



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	最小二乗法を用いた電子スピネコーの核変調効果解析による常磁性種の局所構造決定
Author(s)	市川, 恒樹; Ichikawa, Tsuneki; 吉田, 宏 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 121, 51-58
Issue Date	1984-05-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41871
Type	departmental bulletin paper
File Information	121_51-58.pdf



最小二乗法を用いた電子スピンエコーの核変調効果 解析による常磁性種の局所構造決定

市川 恒樹 吉田 宏

(昭和58年12月27日)

Analysis of Electron Spin-Echo Nuclear Modulation by the Least-Squares Method

Tsuneki ICHIKAWA and Hiroshi YOSHIDA

(Received December 27, 1983)

Abstract

A new analysis for electron spin-echo nuclear modulations is presented which is used for deducing the local structure of paramagnetic species in disordered solids. The experimental spin-echo spectrum is compared with the theoretical one under given electron spin-nuclear spin distances and isotropic couplings to obtain the number of the interacting nuclei and the echo decay function by the least-squares method. The optimal distances and hyperfine couplings are then determined in such a way as to minimize the square errors. The results obtained by applying this new method to the 2-pulse electron spin-echo spectra of Ag atoms in CD_3CN and Mn^{2+} ions in moist strong-acid ion-exchange resin and silica gel are shown.

1. 序 論

不対電子を有する常磁性種の近傍に核スピンを有する原子があると、その電子スピンと核スピンの間には磁気的雙極子相互作用が生じる。この相互作用の強さは電子スピン、核スピンの位置の関数となるので、何らかの方法でこれを検出し、解析すれば、電子スピンに対する核スピンの配置、すなわち常磁性種の局所構造が決定される。

電子スピンエコー法はこの相互作用を検出する手法の一つである。前報で述べた電子スピンエコースペクトロメーターによって得られたエコー信号には核変調効果が観測されるが、これは電子スピンの位置に作る磁場によって核スピンの感じる局所磁場が静磁場と平行でなくなる結果、マイクロ波パルスによって電子スピンのみの反転と、電子スピン、核スピンの同時反転が共に誘起されるために、その干渉効果によってエコーの発生が不完全となることによって生じるものである。核変調効果の強さは電子スピン、核スピンの間の距離の6乗に反比例するため、電子スピンの極く近傍の核スピンのみがこの効果に寄与する。よって核変調効果の解析により、常磁性種の極く近傍の局所構造が決定される。

核変調効果は電子スピンエコー信号の時間領域スペクトル上に現われるものであるから、静磁

場に対して核の位置が固定せず、従って相互作用が時間的に平均化されてしまう気体や液体ではこの効果は観測されない。よって電子スピンエコー法による局所構造解析の対象は固体のみとなる。

核変調効果から局所構造を決定するには、原理的には構造パラメーターを指定して理論的に得られる核変調効果を実測値のそれと比較すればよい。核変調効果の解析法には大別して2種類ある。その一つは時間領域上の核変調効果のスペクトルをフーリエ変換によって周波数すなわちエネルギー領域上に移し、これより構造パラメーターを抽出しようとするものである。¹⁾しかしながら、後述するように、核変調効果の関数形は三角関数の和および積となっているため、フーリエ変換で得られたスペクトルは相互作用の真のエネルギースペクトルとはならない。他の一つは理論的に導出されたスペクトルを実測値のそれと時間領域上で直接比較しようとするものである。この際問題となるのは、核変調効果とは無関係な、いわゆる緩和現象による単調な減衰曲線が核変調効果のスペクトルに重畳することであり、これを除去しないと実測値と理論値の直接比較はできない。これを除去する方法としては、Mimsらによる減衰曲線仮定法、²⁾ 著者らによる Ratio Analysis 法、³⁾ および本稿で述べる最小二乗法がある。⁴⁾ 減衰曲線仮定法では、減衰曲線の最適化が計られていないため、核変調効果の理論値と実測値を比較する段階で誤差が発生し易い。Ratio Analysis 法では単調減衰項は見掛け上実測値から除去されるため理論値との比較は容易であるが、実測エコー信号の核変調効果波形の細部の構造が比較段階で考慮されないという欠点がある。これに対して最小二乗法では、実測エコー信号全体を理論値と比較することにより、構造パラメーターおよび減衰曲線の最適化を計るため、得られる構造パラメーターの信頼性が高い。

