

## Nuclear Magnetic Resonance Study of $^{23}\text{Na}$ in $\text{NaMgCl}_3$ Single Crystal

Tae Ho Yeom\*

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

(Received 17 November 2015, Received in final form 2 December 2015, Accepted 3 December 2015)

We have investigated nuclear magnetic resonance of  $^{23}\text{Na}$  nucleus in  $\text{NaMgCl}_3$  single crystal in the temperature range 200 K–410 K using FT-NMR spectrometer. The spin-lattice relaxation times  $T_1$  of  $^{23}\text{Na}$  nucleus residing at cubic symmetry in the host crystal was measured as a function of temperature. The  $T_1$  of  $^{23}\text{Na}$  nucleus decreased with increasing temperature. The nuclear spin-lattice relaxation rate  $1/T_1$  of  $^{23}\text{Na}$  in  $\text{NaMgCl}_3$  single crystal was proportional to the temperature  $T$ . This behavior is explained with the characteristic feature of the direct process between the nuclear spins and single phonon,  $1/T_1$  being proportional to the absolute temperature. The activation energy calculated was  $E_a = 4.82$  J/mol.

**Keywords :**  $\text{NaMgCl}_3$  single crystal, NMR, spin-lattice relaxation time, activation energy

### $\text{NaMgCl}_3$ 단결정 내의 $^{23}\text{Na}$ 원자핵에 대한 핵 자기 공명 연구

염태호\*

청주대학교 이공대학 레이저광정보공학과, 충북 청주시 청원구 대성로 298, 28503

(2015년 11월 17일 받음, 2015년 12월 2일 최종수정본 받음, 2015년 12월 3일 게재확정)

본 연구에서는 FT-NMR 분광기를 사용하여  $\text{NaMgCl}_3$  단결정의 구성 원자인  $^{23}\text{Na}$  원자핵에 대한 핵 자기 공명 실험을 하였다. 이로부터  $^{23}\text{Na}$  원자핵이 모결정 내에서 입방정계 대칭성 내에 존재한다는 것을 알았고, 200 K~410 K 온도 범위에서  $^{23}\text{Na}$  원자핵에 대한 스핀-격자 완화 시간  $T_1$ 을 온도 변화에 따라 계산하였다. 온도가 증가함에 따라서  $^{23}\text{Na}$  원자핵의  $T_1$  값이 점차적으로 감소하였다. 스핀-격자 완화를  $1/T_1$  이 온도  $T$ 에 선형적으로 비례하였고,  $^{23}\text{Na}$  원자핵의 스핀-격자 완화 메커니즘을  $^{23}\text{Na}$  원자핵 스핀과 단일 포논이 직접적으로 작용하는 직접과정(direct process)으로 설명하였다. 또한  $^{23}\text{Na}$  원자핵의 활성화 에너지를 계산하여  $E_a = 4.82$  J/mol을 얻었다.

**주제어 :**  $\text{NaMgCl}_3$  단결정, 핵 자기 공명, 스핀-격자 완화 시간, 활성화 에너지

### I. 서 론

방사선량 측정법(radiation dosimetry)에서 열발광(thermoluminescence: TL) 기술은 최근 상당한 발전이 이루어졌고, 고감도 TL 물질, 예를 들면  $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ ,  $\text{CaFe}_2:\text{Dy}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgSO}_4:\text{Tb}$  등이 개발되었다. 이들 물질에서의 TL 과정은 상당히 많이 밝혀졌는데, 발광 활성도에 있어 매우 중요한  $\text{ABX}_3$  ( $A = \text{K}, \text{Na}$ ,  $B = \text{Mg}$ ,  $X = \text{Cl}, \text{F}$ )계 물질 연구는 많이 이루어 지지 않았다[1].  $\text{NaMgF}_3$ 와  $\text{NaMgCl}_3$  단결정에서의 발광활동에 대한 이해를 위하여, 열발광의 이해를 위한 체계적인 프로그램, 광흡수 등의 연구가 수행되어  $\text{NaMgF}_3$ [2] 및

$\text{NaMgCl}_3$ [1]에 대한 연구가 발표되었다.  $\text{NaMgCl}_3$  단결정은 직방정계 구조(orthorhombic structure)를 갖고 있고 결정 상수들은 이전의 논문에 보고 되었다[1, 3].

