

日立電子スピン共鳴分析計付属装置 簡易形スーパーヘテロダイン受信機の設計と諸特性

Design and Characteristics of X-Band Superheterodyne ESR Spectrometer

岡 部 哲 夫* 加 藤 光 平**
Tetsuo Okabe Kôhei Katô

内 容 梗 概

電子スピン共鳴吸収の測定において、スペクトルの検出感度と分解能を向上させるために、スーパーヘテロダイン受信法が採用される。筆者らは、日立 X-バンド電子スピン共鳴分析計の特殊付属装置として、簡易形スーパーヘテロダイン受信機を試作し、きわめて良い結果を得た。得られた総合検出感度は $\sim 2 \times 10^{11}$ spins $\cdot \Delta H$ である。

本装置では“簡易形”という観点から自動周波数制御は信号周波数に対してのみ行ない、中間周波数そのものに対しては採用しなかった。

本報告は設計の趣旨、装置の構成・性能および二、三の実験結果について述べてある。

1. 緒 言

不対電子の磁的回転エネルギー準位間の遷移を観測する電子スピン共鳴 (Electron Spin Resonance 以下略して ESR と書く) 法は、分光学の一翼として、物性研究や遊離基の検出に使用されている。その使用範囲も物理から化学を経て生物、医学の分野に及び、応用分野の広さは各種分光分析法の中でも随一であるように思われる。

ESR において、吸収スペクトルの検出感度を向上させる技術の一つに、鉍石検波器のフリッカ雑音低減を目的として、信号搬送波の周波数を上げることがある。この目的に沿って、通常 100 k cps 程度の高周波による磁界変調法が採用されている。しかしこの方法には

- (1) 非常に吸収線幅の狭いスペクトルは、緩和時間の関係で、測定できない。
- (2) 何らかの理由で、高周波による磁界変調が技術的に困難である場合が少なくない。
- (3) 試料のマイクロ波吸収が飽和しやすい場合には、吸収スペクトル S/N を良く測定することがむずかしい。

などの理由で使用上に限界がある。

信号搬送波の周波数を上げる別の方法として、スーパーヘテロダイン受信がある。これは信号周波数を適当な周波数、いわゆる中間周波数 (Intermediate Frequency 以下略して I. F. と書く) に変換して増幅検波するもので、上記の高周波磁界変調法にみられる限界が克服できる利点がある。しかも検出感度が 100 k cps 程度の磁界変調より高いので注目されていたが、装置の大規模化、それに伴うコスト高、および操作の複雑さがその普及を妨げていた。

われわれは装置が小形でしかも操作が容易な簡易形スーパーヘテロダイン受信機を、日立 X-バンド電子スピン共鳴分析計の特殊付属装置として開発し製品化した。

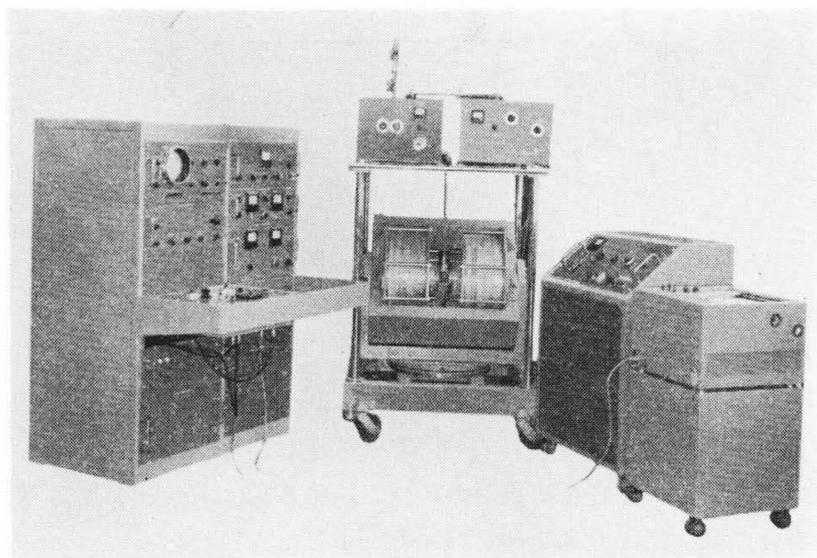
2. 原理と設計上の諸問題

ESR の測定において、おもな雑音源は次の 3 点である。

- (1) クライストロン (マイクロ波発振出力管)
- (2) 鉍石検波器
- (3) 増幅検波回路

* 日立製作所那珂工場

** 日立電子株式会社



第 1 図 簡易形スーパーヘテロダイン受信機を装着した日立電子スピン共鳴分析計

このうちで鉍石検波器による雑音は、現状では、測定系の雑音の大部分を占めていることが知られている。すなわち、鉍石検波器の雑音 V_n は自乗検波領域においては、

$$V_n^2 = \left(\frac{\alpha I_0^2}{f_c} + 1 \right) R k T_d \Delta f \dots\dots\dots (1)$$

