

γ -선에 조사된 황산 암모늄 단결정의 상자성 결합에 관한 전자스핀공명 연구

呂鐵鉉 · 金銀玉*

연세대학교 이과대학 화학과

*프랑스 Bordeaux 1 대학 고체화학연구실
(1984. 5. 3. 접수)

ESR Study on Paramagnetic Defects of the γ -irradiated Ammonium Sulfate Single Crystal

Chul Hyun Yo and Eun Ok Kim*

Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120, Korea

*Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux 1, France

(Received May 3, 1984)

요약. 상온에서 γ -선 조사에 의해 생긴 황산암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) 단결정 내의 방사선 손상은 몇 개의 상자성 중심을 형성한다. X-band 전자스핀 공명분석기(ESR spectrometer)로 전자스핀공명 스펙트럼을 얻었고 피크의 세기가 가장 큰 $g=2.0036$ 인 Gauss 형의 등방성 피크는 SO_3^- 가 피크임을 알았다. 직교하는 세축 a, b, c로 그 단결정을 회전시키면서 ESR 스펙트럼을 얻어 각도 의존성을 보았다. g -값은 등방성 피크와 무등방성 피크의 상대적 위치로 부터 구하였고 각 상자성 종들의 g -값의 3×3 matrix 원소들을 대각화하여 특성 주 g -값과 방향여현을 얻었다. 이 특성 주 g -값과 방향여현으로 분석한 결과 황산암모늄 단결정내에는 무등방성 피크에 해당하는 SO_4^- , SO_2^- 및 전자 과잉 중심들의 상자성 결합이 존재함을 확인하였다.

ABSTRACT. Radiation damage in a single crystal of ammonium sulfate caused by γ -irradiation at room temperature has given rise to several paramagnetic centers. Electron spin resonance (ESR) spectra of crystal are obtained with the X-band EPR spectrometer at room temperature. An intense and isotropic peak of Gaussian shape at $g=2.0036$ is assigned to SO_3^- , which shows power saturation effects. Angular dependence of spectra is studied for the rotations about three mutually perpendicular axes a, b and c. The g -values are obtained from the relative distances between isotropic peak of SO_3^- and anisotropic peak of the species. Principal g -values and direction cosines were calculated by diagonalizing the 3×3 matrix whose elements are the g -values for each species. From the analysis of characteristic principal g -values and direction cosines for ammonium sulfate single crystal, anisotropic peaks corresponding to SO_4^- , SO_2^- and defect structure corresponding to electron excess type are identified.

1. 서 론

최초의 ESR 실험¹이 시작된 이래 ESR 분광

학의 특성²을 사용하여 상자성 기들의 확인뿐만 아니라 결정격자에 대한 그 기들의 대칭관계나 주위와의 상호작용을 알아내는 데도 이용된다.

γ -선을 조사시킨 알칼리 황산염 단결정의 ESR 연구를^{3~6} 통해 SO_4^- , SO_3^- , SO_2^- 및 O_3^- 기들의 상자성 결합들이 단결정내에 생성됨을 발표한 바 있다.

한편 Sazuki 와 Abe 는 γ -선을 조사한 황산암모늄 단결정에 관한 ESR 연구를⁷ 짧은 보고서 (short note)로 발표한 바 있으나 ESR 스펙트럼 기록과 분석이 명료하지 않았다. 이는 적당한 크기의 단결정 생성이 어려움으로 스픈농도가 적어 스펙트럼 분석에 어려움이 있었던 것으로 생각한다. 그러므로 본 연구는 최적조건에서 황산암모늄 포화용액으로부터 단결정을 생성시켜 20×10^6 Röntgen의 γ -선 조사로 스픈농도를 증가시켜 실온에서 작은 단결정이나마 성공적으로 실험을 수행하여 분해능이 높은 (high resolution) ESR 스펙트럼을 얻었다.

그리고 이 스펙트럼의 각도 의존성을 분석하여 각 상자성 종들을 분리하고 각 상자성 종들의 g-값을 계산하였다. 이들 g-값을 Computer Program에 의하여 대각화하여 각 상자성 종에 대응하는 주 g-값과 방향여현 (direction cosine)을 구함으로써 상자성 결합구조를 확인 분석하였다.

