

Nuclear Magnetic Resonance Study of ^{31}P Nucleus in CsH_2PO_4 Single Crystal

Tae Ho Yeom*

Department of Laser and Optical Information Engineering, Cheongju University, Cheongju 28503, Korea

(Received 31 May 2018, Received in final form 10 July 2018, Accepted 11 July 2018)

Nuclear magnetic resonance of ^{31}P nuclei in CsH_2PO_4 single crystal has been investigated using by FT-NMR spectrometer in the temperature range 260 K~420 K. From the analysis of NMR spectra of ^{31}P nuclei in CsH_2PO_4 single crystal, line width, relaxation time, correlation time were obtained. Chemical shift of ^{31}P nucleus NMR spectra obtained decreases with increasing temperature. The line width (full width half maximum: FWHM) of ^{31}P nucleus increases below 320 K and decreases above 320 K. The spin-lattice relaxation time T_1 of ^{31}P nuclei linearly decreases below 340 K and linearly increases above 340 K as temperature increases. The mechanism of T_1 for ^{31}P may originate from the orientation of PO_4 tetrahedron as well as dipole-dipole interaction between H-P heteronuclear interactions. The activation energies of ^{31}P nucleus obtained in CsH_2PO_4 crystal below and above 340 K are $E_a = 8.12$ J/mol and $E_a = 16.79$ J/mol, respectively.

Keywords : CsH_2PO_4 crystal, nuclear magnetic resonance, ^{31}P nucleus, activation energy, spin-lattice relaxation time

CsH_2PO_4 단결정 내의 ^{31}P 원자핵에 대한 핵 자기 공명 연구

염태호*

청주대학교 공과대학 레이저광정보공학과, 충북 청주시 청원구 대성로 298, 28503

(2018년 5월 31일 받음, 2018년 7월 10일 최종수정본 받음, 2018년 7월 11일 게재확정)

프리에 변환 핵 자기 공명(nuclear magnetic resonance) 분광기를 사용하여 260 K~420 K 온도 범위 내에서 CsH_2PO_4 단결정 내의 ^{31}P 원자핵에 대한 핵 자기 공명 실험을 하였다. ^{31}P 원자핵의 화학 이동량은 온도가 증가함에 따라서 약간 감소하였고, 공명 흡수선의 선폭은 온도가 증가함에 따라서 증가하다가 320 K을 최고로 하여 다시 감소하였다. 이에 비해 ^{31}P 원자핵의 스핀-격자 완화 시간 T_1 은 온도가 증가함에 따라서 감소하다가 340 K에서 최소값을 갖고 340 K 이상의 온도에서는 다시 증가하였다. ^{31}P 원자핵의 스핀-격자 완화 시간 T_1 은 CsH_2PO_4 단결정 내의 서로 다른 원자핵 간의 상호작용인 H-P의 쌍극자 상호작용과 PO_4 사면체의 회전 운동에 의하여 결정 된다고 생각된다. ^{31}P 원자핵의 활성화 에너지는 340 K 이하의 온도에서 $E_a = 8.12$ J/mol이고, 340 K 이상의 온도에서는 $E_a = 16.79$ J/mol을 각각 얻었다.

주제어 : CsH_2PO_4 단결정, 핵 자기 공명, ^{31}P 원자핵, 활성화 에너지, 스핀-격자 완화시간

I. 서 론

수소결합 결정인 KH_2PO_4 계열은 강유전성, 반강유전성, 초이온 전도체 같은 많은 재미있는 물리적 성질을 나타내고 있다[1]. 최근에는 KH_2PO_4 계열의 초이온 전도체가 연료전지 [2-4]의 고체 전해질로서의 사용 가능성 때문에 많은 관심을 끌어들였다. CsH_2PO_4 (caesium dihydrogen phosphate: CDP)는 503 K(= T_{C2})에서 초이온 상태로 상전이를 하는 것으로 알려

져 있다[4-9].

CsH_2PO_4 ($T_{tr} = 412$ K) 연구에 의하면, 초이온 상태에서의 전도 메커니즘을 두 가지 상태로 설명하였다[10,11]. Yamada 등은 X-선 및 NMR 실험을 통하여 상유전성에서의 초이온 상으로의 상전이 (502 K)에 관하여 연구하였고, 또한 음이온 준격자의 정적, 동역학적 구조를 기초로 한 양성자 전도 메커니즘에 관한 연구 발표도 있다[12]. 또한 ^1H 및 ^{31}P NMR 실험으로부터 420 K 이상에서는 H_2PO_4^- 이온의 재 배향 뛰기(reorientational jump)를 확인되었다. 502 K의 초 이온 상전이 이상에서는 PO_4 이온이 동력학적 무질서상태에 있는 것이 확인되었다. 이러한 관찰로부터 H_2PO_4^- 이온의 재 배향

운동이 상유전상에서도 양성자 전도에 중요한 역할을 하고 있다고 제안하였다[12].

CsH₂PO₄의 단사정계로부터 입방정계 상으로의 초 이온 상태 전이는 그의 양성자 전도도를 명백하게 증가시킨다는 것을 잘 알려져 있다[13,14]. 최근 고체산연료전지의 발전으로 수소 및 메탄을 연료전지의 전해질로써의 순수한 CsH₂PO₄의 유용성이 많이 부각되었다[15]. 고체 형태의 산(acid)에서 양성자 수송 메커니즘은 실험적으로 뿐만 아니라 이론적으로도 많이 연구되는 주제이다[16-18].

