

Electron Paramagnetic Resonance 기본원리

내 용

1. 서론

2. 분광학의 기본

3. EPR

3-1. Zeeman 효과

3-2. 초미세 상호 작용 (Hyperfine Interaction)

3-3. g-텐서, A-텐서 및 Relaxation

4. 전자-핵 이중 공명 (ENDOR: Electron-Nuclear Double Resonance)

5. 펄스 전자 상자기성 공명 (Pulsed-EPR)

5-1. Free Induction Decay (FID)

5-2. Spin Echo

6. 전자 상자기성 공명의 여러 가지 분광법

6-1. CW-EPR

6-2. CW 와 펄스 ENDOR

6-3. FT-EPR

6-4. ESEEM (Electron Spin Echo Envelop Modulation)

7. 고주파수 전자 상자기성 공명

1. 서론

1944년 러시아의 과학자 Zavoisky가 전자 상자기성 공명 (EPR: Electron Paramagnetic Resonance) 스펙트럼을 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 로부터 처음으로 얻은 것은 (그림 1) 양자 역학적 개념이 발전된 이후에 이의 구체적이고 실질적 관찰이라는 측면에서 매우 의미있는 사건이었다.

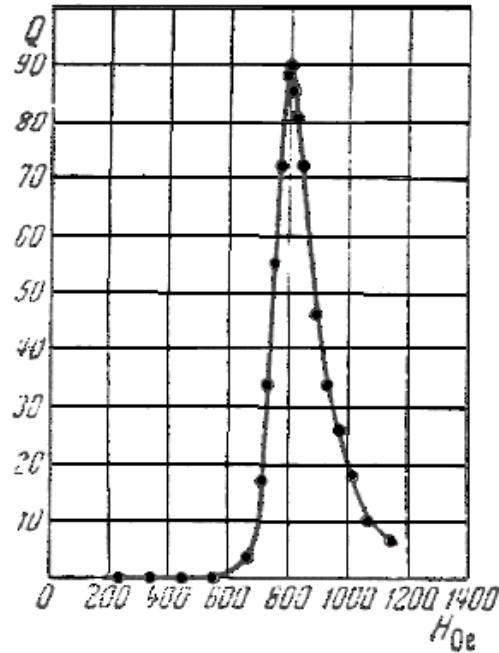


그림 1. Zavoisky가 1944년에 얻은 최초의 EPR 스펙트럼 (시료: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 자장의 세기: 47.6G, 전자기파의 주파수: 133MHz)

이후 EPR은 물질의 자기적 성질을 규명하는데 있어서 매우 중요한 역할을 담당하여 왔고 실제로 2차 대전 이후 얼마간은 자기 공명 분야의 연구에 있어서 EPR의 학술 발표 논문의 수가 현재와 비교해서 핵 자기 공명 (NMR: Nuclear Magnetic Resonance)보다 상대적으로 매우 많았다. 이는 EPR이 근본적으로 NMR보다도 자기 공명에 대한 민감도가 훨씬 높기 때문이었다. 그 후 자장의 세기가 큰 자석의 발달과

NMR 의 응용에 대한 이해의 증가는 NMR 을 이용한 연구를 급격히 가속화시켰다. 또한 펄스를 사용한 NMR 스펙트럼 획득 속도의 증가와 펄스 순서의 다양한 개발은 핵 스핀과 분자의 구조등에 대한 여러 가지 다양한 정보를 제공할 수 있게 함으로써 이제 NMR 은 그 유용성이 확고히 자리 매김을 하고 있다.

상대적으로 EPR 은 그 응용의 한계가 제한을 받아왔는데 이는 두 가지 측면에서 이해를 할 수 있다. 하나는 EPR 이 외톨이 전자의 스핀을 탐지하는 것이라는 것이다. 분자에 있어서 외톨이 전자를 가지고 있는 상태는 불안정한 경우가 많기 때문에 보통의 경우에 탐지를 하는데 있어서 많은 애로점을 가지고 있다. 두 번째는 EPR 분광기의 시간 분해능은 nano second 단위로서 (이는 NMR 의 시간 분해능인 μ second 단위보다 천배 정도 짧은 시간이다.) 이를 조절할 수 있는 전자 기기의 개발이 NMR 에 비해 상대적으로 후에 발전되었다는 것이다. 이제 과학과 기술의 발달로 위에 언급된 애로 사항들이 많이 제거되었다. 그리고 재료 물질에서부터 생물 분자에 이르기까지 외톨이 전자 전자의 존재 유무는 그 물질의 특성과 반응성을 결정하는 경우가 많다는 것이 밝혀졌다. **EPR 은 외톨이 전자의 특성을 밝힐 수 있는 거의 유일한 분광법이다.** 이에 따라 과학 선진국에서는 EPR 을 사용한 연구가 현재 급격히 증가되고 있다. 그러나 아쉽게도 국내에서는 인력과 첨단 장비의 부족으로 인하여 선진국에 비하여 매우 뒤떨어진 형편이나 서서히 그 이해의 증가로 앞으로는 많은 연구 결과들이 나오리라고 예상된다.

2. 분광학의 기본

20 세기 초에 과학자들은 양자 역학의 원리로부터 원자나 분자에 특정한 에너지를 가진 상태 (state)들이 있음을 알게 되었다. 분광학 (spectroscopy)이란 이러한 원자나 분자들의 상태들 사이의 에너지 차이를 측정하고 해석하는 것으로서 이러한 에너지 차(ΔE)로부터 시료의 종류, 구조 및 운동학적인 정보들을 얻을 수 있다. 이 에너지 차이는 시료에 전자기파를 주사하여 알 수 있다. 플랑크의 법칙 (식 1),

$$\Delta E = h\nu \quad (1)$$

(h: 플랑크 상수 = 6.626×10^{-27} erg sec, ν : 전자기파의 주파수)

에 따르면 주사한 전자기파가 가지고 있는 에너지 ($h\nu$)가 원자나 분자 상태들 사이의 에너지 차이 (ΔE)와 같을 때 시료는 전자기파를 흡수하고

그림 2에서와 같이 낮은 에너지 상태에서 높은 에너지 상태로 전이를 일으킨다.

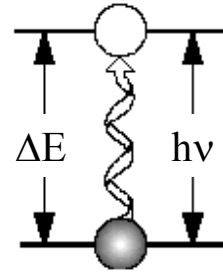


그림 2. 전자기파의 흡수

일반적으로 분광법에서는 주파수 (ν)를 변화시키면서 전자기파의 흡수가 일어나는 주파수를 기록하게 되는데 이를 스펙트럼이라고 한다. (그림 3) 분광법에서 사용하는 주파수는 NMR 에서 사용하는 MHz (radiofrequency) 영역에서부터 자외선까지 그 영역이 다양하고 분광법의 종류에 따라 각기 측정하는 원자나 분자의 상태의 종류가 다르다. EPR에서는 GHz (microwave) 영역의 전자기파를 사용한다.

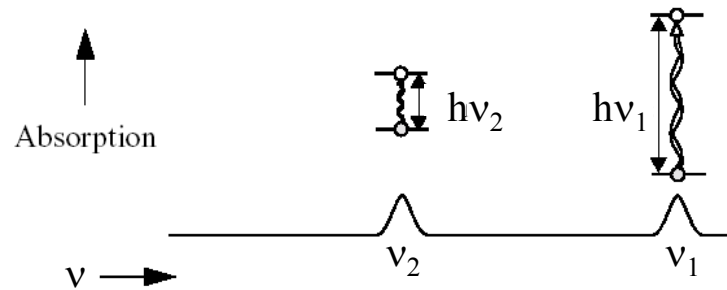


그림 3. 스펙트럼

3. EPR

3-1. Zeeman 효과

EPR 에서 측정하는 에너지의 차이는 시료에 존재하는 외톨이 전자와 외부에서 걸어주는 자기장 사이에서 일어나는 상호인력에 의하여 생긴다. 이를 Zeeman effect 라고 한다. 하나의 전자는 자기 모멘트를 가지고 있으므로 외부의 자장 (B_0) 속에 놓일 때 그 자체가 하나의 작은 막대 자석으로 작동하게 된다. 전자는 외부 자장 속에서 전자의 자기 모멘트 (μ)가 외부 자장의 방향과 평행일 때 가장 낮은 에너지 상태에 놓이게 되고 반대 방향일 때 가장 높은 에너지 상태가 된다 (그림 4).

