

Al^{27} NMR 공명선에 관한 연구

강 정 우

A Study on the Al^{27} NMR Lineshape.

Khang Jeong-woo

Summary

The Al^{27} NMR lineshapes of $AlCl_3$, $Al(OH)_3$, and $Al(H_2PO_4)_3$, crystalline compounds which consist of six-coordinated aluminum atoms investigated.

For central transition the resonance line-width is about 10 up to 15 kHz. The value of e^2qQ/h for three crystalline compounds are 450 kHz, 710 kHz and 936 kHz, respectively (at $\eta=0$).

The quadrupole coupling constant for Al^{27} in $\alpha-Al_2O_3$ (corundum) is 2.37 MHz (at $\eta=0.1$).

序 論

NMR(핵자기 공명; Nuclear Magnetic Resonance) Spectroscopy는 1946년에 Harvard대학교의 Purcell group과 Stanford대학교의 Bloch group에 의해 독자적으로 연구가 시작된 이래 금속·비금속 및 화학분야에서 물질의 내부구조를 규명하는데 널리 이용되고 있는 실험 방법이다.

분자를 구성하는 원자핵이 전기 사중극 모멘트(electric quadrupole moment)를 가질때, NMR방법에 의해 핵 사중극 결합상수(nuclear quadrupole coupling constant)와 전기장의 기울기(electric field gradient)의 비대칭 인자(asymmetry parameter)를 정확하게 구

하므로서 물질의 원자결합 상태를 알 수 있다.

단결정(single crystal)의 경우에는 외부 자기장을 일정하게 고정하였을 경우 결정축과 자기장의 방향에 따라 NMR 공명선의 위치를 진동수 단위로 결정함으로써 핵 사중극 결합상수와 비대칭 인자를 구할 수 있지만, 단결정보다 다결정(polycrystalline compound)의 분말 형태로 시료를 마련하기가 쉬워서 분말결정을 다루는 예가 많고 이때 시료내에 있는 결정축 방향분포가 고른 불규칙성을 갖기 때문에 이른바 Powder Pattern이라고 부르는 NMR 흡수곡선을 얻게 된다.

최근에는 이와 같은 NMR기술을 이용하여 다결정과 유리의 내부 구조를 규명하려는 연구가 활발하게 진척되고 있다.(Babcock, 1977; Bray, 1970).

Siver와 Bray가 NMR Spectroscopy를 붕소 산화물 유리의 내부구조 연구에 이용한 이후, 2 성분 산화물 유리계에 대한 NMR연구가 여러 가지 금속 산화물에 대하여 보고 되었다. 2 성분 산화물 유리계에 다른 하나의 성분을 첨가하여 3 성분계의 유리를 만들면 첨가된 성분의 성질에 따라 유리의 특성도 다양하게 변화되리라고 예측할 수 있어, 사용목적에 부합되는 보다 다양한 유리를 제조할 수 있다. 2 성분계 붕소 산화물 유리에 Al_2O_3 성분을 첨가하여 3 성분계 유리가 만들어졌을때, 유리내의 알루미늄원자가 산소원자와 어떤 상태로 결합하고 있는가를 안다는 것은 유리계의 구조를 규명하는데 중요한 정보가 된다.

고체내의 알루미늄원자는 4면체형 4 배위 혹은 8면체형 6 배위의 구조를 갖고 있다. X-선 회절방법을 이용하여 규명한 바에 의하면, 붕소원자와 알루미늄원자를 포함하는 유리계에서 알루미늄원자는 AlO_4 로만 되어 있으나 유리중의 B_2O_3 함유량이 많아질수록 알루미늄원자의 배위수가 증가한다고 알려져 있다. 그러나 Al^{27} NMR 방법을 이용하여 붕소원자와 알루미늄원자를 함유하는 유리계의 Al-O의 결합상태를 조사한 일은 없다.

