

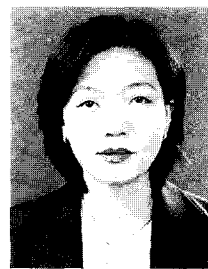
ESR Spectroscopy의 고분자 물질 분석에의 응용

원미숙

1. 서론

ESR (Electron Spin Resonance) 분광법은 외부 자기장 하에서 짝짓지 않은 전자의 스핀 준위 사이에서 일어나는 전이를 검출하는 분광법으로 상자성 이온이나 분자들에 의한 마이크로파의 공명 흡수 과정을 포함한다. 즉, 외부자기장에 의하여 발생하는 전자스핀의 세차운동 진동수가 마이크로파 영역의 걸어준 진동수와 일치될 때 전자기파의 에너지를 흡수하게 된다. 따라서 외부자기장에 대한 마이크로파 에너지의 흡수를 plot하면 ESR 스펙트럼을 얻을 수 있다. ESR은 EPR(Electron Paramagnetic Resonance), EMR(Electron Magnetic Resonance) 및 Microwave Resonance 등으로도 알려져 있다. ESR은 이차대전 중 통신과 탐색 목적으로 발달한 microwave 기술에 힘입어 E. Zavoisky가 1944년에 상자성 물질인 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 로 부터 공명 현상을 발견함으로써 물질의 자기적 성질을 규명하는데 중요한 수단으로 사용하게 되었다. ESR은 핵자기공명 (Nuclear Magnetic Resonance)보다 자기공명에 대한 민감도(검출 가능한 최소 전자스핀 개수는 4×10^9 개 (6×10^{-15} mole))가 훨씬 높기 때문에 2차 대전 이후 얼마간은 자기공명 분야에서 활발히 연구되어 왔다. 그러나 ESR의 경우 짝짓지 않은 전자를 검출하는 기법으로, 짝짓지 않은 전자를 가지는 물질들은 불안정한 상태로 존재하는 경우가 많고 검출이 쉽지 않으며, ESR 분

광기의 시간 분해능이 nano second 단위로 굉장히 짧기 때문에 NMR에 비하여 전자기기의 개발이 상대적으로 느리게 발전되었다. 그러나 ESR은 전이 금속 촉매의 기하학적 구조나 전자구조의 상세한 정보, 전이원소나 그 이온들, 자유 라디칼을 가지는 생체물질과 고분자 물질, 비교적 안정하게 존재하는 결정 또는 비정질 고체 물질, 즉 반도체나 광학 유리, 세라믹의 상자성 결함 등 짝짓지 않은 전자에 의하여 결정되는 물질의 특성과 반응성을 연구할 수 있으며, 강력하고 다양하며 방해작용이 거의 없는 비파괴 분석법이므로 EPR을 사용한 연구는 꾸준히 진행되고 있다. 일반적으로 ESR 분광기는 9-10 GHz (X-band)를 사용하며 마이크로파와 자석 기술 및 빠른 전자공학, 그리고 컴퓨터 화학에 관한 새로운 기술의 발달로 수백 MHz에서 수백 GHz까지의 영역에서 작동하는 분광기가 개발되고 있다. 마이크로파의 에너지 영역에 따라 L-band (1-2 GHz),



원미숙

1979 부산대학교 화학과 (이학사)
 1981 부산대학교 화학과 (이학석사)
 1988 부산대학교 화학과 (이학박사)
 1987~ 미국 University of New Mexico, Dept. of Chemistry, 연구원
 1989 한국기초과학지원연구원
 1989~ 현재 부산분소 책임연구원

Electron Spin Resonance Spectroscopy and Its Application to Polymers

한국기초과학지원연구원 부산분소 (Mi-sook Won, Busan Branch, KBSI, Busan 609-735, Korea)
 e-mail:mswon@kbsi.re.kr

S-band (2-4 GHz), X-band (8-10 GHz), Q-band (35 GHz) 및 W-band (95 GHz) 영역으로 나누어지며 이에 따라 분광기의 구성이 달라진다.

2. ESR의 원리

ESR에서 측정하는 에너지의 차이는 시료에 존재하는 짝짓지 않은 전자와 외부에서 걸어주는 자기장 사이에서 일어나는 상호 작용에 의하여 생기는 Zeeman effect에 의하여 생긴다. 자기모멘트를 가지는 전자기 자장, B_0 에 놓이면 막대자석과 같은 역할을 하게 되고 전자의 모멘트가 자장의 방향과 같으면 ($M_s = -1/2$) **그림 1**과 같이 낮은 에너지 상태가 되고 반대 방향이면 ($M_s = 1/2$) 높은 에너지 상태에 놓이게 된다.