CsH₂PO₄는 구조적으로 초 이온 상을 갖고 있는 무질서 양성자 전도체 군에 속한다[19]. 이 전도체 군 중에서 CsH₂PO₄는 고온 상에서 가장 큰 전도도 값을 갖는 물질 중의 하나이다. 게다가, CsH₂PO₄는 153 K(=T_{C1})에서 상 전이가 일어나고, 이 온도 이하에서는 강 유전성을 갖는다. 이 물질은 단사정계 *b*-축을 따라서 자발 분극을 갖는 2차-강유전 상 전이를 갖는다[20-22]. CsH₂PO₄의 T_{C1}에서의 상전이는 PO₄ 사면체의 회전과 연관되어 있다는 연구결과가 있다[23]. CsH₂PO₄의 초 이온 상의 이온 전도 작용은 최근에 ¹H NMR 스핀-격자 완화 시간 실험을 통하여 연구되었다[24]. 게다가 CsH₂PO₄ 내의 ¹³³Cs 자리에서 전기장 기울기의 온도변화가 상유전 및 강유전상에서 보고가 되었다. 이 전기장 기울기 텐서의 절대 값은 T_{C1}에서 어떤 이상현상을 보이지 않았고 단지 온도가 증가함에 따라서 감소하였다[25]. 게다가 CsH₂PO₄ 내의 ¹³³Cs 스핀-격자 완화 시간이 T_{C1} 근처에서 결정되었다[26].

Blinic 등[26]은 상전이 온도 부근에서 완화에 관한 연구를 하였으며, ¹³³Cs의 T₁의 온도의존성을 설명하는 이론은 양성자의 동역학 및 그것이 ¹³³Cs 자리에서의 전기장 기울기에 어떻게 영향을 미치는지를 바탕으로 하였다. 최근에 ¹H 및 ¹³³Cs 원자핵에 관한 NMR 및 MAS(magic angle spinning)에 관한 연구보고가 있다[27]. Yamada 등[12]은 6.37 T의 자기장 하에서 300~500 K의 온도 범위에서 ¹H 및 ³¹P NMR 결과를 보고하였다. 본 연구에서는 4.7 T 자기장 하에서 260 K~420 K 온도 범위에서 상유전 상의 CsH₂PO₄ 내의 ³¹P 원자핵에 대한 FT-NMR 공명 흡수선의 선폭 및 화학 이동량을 온도의 변화에 따라 측정하였고, 또한 스핀-격자 완화 시간에 대한 동역학적 연구를 하였는데, 그 결과가 자기장 및 주파수가 다른 범위에서 실험한 Yamada 등[12]이 한 연구 결과와는 매우 다르게 나왔다.

II. 결정 구조 및 실험 방법

CsH₂PO₄ 단결정은 T_{C1} = 150 K과 T_{C2} = 503 K에서 상 전이가 일어나게 된다. 상온에서 CsH₂PO₄ 단결정은 상유전 상을 갖고 있으며, 공간군 C_{2h}²(P2₁/m)를 갖는 단사정계 구조를 갖

고 있다. 이 단결정의 격자 상수는 $a = 0.7912$ nm, $b = 0.6383$ nm, $c = 0.4880$ nm, $\beta = 107.73^\circ$, $Z = 2$ 이다[28,29]. CsH₂PO₄ 단결정의 상유전상 결정 구조에서 볼 수 있듯이 T_{C2} = 503 K 아래에서, 상유전 상 CsH₂PO₄ 결정은 PO₄와 PO₄를 연결하는 사이에 1차원적 수소 결합을 하는 결정학적으로 서로 다른 두 개의 수소 결합(H(1), H(2))이 있다[30-32].

결정학적 *b*-축을 따라 있는 수소결합은 짧은 수소 결합으로서 지그재그 체인을 형성한다. 그리고 *c*-축을 따라서 있는 수소결합은 약간 더 긴 수소결합으로 구성되는 선형 체인을 형성한다. Cs 원자들과 PO₄는 *b*-축에 수직인 거울 면 대칭 평면의 중앙에 위치하게 된다[33]. 503 K 이상에서 CsH₂PO₄ 결정은 격자 상수가 $a = 0.49615$ nm, 공간군이 Pm3m[29]인 입방 정계 구조를 갖는다. 그리고 T_{C1} 아래의 온도에서 강 유전성을 나타내는 CsH₂PO₄ 결정의 구조는 공간군이 C₂²(P2₁), 격자 상수가 $a = 0.7904$ nm, $b = 0.6316$ nm, $c = 0.4895$ nm, $\beta = 108.23^\circ$, $Z = 2$ 인 단사정계 구조를 갖는다[34]. CsH₂PO₄ 단결정의 강유전 상전이는 뒤뜰어진 PO₄³⁻의 질서-무질서 전이에 의한 것이다[35]. CsH₂PO₄ 단결정의 경우에는 PO₄ 음이온이 O-H...O 본드에 의하여 연결되어 있다[36-38].