2. 실 험

단결정생성 및 시료분석. 3 차 중류수에 Merck 제 초순도 황산암모늄을 용해시켜 포화용액을 만들었다. 이용액을 여러개의 샤아레에 나누어 넣은 후 냉각 증발법으로 황산암모늄 단결정을 얻었다. 이때의 최적조건은 단결정 생성시 용기부근에 동오가 없어야 하고, 실내온도를 약 20°C로 고정을 시키고, 물의 증발이 용이하도록 공기유통이 잘되고, 이물질에 오염되지 않도록 격리하여야 하는 것이다. 이런 조건에서 얻은 단결정은 투명한 무색 직육 면체형 (orthorombic)의 황산암모늄 단결정이었다.

단결정은 편광현미경으로 관찰할 때 회전각 2° 범위에서 소광현상이 결정전체에 명확하게 나타난다. 생성시킨 결정을 편광현미경 (polarized microscope; Leitz, Wetzlar, 700422 German)으로 관찰하여 단결정이 아닌 부분을 절단하여 순수한 단결정만을 시료로 취하였다.

실험방법. 방사선을 쪼이치 않은 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 단결정에서는 ESR 피크를 기대할 수 없었다. 조사된 방사선의 에너지는 분자를 자유기로 만들거나 여기된 분자를 형성한다.

시료단결정에 약 40시간 정도 (20×10^6 Röntgen) γ -선을 조사하면 각종 상자성 중심을 갖는 기들을 형성한다. ESR 피크에 영향을 주지 않는 접착제로 단결정 시료를 각도기 (goniometer)의 석영막대에 고정시켜 캐비티 (cavity)에 위치하게 한다. 상온에서 Varian E-line EPR spectrometer (X-band)로 ESR 피크를 얻었다.

동방성의 SO_3^- 피크는 기준피크로 쓰이는 DPPH(2,2'-diphenyl-1-picrylhydrazyl)와 같은 자기장에서 나타나는 b 축으로 회전시키면 약간 세기 변화가 있긴 하지만 위치나 높이 선 나비 (line width)의 변화는 없고, a 축이나 c 축에 대해 회전시켜도 세기변화가 없으므로 전실험과정에서 DPPH는 사용하지 않았다.

최적 마이크로 파력은 SO_3^- 기의 피크세기 (I)와 마이크로 파력 (microwave power; P)의 평방근과의 관계를 도시 (I vs. \sqrt{P})하여 직선이 곡선으로 변화하기 직전의 마이크로 파력이 된다.

본 실험에서는 다음과 같은 최적조건에 대응하는 파라메터 (parameters)를 사용하여 ESR 스펙트럼을 얻었다.

Scan Range: ± 100 gauss
Field Set: 3395.5 gauss,
Time Constant: 0.128 sec.
Scan Time: 2min.,
Modulation Amplitude: 0.63gauss
Modulation Frequency: 100KHz,
Receiver Gain: $3.2 \times 10^3 \sim 6.0 \times 10^3$
Microwave Frequency: 9.48 GHz
Microwave Power: 20.0mW.

3. 실험 결과

Fig. 1은 γ -선에 조사된 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 단결정내 상자성 중심들의 피크이다. 중심부에 동방성의 포화된 큰 세기의 피크가 SO_3^- 기이고 나머지 3개의 피크는 아직 확인되지 않았으므로 A, B 및 C로 표시하였다. A, B 및 C 피크들이 모두

