

γ -선에 조사된 황산칼륨 단결정의 상자성 결함에 관한 전자스핀공명 연구

呂鐵鉉 · 鄭遠陽 · 洪鍾仁 · 金銀玉 · 梁鼎成*

연세대학교 이과대학 화학과

*경남대학 화학과

(1981. 8. 21 접수)

ESR Study of Paramagnetic Defects of the γ -irradiated Potassium Sulfate Single Crystal

Chul Hyun Yo, Won Yang Chung, Jong In Hong, Eun Ok Kim and Jung Sung Yang*

Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120, Korea

*Department of Chemistry, Kyongnam College, Masan 610, Korea

(Received August 21, 1981)

요 약. 황산칼륨(K_2SO_4) 포화용액으로부터 증발법으로 K_2SO_4 단결정을 최적조건에서 생성시킨다. 이 단결정은 약 12×10^6 렌트겐의 γ -선에 조사시키면 그 결정내에 상자성 중심 또는 상자성 결함을 형성한다. 이 상자성 중심들의 전자스핀공명(ESR) 스펙트라를 상온에서 X-띠 전자스핀 공명 분광분석기로 얻는다. 상자성종들의 ESR 피크들은 무등방성을 보이지만 SO_3^- 기단은 $g=2.0036$ 인 가우스형 등방성 피크이었다. 무등방성피크들의 각도 의존성을 나타내기 위하여 서로 직교하는 a, b, c 결정축으로 단결정을 회전시키면서 여러 각도에서 ESR 스펙트라를 기록하였다. 무등방성 피크들과 등방성 피크의 선위치관계로부터 g 값들을 계산하고 각 상자성 중심에 대응하는 g-값의 9 매트릭스 원소들을 대각화 시켜 주 g-값과 방향여현을 얻는다. 이들 특성 주 g-값과 방향여현을 사용하여 모든 상자성 결함구조를 확인하였다.

ABSTRACT. Single crystals of Potassium Sulfate (K_2SO_4) have been grown from the saturated solution by the evaporation method at the optimum conditions. Radiation damages in the crystal by γ -irradiation of about 12×10^6 Roentgen have given rise to paramagnetic centers or paramagnetic defects. Electron spin resonance (ESR) spectra of the centers are obtained with the X-band EPR spectrometer at room temperature. The ESR peaks of the paramagnetic species are found to be anisotropic but the peak of SO_3^- radical is an isotropic of Gaussian shape at $g=2.0036$. A number of ESR spectra of the crystal for angular variation of the anisotropic peaks are recorded at various orientations of rotation about a, b, and c crystallographic axes respectively. The g-values are calculated from the line position between anisotropic peaks and the isotropic one and then principal g-values and its direction cosines of the species are obtained by diagonalization of 9 matrix elements of the corresponding g-values. All the paramagnetic defects are identified by the characteristic principal g-values and its direction cosines.

1. 서 론

전자스핀공명분광학(ESR spectroscopy)의 특성은¹ 자장의 변화에 따라 공명에너지의 준위가 달라지는데 있다. 방사선에 조사된 중황산칼

륨²⁻³, 황산암모늄⁴, 알칼리 티오황산염⁵⁻⁶ 및 중황산암모늄⁷ 등의 단결정에 대한 전자스핀 공명연구를 통하여 이들 황산염내에 SO_4^- , SO_3^- , SO_2^- 및 O_3^- 등의 기들이 존재하는 것을 확인하였다. 자외선과 X-선에 조사된 황산칼륨단결정

에 관한 전자스핀공명연구⁸가 수행된 바 있다. 본 연구에서는 보다 높은 에너지 방사선에 해당되는 γ -선에 조사시켜 보다 선명한 ESR 스펙트라를 얻는다. 그 스펙트라의 각도 의존성을 분석하여 각 상자성종들을 분리하고 이들의 주 g -값과 방향여현을 구함으로써 상자성결합 구조를 규명하였다.

2. 실험

단결정 생성 및 분석. Merck 계 초순도의 K_2

SO_4 를 이온을 제거하고 증류시킨 증류수에 용해시켜 약 $50^\circ C$ 에서 포화수용액을 만든다. 이 용액을 몇 개의 용기에 갈라 넣은 후 증발법으로 단결정을 생성시킨다. 대기압하에서 용기 부근에 동요가 없어야 하고 약 $18^\circ C$ 정도의 온도로 실온을 고정시켜 온도의 변화가 작아야 한다는 것이 최적 조건이다. 이와같이 생성된 결정마저 몇 개의 단결정부분이 불규칙한 면으로서로 접촉되어 있는 상태이므로 그대로 시료를 사용할 수 없었다. 날카로운 메스로 개개의 단결정부분을 절단하여 전면이 단결정인 부분만을 시료로 사용하였다. 이때 전면이 단결정인 것은 Leitz (Wetzlar) 700422 German, 편광현미경 (polarized microscope; 배율 100배 및 63배 공용)으로 소광현상을 비교함으로써 확인할 수 있었다. 다시 말하면 전면이 단결정인 부분을 절단분리할때 편광현미경 위에서 결정의 회전각이 2° 이내에서 소광현상이 동시에 예리하게 일어나는 부분만을 단결정시료로 택하였다.

실험방법. 시료단결정을 약 12×10^6 Roentgen의 γ -선을 조사시키면 K_2SO_4 단결정내에 각종 상자성 중심(paramagnetic center)에 대응하는 기(radical)들이 생성된다. 이와 같은 자유기(free radical)들에 의하여 전자스핀공명피크(ESR peak)들이 나타날 것으로 기대된다.