CsH₂PO₄ 단결정은 수용액을 천천히 증발시켜가면서 성장하였는데, 성장된 단결정은 무색으로 평행 육면체 형태를 갖고 있었다. 한국기초과학연구원에 설치되어 있는 Bruker 200 FT-NMR 장치를 사용하여 CsH₂PO₄ 단결정 내의 ³¹P 원자핵에 대한 핵 자기 공명 신호를 측정하였다. ³¹P NMR 실험에 사용한 외부 자기장은 4.7 T이고, NMR 중심 진동수를 (central radio frequency) $\omega_0/2\pi = 80.96$ MHz로 하여 ³¹P 원자핵에 관한 공명 흡수선을 얻었다. CsH₂PO₄ 단결정의 *c*-축에 외부 자기장을 가하면서 ³¹P 원자핵의 공명 흡수선과 완화 시간은 측정하였다. ³¹P 원자핵의 T₁ 측정 시에 사용한 펄스는 sat-t- $\pi/2$ 순으로 하였다. 포화된 펄스 이후에 시간에서 ³¹P 원자핵의 핵 자기 모멘트 M(t)는 포화 회복 배열 (saturation recovery sequence)을 사용하였는데, $\pi/2$ 펄스 폭은 3.3 μ s이다. 지연 시간 (delay time)은 10 μ s이다. 그리고 표준 시료 물질로는 H₃PO₄를 사용하였다.

180~420 K 온도 범위 내에서 연속적으로 온도를 변화시켜가면서 NMR 공명 흡수선을 측정하였다. 430 K 이상의 온도에서는 NMR 완화 시간을 측정할 수 없었다. 시료의 온도는 ± 0.5 K 온도 정밀도에서 헬륨 기체를 조절해 가면서 시료의 원하는 온도를 유지하였다.

III. 실험 결과 및 논의

CsH₂PO₄ 단결정 내의 ³¹P 원자핵은 핵 스핀이 I=1/2(자연 존재 비 100%)이기 때문에 일반적으로 한 개의 공명 흡

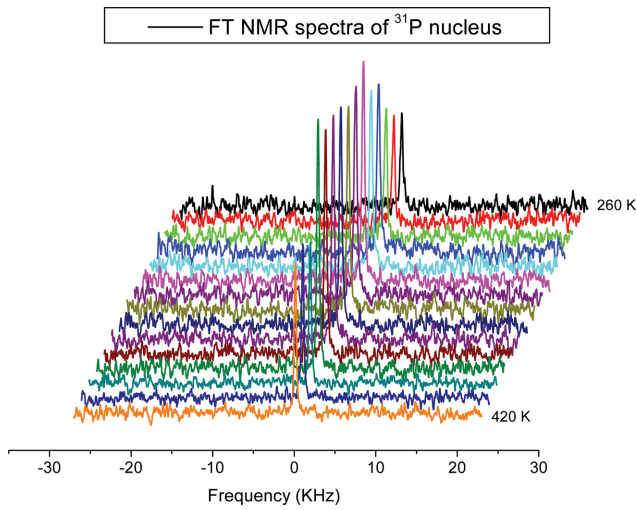


Fig. 1. (Color online) The FT-NMR spectra of ^{31}P nucleus in CsH_2PO_4 single crystal in the temperature range 260 K~420 K operating at $\omega_0/2\pi = 80.96$ MHz.

수선을 갖는다. 앞에서 기술한 실험 방법으로 260 K~420 K 온도 범위에서 펄스 NMR 공명 장치를 이용하여 ^{31}P 원자핵의 자유 유도 감쇠(free induction decay: FID)를 후리어 변환한 ^{31}P 원자핵의 핵 자기 공명 신호를 Fig. 1에 나타내었다. 260 K 이하의 온도에서는 신호가 사라져서 공명 흡수선을 얻을 수 없었다. 본 실험에서는 그림에서와 같이 한 개의 공명 신호만을 얻었는데, 이는 CsH_2PO_4 단결정 내에서 ^{31}P 원자핵은 화학적으로 또한 자기적으로 모두 동등한 자리에 위치한다는 것을 나타내고 있는 것이다. 그러나, 6.37 T의 자기장을 사용한 Yamada 등[12] 실험에서는 CsH_2PO_4 단결정 내에서 ^{31}P 원자핵에 대하여 2개의 서로 같은 강도의 NMR 신호를 얻었고, 이 단결정 시료를 전이 온도 T_{tr} 이상에서 열을 가한 후에는 단결정이 분말 시료 상태로 변하여 1개의 공명 흡수선을 얻었다. 이들의 발표 결과는 4.7 T의 자기장을 사용하여 CsH_2PO_4 단결정 시료 내에서 오직 1개의 NMR 신호만을 얻은 우리 결과와는 전혀 다르다. 일반적으로, 스핀-격자 완화과정의 경우에는 사용한 외부자기장의 크기(이에 따른 공명 자기장의 크기 변화)에 따라서 달라진다, 그러나 공명 흡수선의 개수는 별로 영향이 없음에도 불구하고 이전 실험과 전혀 다른 결과를 준 것은 결정 성장 조건에 따른 CsH_2PO_4 단결정의 차이로 볼 수 밖에 없다. 즉, Yamada 등이 성장시킨 결정의 경우에는 단위세포 내에 자기적으로 또는 화학적으로 서로 다른 자리에 있는 두종류의 ^{31}P 원자핵이 존재하거나, 또는 성장된 단결정이 쌍정 구조를 갖고 있다가, 온도가 올라가면서 쌍정 구조가 없어지면서 한 개의 공명 신호를 주는 것으로 판단된다. 이와는 달리 우리가 성장시킨 시료의 경우는 오직 한 종류의 ^{31}P 원자핵만이 존재한다

는 것을 의미한다.