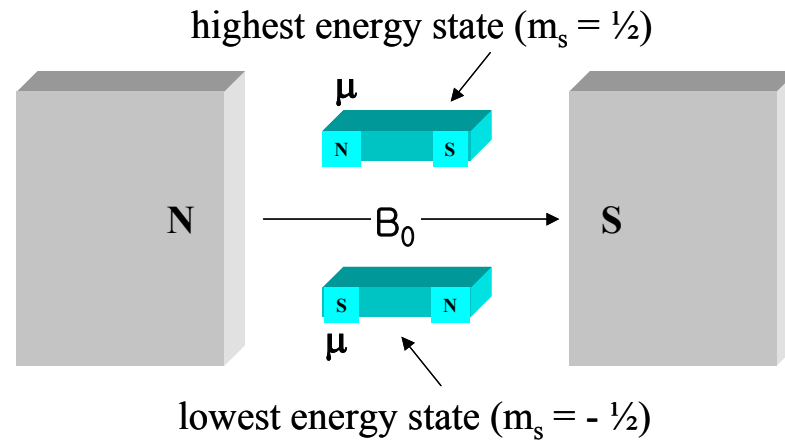


그림 4. 외부 자장 (B_0)과 전자의 자기 모멘트 (μ)사이의 방향과 에너지 상태

각각의 상태는 전자 스핀 (전자의 자기 모멘트)의 외부 자장에의 투사 (projection)에 따라 구별하여 부르는데 전자는 스핀 1/2 인 입자이므로 평행일 때를 $m_s = -1/2$ 상태라하고 반대일 때를 $m_s = 1/2$ 상태라고 한다. 두 상태의 에너지는

$$E = m_s g \beta B_0 = \pm 1/2 g \beta B_0 \quad (2)$$

로 각각 주어진다. 여기서 g 는 g -factor 라고 부르는 것으로서 일종의 비례 상수이고 외톨이 전자를 가지고 있는 대부분의 시료에서 대략 2 의 값을 가지고 시료의 전자 배열 구조 및 외톨이 전자 근처의 구조 등에 따라서 값의 변화가 있게 된다. β 는 Bohr magneton ($= 9.274 \times 10^{-21}$ erg G^{-1}) 이라고 하는 상수로서 전자의 자기 모멘트의 단위이다. 따라서 $m_s = -1/2$ 상태와 $m_s = 1/2$ 상태의 에너지 차이는

$$\Delta E = g \beta B_0 (= h\nu) \quad (3)$$

로 주어진다.

위의 식 2 와 3 으로부터 두 가지 사실을 알 수 있는데 그 하나는 외부 자장이 없을 때는 전자 스핀의 두 상태가 같은 에너지 준위를 갖는다는 것이고 둘째로 두 상태의 에너지 차이가 자장의 세기에 비례한다는 것이다. 이를 **그림 5** 에 나타내었다.

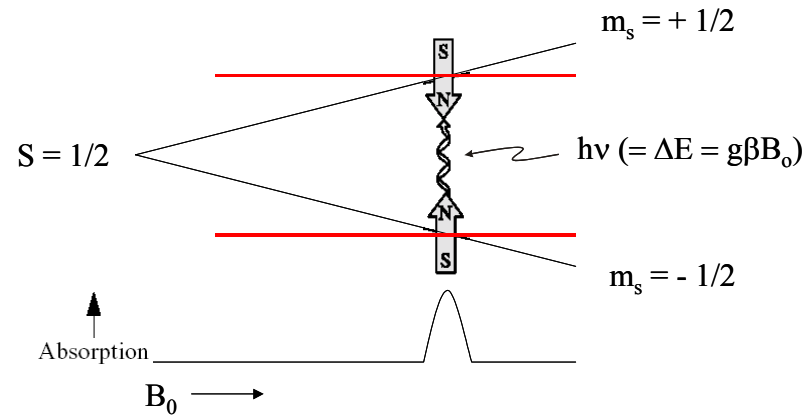


그림 5. 자장의 세기 변화에 따른 전자 스핀의 상태의 에너지 변화와 스펙트럼

이 두 사실로부터 EPR 분광법에서 간단하지만 중요한 결과를 예측할 수 있다. 즉 외부 자장이 없을 때는 측정할 에너지 차이가 없다는 것이고 또한 측정된 에너지 차이는 자장의 세기에 비례한다는 것이다. 두 전자 스핀 상태의 에너지 차를 자장의 세기에 따라 변화시킬 수 있기 때문에 EPR 에서는 스펙트럼을 얻는데 있어서 두 가지 방법이 있을 수 있다. 하나는 일정한 자장의 세기에서 다른 보통의 분광법에서와 마찬가지로 전자기파의 주파수를 변화시키면서 두 스핀 상태의 에너지 차이와 일치하는 전자기파의 주파수를 알아내어 주파수 차원에서 흡수 스펙트럼을 얻는 것이다. 이와는 반대로 전자기파의 주파수를 고정하고 자장의 세기를 변화 시키면서 두 스핀 상태의 에너지 차이가 전자기파가 가지고 있는 에너지와 같게 되는 (공명이 일어나는) 자장의 세기를 찾아낼 수도 있다. (그림 5) EPR 에서는 마이크로파와 이를 다루는 여러 장치들의 제한으로 인하여 일반적으로 자장을 변화시키면서 스펙트럼을 얻게 된다. 따라서 얻어진 스펙트럼에서 공명이 일어나는 (전자 스핀 전이가 일어나는) 자장의 세기는 시료에 주사한 전자기파의 주파수에 따라 달라질 수 있다. 그런데 g-factor 는 시료의 종류와 성격에 따라 유일한 값을 가질 수 있기 때문에 실험으로부터 얻은 자장의 세기와 시료에 주사한 전자기파의 주파수로부터 g-factor 를 구할 수 있고 (식 4) 이로부터 시료의 여러 가지 정보를 얻을 수 있게 된다.

$$g = h\nu/\beta B_0 \quad (4)$$

식 4 로부터 어떤 g-factor 를 가진 시료에 대하여 공명이 일어나는 자장의 세기는 주사한 전자기파의 주파수에 비례함을 알 수 있다. 표 1 은 현재 EPR 분광기에서 일반적으로 사용하는 마이크로파의 주파수 대역과 g=2 인 시료에 대한 공명 신호가 보이는 자장의 세기를 (각 주파수에 대하여) 나타내었다.

표 1. g=2 인 시료에서 마이크로파의 주파수에 따른 공명이 일어나는 자장의 세기

Microwave Band	Frequency (GHz)	Resonance Field (G)
L	1.1	390
S	4.0	1430
X	9.75	3480
Q	34.0	12100
W	94.0	33500

3-2. 초미세 상호 작용 (Hyperfine Interaction)

EPR 실험으로부터 구한 g-factor 자체는 분자의 전자 구조등 매우 유용한 정보를 가지고 있지만 기하학적 구조등에 대한 구체적인 정보를 제공하는데 있어서 한계를 가지고 있다. 그런데 만일 외톨이 전자 근처에 자기 모멘트를 가진 핵들이 존재하면 이 핵들이 가지고 있는 자기 모멘트에 의하여 야기된 자기장 (B_{ind}) 때문에 외톨이 전자가 느끼는 자기장의 세기가 그림 6 에서처럼 변하게 된다.