B_2O_3 와 Al_2O_3 을 함유한 3 성분계 유리에서 붕소원자의 배위수는 B_2O_3 의 산소원자만이 BO_3 를 BO_4 로 만들고 있는 것이 아니라 Al_2O_3 의 산소원자도 BO_3 를 BO_4 로 만들고 있고, 같은 유리계의 다른 성분비율을 갖는 유리에서는 BO_3 의 산소원자중 일부는 BO_3 를 BO_4 로 나머지 일부는 알루미늄원자의 배위수를 6에서 4로 만들고 있다는 사실이 B^{11} NMR 연구에서 밝혀진 바 있다. (Song, *et al.*, 1980; Khang, *et al.*, 1981) 그러나 보다 정확한 3 성분계 유리의 내부구조를 규명하기 위해서는 유리의 Al^{27} NMR 공명선을 얻어 Al-O간의 결합상태를 조사하여 B^{11} NMR

연구에서 얻은 결과와 비교해 보아야만 한다.

알루미늄원자와 주위원자간의 결합상태가 알려져 있는 고체물질들의 Al^{27} NMR 공명선에 대한 정보는 알려져 바 없다. 이와 같은 고체물질의 Al^{27} NMR 정보를 안다면 다결정이나 유리질의 Al-O간의 결합상태를 조사하는데 유용하게 이용될 수 있다. 그러므로 알루미늄원자가 주위원자들과 4 배위 혹은 6 배위 결합을 하고 있는 다결정 화합물인 $AlCl_3$, $Al(OH)_3$ 및 $Al(H_2PO_4)_3$ 와 $\alpha-Al_2O_3$ (corundum)의 Al^{27} NMR 공명선을 얻어 Al이 주위원자와 4 배위 혹은 6 배위로 결합하고 있는 물질의 Al^{27} NMR lineshape에 대한 자료를 제공하고, 이들 자료를 이미 알려진 3 성분계 유리 (Bishop, 1965)의 Al^{27} NMR 공명선과 비교해 보려고 한다.

材 料 및 方 法

본 실험에 사용한 NMR 공명선 측정장치는 double coil nuclear induction형인 Varian associates model WL-112 wide line NMR spectrometer로 15,000 gauss의 자기장을 낼 수 있는 전자석과 Power Supply, Recorder, Probe 및 냉각장치등으로 구성되어 있다.

시료는 전자석의 정자장내에 있는 crossed coil probe의 receiver coil내에 집어넣고 실험을 하도록 되어 있으며, 진동하는 자기장은 정자장의 주어진 값에 대해서 측정하려는 핵의 Larmor frequency에 맞춰진 R.F.transmitter에 의해서 Probe의 transmitter coil에 생긴다. 전자석의 자장이 천천히 변화하면서 이 주어진 값을 스쳐 지나갈 때 신호전압은 자속의 modulation이 transmitter coil과 receiver coil을 연결한 것처럼 Probe의 receiver

coil에 유도된다. 이 변조된 R.F.신호는 transmitter frequency로 맞춰진 R.F. 증폭 검지기에 의해서 증폭되고 재변조된다. 검지된 신호는 오실로스코프에서 볼 수 있거나 그래프 기록계에 그러하도록 Phase-sensitive detector에 전달된다.

이렇게 하여 얻어진 NMR 공명선은 진동수를 고정시키고 자기장을 일정한 간격내에서 서서히 변화시켜서 얻어졌다. 그러나 편의상 NMR 측정값들을 진동수 단위로 계산하였다.

사용된 화학시료는 독일의 Merk Chemical Co.에서 제조된 AlCl₃와 Al(OH)₃ 그리고 Al(H₂PO₄)₃는 일본의 Nakarai chemical L. T.D.에서 제조된 것을, α-Al₂O₃는 Wako Pure Chemical Industries L.T.D.에서 제조된 것을 사용하였다. 이들 시료는 비닐튜브에 넣어서 밀봉한 다음에 probe의 receiver coil내에 집어 넣고 공명 진동수를 변화시키면서 Al²⁷ NMR 공명선을 얻었다.