Fig. 1에서 가로축은 진동수를 나타내는데 축의 원점 0은 ^{31}P 원자 핵의 NMR 중심 진동수 $\omega_0/2\pi = 80.96$ MHz를 나타낸다. 실험에서 얻은 공명 흡수선의 공명 진동수는 원점부터 약간 벗어나 있는데, 이는 대상 원자핵이 어떠한 화학적 결합 상태에 있는가에 따라서 주변으로부터 받는 여분의 자기장에 의하여 공명 자기장이 약간 차이가 생기기 때문에 나타나는 현상이다. 이는 ^{31}P 원자 핵을 둘러싼 전자 각이 외부 자기장을 차폐하기 때문에 생기고 이를 화학적 이동량으로 설명할 수 있다. 본 실험에 사용한 CsH_2PO_4 단결정 시료의 경우에는 상자성 불순물이 전혀 포함되어있지 않은 순수한 시료이기 때문에 상자성 효과로 인한 공명 신호의 이동은 없다. Yamada 등[12] 실험에서는 CsH_2PO_4 단결정 내에서 ^{31}P 원자핵에 대하여 2개의 서로 같은 강도의 NMR 신호를 얻어 이로부터 2개의 화학적 이동량이 결정학적으로 서로 다른 방향들이 있다고 결론지었는데, 이는 우리 실험 결과와는 전혀 다르다. ^{31}P 원자핵의 핵 자기 공명 신호의 공명 진동수가 온도에 따라서 변하는지를 Fig. 2에 나타내었다. 공명 진동수는 실험 온도 범위 내에서는 약간 변하는 것을 알 수 있었다. 즉, 화학적 이동량은 온도가 증가함에 따라서 실험 온도 범위 내에서 화학적 이동량이 감소하는 것을 볼 수 있다.

Fig. 1에서 볼 수 있듯이 온도가 변함에 따라서 CsH_2PO_4 단결정 내에서 ^{31}P 원자핵의 핵 자기 공명 흡수선의 강도가 변하는 것을 볼 수 있다. 이들 공명 흡수선의 선폭인 반값 온폭(full width at half maximum: FWHM)을 20 K 온도 간격 데이터만 Fig. 3에 나타내었다. 선폭의 온도 변화를 보면, 온도가 증가함에 따라서 260 K일 때 0.38 KHz로부터 320 K일 때 0.46 KHz로 거의 선형적으로 증가하다가 320 K

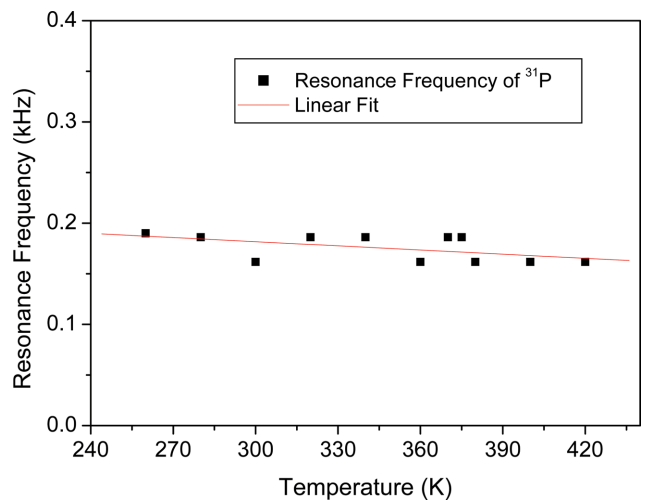


Fig. 2. (Color online) Chemical shift of ^{31}P nucleus in CsH_2PO_4 single crystal as a function of temperature. The reference frequency was set to $\omega_0/2\pi = 80.96$ MHz.

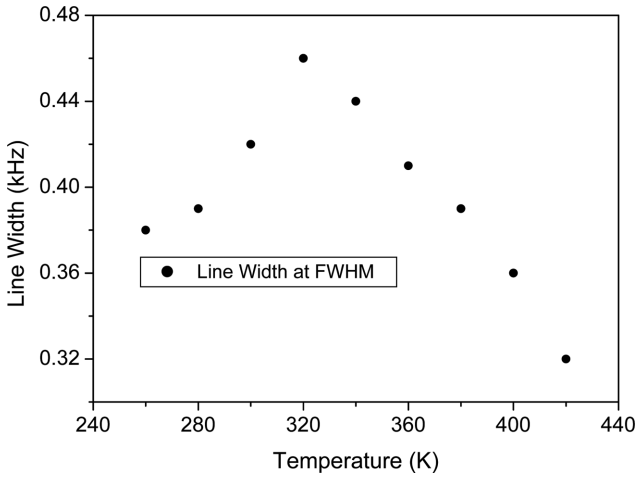


Fig. 3. The FWHM line width of ³¹P NMR spectra in CsH₂PO₄ crystal as a function of temperature.

을 정점으로 다시 460 K일 때 0.32 kHz로 선폭이 선형적으로 감소하는 것을 볼 수 있다. 이 선폭은 Yamada 등[12] 실험에서 전이 온도 이하에서 얻은 16.4 kHz보다 매우 작은 것을 알 수 있다. ³¹P 원자핵에 대한 선폭의 온도변화는 일반적으로 내부 운동에 기인하는 것으로 보여진다.