γ -선에 조사시키지 않은 단결정에서는 자유기들이 양자화되지 않기 때문에 ESR 피크를 기대할 수 없다. 상온에서 Varian E-line EPR Spectrometer (X-band)로 γ -선을 쬐인 단결정에서는 ESR 피크를 얻을 수 있었으나 γ -선을 조사시키지 않은 결정에서는 아무런 피크도 기

록할 수 없었다. SO_3^- 의 등방성 피크는 DPPH (2,2'-diphenyl-1-picrylhydrazyl)⁹ 피크와 동일한 자장에서 보이므로 본 실험과정에서 DPPH를 별도로 사용할 필요가 없었다. 시료는 각도에 연결된 회전봉에 부착시켜 자장중심부의 캐비티내에 고정시킨다. 이때 사용된 회전봉이나 접착물질들은 ESR 피크에 전혀 영향을 주지 않는 것이어야 한다. EPR 분광분석기 조작 지침에 따라 본 실험에서의 최적조건은 다음과 같다.

Scan Range : 200 Gauss, Field Set : 3383.5 Gauss, Time Constant : 0.5 sec, Scan Time : 4 min, Modulation Amplitude : 3.2 Gauss, Modulation Frequency : 100 KHz, Receiver Gain : 3.2×10^4 , Temperature : room temp., Microwave Power : 20.0 mW (10 dB) 및 Microwave Frequency : 9.48 GHz 등이 최적조건이다. 등방성인 SO_3^- 기의 기준 피크에 대한 무등방성 피크들의 자장방향 의존성을 알아야 각 상자성종을 구별할 수 있다. 서로 수직인 결정학적인 a , b 및 c 회전축에 대하여 시료를 0° 에서 180° 까지 15° 간격으로 각도기로 회전시키면서 얻어진 피크들을 ESR charts에 기록하였다.

3. 실험결과

상온에서 Scan Range: 100 Gauss와 Microwave Power 5 mW 만 달리하고 나머지는 실험실에서 밝힌 최적조건과 같이 조절하고 γ -선에 조사된 K_2SO_4 단결정내에 존재하는 SO_3^- 기의 등방성피크의 기록은 Fig. 1에서 보는 바와 같다. g -값이 2.0036으로 DPPH의 피크와 동일한 자장에서 나타남을 알 수 있다.

한편 Scan Range: 40 Gauss로 하고 다른 조건은 위 조건과 같이 하고 등방성 SO_3^- 피크의 포화효과(saturation effect)를 보기 위하여 0.2 mW로부터 8.0 mW 까지 microwave power를 변화시키면서 그 피크를 기록한 것은 Fig. 2에서 보는 바와 같다. 2.0 mW 이상의 microwave power에서 포화효과를 보이지만 피크의 선폭확장(line broadening)현상이나 선의강도(intensity)가 줄어드는 현상은 보이지 않는다.

γ -선에 조사된 K_2SO_4 단결정 내에 포함된 상자성 중심들의 피이크들이 잘 나타나도록 EPR spectrometer 를 최적조건으로 조절하고 얻은 ESR 스펙트라의 실례가 Fig. 3에 기록되어 있다. 각 상자성 종들이 확인되지 않았기 때문에 우선이 종들의 피이크를 A, B, C, D 및 E로 표시하였다. 중심부에 가장 강도가 큰 피이크는 SO_3^- 의 피이크를 나타낸다. A, B, C, D 및 E의 피이크들이 모두 무등방성이므로 a -축을 회전축으로 하고 b -축과 자장과의 각도를 각각 0, 30, 60, 90, 120 및 150° 로 회전시킬때 각종의 피이크들이 변위되는 모양을 볼 수가 있다.

결정학적인 a, b, c 축을 회전축으로 하고 자장과 제 3축과의 각도를 0° 에서 180° 까지 15° 간격으로 시료를 회전시키면서 각각 모든 종들의 ESR 스펙트라를 기록하였다. 그러나 이 기록들을 모두 본년에 실을 수가 없으므로 각 피이크의 선 위치 (line position) 만을 그래프 용지에 옮겨 그린 것은 Fig. 4, Fig. 5 및 Fig. 6에서 보는 바와 같다.

각 상자성종의 피이크들이 회전각도에 따라 주기성을 가지고 변위하기 때문에 회전축을 달리하고 결정의 자장에 대한 방향이 변할지라도 주어진 피이크가 어느 상자성 중심의 종에 해당하는가를 구별할 수 있었다. SO_3^- 기의 등방성 피이크의 선 위치와 각 상자성종의 피이크들간의 거리로부터 g -값을 계산하여 Table 1, Table 2 및 Table 3에 수록하였다.