結果 및 考察

Al²⁷ 원자핵 (스핀 = $\frac{5}{2}$)은 B¹¹ 원자핵보다 4배나 더 큰 전기 사중극 모멘트를 갖고 있으며, 핵축에 존재하는 전기장의 기울기와 강력한 상호작용을 예상할 수 있다. B¹¹ spectra에 의한 사중극 효과는 4배위 붕소원자의 공명선으로부터 3배위 붕소원자의 공명선을 구별할 수 있는데, 이와 같은 구별은 4배위와 6배위 알루미늄원자들로부터 생기는 공명선에서도 할 수 있다.

알루미늄원자가 주위 원자들과 6배위로 결합하고 있는 AlCl₃ (aluminum chloride), Al(OH)₃ (aluminum hydroxide) 및 Al(H₂PO₄)₃ (aluminum phosphate) 다결정들의

Al²⁷ NMR 공명 흡수곡선을 공명 진동수 $\nu_0 = 15\text{MHz}$, 13MHz , 10MHz , 7MHz , 4MHz 에서 얻었다. 그림 1은 $\nu_0 = 13\text{MHz}$ 에서의 Al²⁷ NMR 공명선을 보여주고 있다. 본 실험에

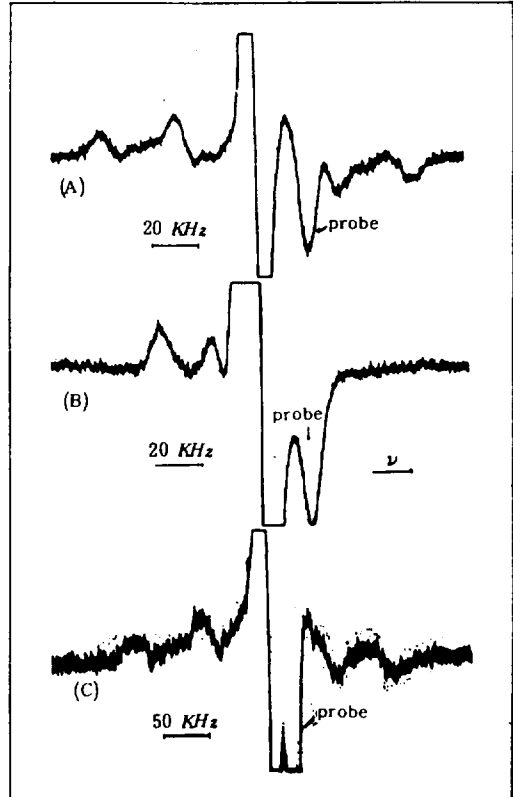


Fig 1. Al²⁷ NMR lineshapes obtained at $\nu_0 = 13$ MHz from the crystalline compounds of (a) AlCl₃, (b) Al(OH)₃ and (c) Al(H₂PO₄)₃.

사용한 Varian associates model WL-112 wide line NMR spectrometer의 probe가 알루미늄 금속으로 제조되었기 때문에 Al²⁷ NMR 공명선은 시료의 Al²⁷ 공명선과 알루미늄 probe의 공명선이 중첩되어 얻어진다. 그림에서 probe란 표기는 알루미늄 probe의 공명선을 나타내고 있다. 그리고 공명 진동수가 낮아질수록 알루미늄 probe의 공명선은 ν_0 위치로 이동하여 시료의 Al²⁷ 공명선과 겹쳐서 관측되었다.