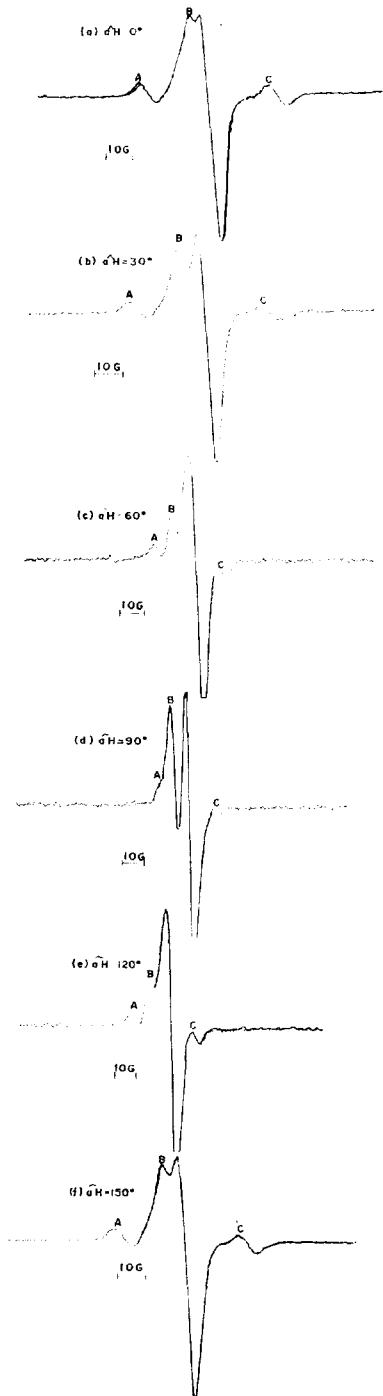


Fig. 1. ESR spectra of the γ -irradiated $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ single crystal at room temperature: the angle between a-axis and the magnetic field (or $a\hat{H}$) with the rotating b-axis are (a) 0° , (b) 30° , (c) 60° , (d) 90° , (e) 120° and (f) 150° .

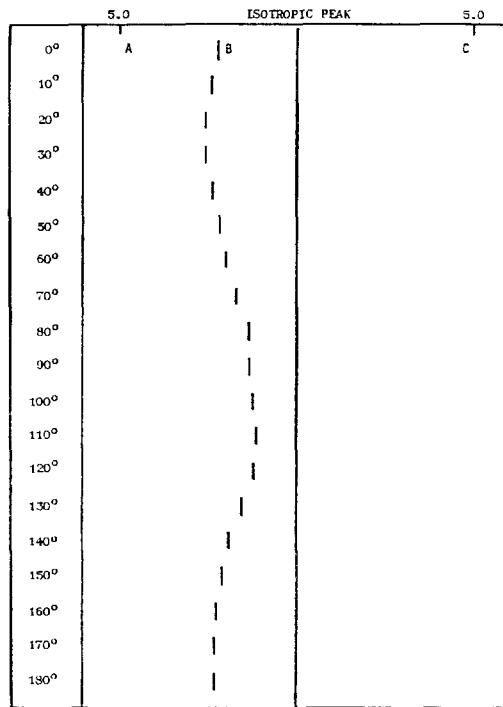


Fig. 2. Angular variation of the ESR line positions of the paramagnetic species relative to the isotropic straight line of SO_3^- radical for rotation about a-axis starting from $b \parallel H$ and $c \perp H$ in b-c plane.

무등방성이므로 b 축을 회전축으로 하고, a 축과 자장과의 각도를 각각 $0^\circ, 30^\circ, 60^\circ, 90^\circ, 120^\circ, 150^\circ$ 로 회전시킬 때 각종 피크들의 선위치가 변위한다. 자장은 원쪽에서 오른쪽으로 갈수록 증가한다. 직교하는 세 축인 a, b, c 축 중 하나를 회전축으로 하고 자장과 결정면이 이루는 각도를 0° 에서 180° 까지 10° 간격으로 ESR 스펙트럼을 기록하였다. 이와 같은 실험을 모든 축에 대해 반복하였다. 각 피크들의 선 위치만을 그래프에 옮겨 그린 것을 Fig. 2, 3 및 Fig. 4에서 볼 수 있다. 회전축이 다르고 결정면과 자장이 이루는 각도가 변하여도 주기성을 이용하여 피크가 어느 상자성 중심의 종에 해당하는가를 구별할 수 있었다.

동방성 SO_3^- 피크에 대한 A, B 및 C 피크의 상대적인 선위치로 부터 계산한 g-값들은 Table 1, Table 2 및 Table 3에서 보는 바와 같다. Fig. 3

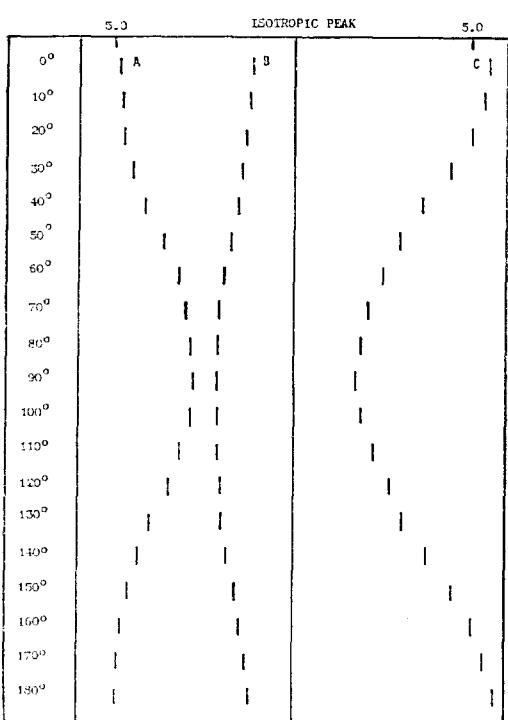


Fig. 3. Angular variation of the ESR line positions of the paramagnetic species relative to the isotropic straight line of SO_3^- radical for rotation about b-axis starting from $a//H$ and $c\perp H$ in a-c plane.

