現場の諸問題

パルス EPR 分光法の感度—共振器の Q 値と結合度の最適化について—

東北大学反応化学研究所

大庭裕範*・山内清語*・岩泉正基*

1. はじめに

パルス EPR 分光法はその共鳴周波数がマイクロ波帯であることによる技術上の困難からスピンエコー法がその主な手法であった。しかし近年のパルスデジタル技術およびマイクロ波技術の進歩によって FT (フーリエ変換) 法も可能となり、市販の装置も現れた。さて、FT 法の導入においてまず期待されるのは感度の向上である。NMR ではパルス法と cw 法の感度の詳細な比較が行われているが¹⁻³⁾、共振器の使用条件が EPR では cw 法とパルス法で全く異なるために、NMR の結果をそのまま適用できない。特に、パルス法と cw 法で共振器の Q (quality factor) が全く異なる点が重要である⁴⁾。本稿ではこの共振器の Q および共振器とマイクロ波送受信器との結合に焦点を絞り、パルス EPR の感度の最適化について考える。

2. 共振器の Q 値と結合度

共振器の Q 値は共振器内に蓄えられるマイクロ波パワー P_s と共振器内で消費されるパワー P_l との比で表される。

$$Q = P_s / P_l \quad (1)$$

共振器が空の場合 P_l は共振器表面でのジュール熱による損失であり、試料等を挿入すると、挿入した物質の誘電性、磁性による損失が加わる。EPR は常磁性試料によるマイクロ波の共鳴吸収による磁氣的損失である。共振器単体の Q を無負荷の Q , Q_u と呼ぶが、ここでは空の共振器に EPR 以外の試料による損失を含めて無負荷の Q , $Q_u^{(0)}$ とする。この共振器を用いて測定を行うにはマイクロ波の送受信機と結合させなくてはならない。結合法には種々のものがあるが、これを結合の Q , Q_c としてパラメータ化出来る。送受信機と結合された共振器

の Q は負荷 Q , Q_l と呼ばれる。

$$1/Q_l = 1/Q_u + 1/Q_c. \quad (3)$$

共振器の帯域・過渡特性はこの Q_l で決まる。この結合状態は結合度 β で表され、3 種類に分類できる。

$$\beta = Q_u / Q_c, \quad (4)$$

$$\beta < 1 \quad \text{粗結合} \quad \text{under coupling}, \quad (5)$$

$$\beta = 1 \quad \text{臨界結合} \quad \text{critical coupling}, \quad (6)$$

$$\beta > 1 \quad \text{密結合} \quad \text{over coupling}. \quad (7)$$

また、マイクロ波送受信器から見た共振器の電圧反射係数 Γ は β で表すことができる。

$$\Gamma = (\pm\beta \mp 1) / (\beta + 1). \quad (8)$$

ここで複号の上は $\beta \geq 1$, 下は $\beta \leq 1$ の場合である。

3. 共振器の Q と EPR 感度

EPR の感度は上記の Q と β をパラメータとして考えることが出来る。EPR 信号は共振器から反射されてマイクロ波検出器に到達するマイクロ波の電圧もしくはパワーの変化として検出される⁵⁾。入射マイクロ波電圧を V_0 (パワー P_0) とすると、反射波 V_{ref} (P_{ref}) は、

$$V_{ref} = V_0 \Gamma, \quad (9)$$

$$P_{ref} = P_0 \Gamma^2, \quad (10)$$

である。cw-EPR の最大感度は式 (9) または (10) の β に対する微係数、

$$\frac{\partial V_{ref}}{\partial \beta} = \pm 2 V_0 \frac{1}{(\beta + 1)^2}, \quad (11)$$

$$\frac{\partial P_{ref}}{\partial \beta} = \pm 2 P_0 \frac{(\beta - 1)}{(\beta + 1)^3}, \quad (12)$$

の最大で得られ、電圧検出の場合 $\beta = 1$, パワー検出の場合 $\beta = 2 \pm \sqrt{3}$ である。一方、パルス法では直接検波であるから、EPR によって生じる反射の大きさそのものを考える。

$$\Delta V_{ref} = (\partial V_{ref} / \partial \beta) \Delta \beta, \quad (13)$$

$$\Delta P_{ref} = (\partial P_{ref} / \partial \beta) \Delta \beta. \quad (14)$$

$\Delta \beta$ を求めるために、磁気共鳴の損失による負荷 Q の変化を考える。磁気共鳴のないときの損失を $P_l^{(0)}$, 磁気共鳴の損失 P_r とすると、磁気共鳴のあるときの無負荷の Q , Q_u は、

$$Q_u = P_s / (P_l^{(0)} + P_r), \\ \approx Q_u^{(0)} (1 - 4\pi\chi''\eta Q_u^{(0)}), \quad (15)$$

