

HD 기체에서의 수소 및 중수소 원자핵 스핀-격자 완화시간에 관한 핵자기공명 연구

유중훈¹⁾ and R. E. Norberg

Department of Physics, Washington University, St. Louis, MO 63130, U. S. A.

(1994년 1월 19일 받음, 1994년 3월 14일 최종수정본 받음)

HD 기체에 대해 수소 및 중수소 원자핵 스핀-격자 완화시간 $T_1(H)$ 와 $T_1(D)$ 가 측정되었다. 실험데이터는 온도 $30\text{ K} < T < 313\text{ K}$ 및 압력 $0.67\text{ atm} < P < 1.92\text{ atm}$ 에서 측정되어졌다. 핵자기공명 주파수는 각각 수소원자핵에 대해서 358.012 MHz였고 중수소원자핵에 대해서는 54.958 MHz였다. 측정된 $T_1(H)$ 와 $T_1(D)$ 의 비로부터 분자스핀 연산자들인 J_z 와 $3J_z^2 - J(J+1)$ 에 관련된 상관시간의 비 τ_1/τ_2 의 값이 얻어졌다. $J = 1$ 상태에서의 원자핵 스핀-격자 완화시간이 온도의 함수로서 $T^{0.25}$ 에 비례하는 것이 관측되었다.

I. 서 론

수소분자 H_2 와 그의 동위원소들 D_2 , HD , DT 및 T_2 는 우주에 존재하는 가장 단순하고 기본적인 분자들이다. 특히 수소분자는 별의 대기, 흑성의 대기 및 내부, 그리고 별들간의 구름과 같은 형태로 존재하는 우주에서 가장 풍부한 분자이기도 하다. 그러므로 수소분자 및 그 동위원소들의 단순성은 다음과 같은 수소분자에 대한 연구에 의해 여러 물리적 현상을 이해하는데 많은 기여를 한다: 1) 기체, 액체 및 고체수소[1]. 2) 고립된 수소분자들 (예를 들면, 고체의 불활성기체에 끼여있는 수소분자들 또는 수소화된 비정질실리콘 반도체)[2], [3]. 3) 다공질 물질에 물리적으로 흡착된 수소[4].

H_2 및 D_2 와 같은 균질핵(homonuclear) 분자들은 동일한 두 원자핵을 갖기 때문에 이 분자들의 파동함수는 정의된 대칭성을 갖는다. 한편 HD 와 같은 불균질핵(heteronuclear) 분자들은 다른 두 원자핵들로 구성되어 있기 때문에 이 분자들의 파동함수에 대해서는 대칭성이 정의되지 않는다. 이와같은 대칭성에 대한 다른 요구조건 때문에 분자의 전이형태는 또한 다른 형태를 취하게 된다. 그러므로 H_2 또는 D_2 와 같은 분자들과는 달리 HD 의 경우, 불균질성으로 인한 비대칭의 성질은 많은 물리적 흥미를 일으키며 이는 본 연구의 동기가 되었다. 특히 압력이 그렇게 높지않은 수소와 같은 계를 이해하기 위해서 이에 대한 핵자기공명 연구는 매우 유용하게 쓰여지는데, 이는 원자핵 스핀 완화시간의 측정에 의해 간접적으로 수

소분자들의 동력학이 쉽게 이해되어지기 때문이다.

분자상태들 (분자스핀 J 에 의해서 주어짐)의 상태밀도는 고정되어 있는것이 아니라 거의 Boltzmann분포에 의해 변화한다. 낮은온도(약 100 K 이하)에서 HD 분자들 대부분의 분자스핀상태들은 $J = 0$ 와 $J = 1$ 상태에 놓여지게 된다. ($J = 0$ 와 $J = 1$ 상태사이의 에너지는 약 128 K 이다.) 그러면 $J = 1$ 상태에서 HD 분자의 상태밀도는