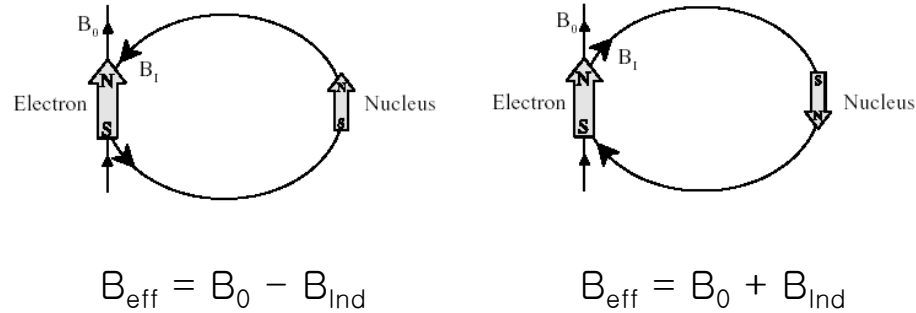


그림 6. 자기 모멘트를 가진 핵에 의하여 야기된 자장 (B_{ind})과 외톨이 전자가 느끼는 자장 (B_{eff})

이로 인하여 전자 스핀의 각 상태의 에너지 준위는 그림 7 에 있는 바와 같이 변하게 된다.

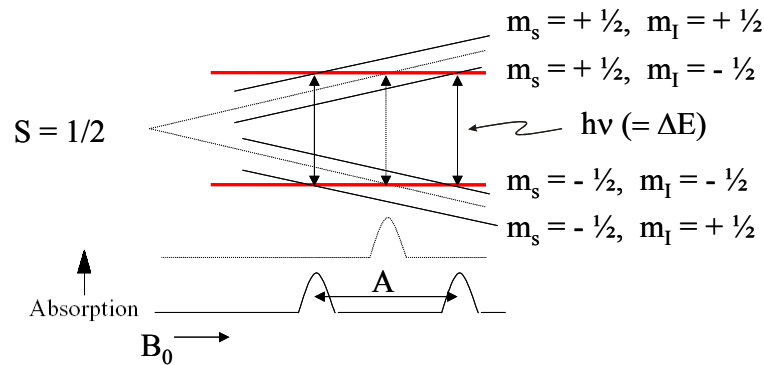


그림 7. $S = 1/2$ 인 전자 스핀과 $I = 1/2$ 인 전자 스핀을 가지고 있는 계에서 자장의 세기 변화에 따른 에너지 준위 변화와 스펙트럼

이러한 전자 스핀과 핵 스핀 사이의 상호 인력을 초미세 상호 작용 (Hyperfine Interaction)이라고 한다. 이럴 때 electron spin quantum number S 와 nuclear spin quantum number I 를 가지고 있는 계의 에너지 준위는

$$E = m_s g \beta B_0 + m_s g_N \beta_N B_0 + m_s m_I A \quad (5)$$

로 주어진다. 여기서 식 5 의 오른쪽의 두 번째 항은 nuclear Zeeman interaction 을 나타내는 것으로서 g_N 은 nuclear g-factor 이고 β_N 은 nuclear magneton ($= 5.051 \times 10^{-24}$ erg G⁻¹)이다. 세 번째 항의 A 는 hyperfine interaction 의 크기를 나타낸다. EPR 은 hyperfine interaction 을 민감하게 측정할 수 있는 방법으로서 그 선택 규칙이 $\Delta m_s = \pm 1$, $\Delta m_I = 0$ 이기 때문에 자장을 변화 시키면서 EPR 흡수선을 관측하면 hyperfine interaction 이 없을 때는 하나의 흡수선이 보이던 것이 hyperfine interaction 이 있을 경우에는 **그림 7**에서와 같이 두 개의 흡수선으로 갈라지고 (I = 1/2 인 경우) 두 흡수선 사이의 간격이 바로 hyperfine interaction 의 크기를 나타낸다. Hyperfine interaction 의 크기와 흡수선의 수로부터 분자나 이온을 이루는 원자의 종류, 수 그리고 외톨이 전자 근처에서의 구체적인 기하학적 구조등 많은 유용한 정보를 얻을 수 있다.

3-3. g-텐서, A-텐서 및 Relaxation

EPR 분광법의 목표는 외톨이 전자를 가지고 있는 시료로부터 EPR 신호를 측정하여 외톨이 전자의 존재 여부를 파악하고 얻어진 스펙트럼을 분석하여 electron Zeeman interaction 과 hyperfine interaction 의 세기를 정량적으로 측정하는 것이다. (핵 사중 극자 상호 작용 (nuclear quadrupole interaction)의 세기도 측정할 수 있다.)

Electron Zeeman interaction 의 크기는 II-2 절에서 언급한 바와 같이 외부 자장의 세기가 증가하면 역시 증가하는데 이때의 비례 상수 즉 g-factor 는 외톨이 전자의 주변 환경에 따라 변하게 되고 시료의 종류에 따라 고유한 값을 가지게 됨으로써 우리는 각 시료의 특성을 파악 할 수 있게 된다. 진공 속에 있는 자유 전자는 전자 (스핀)의 공간적인 분포가 구형이기 때문에 외부 자장의 방향에 관계없이 일정한 g-factor 를 가지게 된다. 이때의 g-값은 상대성 원리로부터 2.0023 으로 구해진다. 그런데 화합물을 이룰 경우에는 외톨이 전자가 들어 있는

분자 궤도 함수의 모양에 따라 공간적인 스핀의 밀도 분포가 방향에 따라 달라지게 된다. 따라서 외부 자장과 분자의 상대적인 방향에 따라 g-factor가 다른 값을 가지게 되고 이는 수학적으로 g-factor의 세 가지 값 즉 g-텐서 (g_1, g_2, g_3)로 표현이 된다.

g-텐서의 값들은 고체 시료의 EPR 스펙트럼으로부터 얻을 수 있다. 공간적으로 무질서하게 분포되어 있는 고체 시료로부터 EPR 스펙트럼을 얻으면 **그림 8(A)**에서와 같이 비균일 선폭 증가에 의하여 넓게 퍼진 형태의 스펙트럼이 보인다. 이를 **그림 8(B)**에 보이는 바와 같이 자장에 대하여 1차 미분하면 g-텐서의 세 주요 값 (g_1, g_2, g_3)을 얻을 수 있다. (실제로 대부분의 EPR 실험에서는 EPR 신호를 증가시키기 위하여 **그림 8(B)**와 같이 미분 형태의 스펙트럼을 얻는다.) 예를 들어, 전이 금속에 있어서 g-텐서의 값들은 금속의 d-오비탈들 사이의 에너지 차이에 의하여 영향을 받는다. 따라서 g-텐서의 값들로부터 금속의 산화수, 리간드의 종류 및 배위 구조 등의 금속 및 그 주변 환경에 대하여 알 수 있다.

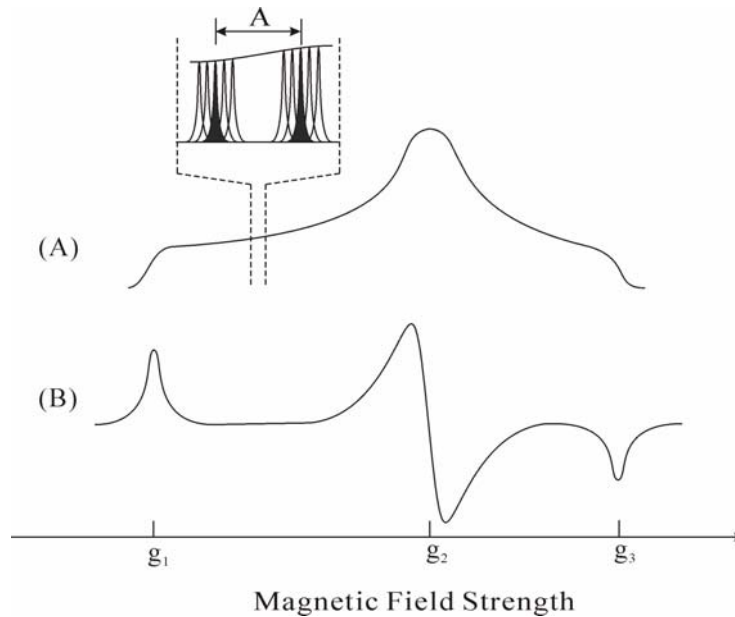


그림 8. 공간적으로 무질서하게 분포되어 있는 고체 시료로부터 얻은 비균일 선폭 증가된 EPR 스펙트럼의 모양. 그림은 rhombic EPR 스펙트럼 ($g_1 \neq g_2 \neq g_3$)의 모양이다. (A) 흡수 형태 (B) 자장에 대하여 1차 미분한 형태. (A)에서 확대된 모형은 개개의 상자기성 센터의 전자 스핀 packet이 전자-핵 사이의 초미세 상호작용에 의해 갈라짐을 나타낸다. 그러나 이 갈라짐은 비균일 선폭 증가된 EPR 흡수선 아래에서 분리되지 않는다.