本稿では固体中、特に多結晶や非結晶質中での常磁性種の局所構造解析に有効な、最小二乗法による核変調効果の解析法について述べる。

2. 理 論

2.1 核変調効果の理論

核変調効果の理論の詳細についてはすでに文献⁵⁾に与えられているので省略し、ここではその概要のみを述べる。

電子スピンエコーのように量子力学的集団系の時間変化によって生じる現象を取り扱うには、密度行列法が用いられる。⁶⁾ $\rho(t_0)$ を時刻 t_0 におけるスピン集団の密度行列、 H をそのスピンハミルトニアンとすると、スピン集団の運動方程式は

$$d\rho(t)/dt = (i/\hbar)[\rho(t), H] \quad (1)$$

で与えられる。 H に時間依存性が無ければ、(1)式の積分より、

$$\rho(t) = \exp[-iH(t-t_0)/\hbar]\rho(t_0)\exp[iH(t-t_0)/\hbar] \quad (2)$$

となる。スピン $S = 1/2$ の常磁性種がスピン I_i の核と相互作用しているとすると、角速度 ω のマイクロ波に同期した回転座標系でのハミルトニアンは、マイクロ波パルスの印加されていないときは、

$$H = H_0 = \hbar\omega_0 S_z - \hbar\omega S_z - \sum_i \hbar\omega_i I_{iz} + \sum_i A I_{iz} S_z + \sum_i B I_{ix} S_z$$

$$A = (\gamma\gamma_i/\hbar r_i^3)(3\cos^2\theta_i - 1) + a_i$$

$$B = (\gamma\gamma_i/\hbar r_i^3)3\cos\theta_i \sin\theta_i \quad (3)$$

となる。但し ω_0 および ω_i は印加された静磁場のもとでの電子スピンおよび核スピン i の角速度、 γ および γ_i は電子スピンおよび核スピン i の磁気回転比、 r_i は電子スピン、核スピン間の距離、

θ_i は位置ベクトル r_i が静磁場と成す角, a_i は核 i による等方性超微細結合定数である。磁界強度 H_1 のマイクロ波が印加された場合には, そのハミルトニアンは,

$$H = H_0 + h\omega_1 S_x \quad (4)$$

となる。但し $\omega_1 = \gamma H_1$ である。

電子スピンエコー法には2パルス法と3パルス法とがある。2パルス法では $t=0$ で $\omega_1 t_1 = \pi/2$ を満足するパルス幅 t_1 のマイクロ波を与え, τ 時間後に $\omega_1 t_2 = \pi$ を満足するパルス幅 t_2 のマイクロ波を与えて, さらに τ 時間後に現われるエコーを観測する。また3パルス法では $t=0$, $t=\tau$, $t=T$ で $\omega_1 t_j = \pi/2$ ($i=1, 2, 3$)を満足するパルスを与え, 第3パルスから τ 時間後に出現するエコー信号を観測する。(2)式の指数オペレーター, $\exp[-iH(t-t_0)/h]$, を R であらわすと, これはパルス印加時には

$$R_i = \exp[-iH t_i/h], \quad i=1, 2, 3 \quad (5)$$

印加されていない間は

$$R_i = \exp[-iH_0 t/h], \quad t=\tau, T$$

となり, 2パルス法, 3パルス法におけるエコー測定時の密度行列は各々

$$\begin{aligned} \rho_2 &= R_\tau R_2 R_\tau R_1 \rho(0) R_1^{-1} R_\tau^{-1} R_2^{-1} R_\tau^{-1} \\ \rho_3 &= R_\tau R_3 R_\tau R_2 R_\tau R_1 \rho(0) R_1^{-1} R_\tau^{-1} R_2^{-1} R_\tau^{-1} R_3^{-1} R_\tau^{-1} \end{aligned} \quad (6)$$

となる。 $\rho(0)$ は静磁場下での密度行列であるから, 温度 T の関数として

$$\rho(0) = 1 - h\omega_0 S_z/kT \quad (7)$$

で与えられる。但し k はボルツマン定数である。エコー強度 $V(\tau, T)$ は

$$V(\tau, T) = T_\tau[\rho_t S_y], \quad t=2, 3 \quad (8)$$

で与えられる。但し2パルス法の場合は $T=0$ とおく。

(8)式の解は, 核 i による核変調効課を $V_i(\tau, T)$ とすると,

$$V(\tau, T) = \prod_i V_i(\tau, T) \quad (9)$$

で与えられる。 $V_i(\tau, T)$ は, $S=1/2$ のときには下式で与えられる。⁷⁾

$$V_i(\tau, T) = [\sin\{(I_i+1/2)\xi_\alpha\}/\sin(\xi_\alpha/2) + \sin\{(I_i+1/2)\xi_\beta\}/\sin(\xi_\beta/2)]/(4I_i+2) \quad (10)$$