$$P_{J=1} = \frac{3e^{-\frac{128}{T}}}{1 + 3e^{-\frac{128}{T}}} \quad (1)$$

로 표현된다. 식 (1)에서 인수 3은 $J = 1$ 에 의한 3중-축퇴에 기인한다. $J = 0$ 상태와 $J = 1$ 상태 사이에서의 완화는 $J = 1$ 상태에서의 수명보다 매우 길어 낮은 온도에서는 거의 모든 분자들이 $J = 0$ 와 $J = 1$ 상태에 있다고 가정하면, 상태밀도의 온도의존성 때문에 원자핵 스핀-격자 완화시간은

$$\frac{1}{T_1} = P_{J=1} \times \left(\frac{1}{T_1}\right)_{J=1} \quad (2)$$

에 의해 주어진다. 여기서 $(1/T_1)_{J=1}$ 은 $J=1$ 상태에서의 T_1 이다.

그동안 희박한 또는 고립된 이원자분자 기체의 원자핵 스핀-격자 완화시간은 분자 충돌로 인한 분자내상호작용에 의해 주어진다고 알려져 왔다. 한편 분자들의 상관시간은 분자회전상태의 수명에 관계되고, 회전상태의 변화는 각운동량의 전환을 의미하기 때문에 회전상태의 수명과 관련되는 원자핵 스핀-격자 완화시간은 분자들사이의

1) 현재 주소 : 고려대학교 자연과학대학 물리학과, 충남 연기 군 조치원읍 서창리 208, 339-800

상호작용에 대한 정보를 제공한다[5].

수소분자들에 관한 이론적 연구는 오래 거슬러 올라가는 Bloom-Oppenheim[6]에 의해 그리고 최근에는 Fedders[7]에 의해 행해졌다. Bloom-Oppenheim의 결과에 의하면 원자핵의 외부계에 대해 열역학적 평형상태로 가는 율은 원자핵에서 요동하는 국소자기장에 의해서 결정된다. 이때 국소자기장은 분자의 회전자기모멘트와 다른분자들에 의한 쌍극자 모멘트에 의해 형성되어지고, 국소자기장의 요동은 분자들의 방향성을 유발하는 분자들사이의 충돌에 의해 생기는 것으로 알려져 왔다. 한편 Fedders는 원자핵 스핀과 분자 각운동량 사이의 간접적인 결합에 의해 상관함수의 관계식으로 부터 원자핵 스핀-격자 완화시간을 계산하였다.

II. 실험

실험에서 사용된 핵자기공명 분광장치는 실험실에서 직접 만들어졌고 원자핵 스핀-격자 완화시간은 온도 $30\text{ K} < T < 313\text{ K}$ 와 압력 $0.67\text{ atm} < P < 1.92\text{ atm}$ 에서 측정되어 졌다[8]. 특히 기체밀도를 나타내기 위해서는 압력보다 아마겟(amagat)에 의해 사용하는 것이 좀 더 유익하다. 아마겟은 밀도의 온도에 대한 상대적인 단위로써 1 amagat은 표준 온도·압력(STP)에서 기체의 밀도에 해당한다. 그러므로 30 K에서 0.682 atm의 압력은 08 amagat에 해당하고 313 K에서 1.92 atm은 1.67 amagat에 해당한다. 한편 핵자기공명주파수는 8.5 T의 자기장에서 양성자에 대해서는 358.012 MHz이고 중앙성자에 대해서는 54.958 MHz였다.

원자핵 스핀-격자 완화시간은 90- τ -90 및 180- τ -90의 펄스에 의해 반복시간 τ 를 변화시키면서 측정되어졌다. 최고의 스펙트럼 분해능을 얻기 위해 초전도 자석의 shim코일이 실험 초기에 조절되어졌으며 온도변화에 따른 90° 펄스의 길이도 조절되었다. 일상적으로 스펙트럼의 좋은 분해능은 HD의 스펙트럼으로부터 43 Hz 분리(중앙성자 핵자기공명의 경우)가 관측되어질 때 확인되었다. 이때의 43 Hz 분리는 양성자 원자핵이 전자의 방향성에 기인하는 국소자기장의 영향을 받기 때문에 생긴다[9].