핵 자기 공명(nuclear magnetic resonance: NMR) 기술은 물질의 원형을 그대로 유지하며, 비파괴적으로 물질내의 미시적인 정보를 얻는데 그 동안 상당히 많이 사용되어 왔다. 핵 자기 공명은 결정 내의 구성원자인 원자핵 및 이들의 동역학 연구에 매우 유용하기 때문에 많은 흥미와 관심을 끌었다. 본 연구에서는  $\text{NaMgCl}_3$  단결정에 대한  $^{23}\text{Na}$  원자핵 공명 실험을 통하여 스핀-격자 완화 시간에 대한 온도 의존성을 연구하였다.  $\text{NaMgCl}_3$  단결정에 대한 자기 공명 연구를 통한 스핀-격자 완화 실험은 처음으로 보고되는 것으로 이에 대한 미시적 정보는 이 결정을 응용하는데 중요한 정보를 제공할 것으로 생각된다.

## II. 실험

기초과학지원연구원에서 Bruker 400 FT NMR 분광기를 이용하여 NaMgCl<sub>3</sub> 단결정 시료의 <sup>23</sup>Na 원자핵에 대한 핵 자기 공명 실험을 하였다. Na 원자에 관한 공명흡수선을 얻기 위하여 정자기장은 9.4 T를 사용하였고, <sup>23</sup>Na 원자핵에 대한 NMR 중심 진동수는  $\omega_0/2\pi = 105.846$  MHz이다. NaMgCl<sub>3</sub> 단결정 내의 Na 원자핵에 대한 스핀-격자 완화시간  $1/T_1$ 은  $\pi-t-\pi/2$  순서로 펄스를 가하여 얻었다.  $\pi$  펄스를 가한 후 시간  $t$ 에서 <sup>23</sup>Na 원자핵에 대한 핵 자기화량(nuclear magnetization)은 반전 회복 순서(inversion recovery sequences)를 사용하여 결정하였다.  $\pi$  펄스 폭은 5.5  $\mu$ s이다. 시료의 원하는 온도는 히터전류에 의한 헬륨 기체를 조정함으로써 온도를 200 K ~410 K까지 변화시켜 가면서 <sup>23</sup>Na 원자핵의 공명 흡수선을 얻었다.

Fig. 1은 상온에서 얻은 NaMgCl<sub>3</sub> 단결정 내의 <sup>23</sup>Na 원자핵에 관한 핵 자기 공명 흡수선의 대표적인 모습이다. 이 흡수선은 <sup>23</sup>Na NMR의 자유 유도 감쇄(free induction decay)의 후리어 변환에 의하여 얻어졌다. <sup>23</sup>Na(I = 3/2, 자연 존재비 100%) 원자핵은 일반적으로 강한 자기장 하에서, 전기장 기울기와 <sup>23</sup>Na 원자핵의 사중극 상호작용으로 인하여 3개의 공명흡수선을 얻을 것으로 기대할 수 있으나 오직 한 개의 공명 흡수선만을 얻었다. 이는 <sup>23</sup>Na 원자핵이 입방정계 대칭성 내에 놓여 있기 때문이라고 분석된다. <sup>23</sup>Na 원자핵에 대한 공명 흡수선의 선폭은 200 K~410 K 범위에서 거의 변화가 없고 반치폭은 약 0.58 kHz이다. 공명 흡수선의 강도 또

