$ 이고, $r=6.8 \text{ cm}$ 이면, $B = 4.23 \text{ mT} \cdot \frac{I}{A}$ 가 얻어진다.

공명자기장 B_0 측정

자기장에 대해 계산된 수치가 표 2에 작성되었다.

$\frac{\nu}{\text{MHz}}$	$\frac{B_0}{\text{mT}}$
15	0.55
20	0.74
25	0.93
30	1.08
35	1.27
40	1.46
45	1.63
50	1.82
55	1.99
60	2.12
65	2.33
70	2.54
75	2.75
80	2.86
85	3.07
90	3.28
95	3.38
100	3.60
105	3.81
110	4.02
115	4.12
120	4.23
125	4.44
130	4.65

표 2. 교류 자기장의 주파수 ν 의 함수인 자기장 B_0

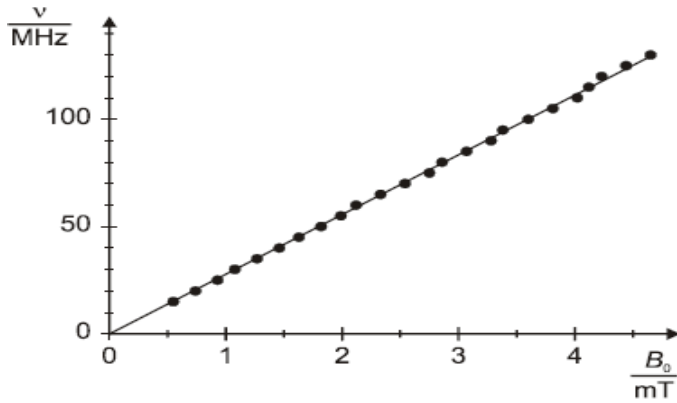


그림 9. 시료 DPPH에 대해 측정된 자기장의 함수인 공명 주파수

그림 9는 측정된 수치의 그래프를 보여준다. 그래프에서 원점을 지나는 직선의 기울기는

$$\frac{\nu}{B_0} = 27.8 \frac{MHz}{mT} \text{ 이다.}$$

이로부터 g-factor는 아래와 같다:

$$g = \frac{h \cdot \nu}{\mu_B \cdot B_0} = \frac{6.625 \cdot 10^{-34} \text{ Js}^2}{9.273 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2} \cdot 27.8 \frac{MHz}{mT} = 1.99$$

문헌에서 인용되는 수치: g-factor(DPPH) = 2.0036

반치폭 δB_0 측정

$$\delta I = \frac{\delta U}{U_{\text{mod}}} \cdot I_{\text{mod}} = \frac{0.3 \text{ V}}{5 \text{ V}} \cdot 0.28 \text{ A} \cdot 2 \cdot \sqrt{2} = 0.049 \text{ A}$$

$$\text{이로부터 } \delta B_0 = 4.23 \text{ mT} \cdot \frac{\delta I}{A} = 0.21 \text{ mT} \text{로 얻어진다.}$$

문헌에서 인용되는 수치: δB_0 (DPPH) = 0.15 ~ 0.81 mT

선폭은 재결정화되는 물질 내에서 용매에 강하게 의존한다. 문헌에서 인용되는 가장 작은 값을 가진 물질은 용매로서 CS_2 (이황화탄소)이다.