

CuF₂·2H₂O의 펄스 핵자기공명 연구

이철의·윤은희·이창훈

고려대학교 물리학과 서울 136-701

김건·전승준

고려대학교 화학과 서울 136-701

(1993년 1월 27일 받음, 1993년 3월 2일 최종 수정본 받음)

수소(¹H)와 불소(¹⁹F) 원자핵에 대한 펄스 핵자기공명 기법을 써서 CuF₂·2H₂O 분말 시료를 연구하였다. 선모양과 스핀-격자 완화의 측정으로부터 공명 원자핵들은 격자내 상자성 이온들의 영향을 강하게 받을 수 있었다. 또 이로부터 상자성 이온의 상관시간(correlation time)을 계산할 수 있었으며 관측된 공명선폭과 스핀 메이리 붕괴상수로부터 스핀-스핀 상호작용의 크기와 공명원자핵들의 운동상태를 유추할 수 있었다.

I. 서 론

펄스 핵자기공명은 고체 구조 내의 동역학 및 그 미세구조를 밝히는 데 있어 중요한 연구수단이 되고 있으며 물질의 전기 및 자기적 성질, 국지적 및 장거리질서, 그리고 상전이 현상등의 연구에도 많이 활용되고 있다.

연구대상 물질인 CuF₂·2H₂O는 저온에서 반강자성체(anti-ferromagnetism)이며 불소원자들이 인접한 구리 원자들의 영향을 강하게 받는다는 점에서 불화된 고온 초전도체와 유사성을 지니고 있다. 고온 초전도체에서는 산화 구리층이 초전도현상에 주된 역할을 한다고 알려져 있으며 이들의 반강자성도 고온 초전도성과 관련이 있다고 믿어지고 있다[1]. 본 논문에서는 수소(¹H)와 불소(¹⁹F) 핵자기공명(nuclear magnetic resonance, NMR) 방법으로 푸른색의 수화물인 CuF₂·2H₂O 격자내의 미시적 환경이 이 원자핵들에 어떻게 반영되는지를 보고자 한다. 이를 위하여 펄스 핵자기공명 분광기를 사용하여 선모양(lineshape), 스핀-격자 완화시간(spin-lattice relaxation time, T₁), 스핀-스핀 완화 시간상수(spin-spin relaxation time, T_{2E}) 등을 측정하였다. 이 계에 대한 연속파 방식 핵자기공명(cw NMR) 연구가 이루어진 바 있으나 이 방식에 의하여서는 선모양 측정만이 가능하였다[2]. 그러나 우리는 펄스 방식(pulsed NMR)으로써 격자 동역학도 아울러 연구할 수 있었다.

II. 이론적 배경

CuF₂·2H₂O 결정구조는 공간군이 C_{2h}(3)-I2/m이고 격자상수 a = 6.416 Å, b = 7.397 Å, c = 3.301 Å와 β = 99.6° ± 0.1°인 단사정계의 단위세포(monoclinic unit cell)로 이루어져 있으며[3, 4] 그 모양은 그림 1과 같다.

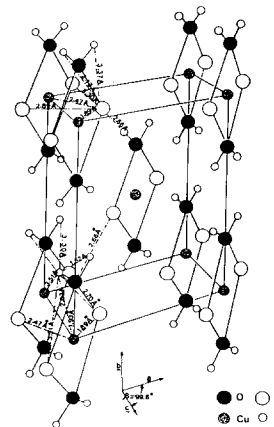


Fig. 1. The CuF₂·2H₂O structure at room temperature.

격자내의 상자성 불순물들은 자화(magnetization)의

스핀-격자 완화에 중요한 메카니즘으로 작용한다[5]. 즉 수 백 개의 핵당 한 개의 상자성 불순물이 존재하는 경우에도 이들 상자성 이온에 의한 이중극 자기장은 스핀-격자 완화시간을 결정하는 주요한 원인이 된다. 상자성 이온의 전자로부터 주위의 원자핵들은 거리의 세제곱에 반비례하는 자기장의 영향을 받는다. 이 때 강한 이중극 이중극 상호작용이 스핀들 사이의 통신(communication)을 담당하고 스핀들은 이러한 결합(coupling)에 의해 완화된다. 자화는 스핀에서 불순물 사이로 확산되는데 상자성 불순물들은 뜨거운 스핀과 차가운 격자 사이에 일적 연결고리 역할을 제공해 준다. 이 때 불순물들은 인접한 핵들과 직접적으로 상호작용하여 그 핵들을 식히고 멀리 떨어져있는 핵들은 이미 식혀진 핵들의 스핀확산에 의해 식혀진다[6].