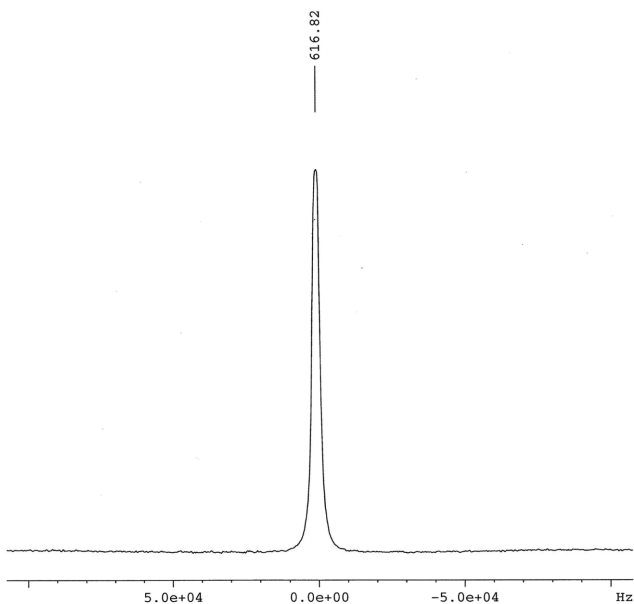


Fig. 1. Typical NMR spectrum of <sup>23</sup>Na nucleus in NaMgCl<sub>3</sub> single crystal at 300 K operating at  $\omega_0/2\pi = 105.8456$  MHz.

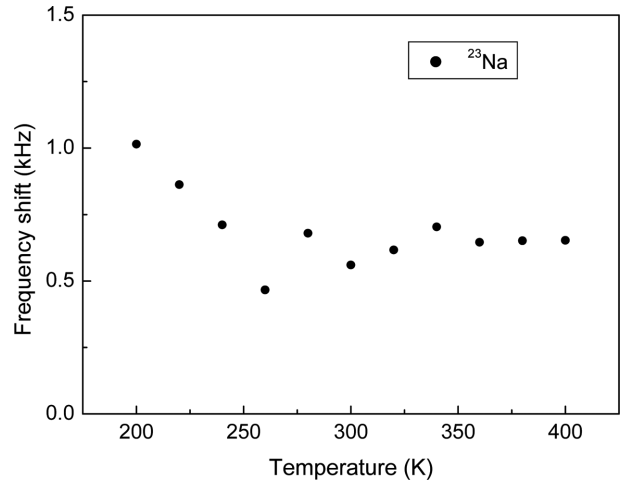


Fig. 2. Chemical shift of <sup>23</sup>Na NMR in NaMgCl<sub>3</sub> single crystal with increasing temperature.

한 온도 변화에 따라 거의 변화가 없었다.

공명 흡수선이 온도에 따라서 이동하는 것을 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 보여주는 것과 같이 온도가 올라갈수록 이동량이 점점 작아지는 것을 보여주고 있다. 똑 같은 원자핵이라도 그것이 어떠한 화학적 결합상태에 있는가에 따라서 공명에 요하는 외부 자기장에 약간의 차이가 생긴다. 이것은 그 원자핵을 에워싸고 있는 전자의 영향 때문인데, 원자핵을 에워싼 전자각이 외부 자기장을 차폐하기 때문에 생기는 자기장 변화로 차폐상수  $\sigma$ 라고 하는데 이를 화학적 이동량이라 한다. 화학적 이동의 크기는 기준 진동수(reference frequency)에 대하여 이동된 정도를 나타낸다. 상자성 물체에서  $\sigma < 0$ 인 경우를 보통 상자성 이동량이라고 부른다[4, 5].