에서 보는 바와 같이 b축을 회전축으로 하고 $a//H$ 에서 시작하여 자장과 a축과의 각도변화에 따른 스펙트럼을 기록하였다. $\hat{a}H=90^\circ$ 는 $\hat{c}H=0^\circ$ 에 대응하며 $\hat{c}H=0^\circ$ 로부터 c축과 자장간의 각도로 표시하는 것이 A, B 및 C종들을 각도의 대응관계로 부터 분리하는데 편리하다. 그런고로 Table 2에서는 $\hat{c}H=0^\circ$ 으로부터 시작하여 각도변화 시킨것으로 환산하여 g값들을 수록하였다. 같은 방법으로 g^2 값을 회전각에 대하여 도시한 것은 Fig. 5, 6 및 Fig. 7에서 보는 바와 같다. 이들 그림에서 각 45° , 90° 및 135° 인 경우의 g^2 값을 다음 관계식⁹에 대입하여 3×3 매트릭스 원소들을 구한다.

$$g^2 = g_{xx}^2 \cos^2\theta + 2g_{xy}^2 \sin\theta \cdot \cos\theta + g_{yy}^2 \sin^2\theta \quad (1)$$

$$g^2 = g_{yy}^2 \cos^2\theta + 2g_{yz}^2 \sin\theta \cdot \cos\theta + g_{zz}^2 \sin^2\theta \quad (2)$$

$$g^2 = g_{zz}^2 \cos^2\theta + 2g_{zx}^2 \sin\theta \cdot \cos\theta + g_{xx}^2 \sin^2\theta \quad (3)$$

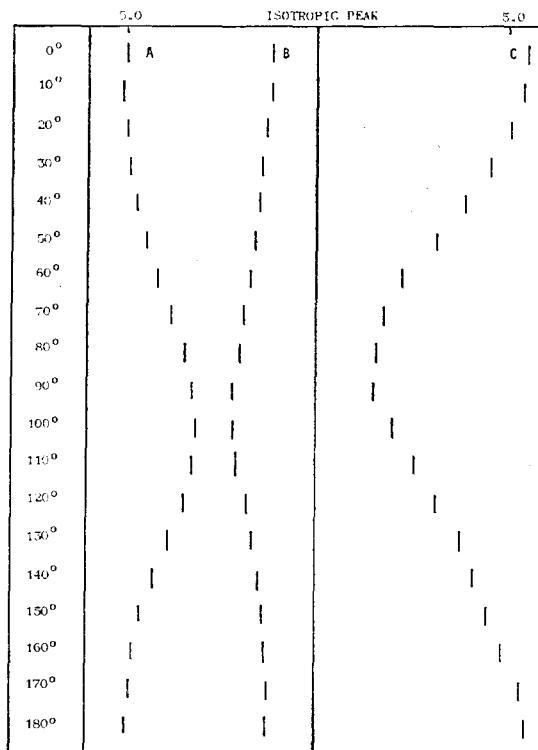


Fig. 4. Angular variation of the ESR line positions of the paramagnetic species relative to the isotropic straight line of SO_3^- radical for rotation about c-axis starting from $a//H$ and $b\perp H$ in a-b plane.

또 다른 방법으로는 g^2 -값의 최대치, g^2 -값의 최소치 그리고 최대와 최소 g^2 -값일 때의 θ -값 등을 이용하여 Schonland 법⁸으로 3×3 매트릭스 원소들을 구할 수도 있다.

Table 4는 각종에 해당하는 g -값의 3×3 매트릭스 원소들을 컴퓨터 프로그래밍으로 대각화하여 얻은 주 g -값 (g_{xx} , g_{yy} , g_{zz})들과 이에 대응하는 방향여현 (direction cosine) 들이다.

4. 고 찰

최적조건에서 생성한 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 결정 중 회전 각 2° 범위에서 편광현미경의 소광현상이 동시에 명확히 나타나는 부분만을 분리시켜 단결정 시료로 사용하였다. 이 단결정을 유리용기 (vial)에 넣은 채 ^{60}Co 방사선 방출기로 약 40시간 (20×10^6 렌트겐) 정도 γ -선을 조사 시켰다.