스핀 값이 1/2인 전자의 공명 조건에서 외부자기장 B_0 를 가했을 때 생기는 에너지 준위의 분리 정도 (ΔE)는

$$E = g \mu_B B_0 M_s = \pm 1/2 g \mu_B B_0 \text{으로부터}$$

$$\Delta E = g \mu_B B_0$$

가 되고, 이때 g 값은 tensor 양으로 자기모멘트에 비례하며 궤도각운동량으로 인한 상호작용에 의하여 자유전자의 값인 2.002319로부터 벗어나게 된다. 짝짓지 않은 전자의 궤도각운동량은 원자나 분자, 결정에 있어서 그 화학적 환경에 의존하기 때문에 위의 식으로부터 얻은 g 값도 화학적 환경에 의존하게 된다. 그러므로 g 값이 2.002319로부터

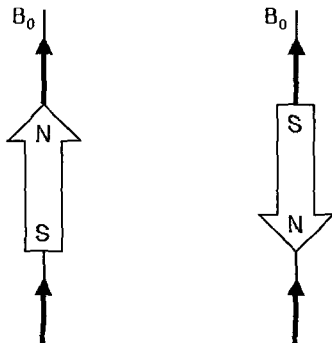


그림 1. Minimum and maximum energy orientations of μ with respect to the magnetic field B_0 .

벗어나는 것은 NMR에서 chemical shift에 해당한다. 단결정에서 g 값은 x, y, z 에 따른 외부자기장의 방향에 의존하므로 g 값은 g_x, g_y, g_z 로 구분한다. 이러한 g 값의 이방성 (anisotropy)은 스펙트럼선의 비대칭성에서 찾아볼 수 있다. 분자에서 짝짓지 않은 전자는 단일 원자에서 편재된 궤도함수를 점유하고 있거나 분자 전체에 비편재화되어 있다. g -인자는 스핀-오비탈 쌍 (coupling)에 의존하기 때문에 이러한 비편재화에 대한 정보를 제공한다.

$$G = L + g_0 S$$

$g_0 = 2.0023$, L =총 각운동량, S =총 스핀각운동량이며 L 이 큰 경우 g -인자는 9 이상의 값을 가지기도 한다. 핵의 자기모멘트 (μ)는 5.051×10^{-27} J/T 인데 반하여 전자의 자기모멘트 값, $\mu_B = eh/4\pi m$ (9.274×10^{-24} J, e 와 h 는 상수이며 m 은 입자의 질량)이므로 EPR의 감도는 NMR의 감도보다 약 600배 정도 크다. 즉 안정한 자유라디칼이 존재하는 용액인 경우 10^{-7} mol/L의 용액에서도 스펙트럼을 얻을 수 있다.

3. ESR 스펙트럼

3.1 ESR 스펙트럼의 생성

걸어준 자기장과 같은 배향 (parallel orientation)에서 세차운동을 하고 있는 전자는 어떤 특정한 조건 (전자의 세차운동 진동수와 걸어준 마이크로파 진동수가 일치 : 전자스핀공명)하에서 마이크로파 영역의 에너지 (ΔE)를 흡수하여 반대 배향으로 옮겨가게 된다 (**그림 2**). 자기장이 증가할수록

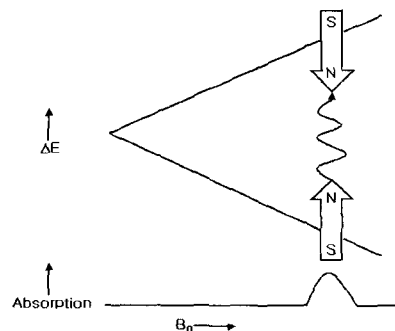


그림 2. Variation of the spin state energies as a function of the applied magnetic field.

스핀 상태 사이의 에너지 차는 커지므로 스펙트럼의 분리도가 좋아진다. 따라서 외부자기장에 대한 마이크로파 에너지의 흡수를 도시하면 ESR 스펙트럼을 얻을 수 있다.