실험에서 사용된 핵자기공명 프로브(probe)은 각각 양성자 및 중앙성자 원자핵공명의 목적을 위해 다르게 변형되어졌다. 예를 들면, 중앙성자공명을 위해서 직경 0.787 mm와 7권선의 구리선이 코일로 사용 되어졌고 탱크회로(tank circuit)에서는 직렬형태의 축전기가 사용 되어졌다. 반면에 양성자공명의 경우에는 높은 진동수로 감에

따라 커지는 코일 tuning의 온도의존성 때문에 직경 1.52 mm와 3권선의 구리선이 코일로 사용 되어졌고 중앙성자공명에서 사용되었던 직렬형태의 축전기가 탱크회로에서 제거되었다.

한편 시료로서 MSD Isotopes사의 제품인 98 % 순도(동위원소에서 순도)의 HD 기체가 사용되었다.

측정은 상온에서 HD 기체를 시료방(sample chamber)에 채우고 시료가 안정상태로 가기를 기다린 후에 시작되었다. 일단 측정에 들어가면 상온에서 30 K로 온도를 내린 다음에 다시 그 온도에서 상온까지 온도를 올리는 것을 한 주기로 택해 동일한 실험조건을 유지하며 실험을 계속하였다.

III. 결 과

HD 기체에서 분자들의 동력학을 연구하기 위해 원자핵 스핀-격자 완화시간 (T_1)이 측정되었다. 분자들의 상태밀도는 고정되어 있지 않고 Boltzmann분포에 의해서 온도에 따라 변화한다. 식 (2)로부터 $J = 1$ 상태에서의 T_1 , 즉 $(T_1)_{J=1}$ 이 계산되어졌다. 상관함수가 지수함수이고 상관시간이 짧은 경우를 가정한다면 $J = 1$ 상태에 있는 희박한 기체 HD에 대한 중앙성자 스핀-격자 완화시간은

$$[T_1(D)]^{-1}_{J=1} = \frac{4}{3} \omega_c(D)^2 \tau_1 + \left[\frac{5}{2} \omega_M(D)^2 + 15\omega_Q(D)^2 \right] \tau_2, \quad (3)$$

양성자 스핀-격자 완화시간은

$$[T_1(H)]^{-1}_{J=1} = \frac{4}{3} \omega_c(H)^2 \tau_1 + \frac{20}{3} \omega_M(H)^2 \tau_2. \quad (4)$$

여기서 ω_c , ω_M , ω_Q 는 각각 스핀-회전 결합상수, 이중극 결합상수 및 사중극 결합상수이고, τ_1 과 τ_2 는 각각 스핀-회전 상호작용과 이중극 또는 사중극 상호작용에 기인하는 상관시간이다[10]. ($\omega_c(D) = 8.419 \times 10^4 \text{ sec}^{-1}$, $\omega_c(H) = 5.466 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$, $\omega_M(D) = 1.110 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$, $\omega_M(H) = 1.110 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$, $\omega_Q(D) = 1.426 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$, $\omega_Q(H) = 0$.)

일반적으로 기체에 대한 T_1 은 밀도에 비례하기 때문에 T_1/ρ 가 측정되었다. HD 기체에서 밀도에 대한 양성자 및 중앙성자 스핀-격자 완화시간의 비 $T_1(H)/\rho$ 와 $T_1(D)/\rho$ 가 Fig. 1에서 보여진다. 특히 100 K 이하에서 HD 분자들의 대부분은 $J=0$ 와 $J=1$ 상태에 있기때문에 $T_1(H)$ 와 $T_1(D)/\rho$ 로부터 $J=1$ 상태에서의 값들인 $[T_1(H)/\rho]_{J=1}$ 와 $[T_1(D)/\rho]_{J=1}$ 이 계산되어 역시 Fig. 1에