AlCl₃ 다결정은 육방정계 (hexagonal system) 로 8면체형의 6배위로 Al이 Cl과 결합하고 있다. Al²⁷NMR선은 그림 1 - A에서 보는 바와 같이 $m = -\frac{5}{2} \leftrightarrow m = -\frac{3}{2}$, $m = -\frac{3}{2} \leftrightarrow m = -\frac{1}{2}$, $m = -\frac{1}{2} \leftrightarrow m = \frac{1}{2}$, $m = \frac{1}{2} \leftrightarrow m = \frac{3}{2}$, $m = \frac{3}{2} \leftrightarrow m = \frac{5}{2}$ 천이에 대응하는 5개의 공명선이 관측되었다. ν_0 를 변화시켜서 얻은 AlCl₃의 Al²⁷NMR선은 위성천이 (satellite transition)에 대응하는 공명선의 위치가 ν_0 위치로부터 이동하지 않고 일정하였다. 이것은 전기 사중극 효과 (quadrupole effect)의 1차 섭동을 의미한다. 그리고 중앙천이 (central transition; $m = \frac{1}{2} \leftrightarrow m = -\frac{1}{2}$)에 대응하는 Al²⁷NMR선의 선폭 (linewidth)은 공명 진동수의 함수로서 그림 2에서 보는 바와 같이 ν_0 가 변화함에도 불구하고 일정한 선폭을 갖고 있었다. 이것은 중심 공

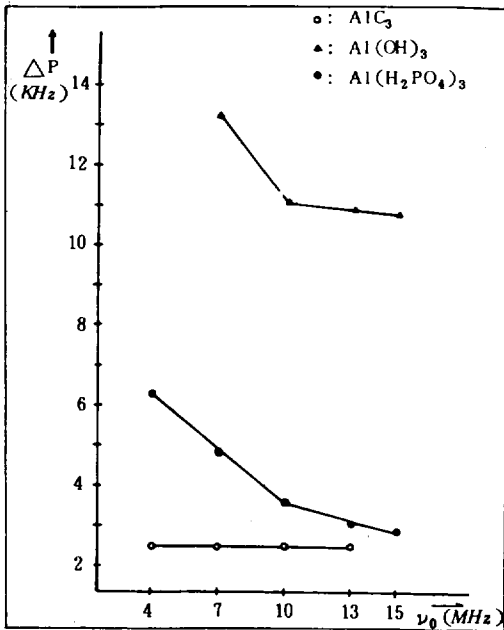


Fig 2. The linewidths (ΔP) of the Al²⁷NMR lines due to the central transition against the resonance frequency.

명선의 원인이 되는 중앙천이가 전기 사중극 효과의 1차 섭동에 기인한다고 볼 수 있다.

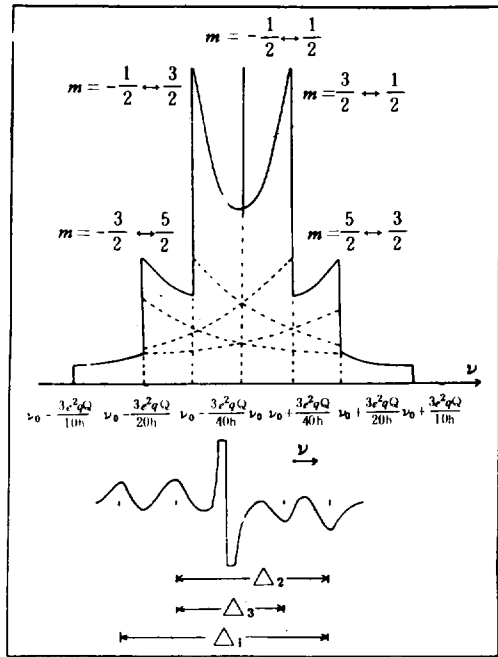


Fig 3. Powder patterns for the satellite transition in the presence of a first order nuclear quadrupole interaction (at $I = 5/2$ and $\eta = 0$).