となる。ここで $P_r \ll P_l^{(0)}$ を仮定した。 χ'' は磁化率の虚数部 (EPR の吸収), η は充填率である⁶⁾。

$$\frac{P_r}{P_s} = -4\pi \frac{\chi'' \int_{V_s} H_1^2 dv_s}{\int_{V_c} H_1^2 dv_c} = -4\pi\chi''\eta. \quad (16)$$

$\int_{V_s} dv_s$ は試料, $\int_{V_c} dv_c$ は共振器の体積全体にわたる積分を意味する。式 (15) を式 (4) に代入し、EPR による $\Delta \beta$ を得る。

Sensitivity of Pulsed EPR spectroscopy—Optimization of Resonator Q and Coupling Parameter—

* Yasunori Ohba, Seigo Yamauchi, and Masamoto Iwaizumi

Institute for Chemical Reaction Science, Tohoku University

図1 電圧 (実線) およびパワー (破線) 検出時の EPR 感度の結合度 (β) 依存性. 電圧検出, $\beta/(\beta+1)$ の複号の上は $\beta \geq 1$, 下は $\beta \leq 1$ の場合 ((22) 式参照).

$$\Delta\beta = (\partial\beta/\partial\chi'')\Delta\chi'' = -4\pi\chi''\eta\beta Q_u^{(0)}. \quad (17)$$

ここで $\Delta\chi'' = \chi''$ とした. これを式 (13) と (14) に代入して,

$$\Delta V_{ref} = \mp 8 V_0 \pi \chi'' \eta Q_u^{(0)} \frac{\beta}{(\beta+1)^2}. \quad (18)$$

$$\Delta P_{ref} = 8 P_0 \pi \chi'' \eta Q_u^{(0)} \frac{\beta(\beta-1)}{(\beta+1)^3}. \quad (19)$$

を得る. 式 (18) と (19) と同一の結果を等価回路を用いた Feher⁶⁾ の解析からも導くことが出来る.

パルス EPR では広帯域のパルスを試料に照射するために負荷 Q は十分に小さくなくてはならないことを考慮し, 負荷 Q を一定として感度を考える必要がある. 式 (3) (4) より,

$$Q_u^{(0)} = (1+\beta)Q_l, \quad (20)$$

であるから, (18) と (19) 式は,

$$\Delta V_{ref} = \mp 8 V_0 \pi \chi'' \eta Q_l \frac{\beta}{(\beta+1)}, \quad (21)$$

$$\Delta P_{ref} = 8 P_0 \pi \chi'' \eta Q_l \frac{\beta(\beta-1)}{(\beta+1)^2}, \quad (22)$$

と書ける. 図 1 に式 (21) (22) の β の関数の部分を示す. この図より, Q_l を一定とした場合, 過結合の領域 ($\beta > 1$) ではいずれの検出法においても β が大きいほど検出器に到達するマイクロ波信号は大きいことがわかる. したがって, 共振器自身の Q , 無負荷の Q はできるだけ大きいほうが感度が高いことがわかる. またこのことはパワー検波において顕著である.

4. まとめ

パルスの帯域を広げるために負荷 Q を小さくすることは, 誘電体の挿入などにより損失を増すことによって可能である. また臨界結合においては入射パルスの反射が小さいと言った利点もあり, 無負荷の Q はパルス EPR ではさほど重要視されず, 必ずしも大きい必要はないと考えられている. しかし本稿の結果は, できるだけ Q の高い共振器を用い, 過結合を用いる方がより有利であることを定量的に示している. 異なるタイプの共振器を比較する場合はさらに充填率の違いも重要になる. この点についても式 (21) (22) は定量的な指針を与えるものである.

文 献

- 1) H. D. W. Hill and R. E. Richards: J. Phys. E 1, 977 (1968).
- 2) R. R. Ernst and W. A. Anderson: Rev. Sci. Instrum. 37, 93 (1966).
- 3) R. R. Ernst: *Advances in Magnetic Resonance* vol. 2, ed. J. S. Waugh (Academic Press, 1966) p. 1.
- 4) G. Gallay and J. J. van der Klink: J. Phys. E 19, 226 (1986); 20, 927 (1987).
- 5) C. P. Poole: *Electron Spin Resonance, Second Ed.*, (John Wiley & Sons, 1983) p. 263.
- 6) G. Feher: Bell Syst. Tech. J. 36, 449 (1957).