但し

$$\begin{aligned} \xi_{\alpha,\beta} &= 2\cos^{-1}\{1-2k\sin^2\{\omega_{\alpha,\beta}(\tau+T)/2\}\sin^2(\omega_{\beta,\alpha}\tau/2)\} \\ \omega_{\alpha,\beta} &= (\omega_i \pm A/2)^2 + (B/2)^2 \\ k &= (\omega_i B/\omega_\alpha \omega_\beta)^2 \end{aligned} \quad (11)$$

である。

2.2 シミュレーション法

常磁性種が非晶質や多結晶中にある場合には, ベクトル r_i が静磁場となす角 θ_i は一定でなく, 平均化されてしまう。このような状態では, 常磁性種のまわりの核スピンの配置がほぼ球対称の場合には, $V_i(\tau, T)$ は

$$V_i(\tau, T) = \int_0^{\pi/2} V_i(\tau, T) \sin \theta_i d\theta_i \quad (12)$$

によって角度平均された $V_i(\tau, T)$ に置きかわる。

実際のエコー信号には常磁性緩和による単調な減衰曲線 $D(\tau, T)$ が重畳している。これは

$$D(\tau, T) = \exp(k_{0\tau} + k_{1\tau}\tau^{1/2} + k_{2\tau}\tau + k_{3\tau}\tau^2) \exp(k_{0T} + k_{1T}T^{1/2} + k_{2T}T + k_{3T}T^2) \quad (13)$$

で充分良く近似される。

常磁性種が I_i あるいは r_i の異なる j 種類の核スピンの囲まれており、1種類当りの等価な核の個数が n_j 個あるとすると(9)式は下式に変換される。

$$V(\tau, T) = \prod_j [V_j(\tau, T)]^{n_j} \quad (14)$$

以上より、実際に観測されるべきエコー信号 $E_{th}(\tau, T)$ は、(13), (14)式を用いて

$$E_{th}(\tau, T) = D(\tau, T) \prod_j [V_j(\tau, T)]^{n_j} \quad (15)$$

で与えられる。

核変調効果に影響を与える常磁性種の局所構造パラメーター r_j, a_j, n_j は、実測エコー信号 $E_{ex}(\tau, T)$ と理論値 $E_{th}(\tau, T)$ との最小二乗法による比較によって以下のように決定される。実測値と理論値との間の誤差 ER は、

$$\begin{aligned} ER^2 &= \sum_h [E_{ex}(\tau_h, T_h) - D(\tau_h, T_h) \prod_j \{V_j(\tau_h, T_h)\}^{n_j}]^2 \\ &= \sum_h [E_{ex}(\tau_h, T_h)]^2 [1 - D(\tau_h, T_h) \prod_j \{V_j(\tau_h, T_h)\}^{n_j} / E_{ex}(\tau_h, T_h)]^2 \end{aligned} \quad (16)$$

で与えられる。ここで τ_h, T_h は実測データでの各時刻をあらわす。パラメーターを適切に選んだ場合、(16)式の第2大カッコ内の値は充分0に近いから、 $x \rightarrow 1$ で $-\ln x = 1 - x$ の関係を使うと、(16)式は、

$$\begin{aligned} ER^2 &\approx \sum_h [E_{ex}(\tau_h, T_h)]^2 \left[\sum_j n_j \ln V_j(\tau_h, T_h) - \ln E_{ex}(\tau_h, T_h) \right. \\ &\quad \left. + k_{0\tau} + k_{1\tau} \tau_h^{1/2} + k_{2\tau} \tau_h + k_{3\tau} \tau_h^2 + k_{0T} + k_{1T} T_h^{1/2} + k_{2T} T_h + k_{3T} T_h^2 \right]^2 \end{aligned} \quad (17)$$

となり、未知パラメーター k_{lm} ($l = 0 \sim 3, m = \tau, T$) および n_j について1次と2次の項のみを含む。

ER^2 を最小にする最良パラメーターは

$$\frac{\partial ER^2}{\partial n_j} = 0 \quad (18)$$

$$\frac{\partial ER^2}{\partial k_{lm}} = 0, \quad l = 0 \sim 3, m = \tau, T \quad (19)$$