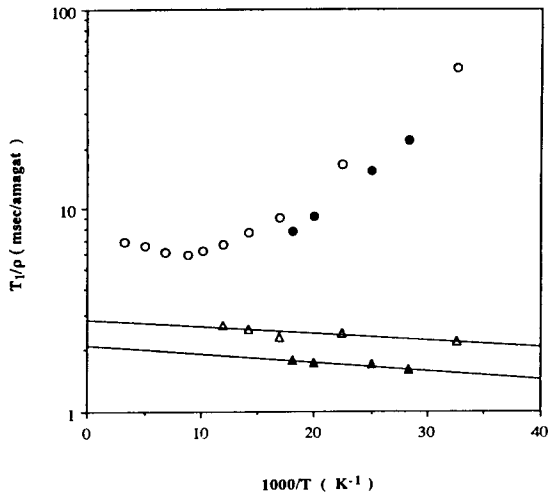


Fig. 1. T_1/ρ as a function of $1/T$ for HD gas. White and black circles are the values of T_1/ρ for deuterons and protons. White and black triangles correspond to the values of T_1/ρ in the $J = 1$ state for deuterons and protons.

서 보여진다. 이로부터 이들에 대한 온도의존성은

$$\left(\frac{T_1}{\rho}\right)_{J=1} \propto T^{0.25} \quad (5)$$

로 주어짐이 발견 되었다. 그러나 분자들의 강결합 (strong coupling)에 기초를 둔 Bloom-Oppenheim의 계산에 의하면 $(T_1/\rho)_{J=1} = AT^{-1/2} + BT^{1/2}$ 로 주어진다. 계수 A 와 B 는 각각 분자내상호작용과 분자간상호작용에 관련되는 계수들이다. 그러므로 $(T_1/\rho)_{J=1}$ 의 온도의존성에 대한 실험에서 얻은 $(T_1/\rho)_{J=1} \propto T^{0.25}$ 과 Bloom-Oppenheim의 계산의 비교로부터 우리는 HD 기체에서 원자핵 스핀 완화가 분자내상호작용과 분자간상호작용 모두에 의해 (그렇지만 좀 더 분자간상호작용에 의해) 지원됨을 알 수 있다.

Bloom-Oppenheim과 Schwinger의 계산에 의하면 τ_1/τ_2 는 0.6과 1사이의 값을 갖는다($0.6 < \tau_1/\tau_2 < 1$). 이를 결정기 위해 실험데이터로부터 이 구해졌을 때 실험 오차범위내에서

$$\alpha = \frac{[\frac{T_1(H)}{\rho}]_{J=1}}{[\frac{T_1(D)}{\rho}]_{J=1}} \sim \frac{4}{3} \quad (6)$$

임이 발견되었다. 한편 식 (3)과 식 (4)로부터 구한 α 에 대해 τ_1/τ_2 를 0.6과 1사이에서 대입해 보았다. 그러면 특히 $\tau_1 \sim \tau_2$ (또는 $\tau_1/\tau_2 \sim 1$) 일 때 계산으로부터 구한 α 의 값이 약 4/3 임을 알 수 있다. 이와 같이 결정되어진 값 $\tau_1/\tau_2 \sim 1$ 을 다시 식 (3)과 식 (4)에 대입하므로써 양성자와 중성자의 원자핵 스핀-격자 완화시간은 각자

$$[T_1(D)]_{J=1}^{-1} = \left[\frac{4}{3} \omega_c(D)^2 + \frac{5}{2} \omega_m(D)^2 + 15 \omega_o(D)^2\right] \tau_1,$$

$$[T_1(H)]_{J=1}^{-1} = \left[\frac{4}{3} \omega_c(H)^2 + \frac{20}{3} \omega_m(H)^2\right] \tau_1 \quad (7)$$

이었다.

측정된 결과들로부터 우리는 τ_1 의 값을 결정 하였다. 즉, 식 (7)에 의해 36.0 K의 $J = 1$ 상태에서 τ_1 은 약 3.9×10^{-14} sec이기 때문에 이를 다시 식 (2)에 유사한 $1/\tau_c = P_{J=1} \times (1/\tau_1)$ 에 의해 계산할 때 $\tau_c \sim 8.9 \times 10^{-12}$ sec로 주어진다.