그림 3은 핵주위의 전하분포가 대칭으로부터 벗어난 정도를 나타내는 매개변수 η (electric field gradient asymmetry parameter) = 0 이고 전기 사중극 효과의 1차 섭동인 경우에 powder pattern을 나타낸 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이 Δ_1 , Δ_2 , Δ_3 를 진동수 단위로 측정하여 다음 (1)식을 사용하면 핵전기 사중극 상호작용의 크기를 나타내는 e^2qQ/h (핵 사중극 결합상수; nuclear quadrupole coupling constant)을 구할 수 있다.

$$\Delta_1 = \frac{6e^2qQ}{20h}$$

$$\begin{aligned} \Delta_2 &= \frac{9 e^2 q Q}{40 h} & (1) \\ \Delta_3 &= \frac{6 e^2 q Q}{40 h} \end{aligned}$$

이와 같이 하여 AlCl₃ 다결정의 비대칭 인자 $\eta = 0$, $e^2 q Q / h = 450$ kHz를 얻었다. $\eta = 0$ 이라는 것은 알루미늄원자핵 부근의 전하 분포가 축대칭임을 의미한다.

Al(OH)₃ 다결정의 Al²⁷ NMR 흡수곡선에서 $m = -\frac{5}{2} \leftrightarrow m = -\frac{3}{2}$, $m = -\frac{3}{2} \leftrightarrow m = -\frac{1}{2}$, $m = -\frac{1}{2} \leftrightarrow m = \frac{1}{2}$ 천이에 대응하는 공명선은 공명 진동수의 변화에도 불구하고 관측되었으나 $m = \frac{3}{2} \leftrightarrow m = \frac{5}{2}$ 천이에 대응하는 공명선은 전혀 관측되지 않았다. 그러나 $m = \frac{1}{2} \leftrightarrow m = \frac{3}{2}$ 천이에 대응하는 공명선은 10 MHz 이하의 공명 진동수에서 관측되었다. 공명 진동수가 낮아질수록 알루미늄 probe의 공명선은 ν_0 위치에 가까워지고 시료의 Al²⁷ 공명선은 ν_0 위치에서 멀어졌다. 그래서 낮은 공명 진동수에서 알루미늄 probe의 공명선과 $m = \frac{1}{2} \leftrightarrow m = \frac{3}{2}$ 천이에 대응하는 공명선을 확실하게 구별할 수 있었다. 그림 1-B는 $\nu_0 = 13$ MHz에서 얻은 Al(OH)₃ 다결정의 Al²⁷ NMR 흡수곡선이다.

그림 2에서 보는 바와 같이 Al(OH)₃ 다결정의 중앙천이 ($m = -\frac{1}{2} \leftrightarrow m = \frac{1}{2}$ transition)에 대응하는 공명선의 선폭은 ν_0 가 증가함에 따라 감소하다가 일정하게 됨을 알 수 있다. 이것은 중앙천이가 전기 사중극 효과의 2차 섭동에 기인한 것이다.

전기 사중극 효과의 2차 섭동에 의한 실험 공명선들과 공명선 모양이 비슷한 이론적인 곡선 (Baughter, et al, 1965)을 찾아서 그림 4에서 보는 바와 같이 Δ_1 , Δ_2 , Δ_3 을 진동수 단위로 측정하여 아래에 (2)식(Park, 1970)을 사용하면

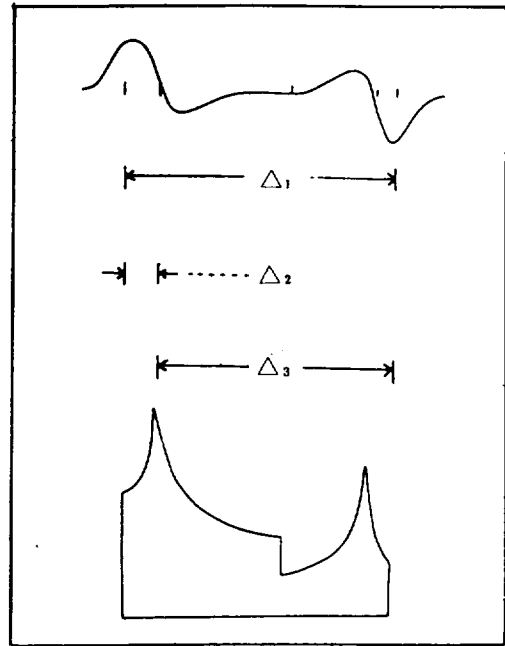


Fig 4. Graphic illustration of Δ_1 , Δ_2 and Δ_3 to be measured in experimental spectrum for the value of η less than 1/3.