から求まる。(18), (19)式は未知パラメーターに関して1次の項のみを含むから、 a_j, r_j を与えると n_j および k_{lm} は一義的に決定される。さらに計算精度を高めるには、(18)式で得られる n_j のまわりで n_j を固定した場合に(19)式で得られる k_{lm} を(16)式に代入し、得られる誤差が最小になるように n_j および k_{lm} を決定すれば良い。このような手法を用いると、構造パラメーターを求めるための可変パラメーターは r_j および a_j のみとなり、すべてを可変パラメーターとした場合に較べて計算時間が大幅に短縮される。実際の系では a_j は0に近い値であり、核変調効果に大きな影響を及ぼさないため、核変調効果に影響を与える主要パラメーターは実質上 r_j のみとなる。核変調効果は r_j^{-6} に比例するため遠方の核は考慮に入れなくて良いから、 r_j としては高々数組を用いればよい。よって $S=1/2$ で核配置がほぼ球対称の場合の構造パラメーターを決定するには、1) a_j, r_j を固定したときの $V_j(\tau, T)$ を(10)式より求め、2) これを(12)式で角度平均し、3) これを用いて(16)式から誤差を求め、4) 誤差を最小にする r_j, a_j , および n_j を選び出せば良い。

核配置が球対称から大きく外れる場合には(12), (14)式は使えない。この場合、角度平均された核変調効果 $V(\tau, T)$ は

$$V(\tau, T) = \int_0^{\pi/2} \prod_i V_i(\tau, T) f(\theta) d\theta \quad (20)$$

となる。ここで $V_i(\tau, T)$ 内に含まれる θ_i は規準角 θ の関数として与えられる。また $f(\theta)$ は θ なる核配置の重み関数である。

$S > 1/2$ の場合には $V_i(\tau, T)$ を理論的に求めるのは容易でない。しかしながら、もし核配置が既知の常磁性種のエコー信号 $E_0(\tau, T)$ が実験的に求まっており、未知試料が既知試料の核配置から単にいくつかの核を除去した核配置をとっているとすると、 $E_{in}(\tau, T)$ は

$$E_{in}(\tau, T) = D(\tau, T) [E_0(\tau, T)]^{n_j/n_0} \quad (21)$$

によって与えられる。ここで n_0 は既知試料における隣接核スピンの数である。よって(17)式の $V_j(\tau, T)$ の代りに $[E_0(\tau, T)]^{1/n_0}$ を代入すれば、 n_j は容易に決定される。

2.3 シミュレーションプログラムのフローチャート

図1に電子スピネコーの核変調効果からの局所構造解析用プログラムのフローチャートを示す。以下にプログラムの内容をフローチャート順に説明する。

- (1) a_j RANGE : a_j の可変領域および変化キザミ幅を指定する。
- (2) a_j : 可変領域内の a_j を選ぶ。
- (3) r_j RANGE : r_j の可変領域および変化キザミ幅を指定する。
- (4) r_j : 可変領域内の r_j を選ぶ。
- (5) DATA IN : 核変調効果の理論計算に必要なパラメーターである ω_j, I_j を与える。あるいは $E_0(\tau, T)$ を与える。
- (6) E_{ex} IN : 実測エコー信号を与える。
- (7) V_j : 与えられたパラメーターを用い、実測時間点におけるエコー信号の理論値を求める。
- (8) DECAY : 与えられたパラメーターのもとで、実測エコー信号に対する最適減衰曲線および n_j を決定する。

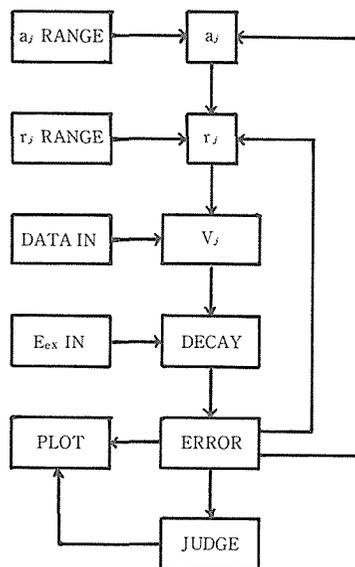


図1 核変調効果シミュレーションプログラムのフローチャート

- (9) ERROR : 最適減衰曲線および n_j のもとでの実測値と理論値との間の誤差を求める。
- (10) JUDGE : 最小誤差を与える r_j , a_j , n_j を決定する。
- (11) PLOT : 必要に応じて実測値および計算値を X-Y プロッターに出力する。

