



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	局所構造解析用電子スピネコースペクトロメーターの試作
Author(s)	市川, 恒樹; Ichikawa, Tsuneki; 吉田, 宏 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 121, 41-49
Issue Date	1984-05-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41878
Type	departmental bulletin paper
File Information	121_41-50.pdf



局所構造解析用電子スピンエコー スペクトロメーターの試作

市川 恒樹 吉田 宏
(昭和58年12月27日受理)

Electron Spin-Echo Spectrometer for Structural Studies of Magnetic Nuclei around Paramagnetic Species

Tsuneki ICHIKAWA and Hiroshi YOSHIDA
(Received December 27, 1983)

Abstract

An x-band electron spin-echo spectrometer for deducing detailed geometrical information of magnetic nuclei around paramagnetic species is described. This spectrometer is used to detect nuclear modulation effects on 2-pulse and 3-pulse electron spin-echo signals. The spectrometer has 2.5 ns time resolution and 200 ns dead time. The minimum width of the microwave pulse applied to the sample in the optimally designed resonator is 30 ns. Observed electron spin echo signals for Cu^{2+} in frozen aqueous solutions are shown for exhibiting satisfactory characteristics of the spectrometer.

1. 序 論

物質中の特定の原子、分子の近傍の構造、すなわち局所構造を決定することは、その物質の物性や反応性を理解する上で重要である。しかしながら、物質が結晶にみられるような長距離秩序を持たず、かつ物質中での特定原子、分子の濃度が低い場合、その局所構造、例えば希薄溶液中での溶質の溶媒和構造や固体表面での吸着種の配位構造などを知ることは困難である。

着目する原子、分子が不対電子を持つ常磁性種であり、これが核スピンを有する原子に囲まれている場合には、常磁性種のまわりの原子配置、すなわち局所構造は、常磁性種の電子スピンをこれを取り囲む核スピンの間に働く、磁気的雙極子—雙極子相互作用の強さを知ることによって決定できる。

電子スピン—核スピンの雙極子相互作用を検出する手段の一つとして、Mims¹⁾らによって開発された電子スピンエコー法がある。これはパルス ESR (常磁性共鳴) 法の一つであり、図 1 に示すように、静磁場内においた常磁性種をマイクロ波パルス列で励起することにより生じる、常磁性種からのマイクロ波放出、すなわち電子スピンエコーを、パルス間の時間間隔の関数として測定する方法である。電子スピンエコーの測定法には、2 個のパルス列を使用する 2 パルス法と、3 個のパルス列を使用する 3 パルス法がある。2 パルス法でのエコーの発生原理を図 2 に示す。電子

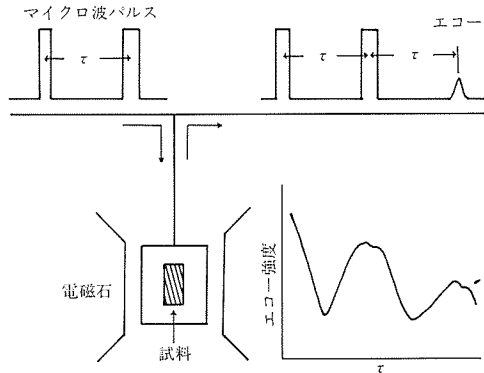


図1 電子スピリエコーの測定原理(2パルス法)

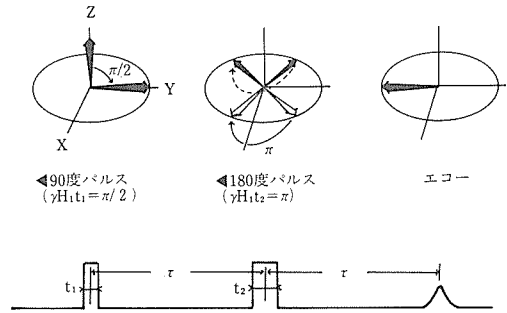


図2 電子スピリエコーの発生原理(2パルス法)