핵 자기화 직후 어떤 핵들은 최인접 상자성 이온에 의해 첫번째로 영향을 받게 된다. 초기에 핵 자기화가 포화되었을 때의 자기화는

$$M_z(t) \cong (4\pi^{3/2}/3) NC^{1/2} t^{1/2}, t > b^6/C \quad (1)$$

와 같고, 여기서 N 은 상자성 이온의 농도, b 는 확산 장벽 반경, 즉 이온에 의한 자기장의 세기가 결정의 국지적 이중극 자기장의 세기와 같게 되는 거리를 나타낸다. 그리고 비례상수 C 는 아래의 식 (3)에서 정의되는 비례상수 C 와 같다.

핵자기공명의 대상이 되는 핵스핀들은 두 가지 경로, 즉 상자성 이온에 의한 직접적 자화완화와 이미 상자성 이온의 영향을 받은 다른 핵스핀에 의한 완화, 즉 스핀확산에 의한 완화 경로들에 의하여 완화된다. 제한적 스핀 확산(diffusion-limited)이란 자기포화 후 초기시간에는 핵스핀들이 직접적으로 상자성 이온들에 의해 완화되다가 (이 때에는 아직 자화밀도의 기울기가 확립되지 않으며 자화 회복이 식 (1)의 모양을 따름) 이후에는 스핀확산에 의한 완화가 이루어지는 경우를 말하는데 충분히 긴 시간에 대한 자기화는 반전회복의 경우

$$M_z(t) = M_z(\infty) [1 - 2\exp(-t/T_1)] \quad (2)$$

로 주어진다[9]. 그리고 상자성 이온으로부터 거리 r 에서 핵의 전이 확률은

$$P \cong (1/5\pi)(\gamma_a\gamma_n\hbar)^2 S(S+1)r^{-6}\tau(1+\omega^2\tau^2)^{-1} = Cr^{-6} \quad (3)$$

로 주어지는데 여기서 ω 는 Larmor 주파수, γ_a 와 γ_n 은 각각 상자성 이온과 공명핵의 자기회전비율, S 는 상자성 이온의 스핀, τ 는 상자성 이온 스핀 (S_z)의 상관시간(correlation time)을 나타낸다[7-9].

일반적으로 상자성 이온을 포함하지 않는 고체의 공명선모양은 Gaussian 형태이나, 상자성 이온의 영향을 받는 경우에는 그 선폭이 증가하며 Lorentzian 모양이 된다고 알려져 있다[10]. 자기공명선폭은 스핀 간의 이중극 상호작용 등에 의해 주어지며 ω_0 에 peak가 있는 Gaussian 선모양 $f(\omega)$ 에 대한 2차 모먼트

$$M_2 = \int f(\omega)(\omega - \omega_0)^2 d\omega \quad (4)$$

는 같은 스핀 상호작용의 경우

$$M_{2I} = (\Delta\omega^2)_{II} = \frac{3}{4} \gamma_I^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_{j,k} \frac{(1 - 3\cos^2\theta_{j,k})^2}{R_{j,k}^6} \quad (5)$$

로부터, 서로 다른 스핀의 경우

$$M_{2S} = (\Delta\omega^2)_{IS} = \frac{1}{3} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) \sum_{j,k} \frac{(1 - 3\cos^2\theta_{j,k})^2}{R_{j,k}^6} \quad (6)$$

$R_{j,k}$: 두 핵종 사이의 거리

$\theta_{j,k}$: 적용된 자기장에 대한 벡터 $R_{j,k}$ 의 각

로부터 계산할 수 있으며[11] 상자성 이온에 의한 선폭은 Brillouin 함수 $B_x(g\mu_B SH/k_B T)$ 에 비례하는 것이 알려져 있다[10]. 여기서 g 는 Lande g-factor, μ_B 는 Bohr magneton, S 는 상자성 이온의 스핀값이며 H 는 외부 자기장을 나타낸다.