Table 1. Angular variation of g-values of the paramagnetic species of the γ -irradiated $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ crystal for rotation about a-axis from $b \parallel H$ and $a-c$ plane $\perp H$

Angle($^\circ$)	g_A	g_B	g_C
0		2.0101	
10		2.0107	
20		2.0113	
30		2.0112	
40		2.0107	
50		2.0101	
60		2.0095	
70		2.0086	
80		2.0077	
90		2.0076	
100		2.0073	
110		2.0071	
120		2.0073	
130		2.0083	
140		2.0092	
150		2.0100	
160		2.0104	
170		2.0104	
180		2.0106	

Table 2. Angular variation of g-values of the paramagnetic species of the γ -irradiated $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ crystal for rotation about b-axis from $c \parallel H$ and $b-a$ plane $\perp H$

Angle($^\circ$)	g_A	g_B	g_C
0	2.0119	2.0100	1.9985
10	2.0122	2.0098	1.9980
20	2.0131	2.0098	1.9968
30	2.0140	2.0098	1.9957
40	2.0155	2.0095	1.9945
50	2.0164	2.0092	1.9926
60	2.0173	2.0083	1.9904
70	2.0179	2.0080	1.9987
80	2.0182	2.0074	1.9878
90	2.0182	2.0071	1.9875
100	2.0182	2.0071	1.9875
110	2.0179	2.0073	1.9880
120	2.0177	2.0074	1.9890
130	2.0170	2.0079	1.9907
140	2.0161	2.0083	1.9930
150	2.0145	2.0089	1.9950
160	2.0131	2.0094	1.9963
170	2.0125	2.0098	1.9974
180	2.0122	2.0100	1.9980

Table 3. Angular variation of g-values of the paramagnetic species of the γ -irradiated $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ crystal for rotation about c-axis from $a \parallel H$ and $c-b$ plane $\perp H$

Angle($^\circ$)	g_A	g_B	g_C
0	2.0186	2.0071	1.9875
10	2.0188	2.0071	1.9878
20	2.0185	2.0076	1.9887
30	2.0182	2.0079	1.9904
40	2.0176	2.0082	1.9923
50	2.0170	2.0083	1.9945
60	2.0161	2.0088	1.9971
70	2.0149	2.0092	1.9985
80	2.0138	2.0095	1.9990
90	2.0132	2.0101	1.9992
100	2.0131	2.0100	1.9977
110	2.0134	2.0098	1.9960
120	2.0140	2.0089	1.9945
130	2.0152	2.0085	1.9926
140	2.0164	2.0080	1.9916
150	2.0173	2.0077	1.9904
160	2.0179	2.0076	1.9892
170	2.0182	2.0074	1.9875
180	2.0185	2.0073	1.9875