스펙트럼을 얻을 때 일정한 자기장에서 전자기 복사선의 주파수를 주사하는 경우와 전자기복사선을 고정시킨 후 자기장을 주사하는 방법이 있으나 ESR 분광법에서는 전자스핀의 공명에 사용하는 마이크로파와 이를 다루는 여러 장치들의 제한으로 인하여 마이크로파의 에너지를 고정한 상태에서 자기장을 변화시키면서 공명 흡수 피크를 얻는 방식을 취한다. 따라서 얻어진 스펙트럼에서 공명이 일어나는 자장의 세기는 시료에 주사한 전자기파의 주파수에 따라 달라질 수 있다. $g = h/\mu_B B_0$ 에서 외부자기장 B_0 가 클 때 g 값이 작아지며 마이크로파의 영역에 따라 아래와 같이 L, S, X, Q 및 W 영역에서의 자기장이 달라진다. 짝짓지 않은 전자의 전자배열에 대한 정보를 제공하는 g -인자는 시료의 종류에 따라 유일한 값을 가지기 때문에 실험으로부터 얻은 자기장의 세기와 시료에 주사한 전자기파의 주파수로부터 g -인자를 구할 수 있으며 $g = h\nu/\mu_B B_0$ 로부터 시료의 여러 가지 정보를 얻을 수 있다. 표 1에 ESR 분광기에서 사용하는 마이크로파와 $g=2$ 인 시료에 대한 공명신호를 나타내는 자장의 세기를 나타내었다.

ESR 스펙트럼은 그림 3과 같은 흡수과정에 의하여 생성되며 흡수 스펙트럼을 미분 스펙트럼 형태로 나타내어 선폭 등에 대한 정보를 쉽게 얻을 수 있다.

3.2 ESR 스펙트럼의 모양과 세기

ESR 스펙트럼의 모양은 상자성의 중심 농도가 낮은 용액 상에서는 Lorentzian 형태 ($y = a/(1+bx^2)$)로 얻어지며 (그림 4) 여러 가지 화합물이 겹쳐지는 경우에는 Gaussian 형태 ($y = a \exp(-bx^2)$)으로 나타난다 (그림 5). 선의 세기는 $Y_{max}(\Delta B_{pp})^2$ 에 비례한다.

표 1. $g=2$ 인 시료에서 마이크로파의 주파수에 따른 공명 자장의 세기

Microwave band	Frequency (GHz)	B_{res} (G)
L	1.1	392
S	3.0	1070
X	9.75	3480
Q	34.0	12000
W	94.0	34000

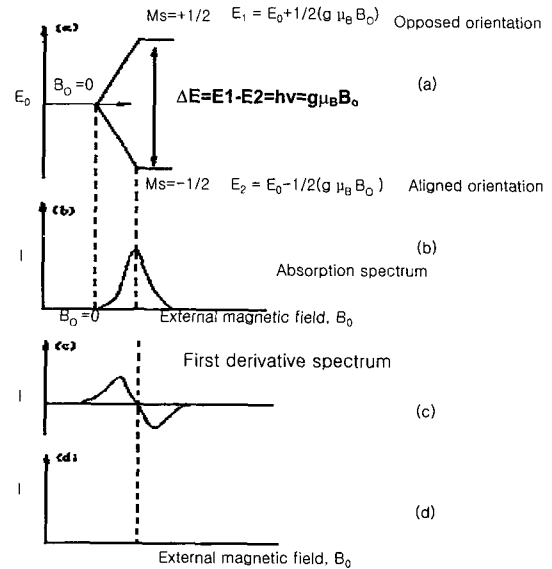


그림 3. (a) Energy level diagram showing Zeeman splitting for an electron system in crossed (B_0) and magnetic fields, (b) EPR absorption line, (c) EPR first derivative line, and (d) stick diagram for an EPR spectrum.

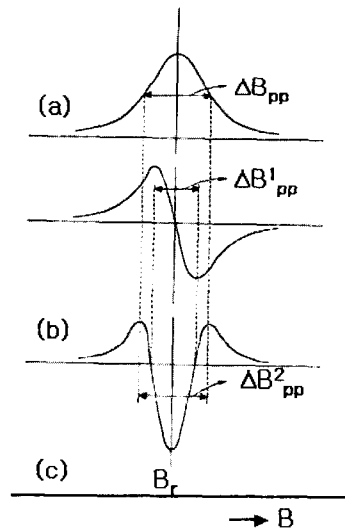


그림 4. Lorentzian line shapes. (a) Absorption spectrum, (b) First-derivative spectrum, and (c) Second-derivative spectrum.