Hyperfine interaction 은 핵 스핀에 의하여 야기된 자장과 외톨이 전자의 스핀간의 상호 인력이다. hyperfine interaction 의 크기는 핵의 종류, 외톨이 전자와 핵 사이의 거리, 전자 스핀의 공간적 분포에 의하여 영향을 받는다. 따라서 hyperfine interaction 역시 electron Zeeman interaction 에서와 마찬가지로 그 방향성을 가지게 되고 이는 hyperfine 텐서 (A-텐서: A_1, A_2, A_3)로 표현이 된다.

Zeeman interaction 과 hyperfine interaction 은 전자 스핀과 자기장과의 상호 인력에 의한 스핀의 에너지 상태 (static Hamiltonian)를 나타내는 것이다. 전자 스핀의 운동학 (dynamic Hamiltonian)은 전자 배열 구조, 스핀과 스핀 사이의 상호 인력, 스핀 주위의 격자등에 의하여 영향을 받는데 이로 인하여 EPR 흡수선의 선폭, 세기 등이 영향을 받는다. 이를 spin relaxation 이라고 한다. Spin relaxation 에는 스핀-스핀 relaxation 과 스핀-격자 relaxation 이 있다. Relaxation 으로부터 전자 배열 구조와 시료의 자기적 성질등의 정보를 얻을 수 있다.

다른 일반적인 분광법에서와 마찬가지로 EPR 에서도 신호의 세기로부터 시료의 정량 분석이 가능하다. 이런 간단하고 기본적인 목표 이외에 EPR 에서 궁극적으로 얻고자 하는 데이터는 g-텐서, A-텐서 그리고 relaxation time 이다. 이들에 대한 정보는 EPR 스펙트럼에서 신호, 개 수, 위치, 및 선폭으로부터 알 수 있고 이로부터 외톨이 전자를 가지고 있는 시료에 대한 구체적인 물리, 화학적 정보를 얻을 수 있게 되는 것이다.

4. 전자-핵 이중 공명 (ENDOR: Electron-Nuclear Double Resonance)

앞에서 언급하였듯이 외톨이 전자 근처에 자기적 성질을 가지고 있는 핵이 존재하면 전자 스핀과 핵 스핀 사이의 hyperfine interaction 때문에 **그림 7** 에 나타나는 바와 같이 EPR 의 흡수 신호가 두 개로 갈라지게 된다. (하나의 EPR 흡수선이 갈라지는 수 $2I+1$ 로 주어진다). 그런데 EPR 신호가 **그림 8** 에서와 같이 비균일 선폭 증가된 형태로 나타났을 때는 hyperfine interaction 에 의한 EPR 선의 갈라짐이 넓게 퍼진 EPR 흡수선에 파묻혀서 (**그림 8(A)**) 초미세 상호작용의 크기를 측정할 수 없게 된다. 이러한 EPR 로 분리되지 않는 초미세 상호작용을 측정하는 분광법이 ENDOR 이다.

그림 9(A)는 $S = 1/2$ 인 전자와 $I = 1/2$ 인 핵을 가지고 있는 계가 일정한 세기의 자장 속에 놓일 때의 스핀 양자 수에 따른 에너지 준위를 나타낸 것이다. ENDOR 전이는 그림에서 실선의 화살표로 표시되어 있다. (선택 규칙; $\Delta m_S = 0$ 과 $\Delta m_I = \pm 1$). ENDOR 신호를 관측하기 위하여서는 **그림 9(A)**에서 보이는 바와 같이 핵 스핀 전이 (ENDOR 또는 NMR 전이)를 일으켜야 하므로 radiofrequency (RF)를 시료에 주사하여야 한다. RF 의 주파수를 변화시키면서 EPR 신호 (ν_{EPR1} 이나 ν_{EPR2})의 세기를 관측하면 RF 가 ν_a 이거나 ν_b 일 때 **그림 9(B)**에서 처럼

EPR 신호의 세기가 변화하는 ENDOR 스펙트럼을 얻을 수 있다. 이 때, 핵 스핀 전이의 에너지, 즉 주파수, ν_α 와 ν_β , 는 다음과 같이 주어진다.

$$\nu_{\alpha(\beta)} = |\nu_n \pm A/2| \quad (6)$$

여기서, ν_n 은 핵의 Larmor 주파수이고 A 는 hyperfine interaction의 크기이다. 따라서, ENDOR 신호의 위치로부터 우리는 초미세 상호작용의 크기를 알 수 있다.

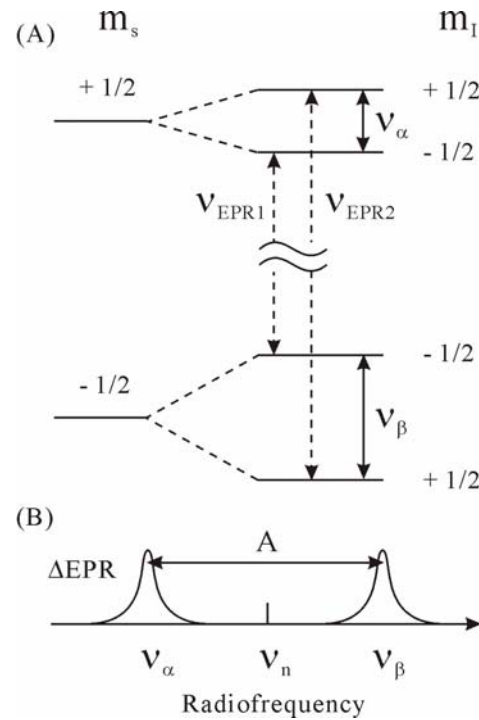


그림 9. (A) $S = 1/2$ 인 전자와 $I = 1/2$ 인 핵을 가지고 있는 계가 일정한 세기의 자장 속에 놓일 때의 스핀 양자 수에 따른 에너지 준위. EPR 전이는 점선, ENDOR 전이는 실선의 화살표로 표시되어 있다. EPR 전이의 에너지 차이는 실제로 ENDOR 전이의 에너지 차이보다 약 1000 배 정도 크다. (B) ENDOR 스펙트럼의 예

EPR 에서와 마찬가지로 공간적으로 무질서하게 분포되어 있는 고체 시료로부터 ENDOR 스펙트럼을 얻으면 **그림 9(B)**에서와 같은 단순한 스펙트럼이 얻어지는 것이 아니라 넓게 퍼진 형태의 스펙트럼을 얻게 된다. 이는 hyperfine interaction 도 자장과 상대적 방향에 따라 그 크기가 달라지게 때문이고 이는 위에서 언급한 바와 같이 hyperfine interaction 텐서로 정확히 표현할 수 있다. 이를 구하기 위하여 **그림 10** 에서와 같이 EPR 흡수가 일어나는 여러 자장의 위치에서 ENDOR 스펙트럼을 얻어보면 어떠한 형태를 보이게 된다. 이를 분석함으로써 hyperfine interaction 텐서의 세 주요값 (A_1, A_2, A_3)과 hyperfine interaction 텐서와 g-텐서의 상대적인 방향에 대하여 알 수 있다. 또한 $I \geq 1$ 인 핵이 외톨이 전자 근처에 있을 때는 ENDOR로부터 핵 사중극자 상호작용의 크기도 관측할 수 있다.