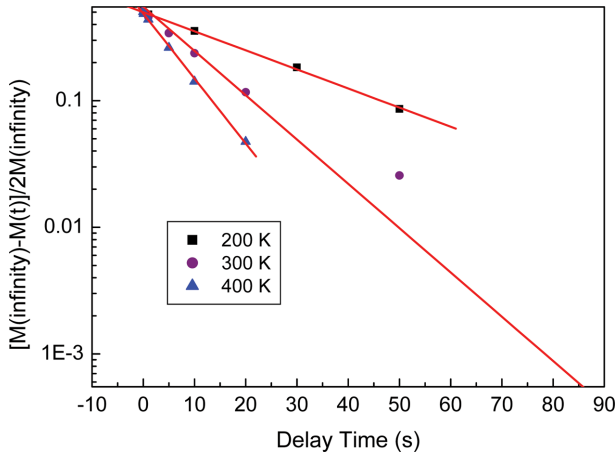
## III. 결과 분석 및 논의

<sup>23</sup>Na(I = 3/2) 원자핵의 자연 존재비는 100%이다. NaMgCl<sub>3</sub> 단결정 내의 <sup>23</sup>Na 원자핵에 관한 스핀-격자 완화시간(spin-lattice relaxation time)을 구하기 위하여 200~240 K 온도 범위에서 자기화(magnetization)를 측정하였다. 이 시간에 따라 측정된 자기화는 다음의 공식과 같이 단일 지수함수로 잘 설명할 수 있었다[4, 6, 7].

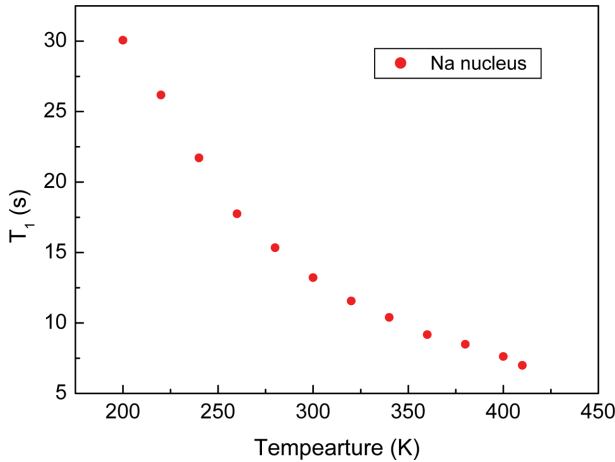
$$[M(\infty) - M(t)]/2M(\infty) = \exp(-t/T_1), \tag{1}$$

여기서  $M(\infty)$ 는 평형상태의 핵 자기화이고,  $M(t)$ 는 시간  $t$  일 때의 핵 자기화이다.

온도 200 K, 300 K, 400 K 일 때의 스핀-격자 완화 과정을 Fig. 3에 대표적으로 나타내었다. 실험한 전 온도 범위 내에서 시간변화에 따른 NaMgCl<sub>3</sub> 결정내의 <sup>23</sup>Na 원자핵의 자기화가 모두 단일 지수함수 eq. (1)로 잘 설명할 수 있음을



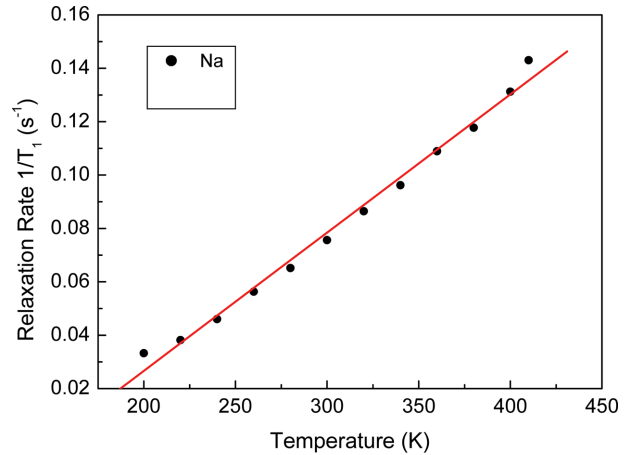
**Fig. 3.** (Color online) Magnetization recovery traces of  $^{23}\text{Na}$  nuclei in  $\text{NaMgCl}_3$  single crystal as a function of delay time at several temperature. The solid lines are fitted with eq. (1).