3.3 초미세 상호작용 (Hyperfine Interaction)

g -인자는 분자의 전자배열에 관한 유용한 정보를 제공하지만 기하학적 구조 등에 관한 구체적인 정보를 제공하는데 한계점이 있다. 원자가 외부 자기장의 영향을 받을 때 전자 주위에 자기모멘트를 가지

는 핵이 존재하는 경우 핵의 자기모멘트에 의하여 생긴 자기장 (B)에 영향을 받아서 **그림 6**과 같이 짝짓지 않은 전자가 느끼는 자기장의 세기가 달라져서 피크가 갈라지게 된다. 이에 대한 전자스핀의 각상태의 에너지 준위 변화는 **그림 7**과 같이 나타낼 수 있다. 이러한 전자스핀과 핵스핀 사이의 상호작용을 초미세 상호 작용 (Hyperfine Interaction)이라 한다. 전자스핀 양자수 S 와 핵스핀 양자수 I 를 가지는 계에서의 에너지 준위는

$$E = m_s g \beta B_0 + m_s g_N \beta_N B_0 + m_s m_I A$$

로 주어지며, 두 번째 항은 nuclear Zeeman interaction을 나타내고 세 번째 항의 A 는 초미세 상호 작용의 크기를 나타낸다. 초미세 상호 작용에 의한 피크의 크기와 수는 분자나 이온을 이루는 원자의 종류, 수 그리고 외톨이 전자 근처에서의 구체적인 기하학적 구조 등 유용한 정보를 제공해 주며, 피크의 수는 $2nI+1$ 개 만큼 생긴다 (n 은 동일한 핵의 수).

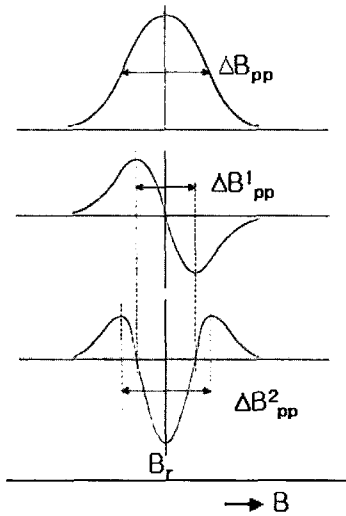


그림 5. Gaussian line shapes. (a) Absorption spectrum. (b) First-derivative spectrum, and (c) Second-derivative spectrum.

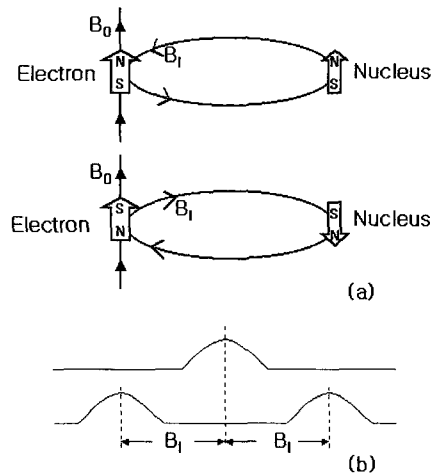


그림 6. (a) Local magnetic field at the electron, B_1 , due to a nearby nucleus. (b) Splitting in an ESR signal due to the local magnetic field of a nearby nucleus.