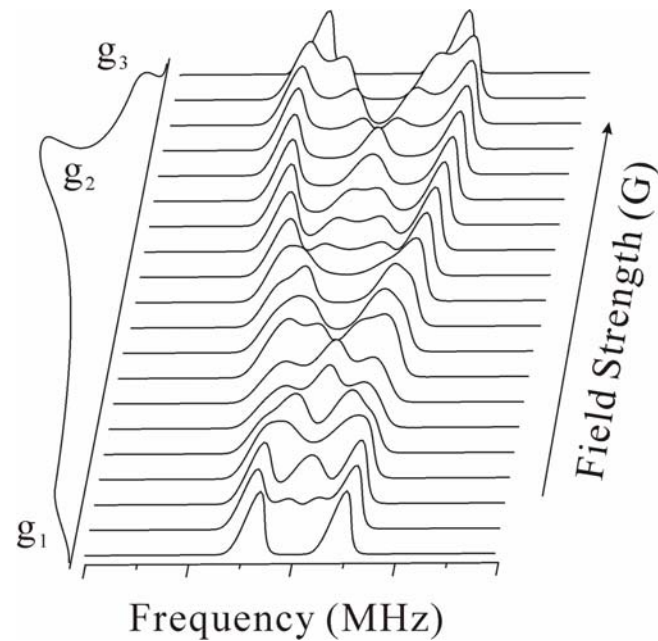


그림 10. EPR 흡수가 일어나는 자장의 여러 위치에서 얻은 ENDOR 스펙트럼

5. 펄스 전자 상자기성 공명 (Pulsed-EPR)

펄스 EPR에서는 마이크로 파를 펄스의 형태로 시료에 주사한다. 펄스를 사용하는 가장 커다란 잇점은 펄스 간단한 조작에 의한 실험의 다양화이다. 펄스의 주파수, 시간 간격, 세기 및 순서는 기술의 발달로 간단히 조작할 수 있다. 이로부터 우리는 전자 스핀의 여러 가지 정보를 손 쉽게 얻을 수 있다. 본란에서는 펄스 EPR의 기본 원리에 대하여 설명한다.

5-1. Free Induction Decay (FID)

전자 스핀은 외부 자장안에 놓일 때 자장에 의한 토크 때문에 외부 자장의 방향 (그림 11)을 중심으로 각속도 (ω_L)

$$\omega_L = -\gamma B_0 \quad (7)$$

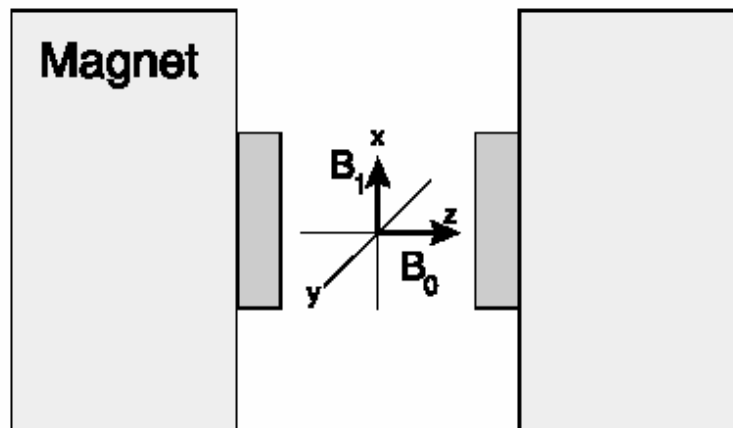


그림 11. 자장의 방향 (Z-축)과 마이크로파의 자장의 방향 (X-축)

를 가지고 돌게 된다. 여기서 B_0 는 자장의 세기이고 γ 는 gyromagnetic ratio 라고 하는 것으로서 전자의 g-factor 에 비례하는 값이다. 이 때 ω_L 은 Larmor 주파수라고 하고 일정한 자장의 세기에서 Zeeman interaction 의 세기를 각속도 ($\omega_L = g\beta B_0 / 2\pi\hbar$)로 나타낸 것과 동일 하다. 실제 실험의 경우에는 많은 수의 전자 스핀이 존재하게 되고 스핀 up 상태 ($m_s = 1/2$)는 -Z-축을 중심으로 스핀 down 상태 ($m_s = -1/2$)는 Z-축을 중심으로 돌게 된다. 따라서 외부에서 보았을 때 스핀 up 상태와 스핀 down 상태의 회전 운동은 상쇄 되어진다. 그런데 스핀 down 상태의 에너지 준위가 낮으므로 더 많은 분포를 하게 되고 상쇄되지 않고 남은 스핀 down 상태들의 Z-축을 중심으로한 회전은 **그림 12** 와 같게 된다. 이들 스핀의 회전 운동의 벡터 합을 자화 (magnetization, M_0)라고 하고 M_0 는 외부 자장의 방향과 일치 하게된다.

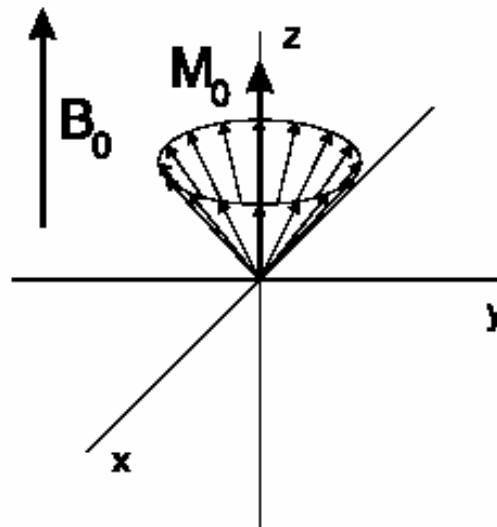


그림 12. 상쇄되지 않은 전자 스핀 up 상태들의 회전과 벡터 합에 의한 자화 (magnetization)

모든 펄스 EPR 에서는 결국 이 M_0 의 크기를 시간의 변화에 따라서 펄스의 주파수(ω_1) 로 Z-축을 중심으로 돌고 있는 rotating frame (x -, y -, z -축) 에서 측정하는 것이다. **그림 12** 의 상태에서 큰 세기를 가지는 마이크로파를 짧은 시간 (펄스) 동안 x -축 방향으로 시료에

주사하면 M_0 벡터는 마이크로파의 자장의 토크 때문에 rotating frame 에서 x -축을 중심으로 $-y$ -축 방향으로 돌게된다. ω_L 과 ω_1 이 같을 경우에 $\pi/2$ 펄스를 시료에 주사하면서 M_0 벡터의 변화를 rotating frame 에서 관찰하면 **그림 13** 과 같이 된다.

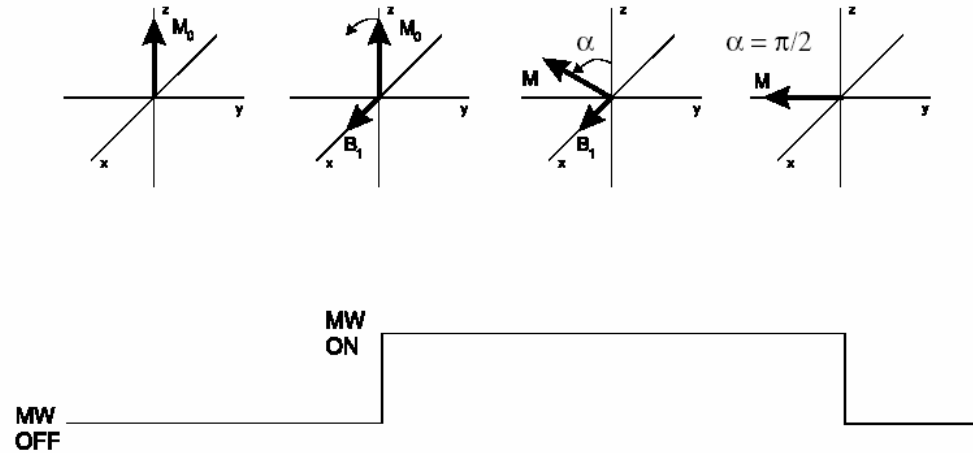


그림 13. $\pi/2$ 펄스의 자화 벡터 M_0 에 대한 효과

M_0 를 이루는 각각의 스핀은 약간씩 다른 자장의 세기를 느끼게 되는데 이는 **그림 8** 의 EPR 스펙트럼의 넓어짐에 기인하는 것 (비균일 선평 증가) 이다. 이로 인해 각각의 스핀은 각기 다른 각속도를 가지게 되고 따라서 시간에 따라 M_0 를 y -축에서 측정 (M_y)하여 보면 **그림 14** 에서와 같이 그 크기가 줄어들게 된다. 이를 FID 라고 한다. **그림 15** 는 $\pi/2$ 펄스와 FID 를 시간의 축에서 표현한 그림이다.