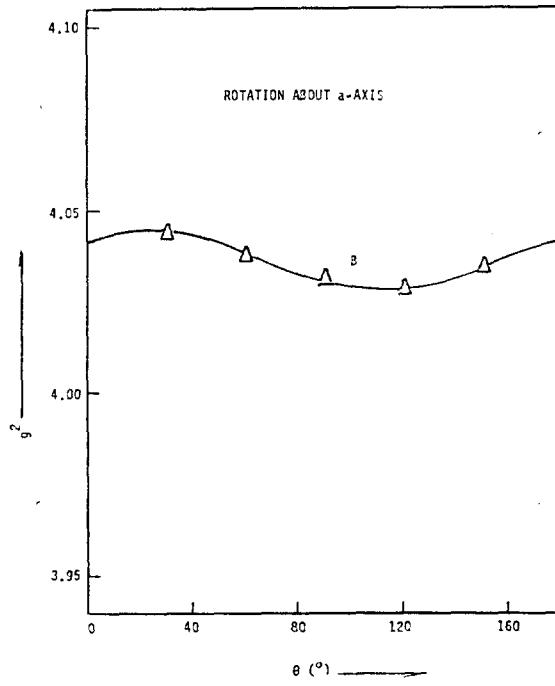
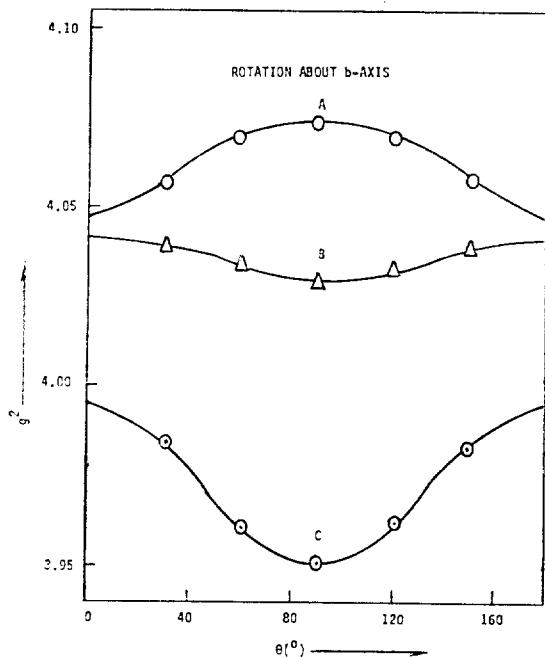
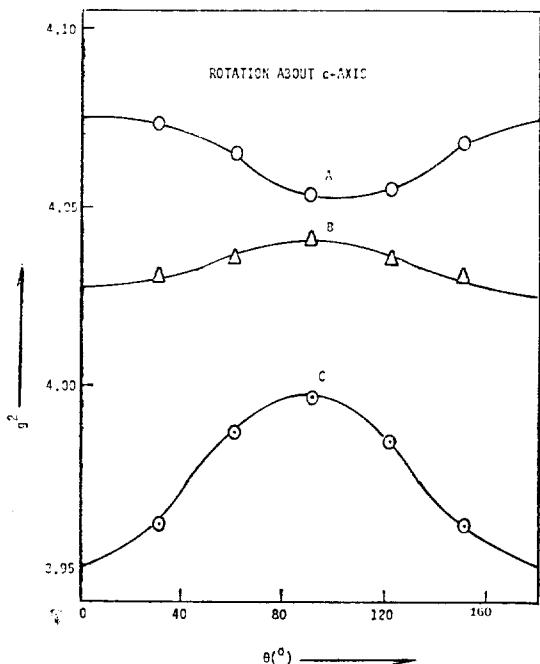


Fig. 5. Plot of g^2 vs. θ for rotation about a-axis.

Fig. 6. Plot of g^2 vs. θ for rotation about b-axis.Fig. 7. Plot of g^2 vs. θ for rotation about c-axis.Table 4. Principal g-values and direction cosines of the paramagnetic species of the γ -irradiated $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ crystal at room temperature.

Species	Principal g values	Direction cosines		
		0.8763	0.4393	-0.1979
A	2.0134	0.8763	0.4393	-0.1979
	2.0113	0.4106	-0.8957	-0.1705
	2.0187	-0.2521	0.0682	-0.9653
B	2.0070	0.0314	-0.9826	0.1833
	2.0102	-0.3247	-0.1834	-0.9279
	2.0082	0.9453	-0.0304	-0.3248
C	1.9874	-0.0195	-0.6171	0.7866
	2.0008	-0.0847	-0.7829	-0.6163
	1.9985	0.9962	-0.0786	-0.0370

이와같이 γ -선에 조사된 황산암모늄 단결정에는 자유기가 형성 트랩되어 양자화되므로 손상 중심 또는 상자성 중심을 만든다. Fig. 1에서 중심부에 가장 강도가 큰 피크는 g 값이 2.0036인 DPPH와 유사한 등방성 피크이고 다른 무등방성 미지의 피크들은 A, B 및 C로 표시하였다.

A와 B 종들은 SO_3^- 기보다 낮은 자장범위에서 나타나고 C 종은 그보다 높은 자장범위에서 나타난다. Fig. 1에서 (a)의 스펙트라는 $a\hat{H}=0^\circ$ 인 경우의 피크들로 $a\hat{H}=30^\circ$ 인 (b)에서는 A 피크는 높은 자장쪽이동(upperfield shift)이 일어나고 B와 C 피크들은 낮은 자장쪽이동(lower field shift)이 일어났다. 이러한 경향은 (c)와 (d)의 경우까지 계속되고, (d)스펙트라에서는 A와 B 피크들이 겹쳐(overlapping)져서 구별이 어렵지만 이들 선위치 이동의 주기성으로 구별할 수 있었다. (e)와 (f)에서는 반대로 A 피크는 낮은 자장쪽으로 B와 C 피크들은 높은 자장쪽으로 각각 이동함을 보여준다. 그러나 $a\hat{H}=180^\circ$ 의 스펙트라는 $a\hat{H}=0^\circ$ 의 스펙트라와 동일하며 선위치는 원위치로 환원되는 것이다.