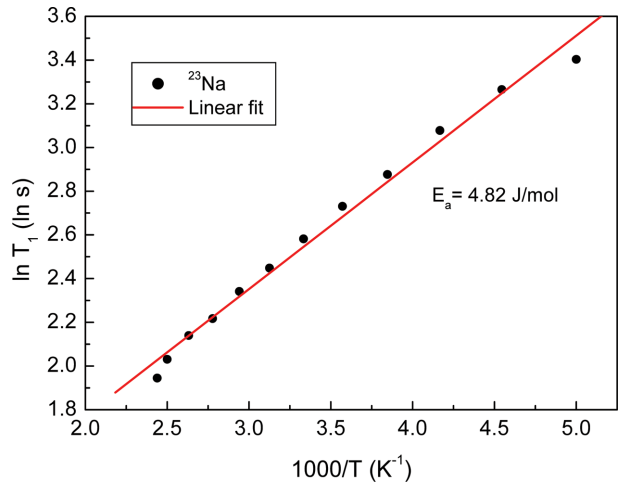
**Fig. 4.** (Color online) Temperature dependence of spin-lattice relaxation,  $T_1$ , for  $^{23}\text{Na}$  nuclei in  $\text{NaMgCl}_3$  single crystal.

알 수 있다.

$\text{NaMgCl}_3$  단결정 내의  $^{23}\text{Na}$  원자핵에 대한 스핀-격자 완화 시간,  $T_1$ 에 대한 온도의존 실험 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보여 주듯이 온도 200 K, 300 K, 410 K에서의  $T_1$  값은 각각 30.064 s, 13.219 s, 6.991 s로 410 K 일 때의  $T_1$  값은 200 K 일 때의  $T_1$  값의 4.3배나 작아 온도가 올라감에 따라 격자 운동이 활발해 지는 것을 알 수 있다. 그림에서 보는 바와 같이  $^{23}\text{Na}$  원자핵의 스핀-격자 완화시간은 온도가 증가함에 따라 감소하는 것을 알 수 있어 일반적인 온도에 따른 스핀-격자 운동을 잘 나타내고 있다. 즉, 단결정의 온도가 올라감에 따라 포논에 의한 격자 진동이 보다 효과적이기 때문에 온도가 증가함에 따라  $T_1$  값이 짧아지게 되는 것이다. 그림에서 보듯이 실험한 온도 범위 내에서  $T_1$  값이 연속적으로 변하는 것으로 보아 실험온도 내에서는 상변화는 없는 것



**Fig. 5.** (Color online) Temperature dependence of spin-lattice relaxation rate,  $1/T_1$  for  $^{23}\text{Na}$  nuclei in  $\text{NaMgCl}_3$  single crystal.



**Fig. 6.** (Color online) Activation energy of  $^{23}\text{Na}$  nucleus in  $\text{NaMgCl}_3$  single crystal.

으로 나타났다.

Fig. 5는  $\text{NaMgCl}_3$  단결정 내의  $^{23}\text{Na}$  원자핵에 대한 핵 스핀-격자 완화율,  $1/T_1$ 을 온도에 따라서 나타낸 것이다. 스핀-격자 완화 기구의 중요한 요인 중의 하나는 핵 스핀  $I$ 가 1보다 크거나 같을 때, 격자 진동과 핵의 사중극 모멘트와의 사중극 상호작용이다[4]. Fig. 5에서 보듯이 스핀-격자 완화율이 온도  $T$ 에 선형적으로 비례하기 때문에 이는  $^{23}\text{Na}$  원자핵의 핵 스핀이 주변 격자들의 진동인 포논과 직접적으로 작용하여 에너지를 주고 받는 직접과정(direct process)[4, 8, 9]에 따른 완화 메커니즘으로 설명 할 수 있다.

$\text{NaMgCl}_3$  단결정 내의  $^{23}\text{Na}$  원자핵에 대한 활성화 에너지(activation energy)는 식  $T_1 = A_0 \exp(E_a/k_B T)$ 를 사용하여 계산 할 수 있다. 여기서  $E_a$ 와  $A_0$ 는 각각 활성화 에너지와 지수함수의 인자이고,  $k_B$ 와  $T$ 는 Boltzmann 상수와 온도를 나타낸다.

Fig. 6은 이 활성화 에너지를 구하기 위한 그래프인데 이 그래프의 기울기로부터 활성화 에너지 값  $E_a = 4.82 \text{ J/mol}$ 와 지수함수 인자  $A_0 = 1.85$ 를 얻었다. 활성화 에너지는 <sup>23</sup>Na 원자핵이 스핀-격자 완화 메커니즘에 참여하는데 요구되는 에너지이다.