CsH₂PO₄ 단결정 내의 ³¹P 원자핵에 대한 자기화 (magnetization)의 회복과정을 온도에 따른 NMR 실험으로부터 얻었는데, 실험한 모든 온도 범위 내에서 자기 포화 회복 (saturation recovery trace)이 아래와 같은 단일 지수 함수를 사용하여 잘 설명할 수 있었다. 자기 포화 회복 공식은 다음과 같다[39].

$$[M(\infty) - M(t)]/M(\infty) = \exp(-Wt) = \exp(-t/T_1) \quad (1)$$

여기서 $M(t)$ 는 시간 t 일 때의 핵 자기화 값이고, $M(\infty)$ 는 평형 상태에서의 핵 자기화 값이고, W 는 $\Delta m = \pm 1$ 에 대응되는 전이 확률이다. 이때 격자 완화 시간은 $T_1 = 1/W$ 로 주어진다.

CsH₂PO₄ 단결정 내의 ³¹P 원자핵에 대하여 실험으로부터 구한 스핀-격자 완화 시간 (spin-lattice relaxation time) T_1 을 온도의 함수로 Fig. 4에 나타내었다. 그림을 보게 되면 260 K일 때 $T_1 = 0.6$ s의 값이 온도가 증가함에 따라서 스핀-격자 완화 시간이 감소하다가, 340 K에서 $T_1 = 0.29$ s의 값으로 최소값을 갖고, 그 이후의 온도에서는 스핀-격자 완화 시간이 다시 증가하여 420 K에서 $T_1 = 0.84$ s가 되는 것을 보여주고 있다. T_1 이 최소가 되는 온도인 약 340 K은 Fig. 3의 최대 선폭을 나타내는 온도인 320 K과 유사한 온도이다. 이 온도를 경계로 하여 온도가 증가함에 따라서 선폭이 증가하다가 감소로 바뀌고 있으며, 스핀-격자 완화 시간 또한 위 온도를 전후로 해서 감소하다가 다시 증가하는 것을 알 수 있었다. 그러나 320 K~340 K 부근에서 ³¹P 원자핵 공명 흡수선의 선

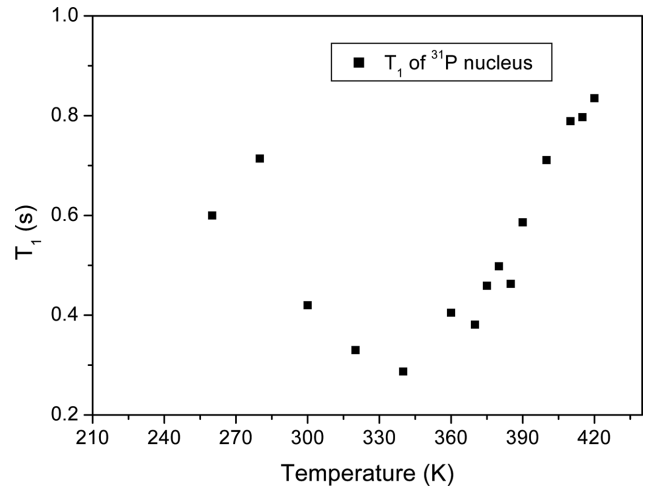


Fig. 4. Temperature dependence of the spin-lattice relaxation time T_1 for ³¹P nucleus in a CsH₂PO₄ single crystal (■: $\omega_0/2\pi = 80.96$ MHz).

폭과 스핀-격자 완화 시간의 기울기가 변하는 원인은 알려지지 않았다.

스핀-격자 완화 시간의 원인에 관한 것을 분석해보면, 핵 스핀 I 가 1보다 같거나 클 때에는 격자 진동과 원자핵의 사중극 모멘트와의 사중극 상호작용이 있게 되는데, ³¹P 원자핵은 핵 스핀 $I = 1/2$ 이므로 핵 사중극 상호작용에 의한 스핀 격자 완화 시간에는 영향을 없다. 또한 시료 내에 들어있는 소량의 상자성 물질도 원자핵의 완화 시간을 매우 많이 촉진시키는데, 본 실험에 사용한 CsH₂PO₄ 단결정은 상자성 불순물을 첨가시키지 않은 순수한 결정체로 성장시켰기 때문에, 상자성효과에 의한 완화 시간의 영향은 전혀 없는 것으로 판단된다.

일반적으로 ³¹P 원자핵은 분자구조 내에 위치하고 있어서 지속적인 진동 운동(vibrational motion)과 회전운동(rotational motion)을 하고 있는 상태에 있다. 격자 내에 있는 ³¹P 원자핵의 열적 운동에 의하여 야기되는 자기장은 격자 장(lattice field)이라고 부르는데, 낮은 에너지 상태에 있는 핵의 격자 장은 높은 에너지 상태에 있는 핵과 상호작용을 할 수 있다. RF 펄스로부터 ³¹P 원자핵이 얻은 에너지는 격자 내의 진동과 회전운동을 증가시키면서 없어지게 된다. 이렇게 RF 펄스로부터 ³¹P 원자핵이 얻은 에너지를 주변격자에게 돌려주어 처음의 평형상태로 되돌아가는 과정을 스핀-격자 완화라고 한다.