スピンを静磁場内におくと、回転軸を静磁場に平行に向けた、コマの首振り運動に似た歳差運動が生じるが、この系を歳差運動の周期に同期した回転座標系で取り扱う。静磁場を Z 方向にとると、電子スピン集団は全体として Z 方向にのみ磁化ベクトルを持つ。系に印加するマイクロ波が歳差運動の周期に等しい(共鳴条件)とすると、これも又 X 方向からの強度 H_1 の静磁場と等価となる。第1マイクロ波のパルス幅 t_1 を $\gamma H_1 t_1 = \pi/2$ となるように選ぶと、これによって磁化ベクトルは Y 軸上に移る。個々の不対電子に働く局所磁場が総て同一であると、磁化ベクトルは第1パルス終了後も Y 軸上に留まる。しかしながら、実際にはこれが各々の不対電子で異なるため、歳差運動の周期も分布を持つ。その結果各々の磁化ベクトルは $X-Y$ 平面内を拡散してしまい、全体として $X-Y$ 平面内の磁化は短時間のうちに消滅してしまう。第1パルス終了後 τ 時間の後に $\gamma H_1 t_2 = \pi$ を満足する第2パルスを印加すると、各磁化ベクトルは X 軸に対して対称の位置に移る。その結果、第2パルスから τ 時間後には全ての磁化ベクトルは Y 軸上に再集束する。再集束した磁化を実験室系から観測すると回転磁場、すなわちマイクロ波となるから、第2パルスから τ 時間後に、常磁性種からのマイクロ波の放出、すなわち電子スピリエコーが観測されることとなる。

不対電子の局所磁場は、静磁場プラス核スピンの作る磁場であるが、核スピンの磁場はその歳差運動によって周期的に変動するため、電子スピリエコー強度は磁場変動に伴って増減する。よってエコー強度を τ の関数として測定すると、その信号上には核スピンの歳差運動に同期し、核スピンの作る磁場に依存した強度変動があらわれる。この現象は核変調効果と呼ばれており、これを解析すると、常磁性種に隣接する核スピンを持つ原子の種類・数・および不対電子-核スピンの距離が決定される。²⁾

上記のように、電子スピリエコー法は常磁性種の局所構造を決定する上で極めて有用な方法であるが、電子スピリエコー、特にその核変調効果を測定するための装置は世界的に見ても数少なく、市販品も無い。著者らは、局所構造解析用電子スピリエコースペクトロメーターの試作に成功したが、本稿ではその装置の概要と性能について述べる。

2. 装 置

2.1 要求性能

局所構造解析用電子スピネコースペクトロメーターは、電子スピネコ信号にあらわれる核変調効果の観測を主目的とする。励起マイクロ波として、通常の ESR スペクトロメーターに多用される X バンド周波数帯域 (9 ~ 10GHz) を用いた場合、常磁性種の共鳴条件を満足する静磁場は約 3300G となる。この磁場における核スピンの歳差運動の周波数は、プロトンの場合で約 14 MHz となり、他の核種ではこれより低い。よって電子スピネコ信号にあらわれる核変調効果の周波数は、最大 14 MHz 程度となる。この周期を正確に観測するには、1 周期当り数十の信号サンプリングが必要となるから、励起マイクロ波パルス列間の時間間隔、例えば図 2 の τ は 5 ns 以下のキザミで変化させることが必要とされる。

マイクロ波のパルス幅も、核変調効果の周波数によって規定される。電子スピネコのみを測定する場合には、マイクロ波の周波数は常磁性種の共鳴周波数と等しければ良いため、そのパルス幅に特別な制限は無い。これに対して核変調効果を測定しようとする場合には、マイクロ波パルスにより、電子スピンのみの励起、および電子スピンと核スピンの同時励起を共に生ぜしめる必要がある。よってマイクロ波パルスの周波数成分は、プロトンの核変調効果を観測しようとする場合、電子スピンの共鳴周波数を中心に約 14 MHz の幅を持たなければならない。これよりマイクロ波のパルス幅は約 60 ns 以下と求まる。

電子スピネコ信号を効率良く検出するには、常磁性種を含む試料をマイクロ波共振器内に設置するのが常法である。マイクロ波は共振器内で多重反射するため、試料に印加されるマイクロ波の強度は入射マイクロ波のそれよりもはるかに大きくなる。よって共振器の使用により入射マイクロ波強度の低減が可能となる。しかしながら、共振器内のマイクロ波のパルス波形は多重反射によって拡がりを生じ、入射パルス幅を 60 ns に設定しても試料への印加パルス幅はそれ以上となる。共振器の共振特性は Q 値で表現されるが、これは共振周波数 f および帯域幅 Δf によって $Q = f / \Delta f$ で与えられる。 f として 9 GHz、 Δf としてプロトンの共鳴周波数 14 MHz を代入すると $Q \approx 600$ となり、プロトンの核変調効果を観測するには Q を 600 以下にすることが必要となる。