스핀-스핀 완화시간 T_2 로부터 같은 종류의 스핀-스핀 상호작용에 의한 Lorentzian 공명선의 선폭(반치폭) $\Delta\nu$ 를 계산하는 식은

$$\Delta\nu = 1/(\pi T_2) \quad (7)$$

와 같고 Gaussian 공명선의 경우에는

$$\Delta\nu = 3.34/(2\pi T_2) \quad (7)$$

이다[6].

III. 실험장치와 방법

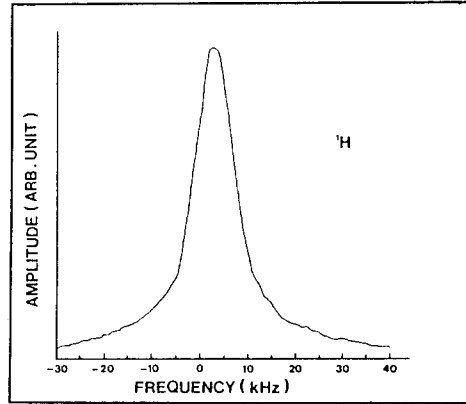
모든 측정은 상온에서 우리 실험실에서 보유하고 있는 스핀-격자 완화에 중요한 메카니즘으로 작용한다[5]. 즉 수 백 개의 핵당 한 개의 상자성 불순물이 존재하는 경우에도 이들 상자성 이온에 의한 이중극 자기장은 스핀-격자 완화시간을 결정하는 주요한 원인이 된다. 상자성 이온의 전자로부터 주위의 원자핵들은 거리의 세제곱에 반비례하는 펄스 핵자기 공명장치를 사용하여 수행하였는데 이는 자체 제작한 발신기(transmitter), 수신기(receiver), 프로브 등과 수치저장 오실로스코프(digital storage oscilloscope), 12" Varian 전자석, 그리고 IBM AT 호환 퍼스널 컴퓨터를 포함한다[12]. 채택한 공명 주파수는 30 MHz로 이것은 수소 원자핵에 대하여는 7,046 G, 그리고 불소 원자핵에 대하여는 7,489 G의 자기장 세기에 대응한다.

스핀-격자 완화시간(T₁)의 측정은 180°-τ-90° 펄스열의 반전회복 방법(inversion recovery method)을 사용하였다. 스핀-스핀 완화시간(T_{2E})은 90°-τ-90°-90° 펄스열을 가하여 펄스 간격의 변화에 따른 solid echo 신호 붕괴시간으로 측정하였고 공명 선모양(lineshape)은 90°-20 μs-90°-90°의 solid echo 신호를 Fourier 변환시켜 얻었다. 여기서 90°는 자유유도감쇠(free induction decay) 신호를 최대로 하는 RF 펄스이며, 180°는 90° 펄스 폭의 약 두 배로서 자유유도감쇠신호를 최적으로 하는 RF 펄스를 의미한다. 또 90°-90°는 90°만큼 위상변화된 90° 펄스들, τ는 펄스 사이의 간격을 나타낸다.