3. 計 算 例

図2に AgClO_4 を含む77k凍結 CD_3CN 溶液を γ 線照射して生成した Ag 原子の4.2kでのエコー信号を示す。核変調効果は Ag 原子に配位した CD_3CN の D 核に由来するものであり、シミュレーション結果より、 $r_1=0.29\text{nm}$, $n_1=4$, $r_2=0.41\text{nm}$, $n_2=8$ と求まる。 CD_3CN には

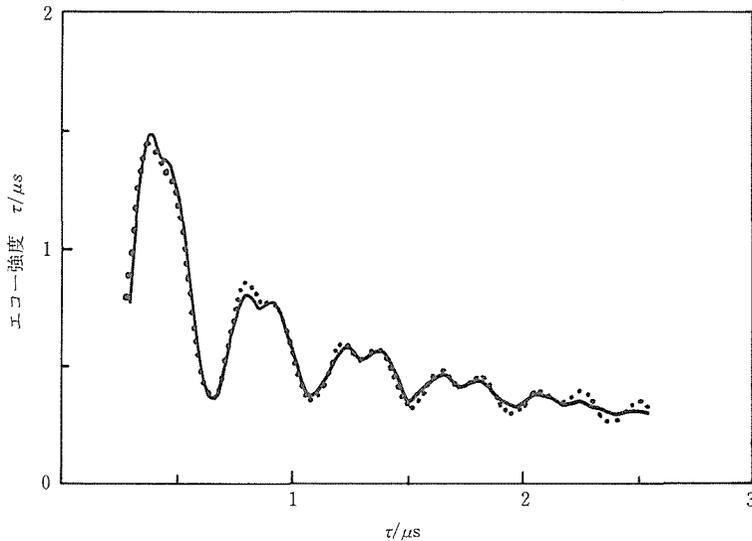


図2 γ 線照射によって生じた AgClO_4 の凍結 CD_3CN 溶液中の銀原子が示す、重水素による核変調効果
実線は実測値、点線は $r_1=0.29\text{nm}$, $n_1=4$, $r_2=0.41\text{nm}$, $n_2=8$ として得た最適計算値

3個のD核が含まれており、シミュレーションより全D核が12と求まるから、 Ag 原子には4個の CD_3CN が配位することがわかる。またD核は Ag 原子に対して等価ではないから、配位構造は CD_3CN のNが Ag に配位したヘッドオン型ではなく、 $\text{C}\equiv\text{N}$ 3重結合の π 電子が Ag 原子と配位構造を作ったサイドオン型であることがわかる。得られた r_1 , r_2 を使って Ag 原子の配位構造を計算すると図3のようになる。4個の CD_3CN は、サイドオン型で Ag 原子に四面体配位をする。 Ag から $\text{C}\equiv\text{N}$ 結合の中点までの距離は 0.26nm 、D原子までの距離は 0.29nm および 0.41nm である。

重水に浸漬したイオン交換樹脂Dowex 50w X-8およびシリカゲルにイオン交換した $S=5/2$ の Mn^{2+} イオンの4.2kでのエコー信号を図4および図5に示す。 $S=5/2$ の場合にはエ

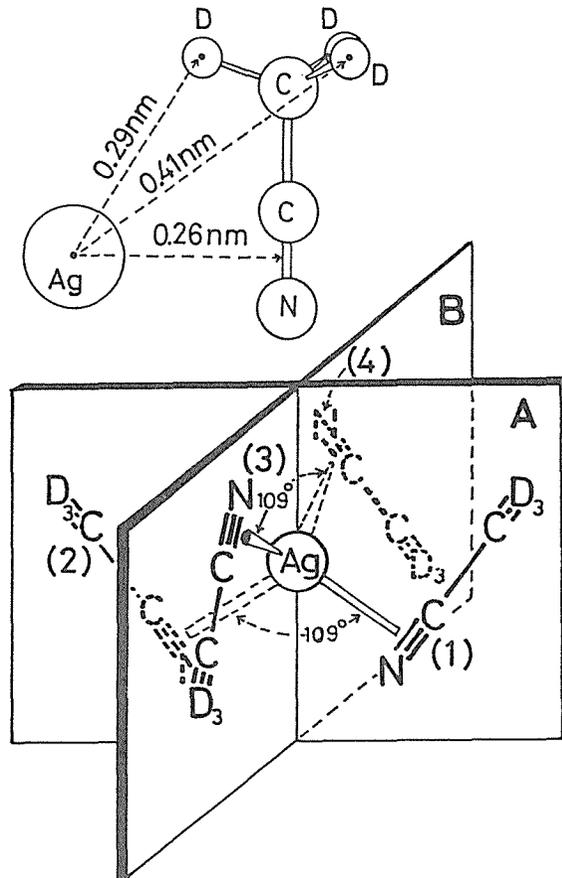


図3 電子スピネコー法で求めた凍結 CD_3CN 溶液中の銀原子の配位構造
 CD_3CN は銀原子に対し、上図に示すサイドオン型配位構造を取る。下図に示すように、銀原子は4個の CD_3CN を正四面体型に配位する。