회전축을 a 축으로 하고 자장과 b 축 간에 이루는 각도를 0° 에서 180° 까지 10° 간격으로 회전하면서 기록한 ESR 스펙트라의 선위치만을 Fig. 2에 그려서 무등방성 피크의 각도 의존성을 볼 수가 있었다. 같은 방법으로 b 축 및 c 축의 회전축인 경우도 각각 Fig. 3과 Fig. 4에서 그들 각

도 의존성을 보여준다. 이같이 선위치들의 각도 의존성을 일목 요연하게 그리지 않고서는 ESR 스펙트라로부터 어떤 피크가 어떤 상자성종에 해당하는 피크인가를 구별하는 것은 불가능하다. 각종에 해당하는 피크를 보면 최소 자장에서 나타난 피크와 최대 자장에서 나타난 피크는 90° 간격으로 주기성을 나타낸다. 등방성 SO_3^- 기의 선위치에 대한 다른 상자성종들(*A*, *B* 및 *C*)의 상대적인 선위치간 거리로부터 구한 자장의 값을 다음식(10)에 대입하여 각 상자성종들의 *g*-값을 계산하여 Tables 1, 2 및 3에 수록하였다.

$$g_C = g_{\text{ref}} \left(1 + \frac{H_{\text{ref}} - H_C}{H_C} \right) \text{ 또는}$$

$$g = 2.0036 \left(1 - \frac{\delta H}{H} \right) \quad (4)$$

여기서 H_{ref} 는 SO_3^- 기의 피크가 나타난 자장, H_C 는 다른 종들의 피크가 나타난 자장, g_C 또는 g 는 구하려는 각 상자성종들의 *g*-값 및 g_{ref} 는 DPPH 또는 SO_3^- 기의 *g*-값이다.

한 예로서 Table 2에서 *A*종의 *g*-값(g_A)은 $\hat{cH} = 0^\circ$ 에서 2.0119로 최소치를 갖고 $\hat{cH} = 90^\circ$ 에서 2.0182로 최대치를 갖는다. 한편 g_B 는 $\hat{cH} = 0^\circ$ 에서 최대치, $\hat{cH} = 90^\circ$ 에서 최소치를 갖는다. 이와같이 g_C 도 90° 간격으로 최대치와 최소치가 주기적으로 나타난다. 자장에 대한 전체 회전각도 범위에서 g_A 와 g_B 는 2.0036보다 크며 g_C 는 2.0036보다 작은 범위에서 각각 각도 의존성을 보인다.

*Fig. 5~7*에서 주기성을 만족하는 필요한 g^2 값들을 (1)~(3)식에 대입하여 *g* 값의 3×3 매트릭스 원소들을 구한값과 대응하는 상자성종에 대하여 g^2 값의 최대치, 최소치, 최대치를 갖는 각도 및 최소치를 갖는 각도 등을 대입하여 최소자승법으로 구하는 Schonland법⁸으로 얻은 9매트릭스원소들의 값이 동일함을 확인하였다. 이들 원소를 대각화하여 얻은 주 *g* 값들(g_{xx}, g_{yy}, g_{zz})과 방향여현(direction cosine)들은 각 상자성종들의 특성 값으로 Table 4에서 보는 바와 같다.

*A*종의 주 *g* 값의 평균치(g_{av})는 2.0145로서 *B* 종 및 *C* 종의 g_{av} 인 2.0085와 1.9158보다 가장

큰 값을 갖는다.

이는 자장의 증가에 따른 에너지 갈라짐(energy splitting)이 *A* 종이 가장커서 낮은 자장에서 공명흡수가 일어나고 *B* 종과 *C* 종은 더 높은 자장에서 각각 피크를 보인다. Moorthy 와 Weiss¹¹는 CdSO_4 단결정내에서 SO_4^- 기의 g_{av} 가 2.0125임을 발표하고 Atkins 와 공동연구자들¹²은 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 결정내에 존재하는 SO_4^- 기의 g_{av} 가 2.0149임을 밝힌 바 있다. 한편 Bloom 과 그 공동연구자들¹³은 SO_4^- 기가 BaSO_4 단결정과 K_2SO_4 단결정에 존재할때 g_{av} 가 각각 2.0153, 2.0202임을 밝힌 바 있다. 이상과 같은 결과로서 SO_4^- 기가 존재하는 단결정의 종류에 따라 특성 g_{av} 값에는 약간의 차이를 보이며 또한 방향여현도 다르다. 그러므로 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 단결정내에 존재하는 상자성종 *A*는 SO_4^- 기 임을 확정할 수 있다.