以上の見積りより、試作する装置の要求性能として、1) マイクロ波パルス間の最小時間間隔キザミ = 2.5 ns, 2) 最小パルス幅 = 30 ns, 3) 共振器の Q 値 = 500, を設定した。

2.2 スペクトロメーターの概容

日本電子製 X バンド ESR スペクトロメーター、JES-2 X, にパルスマイクロ波回路および電子スピネコ検出系を加えることにより、局所構造解析用電子スピネコースペクトロメーターを試作した。装置の概要を図 3 に示す。

出力 400 mW の ESR 用クライストロンからの連続マイクロ波は、単向管を通過して 13 dB 方向性結合器に入り、380 mW と 20 mW に分岐される。20 mW 成分は信号検出器のバイアスマイクロ波に使用される。主要成分は 20 dB 方向性結合器に入り、376 mW と 4 mW に分岐される。4 mW 成分は空洞周波数計への入力として、周波数測定に使用され、主要成分は手動導波管スイッチ 1 に入る。導波管スイッチ 1 および 2 を点線側にすると、マイクロ波回路は連続マイクロ波系となる。この状態では、通常の ESR 測定および共振器の共振周波数の観測が可能となる。

導波管スイッチ 1 および 2 を実線側にすると、マイクロ波回路は電子スピネコ測定系となる。この状態では、連続マイクロ波は同軸導波管変換器 (ARRA, 90-462) を通して PIN ダイ