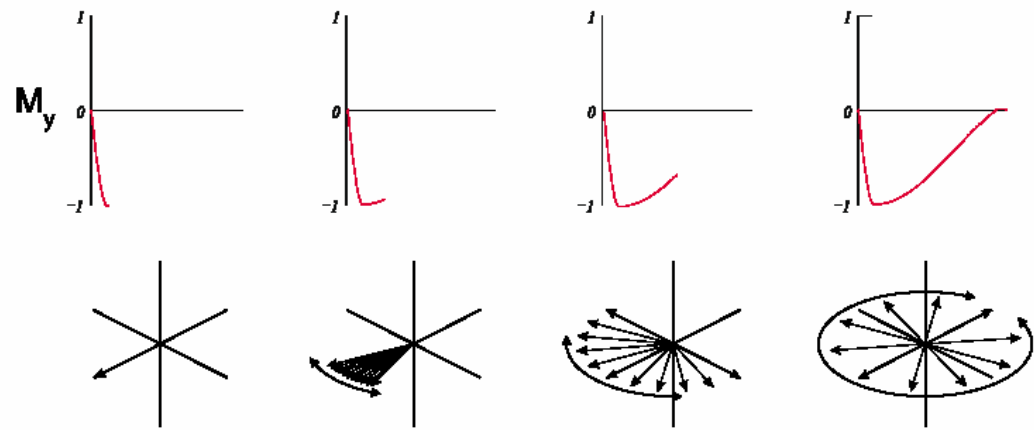


그림 14. 스핀 packet 의 퍼짐과 자화 크기의 감소

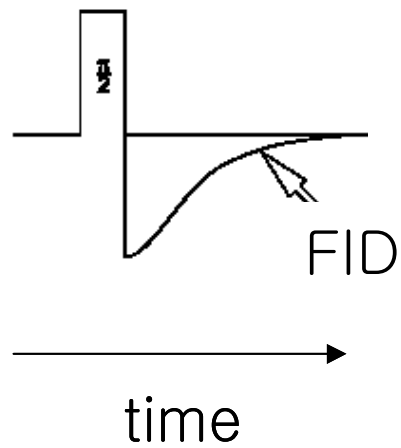


그림 15. $\pi/2$ 펄스와 Free induction decay (FID)

5-2. Spin Echo

그림 14 에서 $\pi/2$ 펄스를 시료에 주사한 이후 어느 일정 시간 τ 에 또 다시 x-방향으로 π 펄스를 주사하면 각 스핀 packet 이 x-축을 중심으로 180° 회전하게 된다. 그러나 스핀의 z-축을 중심으로한 회전 방향은 바뀌지 않기 때문에 π 펄스후 시간 τ 에 스핀 packet 이 y-축 방향에 모이게 되고 그림 16 에서와 같이 M_y 의 세기는 최대가 된다. 이를 spin echo 라고 한다.

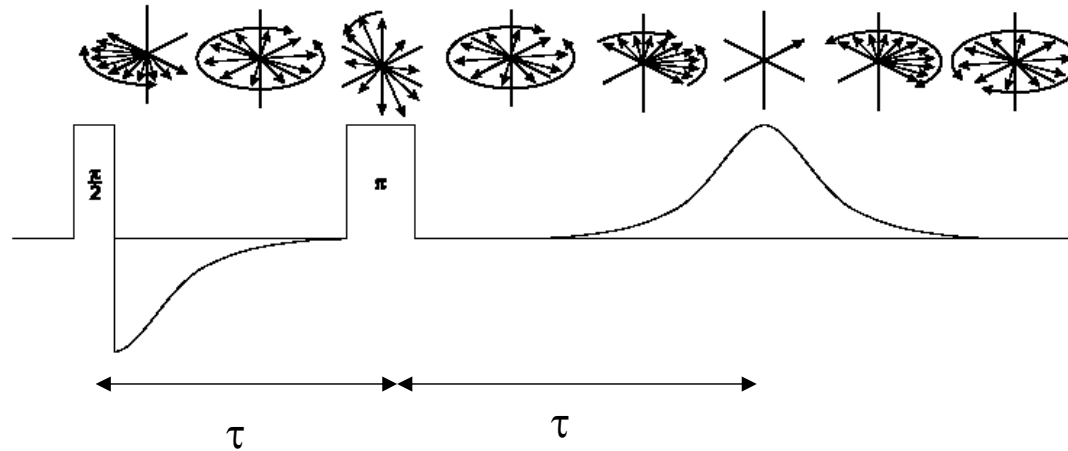
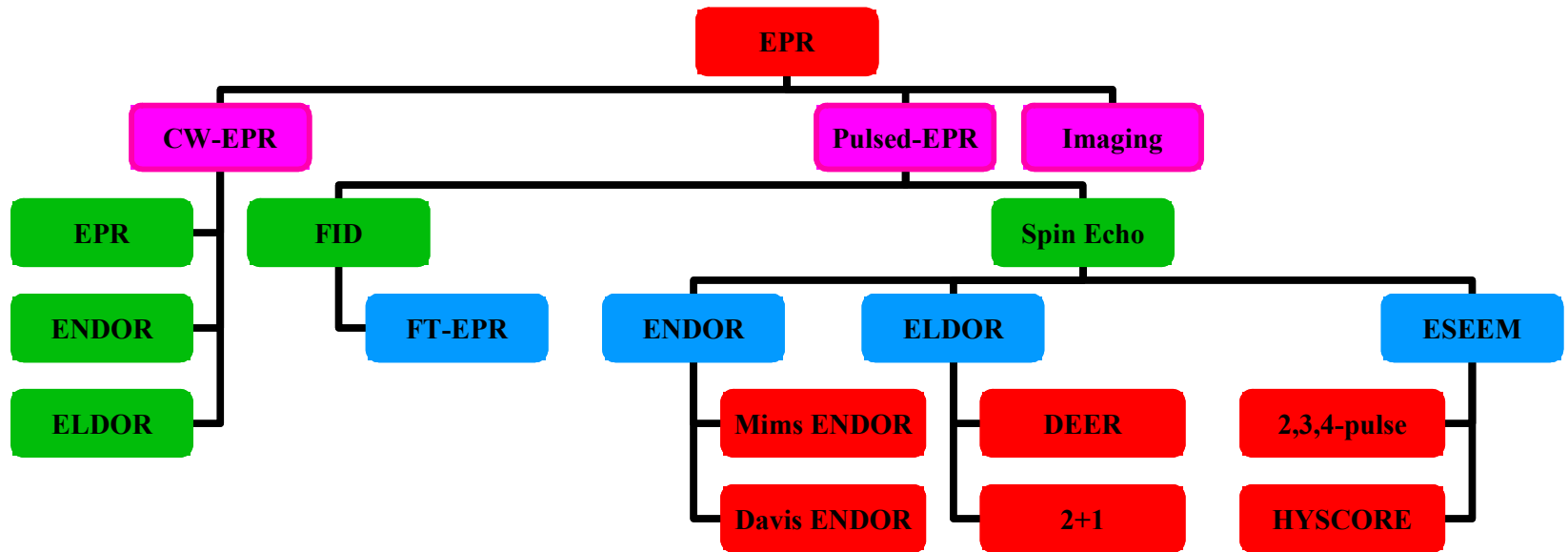


그림 16. Spin echo

6. 전자 상자기성 공명의 여러 가지 분광법

EPR 의 분광법에는 그 얻고자 하는 정보와 시료의 종류에 따라 다양한 분광법들을 사용한다. 본 절에서는 그 중에서 가장 흔히 사용하는 분광법에 대하여 설명한다.