$e^2 q Q / h$ 와 η 를 구할 수 있다.

$$\Delta_1 = \frac{A}{6} (\eta^2 + 22\eta + 25) \tag{2}$$

$$\Delta_2 = \frac{A}{6} (\eta^2 - 10\eta + 25)$$

$$\Delta_3 = \frac{16}{6} A \eta$$

$$\begin{aligned} A &= \frac{\nu Q^2}{24 \nu_0} \left[I(I+1) - \frac{3}{4} \right] \\ &= \left[\frac{3 e^2 q Q}{2 I(2I-1) h} \right]^2 \cdot \frac{(I(I+1) - \frac{3}{4})}{24 \nu_0} \end{aligned}$$

$$I = \frac{5}{2} \text{인 알루미늄의 경우는 } A = \frac{3}{400 \nu_0} \left(\frac{e^2 q Q}{h} \right)^2$$

알루미늄원자에 OH단위가 6개 배위하며 8면체의 한 모서리를 공유한 층상구조를 이루고 있는 Al(OH)₃ 다결정의 $\frac{e^2 q Q}{h} = 710$ kHz ($\eta = 0$ 로 가정하였을 때)를 (2)식을 이용하여 얻었다.

$\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 다결정의 경우는 그림 1 - C에서 보는 바와 같이 각 천이에 대응하는 5개의 공명선이 관측되었다. 공명 진동수를 변화시켜서 얻은 Al^{27} NMR 공명선에서 각 천이에 대응하는 공명선은 ν_0 위치로부터 이동이 없었다. 그러나 중앙천이에 대응하는 공명선의 선폭은 그림 2에서 보는 바와 같이 공명 진동수가 증가하는데 따라 감소하고 있다. 이것은 중앙천이에서 전기 사중극 상호작용에 의한 broadening임을 알 수 있다. 1차 섭동 전기 사중극 효과에 의한, 위성천이에 대응하는 공명선으로부터 (1)식을 사용하여 $\eta = 0$, $e^2qQ/h = 936\text{kHz}$ 를 얻었다. 이상의 결과에서 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 다결정은 알루미늄원자핵 부근의 전자분포가 축대칭임을 알 수 있고 H_2PO_4 단위의 산소원자와 6배위로 알루미늄원자가 결합하고 있다고 보여진다.

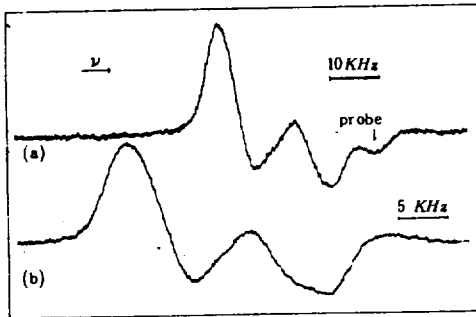


Fig 5. The Al^{27} NMR absorption spectrum for the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ crystalline compound obtained at the spectrometer frequency (a) $\nu_0 = 10$ MHz (b) $\nu_0 = 12$ MHz, respectively.

그림 5는 유리와 다결정을 제조하는데 사용되는 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (corundum) 다결정의 Al^{27} 분산 공명선 (Al^{27} NMR dispersion spectrum) 이다. 그림에서 보는 바와 같이 공명 진동수가 증가하는데 따라 공명선폭이 감소하고 있다. 이것은 중앙천이의 2차 전기 사중극 효과에 의한 broadening임을 알 수 있다. 중앙천이의 전기

사중극 효과의 2차 섭동에서 (2)식을 이용하여 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 다결정의 비대칭 인자와 핵 사중극 결합상수는 각각 $\eta = 0.1$ 과 $e^2qQ/h = 2.37\text{MHz}$ 를 얻었다. 중앙천이는 2차 전기 사중극 효과의 asymmetric shape 특성에 의해 넓어졌고 위성천이에 의해 넓어진 공명선폭은 관측치 못하였다.