g^2 -값을 회전각(θ)에 대하여 도시하면 Fig. 7,

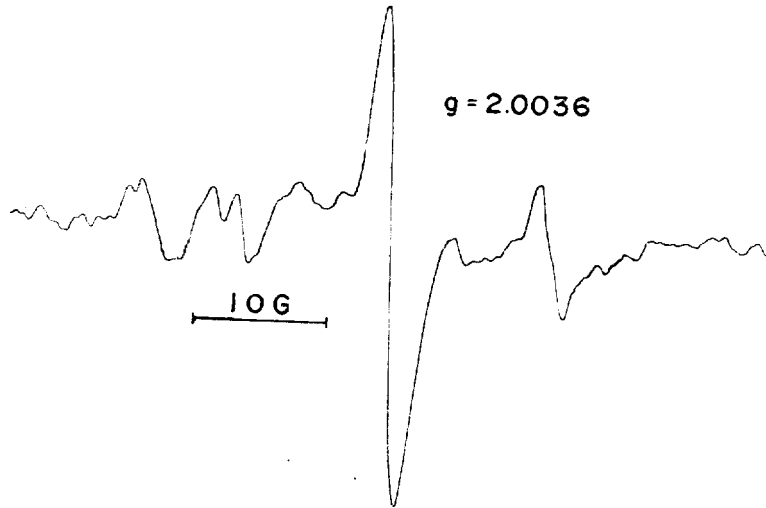


Fig. 1. Isotropic peak of the power unsaturated SO_3^- radical coinciding with the DPPH at 5 mW microwave power.

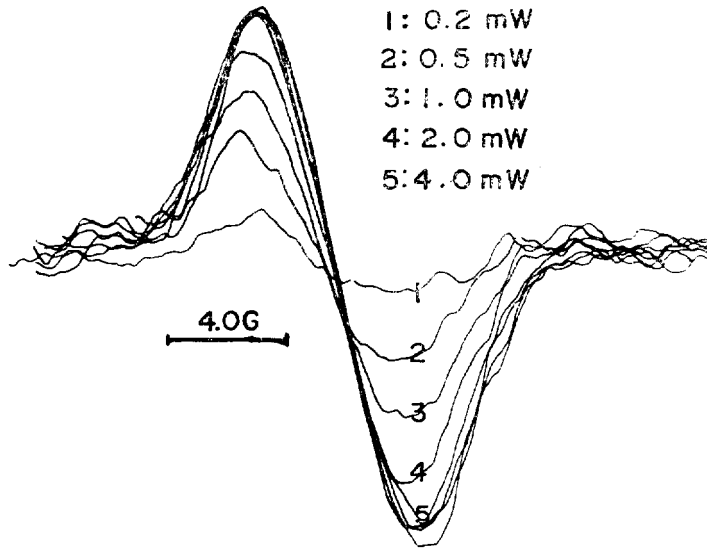


Fig. 2. Saturation behavior of the isotropic SO_3^- peak at room temperature : saturation effects are noticed for microwave powers in excess of 2.0 mW.

Fig. 8 및 Fig. 9에서 보는 바와 같다. 이들 곡선의 주기성으로부터 Schonland 법¹⁰으로 각 상자성종들에 대응하는 g -값의 9가지 matrix elements 를 각각 얻을 수 있다. 다른 방법으로는 θ 가 $45, 90$ 및 135° 등인 경우의 g^2 -값을 얻어 $(g')^2 = (g^2)_{xx} \cos^2\theta + 2(g^2)_{xy} \sin\theta \cos\theta + (g^2)_{yy} \sin^2\theta$ 등의 식¹¹에 대입하여 9가지 matrix elements를 각 상자성종들에 대하여 계산할 수 있다. 이들