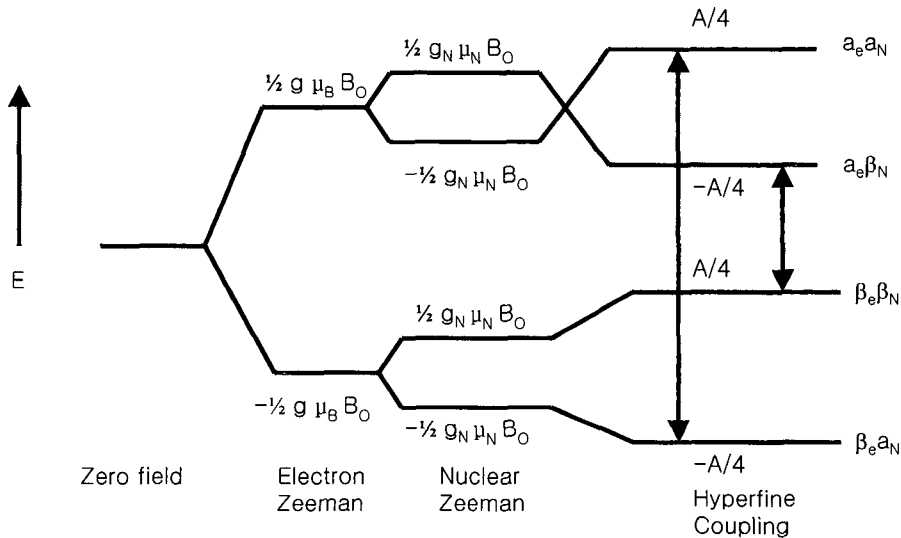


그림 7. Schematic of the first-order spin energy levels of a hydrogen atom, showing successive interactions in the spin Hamiltonian, the allowed EPR transitions and spin wave functions.

4. 장치

ESR 분광기는 **그림 8**과 같이 복사선의 에너지 원과 시료에 흡수된 복사선을 검출하는 장치로 구성되어 있다.

4.1 Magnetic System

ESR 분광기에 사용되는 자석은 크게 3가지로 air core solenoid, 전자석 (iron core magnet) 및 초전도자석 (superconducting magnet)이 있다. Air core magnet은 자기장의 세기가 100~200 G 정도로 매우 작고 주파수가 매우 작아 일반적으로 잘 사용이 되지 않으며 자기장의 세기가 3,000~18,000

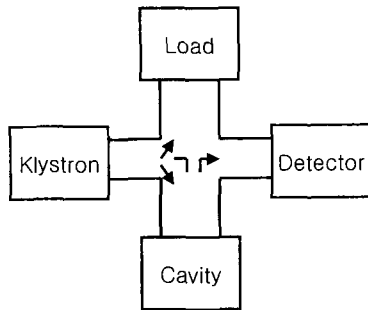


그림 9. Schematic diagram of the "magic T".

G인 iron core magnet이 CW (continuous wave) ESR에 주로 사용된다. 4 K 정도의 온도에서 작동되는 초전도자석은 60,000 G 이상의 자기장세기를 가지며 최근 개발 보급되고 있는 FT-ESR 장치에 사용된다.

4.2 Microwave Bridge

Microwave bridge는 microwave oscillator, attenuator, bridge, microwave cavity, detector, reference arm, automatic frequency control system 등으로 이루어져 있다.

1) Microwave oscillator: 마이크로파를 발생시키며 Klystron이 가장 적합한 진동자로 알려져 있다. 대부분의 ESR 분광기는 9.5 GHz 부근의 X-band로 제작되며, Klystron의 진동수는 시료가 놓이는 cavity의 마이크로파의 진동수로 조절된다.

2) Attenuator: Cavity에 도달하는 마이크로파의 출력을 조절한다.

3) Bridge (Microwaveguide): 브릿지는 **그림 9**와 같이 'magic T'로 설계되어 있다. Klystron으로부터의 출력은 T자의 두 경로로 나뉘어 지는데 두 경로에서 완전한 matching이 이루어지면, 출력의 반은 cavity로 나머지 반은 load에서 흡수하게 된다. 공명흡수가 일어날 때 mismatching이 이루어