IV. 결 론

HD 분자의 회전상태가 분자충들에 의해 변하는 분자상호작용에 의해 결정된다는 가정하에서, 계산된 결과와 실험데이터가 비교 되어졌다. 이로부터 $J = 1$ 상태에서의 원자핵 스핀-격자 완화시간은 온도의 함수로서 $T^{0.25}$ 에 비례하는 것이 관측되었다. Bloom-Oppenheim의 계산에 의해 $T^{0.25}$ 의 온도의존성은 HD 기체에서 분자들이 분자내상호작용과 분자간상호작용의 복합된 형태에 기인한다는 것이 추론되었고 이는 H_2 또는 D_2 와 매우 다른 결과를 보였다.

일반적으로 상관시간 τ_1 과 τ_2 는 $0.6 < \tau_1/\tau_2 < 1$ 에서 값을 갖는 것으로 알려져 왔는데 Fedders의 이론에 기초를 둔 계산과 실험결과로부터 $\tau_1/\tau_2 \sim 1$ 임이 발견되었으며 이는 Bloom-Oppenheim의 계산에 기초를 둔 Hardy [11]의 실험결과에도 일치한다. $\tau_1/\tau_2 \sim 1$ 은 다시 HD 기체의 분자에 대한 상관함수를 계산하는데 사용되어 $\tau_c \sim 8.9 \times 10^{-12}$ 였다.

이상에서 본 바와 같이 HD 기체에 대한 원자핵 스핀-격자 완화시간의 측정에 의해 HD 기체 분자들의 동력학적인 운동이 고찰되었다.

참고 문헌

[1] M. Lipsicas and A. Hartland, J. Chem. Phys. 44, 2839 (1966).

- [2] M. S. Conradi, K. Luszczynsk and R. E. Norberg, Phys. Rev. **B20**, 2594 (1979).
- [3] M. P. Volz, P. Santos-Filho, M. S. Conradi, P. A. Fedders, R. E. Norberg, W. Turner and W. Paul, Phys. Rev. Lett. **63**, 2582 (1989).
- [4] J. H. Lyou and R. E. Norberg, J. Kor. Phys. Soc. **26**, 81 (1993).
- [5] C. S. Johnson, Jr. and J. S. Waugh, J. Chem. Phys. **36**, 2266 (1962).
- [6] M. Bloom and I. Oppenheim, Can. J. Phys. **41**, 1580 (1963).
- [7] P. A. Fedders, Phys. Rev. **B20**, 2588 (1979).
- [8] J. H. Lyou, Ph. D. Thesis, Washington University (1991).
- [9] N. F. Ramsey, Molecular Beams (Oxford University Press, London, 1956).
- [10] J. H. Lyou, To be published.
- [11] W. N. Hardy, Can. J. Phys. **44**, 265 (1966).

Proton and Deuteron Spin-Lattice Relaxation in Gaseous *HD*

Jonghun Lyou²⁾ and R. E. Norberg

Department of Physics, Washington University, St. Louis, MO 63130, U. S. A.

(Received 19 January 1994, in final form 14 March 1994)

The proton and deuteron spin-lattice relaxation times, $T_1(H)$ and $T_1(D)$, have been measured in *HD* between 30 K and 313 K in the pressure of 0.67 - 1.92 atm. The nuclear magnetic resonance frequencies are respectively 358.012 MHz for a proton and 58.958 MHz for a deuteron. From the measurements of $T_1(H)$ and $T_1(D)$ the ratio of the correlation times τ_1 and τ_2 that are associated with the molecular angular momentum operators was obtained. The nuclear spin-lattice relaxation time at $J = 1$ state has been observed to have a temperature dependence being proportional to $T^{0.25}$.

2) Present address : Department of Physics, School of Natural Sciences, Korea University, Yeonki-Gun, Chungnam 339-800