#### IV. 결 론

NaMgCl<sub>3</sub> 단결정 내의 <sup>23</sup>Na 원자핵에 대한 핵 자기 공명 연구를 온도 200 K~410 K 범위에서 FT-NMR 분광기를 사용하여 수행하였다. 실험에서 한 개의 공명 흡수선만을 얻었는데, 이로부터 NaMgCl<sub>3</sub> 단결정 내에서 Na 원자핵은 입방정계 대칭성 내에 존재 한다는 것을 알아내었다. 이 시료를 사용하여 단결정 내의 <sup>207</sup>Pb 원자핵에 대한 핵 자기 공명을 수행하였다. 또한 실험온도 범위 내에서는 이 물질이 특별한 상전이는 없는 것으로 나타났다.

<sup>23</sup>Na 원자핵에 대한 핵 자기 공명 신호의 선폭을 온도에 따라 알아본 결과 실험한 온도 변화에 따라서 오차 내에서 거의 변화가 없이 반치폭 0.58 kHz를 갖는 것으로 나타났다. 또한 화학적 결합 상태에 따라 달라지는 화학 이동량을 실험한 결과, 온도가 올라감에 따라 화학 이동량이 점점 작아지는 것을 보여 주고 있다. 여기서  $\sigma > 0$  인 값을 얻어서 시료 단결정이 상자성 물질이 아니라는 것을 알 수 있었다.

NaMgCl<sub>3</sub> 단결정 내의 <sup>23</sup>Na 원자핵에 대하여 시간에 따른 자기화의 변화 값을 분석한 결과, 전 실험 온도 영역에서 얻은 자기화 값이 단일 지수함수로 잘 설명할 수 있는 것을 알았다. 이 지수함수의 기울기로부터 스핀-격자 완화시간  $T_1$ 을 온도 변화에 따라서 계산하였다. 이 온도 의존 실험 계산 결

과는 스핀-격자 완화시간  $T_1$ 이 온도가 증가함에 따라 감소하는 것을 알아내었다. 단결정 시료의 온도가 올라감에 따라서 격자 진동 운동이 활발해져서 포논에 의한 기여가 커져서 스핀-격자 완화 시간이 점점 짧아지는 것으로 해석하였다. NaMgCl<sub>3</sub> 단결정 내의 <sup>23</sup>Na 원자핵에 대한 핵 스핀-격자 완화를  $1/T_1$ 이 온도  $T$ 에 선형적으로 비례하기 때문에 이는 <sup>23</sup>Na 원자핵의 핵 스핀과 격자(lattice)가 직접적으로 상호작용하는 직접과정(direct process)에 따른 완화 메커니즘으로 설명할 수 있다. 또한 NaMgCl<sub>3</sub> 결정내의 <sup>23</sup>Na 원자핵의 활성화 에너지를 계산하여  $E_a = 4.82 \text{ J/mol}$  값을 얻었다.

#### References

- [1] B. Kantha Reddy, K. Somaiah, and V. Hari Babu, *J. Mater. Sci. Lett.* **6**, 847 (1987).
- [2] B. Kantha Reddy, K. Somaiah, and V. Hari Babu, *Crystal Res. Technol.* **18**, 1443 (1983).
- [3] H. F. Momurdie, J. De Groot, M. Marris, and H. E. Swanson, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **73A**, 621 (1969).
- [4] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford Univ. Press, Oxford (1961) Chap. IX.
- [5] T. H. Yeom and A. R. Lim, *New Phys.: Sae Mulli* **63**, 567 (2013).
- [6] W. E. Blumberg, *Phys. Rev.* **119**, 79 (1960).
- [7] B. Cowan, *Nuclear Magnetic Resonance and Relaxation*, Cambridge University Press, Cambridge (1997).
- [8] T. H. Yeom, K. T. Han, and S. H. Choh, *J. Korean Phys. Soc.* **28**, 113 (1995).
- [9] T. H. Yeom and A. R. Lim, *J. Phys. Chem. Solids* **72**, 56 (2011).