상자성종 *B*의 g_{av} 는 2.0085로서 *A* 종의 g_{av} 보다는 작고 *C* 종의 g_{av} 보다는 크다. 이미 발표된 문헌¹³을 보면 SO_2^- 기도 BaSO_4 단결정과 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 단결정내에 존재할때 g_{av} 가 각각 2.0074와 2.0058로 서로 다름을 알 수 있다. X-선에 조사된 Na_2SO_4 단결정내에 존재하는 SO_2^- 기의 g_{av} ⁵와 γ -선에 조사된 K_2SO_4 단결정내에 존재하는 SO_2^- 기의 g_{av} ¹⁴도 각각 2.0063과 2.0118임을 밝힌 바 있다. 이와같은 사실을 비교할 때 상자성종 *B*를 SO_2^- 기로 할당하는 것은 합리적인 사실이다.

g_{av} 가 1.9956인 상자성종 *C*는 등방성 SO_3^- 기보다 높은 자장에서 피크를 보인다. X-선에 조사된 K_2SO_4 의 상자성중심 연구⁴에서 등방성 주 *g* 값이 1.9960인 피크는 어떤 특수기로 할당하지 않고 전자형 중심(electron type center)으로 정하였다. KCl , KBr 및 KI 등의 결정내에 존재하는 F-중심들의 g_{av} ¹⁵가 1.9820인 것도 전자과잉 중심으로 설명하였다. 그런고로 *C* 종은 전자형중심으로 할당하는 것이 타당하다. F-중심은 음이온 공위같은 격자결함에 트랩된 한 전자와 결합하거나 또는 쉽게 전자를 트랩시켜 상자성이 되도록 하는 불순물 금속이온과 결합되어야 한다.

일반적으로 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 단결정에는 음이온 공

위가 없으므로 불순물 금속이온으로 설명하는
것이 합리적이다.

이상 논한 바와같이 γ -선에 조사된 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 단결정내에는 등방성 SO_3^- 기와 무등방성인 SO_4^- 기, SO_2^- 기 및 전자파잉중심들의 상자성 결합들이 존재함을 확인할 수 있다.

인용 문헌

1. E. Zavoisky, *J. Phys. U.S.S.R.*, **9**(211), 245 (1945).
2. J. E. Wertz and J. R. Bolton, "Electron Spin Resonance Elementary Theory and Practical Applications" p. 17, McGraw-Hill Inc., New York, N. Y. (1972).
3. C. L. Aseltine and Y. W. Kim, *J. Phys. Chem. Solids*, **28**, 867 (1967); **29**, 531(1968).
4. N. Hariharan and J. Sobhandri, *J. Magn. Resonance*, **1**, 639 (1969).
5. N. Hariharan and J. Sobhandri, *Mol. Phys.*, **17**, 507 (1969); **18**, 713 (1970)
6. K. AiKi and K. Hukuda, *J. Phys. Soc. Japan*, **22**, 663(1967).
7. I. Suzuki and R. Abe, *J. Phys. Soc. Japan*, **30**, 586 (1971).
8. D. S. Schonland, *Proc. Phys. Soc.*, **73**, 788 (1959).
9. A. Carrington & A. D. McLachlan, "Introduction to Magnetic Resonance" p. 133, Harper & Row, New York, N. Y. (1967).
10. P. B. Ayscough, "Electron Spin Resonance in Chemistry," P. 156; 279, Methuen & Co., Ltd. London (1967).
11. P. N. Moorthy and J. J. Weiss, *Nature*, **201**, 1318 (1964).
12. P. W. Atkins, M. C. R. Symons and H. W. Wardale, *J. Chem. Soc.*, 5215 (1964).
13. M. B. D. Bloom, R. S. Eachus and M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc. (A)*, 1235 (1970).
14. C. H. Yo, J. I. Hong, E. O. Kim and J. S. Yang *J. Korean Chem. Soc.*, **25**(6), 367 (1981).
15. C. H. Yo, W. Y. Chung, M. S. Pyon and J. S. Choi, *J. Natur. Sci. Res. Inst.*, **3**, 33(1979).