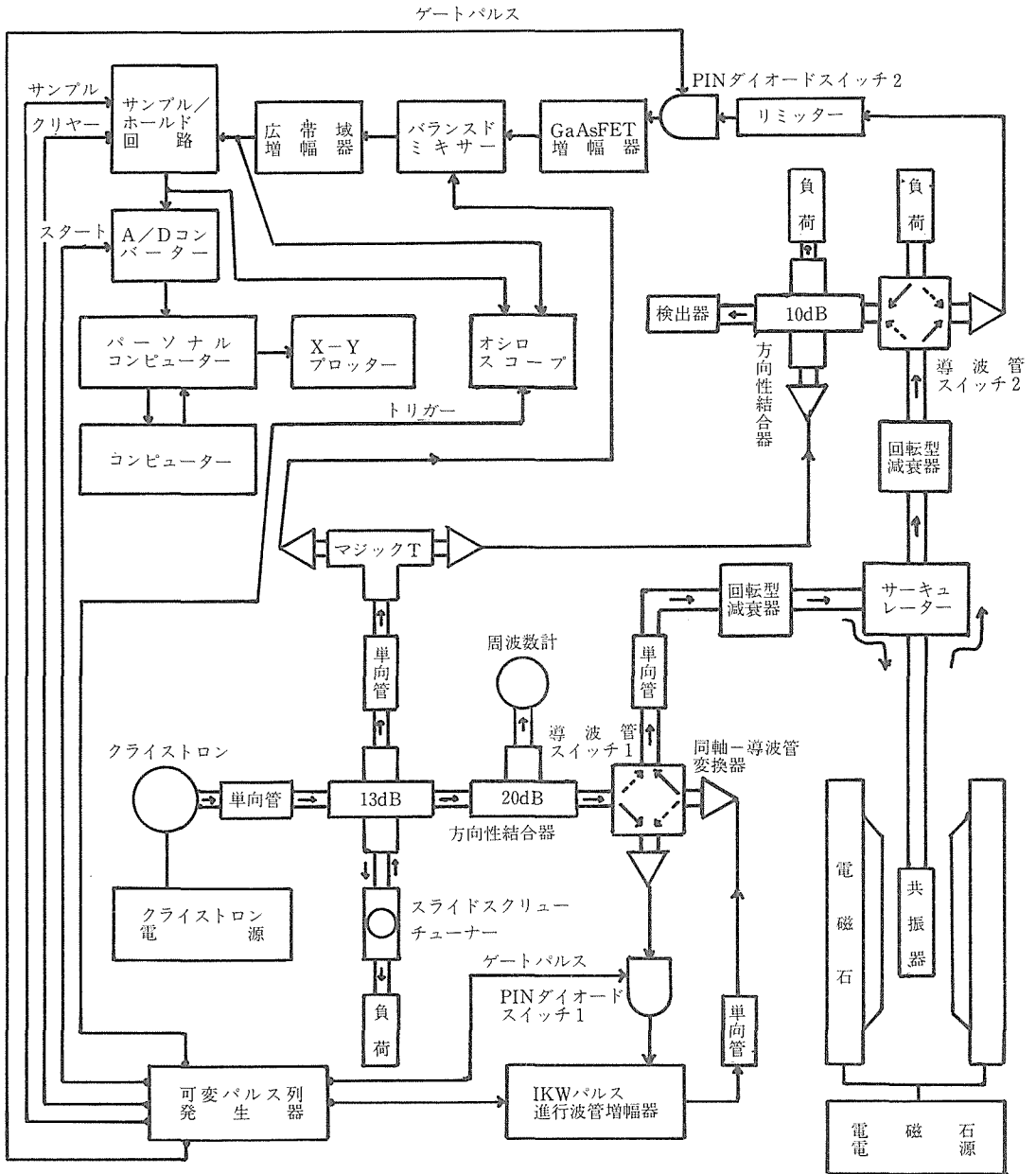


図3 電子スピネコースペクトロメーターのブロック図

オードスイッチ (GENERAL MICROWAVE, F9114) 1 に入り、可変パルス列発生器からのゲートパルスによってパルス化される。これは同じく可変パルス列発生器によって制御される 1 kW パルス進行波管増幅器 (LITTON, MODEL624) に入り、1 kW パルスとなる。このパルスは導波管スイッチ 1 および単向管を通った後回転型減衰器に入り、電子スピネコースペクトロメーターの測定に最適なパルス強度となった後、サーキュレーターを通して共振器に入り、常磁性種を励起する。

共振器から漏れ出した励起マイクロ波パルス、およびエコー信号は、サーキュレーターを通して回転型減衰器に入り、レベル調整を受けた後、導波管スイッチ 2 および同軸-導波管変換器を通してリミッター (ALPHA, MT3280-64) に入る。これは PIN ダイオードスイッチ 2 を保護するためのものであり、100mW 以上の励起マイクロ波パルスがクリップされる。PIN ダイオードスイッチは進行波管増幅器が ON の時 OFF となり、次の 33dB GaAsFET 増幅器 (AERCOM, ATA-10107) を保護する。信号はバランスドミキサー (MITEQ, MXO-L) で検波される。バランスドミキサーへのバイアスマイクロ波は、13dB 方向性結合器を通った 20mW のマイクロ波から供給される。これはスライドスクリュウチューナーによって強度および位相調整を受けた後単向管を通してマジック T に入る。ここでマイクロ波は 2 つに分けられ、一方はバランスドミキサーへ、他方は連続マイクロ波測定用検出器のバイアス回路に入る。

バランスドミキサーで検波されたエコー信号は、広帯域増幅器 (ORTEC, 574 TIMING AMPLIFIER) により最大 40dB まで増幅された後、サンプル/ホールド回路 (EVANS ASSOCIATES, 4130) で直流化される。この信号は、パーソナルコンピューター (TEAC, PS-80) 内に設置した A/D コンバーターで数値化され、信号処理を受けたのち、磁気テープおよび X-Y プロッター上に記録される。100MHz のオシロスコープは、ホールド前後のエコー信号を観測するのに使用する。

磁気テープ内に記録された電子スピネコースペクトロメーター信号は、パーソナルコンピューターおよび音響カップラーを通して大型計算機に送られ、シミュレーション用基準データとなる。大型計算機ではシミュレーションが実行され、実測エコー信号を再現する最適局所構造が決定される。実測および計算エコー信号は、音響カップラーを通してパーソナルコンピューターに送られ、X-Y プロッター上に記録される。

2.3 共振器

連続マイクロ波による通常の ESR 測定では、共振器の Q 値が高いほど測定感度が増加する。これに対して電子スピネコースペクトロメーター測定では共振器内の交流磁界強度のみを大きくすることが必要なのであって、 Q 値の増加はむしろ望ましくない。

共振器内の平均磁界 F_1 は、共振器の体積を V 、入力マイクロ波強度を P_0 とすると

$$F_1 \propto \sqrt{P_0 Q / V} \quad (1)$$

で与えられる。 Q 値は体積 V と共振器表面積 S の比

$$Q \propto V / S \quad (2)$$

で与えられるから、(1)、(2)式より

$$F_1 \propto \sqrt{P_0 / S} \quad (3)$$

となり、 F_1 が大きく Q が低い共振器を作るには、共振器の表面積、従って体積を小さくすれば良いことがわかる。試作装置の共振器には、製作の容易な、図 4 に示す矩形 TE_{102} 空洞を用いたが、体積を減少させるため、試料そう入部を除く空洞内にはポリスチレンを満たした。共振器の寸法