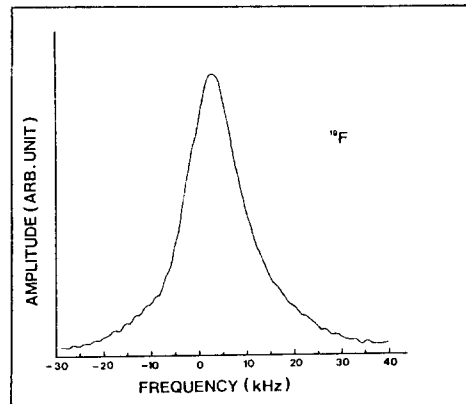
IV. 결과 및 논의

CuF₂·2H₂O 격자구조내의 수소와 불소 원자핵으로부터의 핵자기공명 선모양은 그림 2에 나타나 있는데 모두 Lorentzian 모양을 보이고 있어 상자성 이온의 영향을 강하게 받고 있음을 알 수 있다. 이 계의 격자구조와 원소구성으로부터 공명 원자핵들에 영향을 미치는 상자성 이온은 Cu⁺⁺ 이온임을 알 수 있다. 일반적으로 공명선은 상자성 불순물이 존재하는 경우 넓어지는 것으로 알려져 있다[10]. 우리의 경우 상자성 이온의 자기 모먼트는 원자핵들의 자기 모먼트에 비해 매우 크므로 선포는 상당 부분 상자성 이온에 의한 국소 자기장에 의하여 결정될 수 있다. 이 계에서 만일 각 상자성 이온들에 의한 국소 자기장들이 공명 원자핵에 보강적(additive)으로 가해진다면 이 자기장들은 공명선포가 너무 넓어지게 하여 실제로 공명선을 관측하는 것이 불가능하게 될 것이다. 우리가 관

측한 비교적 좁은 선포는 각 원자핵에 실제로 가해지는 국소 자기장이 비교적 작음을 말해 주고 있는데 이는 인접해 있는 상자성 이온들 간의 상호작용에 의하여 이들에 의한 국소 자기장들이 상당 부분 상쇄됨을 의미한다. 즉 상자성 이온들이 밀집해 있는 이 계의 경우 개별적인 국소 자기장들의 요동(random fluctuation)에 의한 교환 좁아지기(exchange narrowing) 효과가 핵자기공명 대 상 원자핵들에 반영되는 것으로 해석된다[11]. 이 계의



(a)



(b)

Fig. 2. Lineshapes of (a) ¹H and (b) ¹⁹F.

경우 그림 1에서 보듯이 수소와 불소 원자핵 주위에 많은 상자성 이온들이 분포되어 있고, 밀집해 있는 상자성 이온들의 활발한 교환상호작용으로 인하여 상자성 이온들에 의한 국소 자기장의 크기는 수소와 불소 원자핵에 대하여 평균적으로 거의 같다고 볼 수 있으며 실제로 관측되는 선포의 차이는 각 원자핵의 운동상태를 반영하는 것

으로 해석할 수 있다. 즉 원자핵이 활발하게 운동하는 경우 국소 자기장의 요동은 더 심하게 보일 것이며 이에 따라 더 작은 국소 자기장, 즉 더 작은 선폭으로 나타난다. 실제로 이 계에 대한 2차 모멘트 계산결과와는 달리 수소 원자핵의 공명선폭(11 kHz)이 불소의 그것(14 kHz)보다 좁게 나타나는데 이는 이 구조내에서 산소와 불소 사이의 수소결합을 담당하는 수소 원자핵들이 활발한 국지적 공간 운동을 하여 운동성 좁아지기(motional narrowing) 현상을 보이고 있는 것으로 해석된다[11].

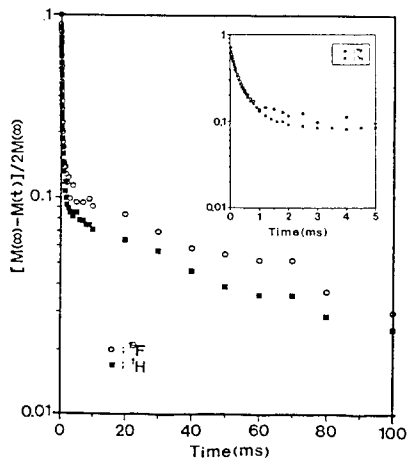


Fig. 3. Spin-lattice relaxation vs t of ^1H and ^{19}F .