6-1. CW-EPR

앞의 (1)절에서 언급하였듯이 일정한 주파수의 마이크로파를 연속으로 시료에 주사하면서 동시에 자장의 세기를 변화시키면서 마이크로파를 흡수하는 시료의 흡수선을 자장의 세기 축에서 관찰한다. 이로부터 g-텐서, 세기가 클 경우의 A-텐서의 정보를 얻을 수 있다.

6-2. CW 와 펄스 ENDOR

ENDOR 실험은 EPR 측정을 위한 마이크로파와 핵 스핀 전이를 위한 라디오파 (Radiofrequency)를 시료에 주사하는 방법에 따라 여러 가지 방법이 쓰이고 있는데 **그림 17**은 그 중에서 가장 많이 쓰이고 있는 CW-ENDOR 와 Davies ENDOR 및 Mims ENDOR 를 그림으로 나타낸 것이다. CW-ENDOR 에서는 마이크로파와 라디오파를 연속하여 시료에 주사하면서 라디오파의 주파수에 따른 EPR 신호의 세기를 측정한다. Davies 와 Mims ENDOR 에서는 마이크로파를 펄스의 형태로 주사하여 electron spin echo 를 유도하고 라디오파도 역시 펄스의 형태로 주사하면서 RF 의 주파수에 따른 메아리의 세기를 측정한다. **그림 17(D)**는 각각의 ENDOR 가 민감하게 측정할 수 있는 초미세 상호작용의 크기의 영역 표시한 것이다.

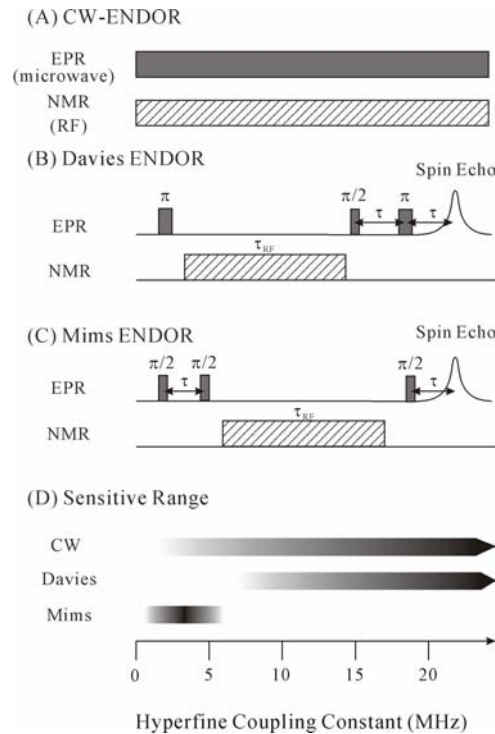


그림 17. ENDOR 실험의 종류 와 민감하게 측정할 수 있는 초미세 상호작용의 크기. (A) CW-ENDOR (Continuous wave ENDOR). (B) Davies ENDOR. (C) Mims ENDOR. (D)민감하게 측정할 수 있는 초미세 상호작용의 크기의 영역. Davies 와 Mims ENDOR 에서 microwave 펄스의 시간 두께는 대략 10-40 ns 이고 RF 펄스는 대략 5-60 μ s 이다. 펄스 사이의 시간 간격 τ 는 100-300 ns 이다.

6-3. FT-EPR

(3)-1 절에서는 Larmor 주파수 ω_L 과 마이크로 펄스의 주파수 ω_1 가 같을 경우의 예를 들어 설명하였는데 ω_L 과 ω_1 이 다를 경우에 FID 신호를 관측하여 보면 **그림 15**의 경우에서와 같이 단순 감소를 하지 않고 **그림 18**에서 보는 바와 같은 파의 형태로 나타남을 알 수 있다. 이를 푸리에 변환 (Fourier Transform)하면 CW-EPR 에서 얻은 것과 같은 EPR 신호를 관측할 수 있다. 이는 NMR 에서와 마찬가지로 EPR 스펙트럼을 빨리 얻을 수 있는 매우 유용한 방법이다. 그러나, NMR 에서와는 달리 EPR에서는 시료의 비균일 선포 증가 (g-텐서에 의한 선포 증가)가 매우 크기 때문에 시료에 주사하는 펄스로 EPR 스펙트럼의 모든 영역에서 스핀 전이를 일으킬 수 없는 경우가 매우 많기 때문에 FT-EPR은 선포가 작은 시료에 대하여 사용한다.

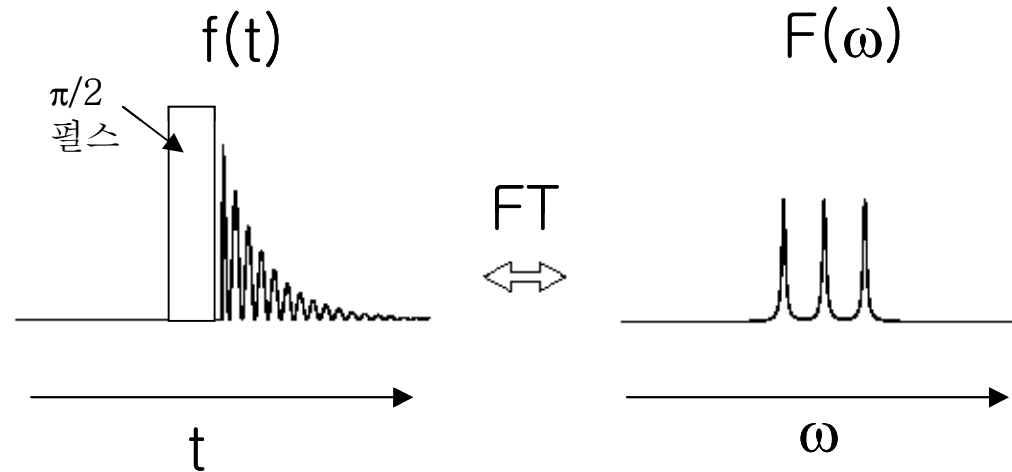


그림 18. FT-EPR: (a) time-domain 데이터와 (b) (a)를 푸리에 변환 (FT)하여 얻은 frequency domain EPR 스펙트럼

6-4. ESEEM (Electron Spin Echo Envelop Modulation)

그림 9(A)에서 v_a 와 v_b 의 값을 얻기위하여 ENDOR 실험에서는 라디오파를 시료에 주사하고 EPR 신호의 세기를 관측하였다. ESEEM

실험에서는 라디오파를 주사하는 대신에 마이크로파를 펄스의 형태로 주사하여 ν_a 와 ν_β 의 정보를 얻는다.^{5,7,8} ESEEM 실험에서는 여러개의 microwave 펄스를 시료에 주사하여 전자 스핀 메아리를 유도한다. 그림 19는 2-pulse ESEEM, 3-pulse ESEEM 및 HYSCORE (hyperfine sublevel correlation spectroscopy)의 실험 방법을 개략적으로 그린 것이다. 그림에서와 같이 펄스 사이의 시간 간격을 변화시키면서 스핀 메아리의 세기를 관측하면 그 세기가 변화하는 것을 볼 수 있다. 세기의 값을 시간 축에서 보면 파 (wave)의 모양이 되는데 이 때 파의 주파수가 바로 ν_a 와 ν_β 이다. 따라서 이 데이터를 푸리에 변환 (Fourier transform)하면 ENDOR 스펙트럼과 비슷한 스펙트럼을 얻을 수 있다.