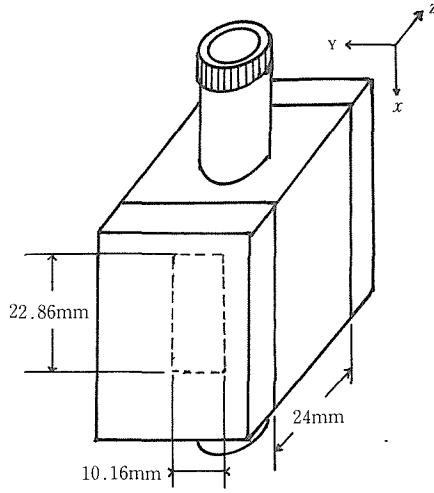


図4 電子スピネコー用共振器

は以下の計算により求めた。

共振器の y 軸を静磁場と平行にとり、マイクロ波は x 軸方向から入射し、試料は z 軸方向からそう入されるとする。空洞の x , y , z 軸方向の長さを各々 a , b , l とすると、その磁界は

$$H_x = H_0 (K_1 K_3 / K^2) \sin K_1 x \cos K_3 z, \quad H_y = 0, \quad H_z = H_0 (K_1^2 / K^2) \cos K_1 x \sin K_3 z, \\ K_1 = \pi/a, \quad K_3 = 2\pi/l, \quad K^2 = \pi^2 (1/a^2 + 4/l^2) \quad (4)$$

で与えられる。よって磁界の強さ H_1 は

$$H_1^2 = H_x^2 + H_z^2 = H_0^2 l^2 (4 a^2 \sin^2(\pi x/a) \cos^2(2\pi z/l) + l^2 \cos^2(\pi x/a) \sin^2(2\pi z/l)) / (4 a^2 + l^2) \quad (5)$$

となる。空洞内の電磁エネルギーは H_1^2 を全空洞空間で積分したものの4倍に等しいが、これは Q 値、入力マイクロ波強度 P_0 、および周波数 f と以下の関係にある。

$$4 \int_v H_1^2 dv = P_0 Q / 25f \quad (6)$$

これより

$$H_1^2 = P_0 Q (4 a^2 + l^2) / (25 a b l^3 f) \quad (7)$$

となる。空洞の共振周波数 f を指定すると、 l は一義的に定まり、

$$l^2 = (4c^2 a^2 / f^2) / (4 a^2 - c^2 / f^2) \quad (8)$$

となる。ここで c は空洞内のマイクロ波の速度である。

空洞内で H_1 が最大となる点は、(5)式より、 $x = a/2$, $z = l/2$ であり、ここでの H_1 すなわち $H_{1,max}$ は(5), (7), (8)式より

$$H_{1,max}^2 = P_0 Q (4 a^2 - c^2 / f^2)^{3/2} / (200 a^4 b c) \quad (9)$$

で与えられる。これより $H_{1,max}$ を最大にする a および l は

$$\partial H_{1,max}^2 / \partial a^2 = 0 \quad (10)$$

より

$$a = c/f, \quad l = 2c / (\sqrt{3} f) \quad (11)$$

と求まり、 Q を固定した場合に最大 H_1 が得られる空洞を作るには、 a と l の比を 1 : 1.155 とする。すなわち a と l をほぼ等しくすれば良いことがわかる。これに対して通常の ESR 測定用空洞

では、 Q を最大にするため a と l の比を 1 : 2 に設定してある。

図 4 の空洞は $a : l = 1 : 1.05$ となっており、最適条件をほぼ満足している。この空洞型共振器の共振周波数は、試料無しの場合で 9.56GHz、液体ヘリウムクライオスタットそう入時で 9.14GHz となり、 Q 値は 500 であった。

2.4 可変パルス列発生器

電子スピネコーの観測法としては、前述した 90 度、180 度のパルス列を用いる 2 パルス法と、90 度、90 度、90 度のパルス列を用いる 3 パルス法がある。3 パルス法では第 1、第 2 パルス間の時間間隔 τ を固定し、第 2、第 3 パルス間の時間間隔 T を変え、第 3 パルスから τ 時間遅れて現われるエコー信号を T の関数として測定する。いずれの方法でも核変調効果の観測が可能である。