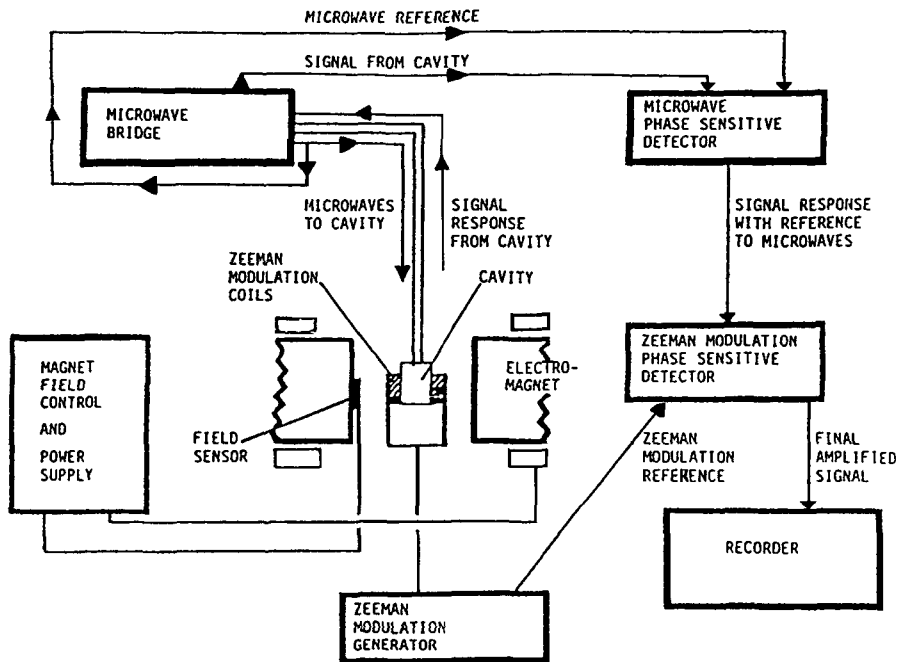


그림 8. A block diagram for a typical continuous wave EPR spectrometer.

지면 신호는 cavity에서 반사되며 신호 출력은 T 자 경로에서 분리된다. 신호 출력의 반은 Klystron arm의 isolator에서 흡수되고 나머지 반은 검출기로 간다.

4) Cavity

시료가 놓이는 곳으로 정확한 공명주파수의 마이크로파를 저장하여 시료의 공명이 일어나도록 한다. 일반적으로 반사 형태로 제작되며 출력은 iris에 의하여 조절된다. Cavity는 목적에 따라 큰 시료나 특히 액체 시료의 측정에 사용할 수 있는 rectangular cavity (TE102)와 모세관에서 기체 및 액체 시료의 측정할 수 있는 cylindrical cavity (TE011)로 제작 공급되고 있다.

5) 검출기: Crystal diode나 tunnel-effect diode가 사용되며 일종의 마이크로파 정류기로 작동된다.

6) Reference arm: Klystron에서 생성되는 마이크로파 출력을 직접 검출기에 보내는 일종의 wave-guide이다.

7) Automatic frequency control system(AFC): Cavity의 정확한 공명진동수를 보정하는 장치이다.

4.3 Sweep Generator

자기장 (B_0)의 세기를 조절해 주는 장치이다.

4.4 Data Recording

Oscilloscope 및 컴퓨터를 이용하여 검출되는 신호를 기록한다.

5. ESR 분광법의 응용

5.1 일반적 응용

ESR 분광법은 강력하고 다양하며 방해작용이 거의 없는 비파괴 분석법이므로 화학, 물리, 물질 연구, 이온화 복사선 및 생물, 의학 등 다양한 연구에 활용되고 있다. 그 응용분야를 표 2에 나타내었다.

5.2 고분자 물질 분석에의 응용

ESR 분광법은 다양한 고분자 물질들의 물리 화학적 특성 및 반응의 메커니즘에 관한 정보를 제공해 줄 수 있으므로 앞으로의 고분자 물질 연구에 좋은 도구로 사용될 수 있을 것으로 생각된다. 아래에 ESR 분광법을 사용한 고분자 물질의 연구에 대한 응용 예를 나타내었다.

1) Benzene과 alkylchloride의 Friedel-Crafts 반응에 의하여 생성된 polycyclic aromatic radical

표 2. ESR 응용 분야와 내용

분야	응용
Chemistry	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Kinetics of radical reactions ◦ Polymerization reaction ◦ Spin trapping ◦ Organo-metallic compounds ◦ Catalysis ◦ Petroleum research ◦ Oxidation and reduction processes ◦ Biradicals and triplet states of molecules
Physics	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Measurement of magnetic susceptibility ◦ Transition metal, lanthanide, and actinide ions ◦ Conduction electrons in conductors and semiconductors ◦ Defects in crystals (e.g. color centers in alkali-halides) ◦ Optical detection of magnetic resonance, excited states of molecules ◦ Crystal fields in single crystals ◦ Recombination at low temperatures
Materials research	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Degradation of paints and polymers by light ◦ Polymer properties ◦ Defects in diamond ◦ Laser materials ◦ Organic conductors ◦ Influence of impurities and defects in semiconductors ◦ Properties of novel magnetic materials ◦ High T_C superconductors ◦ C_{60} compounds ◦ Behaviors of free radicals in corrosion
Ionizing Radiation	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Alanine radiation dosimetry ◦ Control of irradiated foods ◦ Archaeological dating ◦ Short-time behavior of organic free radicals produced by radiation ◦ Radiation effects and damage ◦ Radiation effects on biological compounds
Biology and Medicine	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Spin label and spin probe techniques ◦ Spin trapping ◦ Carcinogenic reactions ◦ Dynamics of biomolecules using saturation transfer techniques ◦ Free radicals in living tissues in fluids ◦ Antioxidants, radical scavengers ◦ Contrast agents ◦ Oximetry ◦ Drug detection, metabolism, and toxicity ◦ Enzyme reactions ◦ Photo synthesis ◦ Structural and identification of metal-binding sites ◦ Photochemical and radiolytic generation of radicals ◦ Oxygen based radicals ◦ NO in biological systems