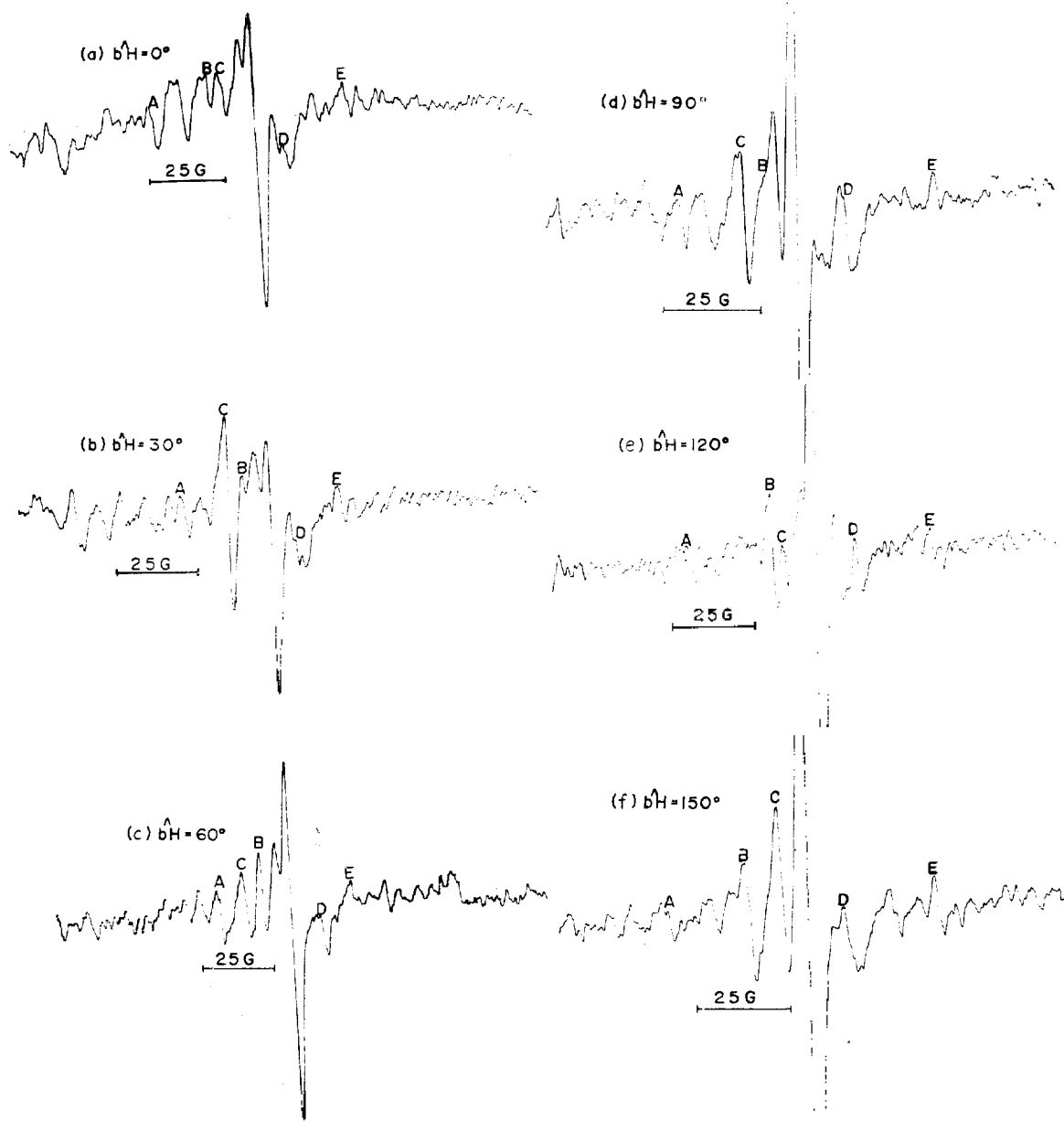


Fig. 3. ESR spectra of the γ -irradiated K_2SO_4 crystal at room temperature : the angles between b -axis and the magnetic field (or bH) in b - c plane with the rotating a -axis are (a) 0° , (b) 30° , (c) 60° , (d) 90° , (e) 120° , (f) 150° .

matrix elements를 컴퓨터프로그램을 사용하여 대각화(diagonalization)¹⁰하면 각 상자성종들의 주 g -값(principal g -value)과 방향여현(direction cosine)을 얻을 수 있으며 이들 결과는 Table 4에 수록한 바와 같다.

4. 고찰

약 $50^\circ C$ 에서 K_2SO_4 포화수용액을 만든 후 약 $18^\circ C$ 의 실온으로 고정시킨 후 온도의 동요가 작고, 그 용액을 넣은 용기부분의 진동이 없고,

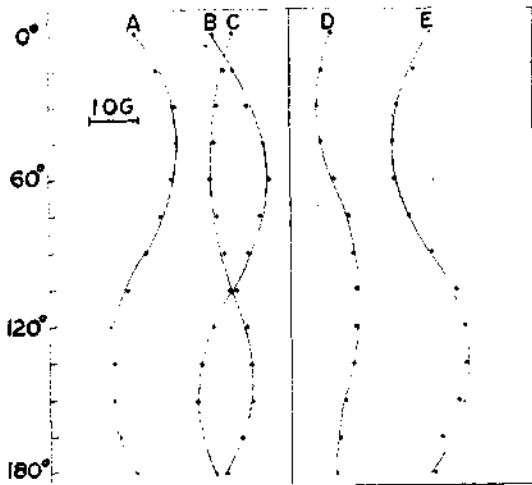


Fig. 4. Angular variation of the ESR line positions of the paramagnetic species relative to the isotropic straight line of SO_3^- radical for rotation about a -axis starting from $b//H$ and $c \perp H$ in b - c plane.

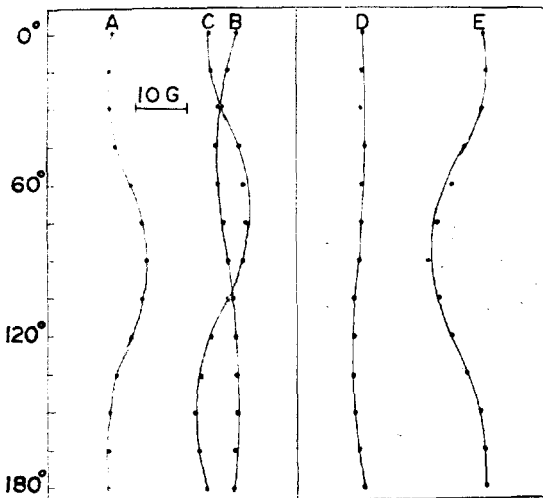


Fig. 5. Angular variation of the ESR line positions of the paramagnetic species relative to the isotropic straight line of SO_3^- radical for rotation about b -axis starting from $a//H$ and $c \perp H$ in a - c plane.

용매의 증발이 빠르도록 공기의 유통이 잘 되어야 한다는 것등이 단결정생성의 최적조건이라고 할 수 있다.

온도가 강하할수록 엔트로피가 감소되어 단결정생성에 좋은 조건이지만 이에 반하여 온도가 낮을 수록 용매의 증발속도가 낮아져 단결정생

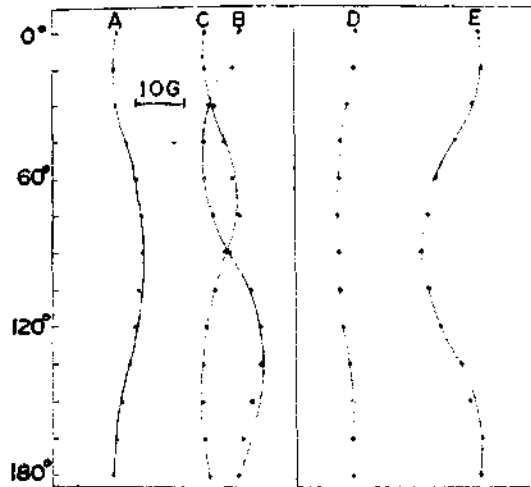


Fig. 6. Angular variation of the ESR line positions of the paramagnetic species relative to the isotropic straight line of SO_3^- radical for rotation about c -axis starting from $a//H$ and $b \perp H$ in a - b plane.