그림 3에는 수소와 불소 원자핵에 대한 릴스 간격 t 에 따른 자화의 스핀-격자 반전회복 모양을 보이고 있는데 매우 짧은 시간 동안에 자기 완화가 이루어지고 명백하게 통상적인 단일지수함수 형태를 따르지 않음을 볼 수 있으며 이로부터 이 계의 상자성 이온밀도가 매우 크다는 것을 알 수 있다. 그림 4에는 같은 실험으로부터 식 (1)의 자기화를 나타내도록 $t^{1/2}$ 에 대한 $M_z(t)$ 의 완화를 보이고 있는데 초기시간 동안에는 직선 모양을 잘 따르고 있음을 볼 수 있다. 그림 4의 inset에 보인 직선들의 기울기를 이용하여 식 (1)과 식 (3)으로부터 수소와 불소 원자핵에 반영되는 상자성 이온 상관시간들의 대략적인 크기를 계산할 수 있다. $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 결정에 대한 단위체적당 Cu^{++} 이온수 $N = 1.28 \times 10^{22} / \text{cm}^3$ 와 $\gamma_e = 1.76 \times 10^7 \text{ Hz/G}$, $\gamma_H = 2.68 \times 10^4 \text{ Hz/G}$, $\gamma_F = 2.52 \times 10^4 \text{ Hz/G}$, $S = 1/2$, $\omega = 2\pi \times 30 \times 10^6 \text{ rad/sec}$ 를 이 식들에 대입하면 $\tau_F = 2.75 \times 10^{-6} \text{ s}$ or $1.02 \times 10^{11} \text{ s}$, $\tau_H = 4.77 \times 10^{-6} \text{ s}$ or $5.90 \times 10^{12} \text{ s}$ 의 근들을 구할 수 있다. 그런데 이 계의 경우 상자성 이온들이 밀집해 있으며

로 이들의 상호작용으로 인하여 매우 짧은 상관시간이 예상된다. 또한 공명선폭으로부터 수소 원자핵이 활발히 운동함을 알 수 있으며, 따라서 τ_H 가 τ_F 보다 짧게 나타나야 하므로 후자의 값들이 타당하다고 여겨진다.

자화 완화가 함수 $M(t) = M(\infty)[1 - 2\exp(-t/T_1)]$ 을 따르는 긴 시간에서는 자화완화율(magnetization relaxation rate) $1/T_1$ 은 상자성 이온에 의한 부분과 그 밖의 고유효과 부분의 합으로 표시할 수 있다[9]. 수소와 불소에 대한 자화완화율이 각각 19/s와 14/s로 측정되므로

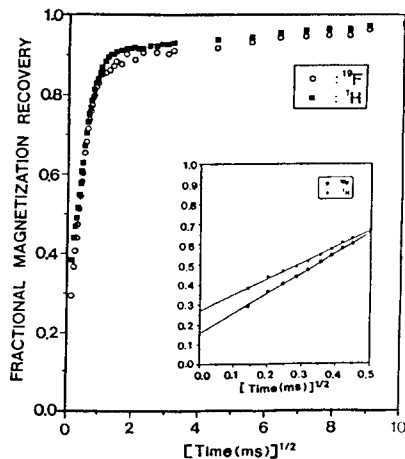


Fig. 4. Fractional magnetization recovery $M_z(t)/M_z(\infty)$ vs $t^{1/2}$ of ^1H and ^{19}F .

상자성 이온에 의한 국소 자기장이 두 핵종에 대하여 같다고 가정하면 수소가 더 큰 고유효과 부분을 가진다고 할 수 있으며 수소 원자핵의 활발한 운동이 이를 설명해 줄 수 있다.

그림 5에 보인 $90^\circ - \tau - 90^\circ - 90^\circ$ 펄스열에 의한 스핀 메아리 붕괴는 지수함수 형태를 따르는데 붕괴상수인 T_{2e} 값은 수소에 대하여 $54 \mu\text{s}$, 그리고 불소에 대하여는 $43 \mu\text{s}$ 로 측정되었다. 이에 따라 핵스핀-핵스핀 상호작용의 상대적 크기를 알 수 있으며 식 (8)에 따라 계산한 수소와 불소의 선폭은 각각 9.8 kHz와 12 kHz이다. 이들은 Cu^{++} 의 선폭에 대한 기여는 고려하지 않을 때, 정지된 격자(rigid lattice)에 대한 2차 모멘트 계산에 의한 값들 (H-H : 23 kHz, H-F : 8.6 kHz 및 F-F : 3.5 kHz, F-H : 6.0 kHz)과 비교되는데 관측된 선폭과의 차이는 수소 원자핵의 운동성 좁아짐과 각 원자핵에 대한 상자성 이온 스핀들과의 상호작용 등에 의한 것으로 해석할 수 있다.