완화 시간 T_1 은 원자핵의 자기 회전 비율(gyromagnetic ratio)와 격자의 이동도(mobility)에 의존하게 된다. 일반적으로 이동도가 증가하게 되면 진동 운동과 회전운동의 진동수가 증가하게 되어 높은 에너지 상태로부터의 전이를 보다 쉽게 하도록 촉진시켜 주게 된다. BPP 이론(Bloembergen-Purcell-Pound theory)은 순수한 물질에서 분자들의 텀블링운동효과를 고려한 완화 시간을 설명하기에 적절한 이론이다. 이 이

론에 의하면 완화를 야기시키는 미시적 요동의 자기 상관 (autocorrelation) 함수가 e^{-t/τ_c} 에 비례한다. 여기서 τ_c 는 상관 시간(correlation time)이다.

CsH₂PO₄ 결정내의 PO₄ 사면체의 회전 운동은 참고문헌 [24,40]에서 잘 기술되어 있다. 또한 PO₄ 그룹들의 진동은 서로 다른 수소(H₁, H₂)의 진동과 관련되어 있다는 것을 라만 및 IR 실험으로 알아내었다. H₂PO₄ 클러스터의 동력학적 진동의 진폭은 온도에 따라서 커진다[40]. H-H와 H-P 사이의 쌍극자-쌍극자 상호작용의 강도는 Cs-H 사이의 쌍극자-쌍극자 상호작용 보다 100배 정도 커서[24], ¹H 원자핵의 T₁ 메커니즘은 H-H와 H-P 원자간의 상호작용의 합으로 결정된다고 보았다[24]. IR 스펙트럼 실험에서는 PO₄와 -OHO- 진동에 의한 완화를 설명하고 있다[41].

따라서 기존에 발표된 연구 내용[12,24,40,41]을 바탕으로 분석하여 보면, 본 연구에서 ³¹P 원자핵에 대한 T₁의 온도 의존성을 보게 되면은 스핀-격자 완화 시간이 CsH₂PO₄ 단결정 내의 서로 다른 원자핵 간의 상호작용인 H-P의 쌍극자 상호작용과 PO₄ 사면체의 회전 운동에 의하여 영향을 받는 것으로 사료된다. 많은 분자 결정에 있어서, 높은 온도에서의 주된 완화 메커니즘은 그 단결정을 구성하는 이온 그룹의 회전 운동(rotational motion) 또는 재 배향(reorientational motion)에 의한다. (CH₂)₆N₄ 결정의 경우에도 이 결정 내의 사면체 분자의 느린 재 배향 운동이 250 K 이상에서의 주된 완화 메커니즘이라는 것이 보고 되었다[42].

분자 운동은 일반적으로 활성화 에너지(activation energy) E_a를 갖는 열적으로 활성화된 상태이다[43]. CsH₂PO₄ 단결정 내의 ³¹P 원자핵의 활성화 에너지를 구하기 위하여 Fig. 5과 같이 스핀-격자 완화 시간에 자연 로그를 취한 값을 온도의 역함수로 나타내었다. 스핀-격자 완화 상수 T₁이 상관 시간

τ_c 에 선형적으로 비례한다고 볼 수 있다는 근사를 고려하면, Fig. 5에서와 같이 ln T₁이 온도의 역수에 비례하기 때문에 우리는 상관 시간의 Arrhenius 방정식[39]을 사용하여 ³¹P 원자핵의 활성화 에너지를 계산할 수 있다. 즉, Fig. 5의 실험 데이터를

$$T_1 \sim \tau_c = \tau \exp(E_a/KT) \tag{2}$$

방정식을 이용하여 기울기를 구함으로써 활성화 에너지를 얻었다. 여기서 E_a와 A₀는 각각 활성화 에너지와 지수함수의 인자이고, K_B와 T는 각각 Boltzmann 상수와 온도를 나타낸다. 340 K 이하의 온도에서의 활성화 에너지는 E_a = 8.12 J/mol이고, 340 K 이상의 온도에서는 E_a = 16.79 J/mol을 얻었는데, 이 활성화 에너지는 ³¹P 원자핵이 스핀-격자 완화 기구에 참여하는데 필요한 에너지이다. 이 활성화 에너지는 NaMgCl₃ 단결정 내의 원자핵인 ²³Na에 대한 활성화 에너지 값인 E_a = 4.82 J/mol[44]보다는 큰 것을 알 수 있다.

T₁ 값은 회전 상관 시간(rotational correlation time) τ_c 의 값과 연관되어 있다. 회전 상관 시간은 한 분자가 재배열 하기 전에 주어진 상태에 머물러 있는 시간이다. 즉, τ_c 는 회전 운동의 직접적인 측정인 것이다. 실험에서 얻은 T₁ 값은 BPP 이론을 사용하여 분자운동을 위한 상관 시간의 항으로 표현 될 수 있다[45]. 서로 다른 원자핵 간의 쌍극자-쌍극자 상호 작용하에서의 공식은 참고문헌[46]의 식으로 구할 수 있다. CsH₂PO₄ 단결정의 상자성 상태에서 ³¹P 원자핵의 T₁ 값은 BPP 이론에서 기술하듯이 Fig. 4와 같이 최소값을 갖는다. ³¹P 원자핵의 상관 시간을 ³¹P의 Larmor 진동수 $\omega_p/2\pi = 80.96$ MHz와 실험에서 구한 T₁ 값을 사용하여 구하였다. 상관 시간(correlation time)은 P원자핵의 완화 시간에 기여를 하는 서로 다른 원자간의 즉, H-P 사이의 쌍극자 상호작용에 의한다고 가정하여 계산하였다. ³¹P 원자핵의 상관 시간은 온도가 260 K 일 때는 약 5 ns이고 420 K에서는 약 0.1 ns 정도를 얻었는데, 일반적으로 액체 물질에서의 상관 시간은 피코초(ps) 정도의 오더를 갖고 있는데[47,48], 단결정 시료에서 우리가 얻은 상관 시간은 이보다 훨씬 긴 나노초(ns) 정도로 훨씬 길다.