Table 1. Angular variation of g -values of the paramagnetic species of the γ -irradiated K_2SO_4 crystal for rotation about a -axis from $b//H$ and a - c plane $\perp H$.

Angle(°)	g_A	g_B	g_C	g_D	g_E
0	2.0227	2.0128	2.0107	1.9986	1.9866
15	2.0200	2.0107	2.0116	1.9995	1.9866
30	2.0186	2.0089	2.0125	2.0003	1.9906
45	2.0176	2.0069	2.0128	2.0001	1.9915
60	2.0182	2.0063	2.0134	1.9983	1.9912
75	2.0197	2.0075	2.0125	1.9965	1.9895
90	2.0215	2.0089	2.0116	1.9992	1.9866
105	2.0236	2.0113	2.0101	1.9959	1.9837
120	2.0258	2.0134	2.0089	1.9959	1.9845
135	2.0261	2.0146	2.0086	1.9962	1.9828
150	2.0254	2.0152	2.0083	1.9965	1.9837
165	2.0248	2.0146	2.0098	1.9971	1.9848
180	2.0227	2.0128	2.0116	1.9983	1.9863

성에 많은 시간을 소요하게 되고 이에 따라 단결정생성조건이 변화가 수반될 가능성이 있어 역효과를 나타낼 수도 있다.

이때 생성된 K_2SO_4 결정은 부분적인 단결정들이 서로 인접하여 있음을 알 수 있다. 편광현미경으로 결정의 회전각: 2° 이내에서 소광현상이 동시에 예민하게 일어나는 부분만을 절단하여 단결정 시료로 사용하였다. ^{60}Co 의 방사선(γ -선)

Table 2. Angular variation of g -values of the paramagnetic species of the γ -irradiated K_2SO_4 crystal for rotation about b -axis from $a//H$ and b - c plane $\perp H$.

Angle($^\circ$)	g_A	g_B	g_C	g_D	g_E
0	2.0254	2.0107	2.0140	1.9956	1.9816
15	2.0261	2.0119	2.0137	1.9953	1.9813
30	2.0258	2.0128	2.0125	1.9953	1.9822
45	2.0251	2.0131	2.0104	1.9953	1.9837
60	2.0230	2.0128	2.0095	1.9959	1.9851
75	2.0218	2.0119	2.0095	1.9962	1.9869
90	2.0212	2.0116	2.0101	1.9962	1.9877
105	2.0218	2.0110	2.0113	1.9965	1.9872
120	2.0230	2.0107	2.0134	1.9968	1.9854
135	2.0245	2.0104	2.0149	1.9971	1.9837
150	2.0258	2.0107	2.0152	1.9965	1.9816
165	2.0258	2.0110	2.0149	1.9962	1.9813
180	2.0261	2.0113	2.0143	1.9956	1.9811

Table 3. Angular variation of g -values of the paramagnetic species of the γ -irradiated K_2SO_4 crystal for rotation about c -axis from $a//H$ and c - b plane $\perp H$.

Angle($^\circ$)	g_A	g_B	g_C	g_D	g_E
0	2.0255	2.0101	2.0146	1.9962	1.9816
15	2.0261	2.0113	2.0143	1.9968	1.9819
30	2.0253	2.0134	2.0137	1.9974	1.9826
45	2.0244	2.0146	2.0122	1.9980	1.9845
60	2.0230	2.0146	2.0107	1.9983	1.9869
75	2.0224	2.0137	2.0107	1.9986	1.9883
90	2.0221	2.0119	2.0116	1.9983	1.9886
105	2.0224	2.0089	2.0137	1.9983	1.9877
120	2.0233	2.0078	2.0146	1.9980	1.9866
135	2.0239	2.0078	2.0149	1.9971	1.9840
150	2.0251	2.0089	2.0152	1.9968	1.9825
165	2.0258	2.0090	2.0149	1.9968	1.9819
180	2.0261	2.0101	2.0146	1.9965	1.9816

방출기에서 나오는 약 12.0×10^6 Roentgen 의 γ -선을 그 단결정에 조사시킨다. γ -선 방사는 투과력이 강하므로 시료를 유리병(vial)에 넣은채 조사시켜도 무방하다. 한편 γ -선은 자외선과 X-선보다 더욱 높은 에너지양자(higher energy quanta)를 갖기 때문에 본 연구에서 조사시킬 방사선으로 택하였다.