격자구조 내의 불순물에 관한 새로운 결과와 분석들은 최근에도 많이 보고되고 있어 관련분야의 참고자료로 활

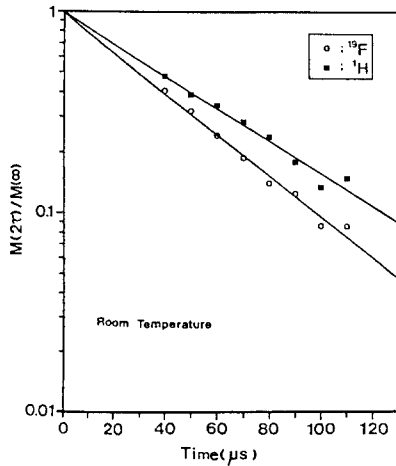


Fig. 5. Solid echo decay of ^1H and ^{19}F .

용될 수 있으며[13-16] 본 연구에서는 상자성 이온이 밀집해 있는 $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 계의 경우 이들의 상호작용 및 원자핵들의 운동이 원자핵들에 대한 펄스 핵자기공명 결과에 어떻게 반영되는가를 살펴 보았다.

V. 결 론

불소(^{19}F)와 수소(^1H)의 펄스 핵자기공명을 이용하여 $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 분말시료를 연구하였다. 그 결과 이 계의 동역학과 격자내에서 구리 상자성 이온이 미치는 영향을 알아볼 수 있었다. 공명 선모양들은 매우 짧은 상관시간을 가지는 상자성 이온의 영향으로 비교적 좁은 선폭의 Lorentzian 형태를 보였으며 수소의 경우 활발한 운동에 의한 운동성 좁아지기 현상을 보였다.

감사의 글

이 연구는 과학재단과 교육부의 연구비 지원에 의하여

수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] D. Vakhin, S.K. Sinha, D.E. Moncton, D.C. Johnston, J.M. Newsam, C.R. Safinya, H.E. King, Jr., *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2802 (1987).
- [2] R.G. Shulman and B.J. Wyluda, *J. Chem. Phys.* **35**, 1498 (1961).
- [3] S. Geller and W. Bond, *J. Chem. Phys.* **29**, 925 (1958).
- [4] C. Billy and H. M. Haendler, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 1049 (1957).
- [5] N. Bloembergen, *Physica* **15**, 386 (1949).
- [6] Fukushima and Roeder, *Experimental Pulse NMR*, Addison-Wesley, Reading, MA (1981).
- [7] D. Tse and I.J. Lowe, *Phys. Rev.* **166**, 292 (1968).
- [8] D. Tse and I.J. Lowe, *Phys. Rev.* **166**, 279 (1968).
- [9] W.E. Blumberg, *Phys. Rev.* **119**, 79 (1960).
- [10] R.E. Behringer, *J. Phys. Chem. Solids* **2**, 209 (1957).
- [11] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon, Oxford (1983).
- [12] 이창훈, 고려대학교 석사학위 논문 (1991). 윤은희, 고려대학교 석사학위 논문 (1992).
- [13] J.-W. Han, D.R. Torgeson and R.G. Barnes, *Phys. Rev. B* **42**, 7710 (1990).
- [14] T.-T. Phau et al., *Phys. Rev. B* **28**, 6227 (1983).
- [15] P.M. Richards, *Phys. Rev. B* **18**, 6358 (1978).
- [16] H.E. Rorschach, *Physica* **30**, 38 (1964).

Pulsed NMR Study of $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

C. E. Lee, E. H. Yoon, C. H. Lee, K. Kim, and S. J. Jeon

Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received 27 January 1993, in final form 2 March 1993)

We have studied $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ using ^1H and ^{19}F pulsed nuclear magnetic resonance at 30 MHz. From the data of lineshapes, the spin-lattice relaxation times (T_1) and the spin echo decay times, lattice dynamics in the structure is investigated. T_1 data from both ^1H and ^{19}F NMR indicate that spin-lattice relaxation is dominated by the paramagnetic ion centers at the Cu sites. The lineshapes at room temperature appear to be strongly affected by exchange narrowing and motional narrowing.