IV. 결 론

수용액법으로 성장시킨 CsH₂PO₄ 단결정 내의 ³¹P 원자핵에 대하여 260 K~420 K 온도 범위에서 핵 자기 공명 신호를 얻었다. 본 시료 단결정에서는 ³¹P 원자핵의 프리에 변환 NMR 공명 신호가 오직 한 개 검출되었는데 이는 CsH₂PO₄ 단결정 내의 모든 ³¹P 원자핵이 화학적으로 또한 물리적으로 동등한 자리에 있다는 것을 말해 주고 있는 것이다. ³¹P 원자

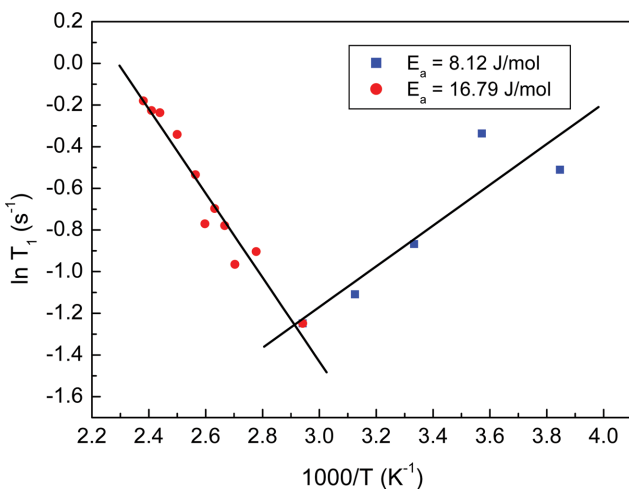


Fig. 5. (Color online) Activation energy of ³¹P nucleus in CsH₂PO₄ single crystal.

핵 공명에서 화학 이동량은 실험 온도 범위 내에서 온도가 증가함에 따라서 약간 감소함을 보여 주었다. 이는 온도의 변화에 따라서 ³¹P 원자핵의 화학적 결합 상태가 실험 온도 내에서 약간의 변화가 있다는 것을 말해주고 있다.

CsH₂PO₄ 단결정 시료 내의 ³¹P 원자핵의 공명 신호의 선 폭(FWHM)은 온도가 증가함에 따라서 260 K~320 K까지는 선형적으로 증가하다가 320 K을 정점으로 다시 460 K 실험 온도까지 선형적으로 온도까지 감소하였다. CsH₂PO₄ 단결정 시료 내의 ³¹P 원자핵의 자기화 값을 시간에 따라서 분석한 결과, 전 실험 온도 영역에서 ³¹P 원자핵의 자기화 값이 단일 지수 함수로 잘 설명할 수 있었다. 이 지수 함수의 기울기로부터 스핀-격자 완화 시간 T₁을 얻었다. 온도가 증가함에 따라서 스핀-격자 완화 시간은 감소하다가 340 K 온도를 최저 값을 나타냈고, 340 K 이상의 온도에서는 실험 온도 420 K까지 선형적으로 증가하였다. ³¹P 원자핵에 대한 T₁의 메커니즘은 CsH₂PO₄ 단결정 내의 서로 다른 원자핵인 H와 P원자들 간의 상호작용인 H-P 쌍극자 상호작용과 PO₄ 사면체의 회전 운동에 의하여 영향 때문이라고 판단된다. 여기서 ³¹P 원자핵을 활성화시켜주는 활성화 에너지를 계산한 결과 340 K 이하에서는 E_a = 8.12 J/mol이고, 340 K 이상의 온도에서는 E_a = 16.79 J/mol이다. 그런데 340 K 온도를 전후하여 활성화 에너지가 서로 다른 원인에 대하여는 아직 알지 못하였다.

감사의 글

이 논문은 2017학년도에 청주대학교 산업과학연구소가 지원한 학술연구조성비(특별연구과제)에 의해 연구되었음.