K_2SO_4 단결정에 γ -선을 조사시키면 자유기가 형성트랩되어 불연속적인 방향(discrete orienta-

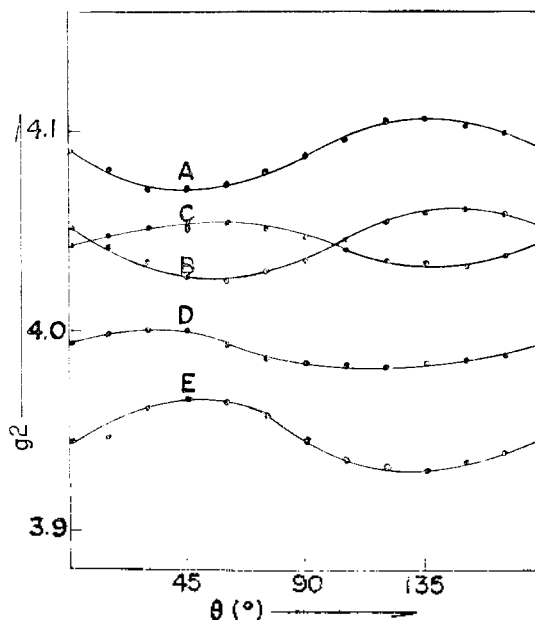


Fig. 7. Plot of g^2 vs. θ for rotation about a -axis.

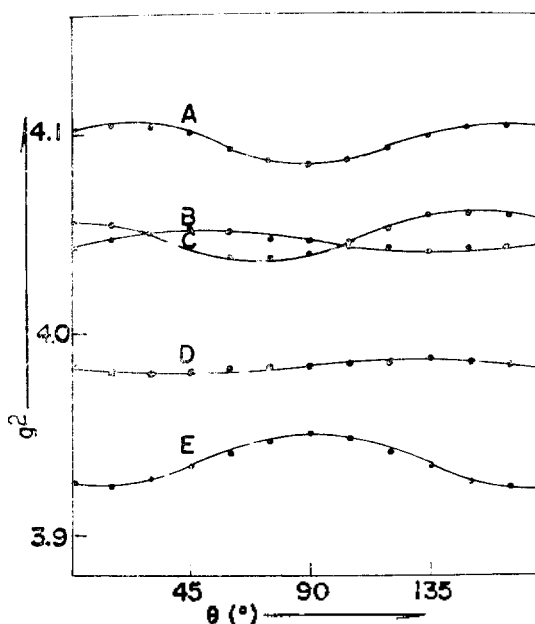


Fig. 8. Plot of g^2 vs. θ for rotation about b -axis.

tion)을 갖인 결정내에 잡혀 양자화되고 전체결정에 균일하게 분포된 손상중심들(damage centers)¹²을 생성한다. 이때 작용 짓는 트랩핑(pair-wise trapping)은 생기지 않고 상자성종들은 쉽게 그 결정 전체에 균일한 용액을 만들게 된다. 이는 ESR 스펙트라 탐지를 민감하게 할 수 있

Table 4. Principal g -values and direction cosines of the paramagnetic centers of the γ -irradiated K_2SO_4 single crystal.

Center	Principal g -values			Direction cosines		
A	2.0261	2.0257	2.0172	1.0000	0.0000	0.0000
				0.0000	0.8409	0.8409
				0.0000	-0.8409	0.8409
B	2.0118	2.0118	2.0118	-0.5735	-0.4068	0.9642
				-0.8799	0.7815	-0.4066
				-0.7352	0.8799	-0.5736
C	2.0123	2.0123	2.0123	0.9958	-0.2280	0.3425
				0.2147	0.9988	-0.2278
				0.3460	0.2147	0.9958
D	1.9972	1.9972	1.9972	-0.5736	0.7351	0.8800
				-0.8800	0.5612	0.7408
				-0.7351	0.8833	0.5612
E	1.9847	1.9801	1.9889	1.0000	0.0000	0.0000
				0.0000	0.8408	0.8410
				0.0000	-0.8410	0.8408

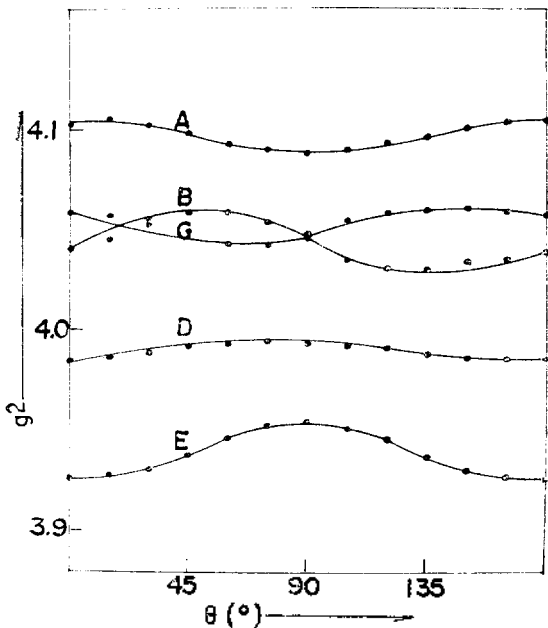


Fig. 9. Plot of g^2 vs. θ for rotation about c -axis.

는 필요한 조건이며 또한 γ -선 방사법은 결정내의 자기적 희석(magnetically dilution) 현상의 난점을 무시할 수 있는 이점이 있다. 다시 말하면 단결정내에 양자화된 자유기인 상자성 중심

들이 거의 영구적으로 안정하다는 것이다.