cation의 검출에 의한 반응의 경로 추적

2) Polymer coating의 UV 노출에 있어서의 내구성에 관한 연구

3) Polyaniline의 전자편재화 길이에 있어서의 첨가제의 영향

4) Conducting polymer (poly (benzazole)s)의 상자성 측정에 의한 전자 특성 규명

5) Polymer supported 반응과 반응과정에 관한 연구 : Peptidyl-resins의 ESR 연구에 의한 peptide 사슬 집단의 온도 효과 연구

- 6) HDPE의 γ -방사에 의한 산화에 관한 연구
- 7) Polymer 전해질/carbon black composites의 전기적, 자기적 특성 연구
- 8) Chelating resin과 Cu (II) 결합에 대한 구조 연구 등

6. 결론

ESR 분광법은 짝짓지 않은 전자의 공명 흡수를 측정하여 물질의 구조 및 물리, 화학적 특성을 측정할 수 있는 도구로서 방해작용 없는 비파괴 분석 방법으로 널리 알려져 있다. 또한 물질의 상태에 무관하게 물질 특성을 측정할 수 있으므로 고분자 물질의 반응성, 물리, 화학적 특성 및 반응의 메카니즘 규명에 관한 연구 등 다양한 연구 분야에 활용할 수 있는 좋은 도구로 사용할 수 있다.

참고문헌

1. Joost A. B. Lohman, Alex M Allan, Tian Qing Ye, Grahame A. Chapman, and Anthony W. Miller, *EPR application note*, 999, Bruker.
2. Hong Sang and Hanqing Wang, *EPR application note* 12, Bruker.
3. Daniel F. Church and William A. Pryor, *EPR application note*, 107, Bruker.
4. Jeremy Lea, *EPR application note*, 119, Bruker.
5. P. K. Kahol, K. K. Satheesh Kumar, S. Geetha, and D. C. Trivedi, *Synthetic Met.*, **139**, 191 (2003).
6. Michele Maggini, Luigi Pasimeni, Marco Ruzzi Sandra Monti, Michele Maggini, Maurizio Prato, I. Lamparth, and A. Hirsch, *Chem. Phys.*, **253**, 105 (2000).
7. Shanfeng Wang, Pingping Wu, and Zhewen Han, *Polymer*, **42**, 217 (2001).
8. Suely C. F. Ribeiro, Shirley Schreier, Clovis R. Nakaie, and Eduarde M. Cilli, *Tetrahedron Lett.*, **42**, 3243 (2001).
9. J. Mallegol, D. J. Carlsson, and L. Deschenes, **B 185**, 283 (2001).
10. P. K. Kahol, R. P. Perera, K. K. Satheesh Kumar, S. Geetha, and D. C. Trivedi, *Solid State Commun.*, **125**, 369 (2003).
11. A. Prasetya, L. Liu, J. Litster, F. Watanabe, K. Mitsutani, and G. H. Ko, *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 3265 (1999).
12. Julia Jezierska, Andrzej W. Trochimczuk, and Jadwiga K. Dzierska, *Polymer*, **40**, 3611 (1999).
13. R. W. A. Franco, J. P. Donoso, C. J. Magon, C. B Rodella, A. O. Florentino, M. J. Saeki, J. M Pernaut, and A. L. de Oliveira, *Solid State Ionics*, **113-115**, 149 (1998).
14. Gunnar Jeschke, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 243 (2003).
15. 원미숙, 최성락, 박일우, "EPR Spectrometer의 응용과 기기 사용법", 1998년 6월, KBSI,
16. 원미숙, 강영수, 홍재일, "EPR Spectrometer의 응용과 기기 사용법", 2001년 8월, KBSI.
17. Alan Townshend, "Electron Spin Resonance Spectroscopy", vol. 2, p. 1013~1031, Academic Press, New York.