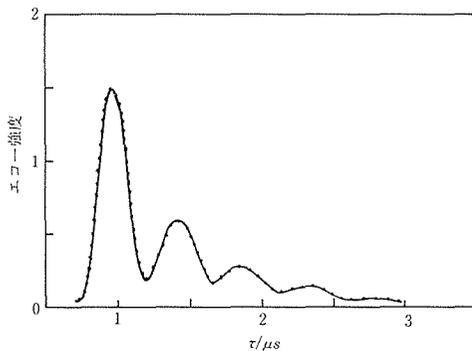


図4 強酸性陽イオン交換樹脂Dowex 50W X-8に吸着した Mn^{2+} が示す、配位水の重水素による核変調効果
 実線は実測値、点線は $n=12$ として得た最適計算値

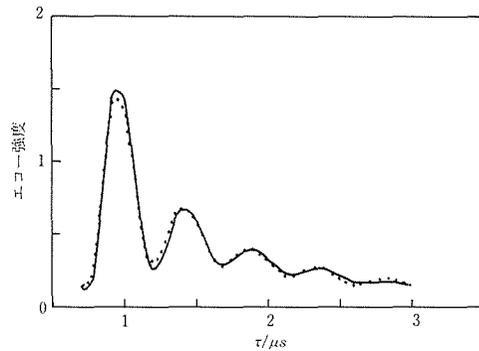


図5 シリカゲルに吸着した Mn^{2+} が示す、配位水の重水素による核変調効果
 実線は実測値、点線は $n=8$ として得た最適計算値

コー信号の理論値は得られないので、凍結重水溶液中での Mn^{2+} のエコー信号 $E_0(\tau, T)$ を標準信号とした。水溶液中での Mn^{2+} は、等価な 6 個の水分子が配位した正八面体構造をとることが知られている。イオン交換樹脂中の Mn^{2+} のエコー信号の核変調効果は水溶液中でのそれと同一であり、イオン交換樹脂中にイオン交換された Mn^{2+} は溶液中と全く同じ水和構造をとっていることがわかる。これに対してシリカゲル中の Mn^{2+} が示す核変調効果は溶液中よりも弱く、 $n=8$ と求まる。これよりシリカゲル上では配位水のうち 2 個がシリカゲル上のシラノールアニオンと置きかわったことが結論される。

4. 結 論

本稿で述べた最小二乗法を用いた電子スピンエコーの核変調効果解析による常磁性種の局所構造解析法は、計算過程での可変パラメーター数を出来る限り減少させたため、計算時間も短縮され、得られる計算値と実測値との一致も良い。本方法は常磁性種に対する周囲の核の配置が球対称に近い場合には、極めて有効な局所構造決定法であると結論される。核配置が球対称から大きくずれる場合には、本法で得られる構造パラメーターは近似的なものとなる。しかしながら、このような場合でも本法で得たパラメーターはより詳細な計算の出発点として有用である。

謝 辞

本研究は文部省科学研究費一般研究(A)「電子スピンエコー法による触媒活性点の局所構造解明と触媒反応の選択性の制御」によって行なわれた。

参考文献

- 1) H. Barkhuijsen, R.D. Beer, E.L.D. Wild, and D.V. Ormond, *J. Mag. Res.*, **50**, 299 (1982).
- 2) W.B. Mims, J. Peisach, and J.L. Davis, *J. Chem. Phys.*, **66**, 5536 (1977).
- 3) T. Ichikawa, L. Kevan, M.K. Bowman, S.A. Dikanov, and Yu.D. Tsvetkov, *J. Chem. Phys.*, **71**, 1167 (1979).
- 4) T. Ichikawa and L. Kevan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **105**, 402(1983).
- 5) W.B. Mims, *Phys. Rev. B*, **5**, 2409 (1972).
- 6) K. Blum "Density Matrix Theory and Applications" Plenum Press, New York (1981).
- 7) S.A. Dikanov, A.A. Shubin, and V.N. Parmon, *J. Mag. Res.*, **42**, 474 (1981).