Fig. 1에서 SO_3^- 기의 등방성 피이크의 g 는 2.0036으로 DPPH⁹의 피이크와 일치될 뿐만 아니라 Fig. 2에서 보는 바와 같이 포화효과가 나타난 후에도 그 피이크의 강도가 줄어드는 효과는 보이지 않으므로 표준피이크로 사용할 수 있다. 다시 말하면 DPPH를 사용하기 위하여 이중 캐비티(double cavity)를 사용할 필요가 없다. γ -선에 조사된 K_2SO_4 단결정중 SO_3^- 기 이외의 상자성 중심들의 스펙트라를 분석하기 위하여 20 mW (10 dB)의 microwave power에서 기록한 ESR 스펙트라를 Fig. 3에서 볼 수 있다. Fig. 3 (a)는 a - c 면과 자장이 수직이고 b -축과 자장이 나란한 경우의 스펙트라이고 (b)는 a -축을 회전축으로 b -축과 자장의 각도가 30° 인 경우의 스펙트라이이다. 같은 방법으로 각도를 $60 \sim 180^\circ$ 로 회전시켰으나 180° 에서의 스펙트라는 완전히 0° 의 경우와 동일하므로 표시할 필요가 없다. 상자성 중심들이 아직 확인되지 않았기 때문에 낮은 자장범위부터 A, B, C, D 및 E 등 기호로 표시하고 중심부의 등방성 SO_3^- 기의 피이크만 기호로 표시하지 않았다. Fig. 3 (a),

(b), (c), (d), (e) 및 (f) 등의 스펙트라를 자세히 비교하면 A, B, C, D 및 E 등의 상자성 종에 대응하는 피크들이 회전각의 변화에 따라 이동(shift)하는 모양을 볼 수 있다. a -축을 회전축으로 b -축과 자장간에 이루는 각도를 0° 에서 180° 까지 15° 간격으로 회전시키면서 기록한 ESR 스펙트라의 피크선위치(peak line position)만을 그린 것은 Fig. 4에서 보여준다. 회전축이 b -축과 c -축인 경우도 같은 방법으로 Fig. 5와 Fig. 6에 각각 표시하였다. 이들 선위치들의 회전각 변화에 따른 이동의 주기성을 사용하여 각 상자성종들에 대응하는 피크군들을 구별할 수 있다. 각종에 해당하는 피크군을 살펴보면 최소자장에서 나타난 피크와 최대자장에서 나타난 피크간에는 회전각 90° 에 대응하는 주기성을 갖는다. 등방성 SO_3^- 기의 피크와 무등방성 피크간의 거리로부터 자장의 차이를 구할 수 있고 이 자장의 값을 다음식⁹에 대입하여 각 상자성 종들의 g -값을 계산할 수 있다.

$$g = 2.0036 \left(1 + \frac{H_{\text{ref.}} - H_s}{H_s} \right) \quad (1)$$

여기서 $H_{\text{ref.}}$ 는 SO_3^- 기의 피크가 나타난 자장이고 H_s 는 다른 종들의 피크가 나타난 자장의 세기이다. 종이 나타난 자장의 세기가 낮을수록 g -값이 크고 이는 자유기의 가려막기 효과가 작은 것을 의미한다.

Table 1에서 보는 바와 같이 A종의 g -값(g_A)는 45° 에서 2.0176으로 최소값을 갖고 135° 에서 2.0261로 최대값을 갖는다. 이와 같이 g_B, g_C, g_D 및 g_E 들도 90° 간격으로 최대값과 최소값이 주기적으로 나타난다. 이러한 경향은 Table 2와 Table 3에서도 각각 나타나고 있다.

Fig. 7, Fig. 8 및 Fig. 9에서 보는 바와같이 g^2 을 θ 에 대하여 그린 결과와 실험결과판에서 보인 식¹²을 사용하여 9 matrix elements를 얻을 수 있다. 한편 실험적으로 구한 g^2 -값은 다음과 같은 일반식¹⁰에 들어 맞는다.

$$g^2 = \alpha + \beta \cos 2\theta + \gamma \sin 2\theta \quad (2)$$

여기서 α, β 및 γ 는 최소자장 파라미터이다.

실제로 한면에서 g -값의 최대치 g_+ 와 최소치 g_- 및 최대 g -값을 갖는 각 θ_+ 로부터 다음 식과 같이 α, β 및 γ 를 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned} 2\alpha &= g_+^2 + g_-^2 \\ 2\beta &= (g_+^2 - g_-^2) \cos 2\theta_+ \\ 2\gamma &= (g_+^2 - g_-^2) \sin 2\theta_+ \end{aligned} \quad (3)$$

이 때 g -값의 9 matrix element¹²는 다음과 같이 세워진다.

$\alpha_3 + \beta_3$	γ_3	γ_2	(4)
$\alpha_2 - \beta_2$	$\alpha_3 - \beta_3$	$\alpha_1 + \beta_1$	
γ_3	γ_3	$\alpha_2 + \beta_2$	
γ_2	$\alpha_1 - \beta_1$	$\alpha_1 - \beta_2$	

(4)식에 따라 구해진 9 matrix element와 실험결과 판에 표시한 식에 대입하여 구한 것과는 내용상으로 일치함을 수학적으로 알 수 있다. 모든 상자성종들에 대하여 각각 9 matrix element들을 얻을 수 있는데 컴퓨터프로그램을 사용하여 이들을 대각화시켜 주 g -값(g_{xx}, g_{yy}, g_{zz})과 방향여현 얻었다.

각 상자성 중심들의 주 g -값과 방향여현은 Table 4에서 보는 바와 같다.