본 실험에서 취급한 6배위 알루미늄원자의 핵 사중극 결합상수 (e^2qQ/h)의 값은 4배위 알루미늄원자의 e^2qQ/h 의 값 ($2.43 \sim 4.53\text{MHz}$) 들에 (Bishop, 1965) 비해 매우 작음을 알 수 있다. 그리고 4배위 알루미늄원자의 Al^{27} NMR 중앙천이에 의한 공명선의 선폭은 대략 $60 \sim 70\text{kHz}$ 정도이고 반면에 6배위 알루미늄원자의 Al^{27} NMR 중앙천이에 의한 공명선의 선폭은 대략 $10 \sim 15\text{kHz}$ 내에 있고, 4배위 알루미늄원자의 Al^{27} NMR 위성천이에 의한 공명선들 사이 ($m = -\frac{3}{2} \leftrightarrow m = -\frac{1}{2}$ 과 $m = \frac{1}{2} \leftrightarrow m = \frac{3}{2}$)의 공명선폭은 $140 \sim 160\text{kHz}$ 또 다른 위성천이 ($m = -\frac{5}{2} \leftrightarrow m = -\frac{3}{2}$ 과 $m = \frac{3}{2} \leftrightarrow m = \frac{5}{2}$)의 공명선폭은 $250 \sim 270\text{kHz}$ 영역에서 일어나므로 유리 내에 6배위 알루미늄원자와 4배위 알루미늄원자의 존재 여부를 공명선 모양으로부터 분별할 수 있다.

그러므로 본 실험에서 조사한 Al^{27} NMR에 대한 데이터와 시료를 제조하는데 사용하는 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 Al^{27} NMR lineshape를 이용하면, 구조를 규명하고자 하는 물질의 Al^{27} NMR 공명선과 비교 분석하여 결정구조나 유리질의 내부구조를 정확하게 규명할 수 있으리라 본다.

參 考 文 獻

- Abragam, A., 1961, The principles of nuclear magnetism, Clarendon Press, Oxford.
- Babock, C.L., 1977, Silicate glass technology methods, John Wiley and Sons, New York.
- Baughter, P.J., Kriz, H.M., Taylor, P.C. and Bray, P.J., 1965, NMR Quadrupole lineshape library, Brown university.
- Bishop, S.G., 1965, Ph. D. thesis; NMR Studies of calcium boroaluminate glasses and NMR Studies of diffusion in glassy & crystalline lithium borates, Brown University.
- Bray, P.J., 1967, Magnetic resonance studies of bonding structures and diffusion in crystalline and vitreous solid, Plenum Press, New York.
- Bray, P.J., 1970, NMR Studies of glass and related crystalline solid, Plenum Press, New York.
- 강정우 · 소철섭 · 김영호 · 정석종 · 조동산 · 박만장, 1981, 산화물유리인 $PbO \cdot Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ 의 구조와 물리적 성질에 관한 연구, 고려대 이공론집, 제 22 집, 81-92.
- 강정우 · 홍석경 · 정석종 · 박만장, 1982, $SrO-B_2O_3-Al_2O_3$ 유리체의 구조와 물리적 특성, 고려대 이공론집, 제 23 집, 201-208.
- Park, M.J., 1970, Ph. D. thesis; B^{11} NMR Lineshapes from various polycrystalline compounds and glasses in the strontium borate and manganese borate systems, Brown university.
- Slichter, C.P., 1978, Principles of magnetic resonance, Second revised and expanded Ed, springverlag, New York.
- Song, S.K., kang, J.W., Chung, S.J. and Park, M.J., 1980, Determination of the structure of $2SrO-B_2O_3 \cdot Al_2O_3$ glass and crystalline compounds using the B^{11} NMR technique, J. Korean physical soc., 14, 59-66.