각각의 펄스 순서는 그 유용성 약간 다른데 2-pulse ESEEM은 초미세 상호작용이 매우 비등방성 (anisotropic)일 때 유용하게 쓰이고 3-pulse ESEEM은 해상도를 높이고 스펙트럼을 단순화하여 분석을 용이하게 할 수 있다. HYSCORE는 2-dimensional ESEEM으로서 여러개의 신호가 복잡하게 겹쳐있을 때 그것을 분리하는데 쓰인다. ESEEM은 초미세 상호작용의 크기와 핵의 Larmor 주파수 그리고 핵 사중극자 상호작용의 크기가 서로 비슷할 때 매우 민감하게 그 크기들을 찾아낼 수 있다. ENDOR와 ESEEM은 원칙적으로는 같은 정보를 얻는 실험 방법이지만 서로 민감하게 반응하는 초미세 상호작용과 핵 사중극자 상호작용의 성격과 크기가 다르므로 상보적으로 사용되고 있다.

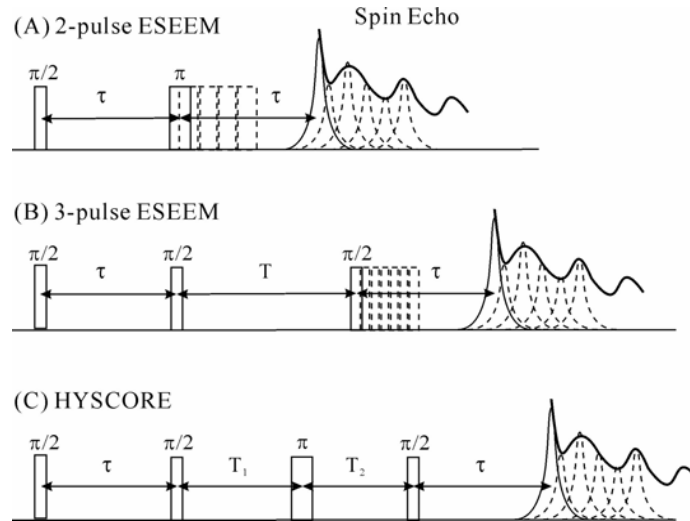


그림 19. (A) 2-pulse ESEEM, (B) 3-pulse ESEEM, (C) HYSCORE의 펄스 순서와 스핀 메아리 세기의 변화. 2-pulse ESEEM에서는 τ , 2-pulse ESEEM에서는 T , HYSCORE에서는 T_1 과 T_2 를 변화시키면서 메아리의 세기를 측정한다.

7. 고주파수 전자 상자기성 공명

EPR 실험에서는 표 1 에서 본 바와 같이 여러 대역의 마이크로파가 사용되고 있다. 고주파수 영역의 EPR 은 필연적으로 고자장을 사용하게 되고 이에 따라 electron Zeeman interaction 이 크다. 예를 들어, W-band (94 GHz)에서는 X-band (9.7 GHz)에 비해 electron Zeeman interaction 이 10 배나 증가하게 된다. 즉 전자 스핀 상태 사이의 에너지 차가 커지게 된다. 따라서 이러한 물리적 변화로 인하여 다음과 같은 장점들을 가질 수 있다.

- 스펙트럼의 분해능 증가: 그림 20 은 NO 라디칼 스핀 라벨로부터 얻은 X-band와 W-band 스펙트럼을 비교한 것으로서 W-band 에서 얻은 스펙트럼의 해상도가 증가함을 볼 수 있다.

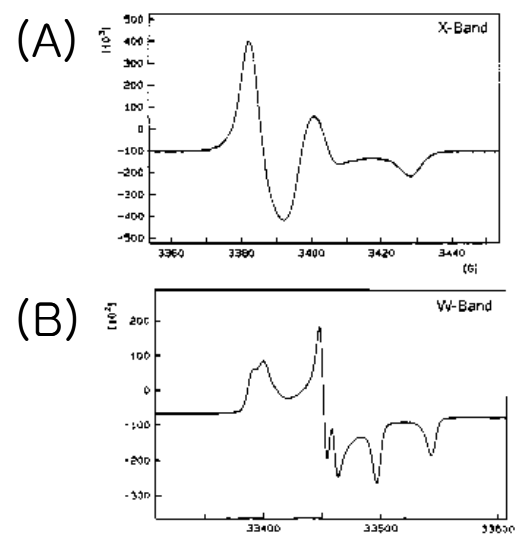


그림 20. Polystyren 에 라벨한 NO 라디칼의 (A) X-band EPR 스펙트럼과 (B) W-band EPR 스펙트럼

- 신호 대 잡음비의 증가
- Zero-field splitting 때문에 X-band 에서 관찰할 수 없었던 $S > 1/2$ 화학종의 탐지 가능
- 스펙트럼의 2 차 효과의 감소에 의한 EPR 스펙트럼의 해석 편리: Hyperfine interaction 이 매우 클 때에는 electron Zeeman interaction 과 hyperfine interaction 사이의 2 차 효과 때문에 Zeeman interaction 과 hyperfine interaction 의 크기를 X-band 에서는 정확하게 측정할 수 없으나 W-band 에서는 그림 21 에서처럼 Zeeman interaction 과 hyperfine interaction 이 분리되어 나타나기 때문에 이들 interaction 의 크기를 정확하게 측정할 수 있다.

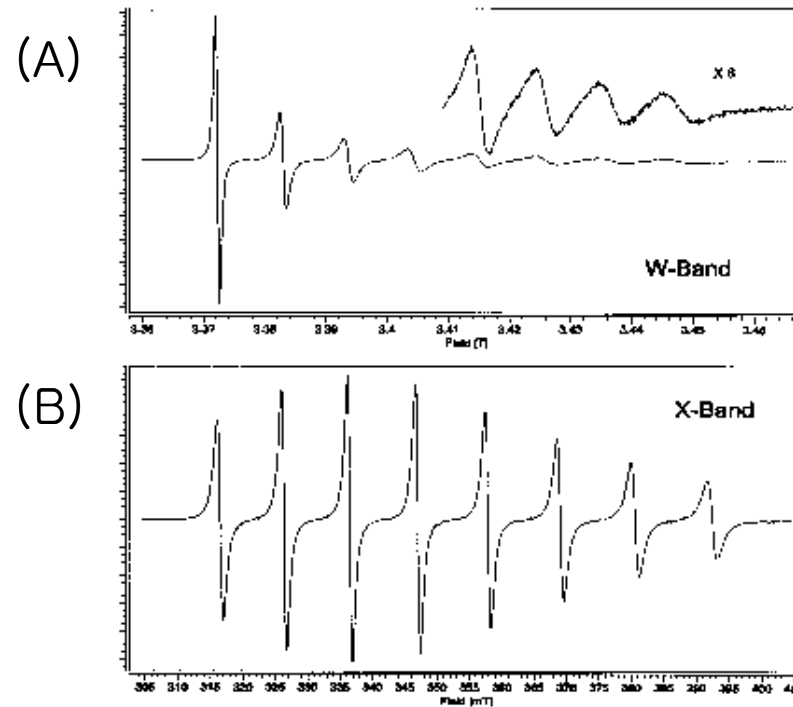


그림 21. (A) W-band 스펙트럼에서는 2 차 효과의 감소로 흡수선의 간격이 일정하게 보이나 (B) X-band 스펙트럼에서는 2 차 효과로 인해 흡수선의 간격이 일정하지 않다.

- ENDOR 또는 ESEEM 에서 방향 선택성의 증가로 인한 정밀한 hyperfine interaction 텐서의 도출 가능
- 스핀 교환의 decoupling
- ENDOR 와 ESEEM 에서 핵종의 구별 용이

이상에서와 같이 고주파수 EPR 은 여러 가지 장점을 가지고 있다. 상자기성 화학종은 그 전자 스핀의 값에 따라 또는 하나의 상자기성 화학종에 대하여서도 그 얻고자하는 정보의 종류에 따라서 때로는 CW, 때로는 Pulse (FT), 때로는 저 주파수 대역, 때로는 고 주파수 대역의 실험들이 필요하다. 따라서 외톨이 전자를 가진 시료들에 대하여 제대로된 EPR 연구를 하기 위하여 서는 반드시 여러 대역의 EPR 실험 장비들을 갖추는 것이 필요하다. 세계적인 수준의 EPR 실험실에서는 여러 가지 종류의 EPR 기기들을 마련하여 연구를 진행하고 있다.