상자성 중심 A는 주 g -값의 평균치인 g_{av} 가 2.023 으로서 SO_4^- 기^{8,13}이며 B는 g_{av} 가 약 2.012인 것으로 보아 SO_2^- 기¹⁴로 각각 분석하였다. 상자성 중심 C는 g_{av} 가 2.012이며 등방성 주 g -값을 갖는 것으로 미루어 볼 때 O_3^- 기¹⁴에 해당한다. D중심은 자연에 존재하는 0.74%의 $^{33}\text{SO}_3^-$ 기와 ^{33}S 핵스핀($m_I = \frac{3}{2}$)의 초미세 상호작용(hyperfine interaction)에 의하여 $2I+1$ 개 즉 4개로 갈라진 (splitting)¹⁵ 스펙트라의 마지막 피크에 대응한다. 나머지 3개의 피크들도 SO_3^- 기의 등방성 피크 좌우에서 발견할 수 있다. E중심은 전자형중심(electron type center)으로 이는 산화물 계내에 전자들이 트랩된 상태로 양자화된 것으로 볼 수 있다. 음이온 배이칸시 같은 결정 격자결함(lattice defect)이나 전자를 쉽게 트랩할 수 있는 불순물 금속이온에 의

하여 전자가 트랩되어 전자과잉중심(electron excess center)²을 형성하는 것으로 생각할 수 있다.

A 상자성 중심 주위에 노이즈(noise)와의 비가 5:1 정도로 나타난 피크들은 $^{41}\text{K} \left(m_I = \frac{3}{2} \right)$ 핵스핀과 SO_4^- 기간에 초미세 갈타짐(hyperfine splitting)에 의한 4개의 초미세선들에 해당한다. ^{41}K 핵의 스핀해밀토니안(spin Hamiltonian)⁸은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\mathcal{H} = \beta [g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z] + I \cdot A \cdot S.$$

여기서 $S = \frac{1}{2}$ 로 전자스핀이고 $I = \frac{3}{2}$ 으로 핵스핀을 나타낸다. 첫 항의 β 는 보어 마그네톤, H 는 자장 및 S 는 전자스핀을 나타낸다. g -값은 전자스핀의 양자화된 에너지준위가 자장에 의하여 갈라지는 정도를 나타내는 상수이다. 다시 말하면 자장의 가려막기 효과가 작은 상자성 중심일 수록 g -값은 크고 공명조건은 낮은 자장에서 이루어지며 따라서 ESR 피크는 낮은 자장에서 나타난다.

두 제항의 A 는 핵스핀과 전자스핀간의 초미세작지음상수(hyperfine coupling constant)를 나타낸다. ^{41}K 동위원소는 자연에 7% 정도 포함되어 있으므로 그 초미세선들(hyperfine lines)의 강도가 약한 것이다. 이상과 같이 본 연구에서는 γ-선에 조사된 K_2SO_4 단결정내의 상자성 중심들의 초미세선들까지도 선명하게 볼 수 있는 스펙트라를 제시하고 이들을 분석하여 각 상자성중들의 본질을 확인하였다. 이와같이 특성 주 g -값과 방향여현 또는 g_{av} 를 고려하여 ESR 스펙트라의 분석과 확인은 K_2SO_4 단결정내의 안정한 상자성 결합구조를 규명한 것으로 상자성 결합의 물성에 관한 좋은 기초자료가 될 것으로 믿는 바입니다.

본 연구를 수행함에 있어서 γ-선 조사를 도와 주신 원자력연구소와 EPR Spectrometer를 쓰

도록 허락해주신 과학원 담당교수님 그리고 본 연구진행에 조력하신 이 기종 선생님께 각각 감사드립니다.

인용문헌

1. J. E. Wertz and J. R. Bolton, "Electron Spin Resonance Elementary Theory and Practical Applications", P.17, McGraw-Hill Inc., New York, N. Y., 1972.
2. C. Ramasastry and C. S. Sunandana, *J. Magn. Resonance*, **21**, 311 (1976).
3. C. H. Yo, W. Y. Chung, M. S. Pyon and J. S. Choi, *J. Natur. Sci. Res. Inst.*, **3**, 33 (1979).
4. I. Suzuki and R. Abe, *J. Phys. Soc. Japan*, **30**, 586 (1971).
5. N. Goto and O. Matumura, *J. Phys. Soc. Japan*, **18**, 1702 (1963).
6. R. L. Eager and D. S. Mahadevappa, *Can. J. Chem.*, **41**, 2106 (1963).
7. I. Barbur, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **45**, K129 (1971).
8. N. Hariharan and J. Sobhanadri, *J. Magn. Resonance*, **1**, 639 (1969).
9. P. B. Ayscough, "Electron Spin Resonance in Chemistry", P.156, 279, Methuen & Co. LTD, London, 1967.
10. D. S. Schonland, *Proc. Phys. Soc.*, **73**, 788 (1959).
11. A. Carrington & A. D. McLachlan, "Introduction to Magnetic Resonance", P.133, Harper & Roco, New York N. Y., 1967.
12. P. W. Atkin and M. C. R. Symons, "Structure of Inorganic Radicals" P.37~51, 266~267, Elsevier, Amsterdam, 1967.
13. M. B. D. Bloem, R. S. Eachus and M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc. (A)*, 1235 (1970).
14. N. Hariharan and J. Sobhanadri, *Mol. Phys.*, **17**, 507(1969).
15. M. Bersohn and J. C. Baird "An Introduction to Electron Paramagnetic Resonance", P.29, W. A. Benjamin, Inc., New York, 1966.