References

- [1] A. I. Baranov, V. P. Khiznichenko, and L. A. Shuvalov, *Ferroelectrics* **100**, 135 (1989).
- [2] S. M. Haile, D. A. Boysen, C. R. I. Chisholm, and R. B. Merle, *Nature* **410**, 910 (2001).
- [3] C. R. I. Chisholm and S. M. Haile, *Solid State Ionics* **136-137**, 229 (2000).
- [4] J. Otomo, N. Minagawa, C. Wen, K. Eguchi, and H. Takahashi, *Solid State Ionics* **156**, 357 (2003).
- [5] D. A. Boysen, S. M. Haile, H. Liu, and R. A. Secco, *Chem. Matters* **15**, 727 (2003).
- [6] W. Bronowska, *J. Chem. Phys.* **114**, 611 (2001).
- [7] J. Otomo, T. Ishigooka, T. Kitano, H. Takahashi, and H. Nagamoto, *Electrochim. Acta* **53**, 8186 (2008).
- [8] Y. K. Taninouchi, T. Uda, Y. Awakura, A. Ikeda, and S. M. Haile, *J. Mater. Chem.* **17**, 3182 (2007).
- [9] A. I. Baranov, V. P. Khiznichenko, V. A. Sandler, and L. A. Shuvalov, *Ferroelectrics* **81**, 1147 (1988).
- [10] P. Zetterstrfm, A.V. Belushkin, R. L. McGreevy, and L. A. Shuvalov, *Solid State Ionics* **116**, 321 (1999).
- [11] R. Blinc, J. Dolinsek, G. Lahajnar, I. Zupancic, L. A. Shuvalov, and A. I. Baranov, *Phys. Status Solidi, B* **123**, K83 (1984).
- [12] K. Yamada, T. Sagara, Y. Yamne, H. Ohki, and T. Okuda, *Solid State Ionics* **175**, 557 (2004).
- [13] A. I. Baranov, E. M. Kopnin, V. V. Grebenev, A. Sin, Yu. Dubitsky, and P. Caracino, *Phys. Status Solidi A* **206**, 36 (2009).
- [14] S. M. Haile, C. R. I. Chisholm, K. Sasaki, D. A. Boyser, and T. Uda, *Faraday Discussions* **134**, 17 (2007).
- [15] S. Hossein, W. R. W. Daud, M. Badiei, A. A. H. Kadhum, and A. B. Mohammad, *Bull. Mater. Sci.* **34**, 759 (2011).
- [16] B. V. Merinov and U. Bismayer, *Solid State Ionics* **136**, 223 (2000).
- [17] R. E. Lechner, *Solid State Ionics* **145**, 167 (2001).
- [18] B. Merinov, *Solid State Ionics* **213**, 72 (2012).
- [19] V. G. Ponomareva and E. S. Shutova, *Russian J. Electrochem.* **43**, 513 (2007).
- [20] E. Kanda, A. Tamaki, and T. Fujimura, *J. Phys. C* **15**, 3401 (1982).
- [21] R. Youngblood, B. C. Frazer, J. Eckert, and G. Shirane, *Phys. Rev. B* **22**, 228 (1980).
- [22] M. Wada, A. Sawada, and Y. Ishibashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **47**, 1571 (1979).
- [23] Y. Iwata, N. Koyano, and I. Shibuya, *J. Phys. Soc. Jpn.* **49**, 304 (1980).
- [24] A. Ishikawa, H. Maekawa, T. Yamamura, Y. Kawakita, K. Shibata, and M. Kawai, *Solid State Ionics* **179**, 2345 (2008).
- [25] E. Kanda and T. Fujimura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **43**, 1813 (1977).
- [26] R. Blinc, B. Lozar, B. Topic, and S. Zumer, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **16**, 5053 (1983).
- [27] A. R. Lim and K. S. Lee, *J. Korean Mag. Reson. Soc.* **19**, 29 (2015).
- [28] H. Matsunaga, K. Itoh, and E. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **48**, 2011 (1980).
- [29] C. E. Botez, J. D. Hermosillo, J. Zhang, J. Qian, Y. Zhao, J. Majzlan, R. R. Chianelli, and C. Pantea, *J. Chem. Phys.* **127**, 194701 (2007).
- [30] E. J. Sonneveld and J. W. Wisser, *Acta Crystallogr.* **35**, 1975 (1979).
- [31] D. Semmingsen, W. D. Ellenson, B. S. Frazer, and G. Shirane, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 1299 (1971).
- [32] Y. Uesu and J. Kobayashi, *Phys. Status Solidi A* **34**, 475 (1976).
- [33] Y. Shchur, *Phys. Rev. B* **74**, 54301 (2006).
- [34] L. N. Rashkovich and K. B. Meteva, *Sov. Phys. Crystallogr.* **23**, 447 (1978).
- [35] N. Kojyo and Y. Onodera, *J. Phys. Soc. Jpn.* **57**, 4391 (1988).
- [36] E. J. Sonneveld and J. W. Wisser, *Acta Crystallogr. B* **35**, 1975 (1979).
- [37] D. Semmingsen, W. D. Ellenson, B. S. Frazer, and G. Shirane, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 1299 (1977).

- [38] Y. Uesu and J. Kobayashi, *Phys. Status Solidi A* **34**, 475 (1976).
- [39] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism* (Oxford University Press, Oxford, 1961).
- [40] Y. Shchur, T. Bryk, I. Klevets, and A. V. Kityk, *Comput. Mater. Science* **111**, 301 (2016).
- [41] S. S. Ti, S. Rumble, and F. Ninio, *Solid State Commun.* **44**, 129 (1982).
- [42] S. Alexander and A. Tzalmona, *Phys. Rev.* **138**, A845 (1965).
- [43] B. Ancian, B. Tiffon, and J. Dubois, *Chem. Phys.* **74**, 171 (1983).
- [44] T. H. Yeom, *J. Korean Magn. Soc.* **25**, 185 (2015).
- [45] N. Bloembergen, E. M. Purcell, and R. V. Pound, *Phys. Rev.* **73**, 679 (1948).
- [46] R. K. Harris, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* (Pitman Pub. INC, London, 1983).
- [47] D. Lankhorst, J. Schriever, and J. L. Leyte, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **86**, 215 (1982).
- [48] I. Bulla, P. Tormala, and J. J. Lindberg, *Acta Chemica Scandinavica A* **29**, 89 (1975).