電子スピネコー法の別の応用として、常磁性緩和速度の測定がある。緩和には横緩和と縦緩和があり、横緩和速度は 2 パルス法で得られるエコー信号から直接決定できる。縦緩和速度は、2 パルス法では τ 、3 パルス法では τ および T を固定し、1 つのパルス列から次のパルス列までの待ち時間 t の関数としてエコー強度を測定することにより決定される。

試作した可変パルス列発生器では τ 、 T 、および t の繰り返し掃引ができるため、2 パルス法および 3 パルス法による核変調効果の測定、および縦緩和速度の測定が可能である。可変パルス列発生器の概容を図 5 に示す。

PROGRAMABLE CLOCK PULSE GENERATOR は 100kHz 水晶発振子、CMOS IC、および TTL から成っており、 t を 100kHz から 10^{-6} Hz の間で固定あるいは繰り返し掃引可能である。また DELAY GENERATOR のトリガーおよび制御データを供給する。

DELAY GENERATOR は、TIME DELAY MODULE (EVANS ASSOCIATES, 4145-2) 2 枚および SHOTTKY TTL から成っており、 τ および T を 0 ~ 10 μ s の間で固定あるいは繰り返し掃引可能である。掃引時における時間キザミ幅は、2.5ns から 250ns の間で設定可能である。ここではオシロスコープ (OSC) のトリガーパルスおよび PULSE SEQUENCER の入力に用いられる第 1、第 2 および第 3 パルスが発生する。

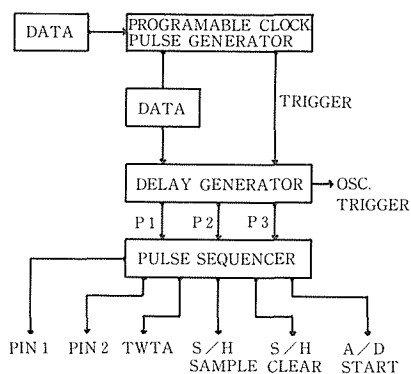


図 5 可変パルス列発生器のブロック図

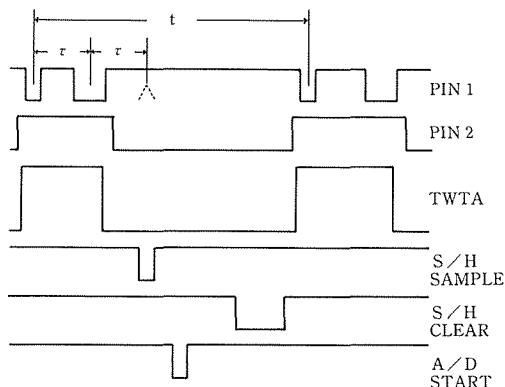


図 6 PULSE SEQUENCER からの発生パルスのタイムチャート. TWTA 以外は TTL 負論理, TWTA は 15V 正論理

PULSE SEQUENCER からは、図 6 に示すように、PIN ダイオードスイッチ 1 (PIN 1) および 2 (PIN 2), 進行波管増幅器 (TWTA), サンプル/ホールド回路 (S/H), および A/D コンバーター (A/D) を制御する 6 種のパルスが発生する。PIN1 へのゲートパルス幅は 30ns から 200ns の間で可変である。PIN 1 への第 1 パルス, 第 2 パルスを ON, 第 3 パルスを OFF にすると 2 パルス法となり, 総て ON にすると 3 パルス法となる。また第 1 パルスを OFF にするとエコー信号が消滅するため, エコー測定系でのバックグラウンドが得られる。

2.5 A/D コンバーターおよびパーソナルコンピューター

S/H で直流化された電子スピンエコー信号は, A/D によって 12 ビットデータに変換され, 同一 τ , T , あるいは t における既存データに加算された後, メモリーに記憶される。加算および記憶は 1 データ点当り 32 ビットで実行される。バックグラウンド除去は, 積算データから第 1 パルス OFF 時のデータを差し引くことによって実行される。これらのデータ処理は機械語で実行されるが, 使用したコンピュータ (8 ビット Z-80CPU, クロック 1.774MHz) での 1 データ処理時間は約 700 μ s であった。処理済みデータは D/A コンバーターを通して OSC 上に表示される。データ精度が不十分な場合には, さらに掃引を繰り返す。処理済みデータは, 必要に応じて, プリンターあるいはプロッター, および ASCII コードに変換された後磁気テープに記録される。

3. 性 能

$5 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ の $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ を含む 30vol% イソプロパノール水溶液中での Cu^{2+} による電子スピンエコー信号を図 7, 8, 9 に示す。測定温度は 4.2K である。2 パルス法, 3 パルス法, とともに Cu^{2+} に配位した水のプロトンによる核変調効果があらわれており, 試作した電子スピンスペクトロメーターは, 核スピンを有するあらゆる原子からの核変調効果を測定する性能を持っていることが結論される。最小 τ , すなわち装置の不感時間は約 200ns であり, τ がこれより短いと, 励起マイクロ波が障害となってエコー信号は観測されない。

既存の電子スピンスペクトロメーターと比較した場合の本装置の特長は以下のものである。

- 1) 共振器の最適化を行なったため, 入力マイクロ波が比較的低レベル (20~100W) で済む。
- 2) SHOTTKY TTL を用いた自作遅延回路によって, 低コストで 2.5ns の時間分解を得ている。
- 3) 可変パルス列発生器に多様性を持たせており, 核変調効果だけでなく, 緩和時間の測定も可能となっている。

以上, 試作した電子スピンエコーの性能は, 局所構造解析用としての要求性能を満足していることが結論される。

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。

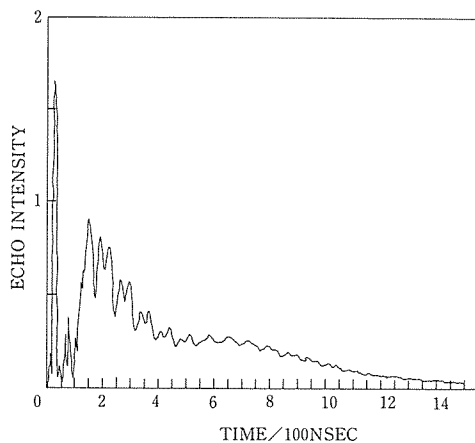


図7 $5 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ の $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ を含む凍結30vol %イソプロパノール水溶液中の Cu^{2+} からの、2パルス法による電子スピネコースペクトル信号。測定温度4,2K, 測定磁場3200G, 測定周波数9.14GHz

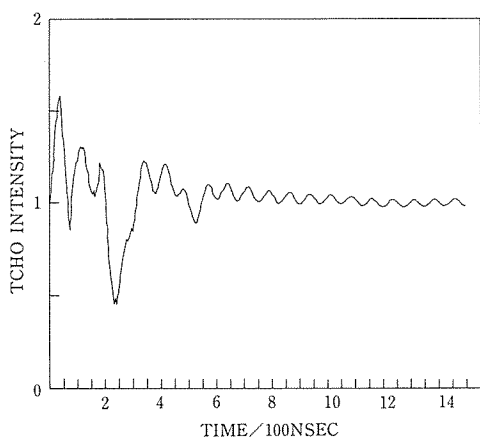


図8 3パルス法によるエコー信号, 測定試料および条件は図7と同一, τ を230nsに固定しTを変化させた。

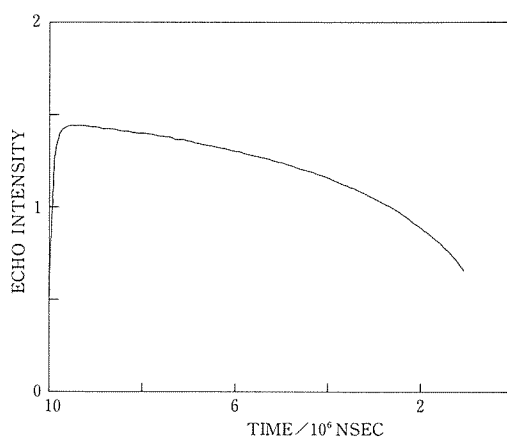


図9 2パルス法による縦緩和測定。試料および測定条件は図7と同一。 τ を400nsに固定しtを変化させた。

参考文献

- 1) W. B. Mims, in "ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE", ed. by S. Geschwind, Chap. 4, Plenum Press, New York (1972).
- 2) L. Kevan, in "Time Domain Electron Spin Resonance", ed. by L. Kevan and R. N. Schwartz, Chap. 8, Wiley-Interscience, New York (1979).