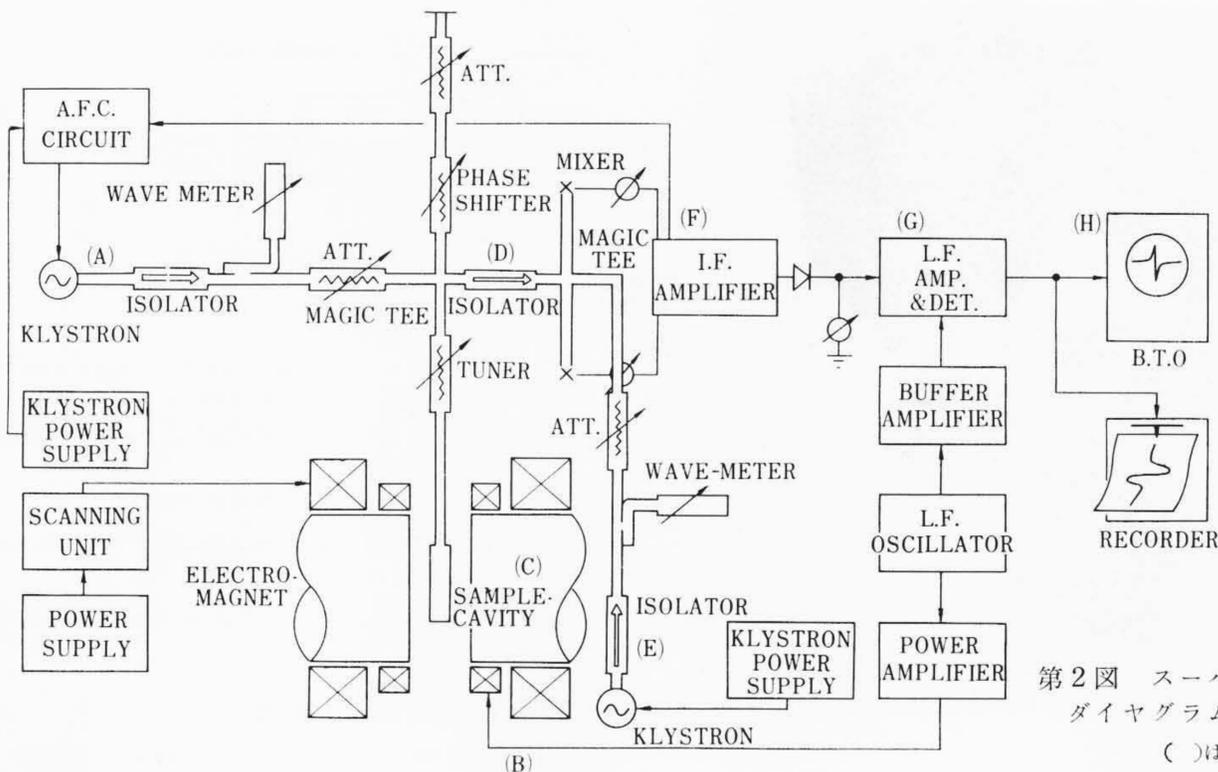
で与えられる⁽¹⁾。

ここで使われた記号は次のとおりである。

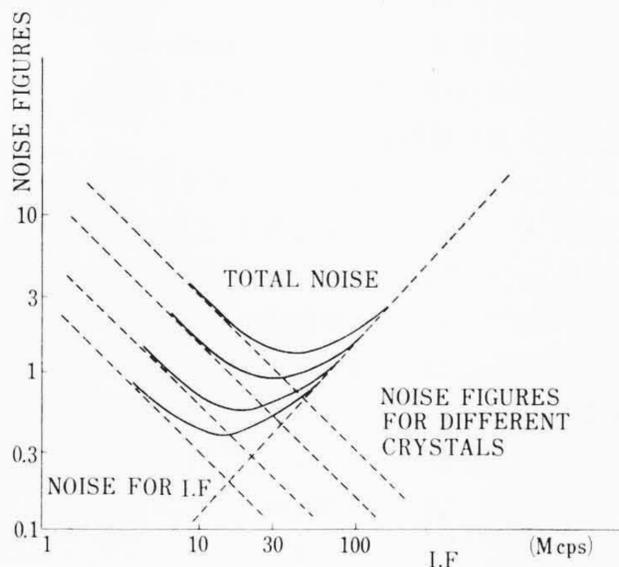
- f_c : 信号搬送波の周波数
- α : 鉍石検波器によって決まる定数
- I_0 : 鉍石検波器を流れる電流
- R : 定 数
- k : ボルツマン定数 $\sim 1.38 \times 10^{-16}$ erg \cdot deg $^{-1}$
- T_d : 鉍石検波器の動作温度
- Δf : 搬送波の帯域幅

(1)式において、第 1 項はフリッカ雑音、第 2 項は熱雑音といわれるものである。熱雑音の低減には鉍石検波器の動作温度を下げるのが効果的であるが、現状ではフリッカ雑音のほうが多く、問題にならない。フリッカ雑音は半導体に特有なもので、その低減には差し当たって f_c を大きくすればよい。その方法として

- (イ) 磁界変調周波数を上げる。
- (ロ) スーパーヘテロダイン受信を採用し、適当な周波数変換を行なう。



第2図 スーパーヘテロダイナ受信のブロックダイアグラム
()は波形を示す。(本文参照)



(D.J.E. INGRAM⁽²⁾による)

第3図 スーパーヘテロダイナ受信機における雑音と中間周波数

などがある。

クライストロンと増幅検波回路による雑音については別の機会にゆずり、ここでは述べない。

次にスーパーヘテロダイナ受信における動作原理を簡単に述べる(第2図参照)。

信号用クライストロンにより発振されたマイクロ波

$$\sim \sin \omega_1 t : \sim 9,400 \text{ M cps} \dots\dots\dots (A)$$

はマジック T_{ee} を経て空洞共振器に達する。ここで適当な周波数

$$\sim \sin \omega_m t \dots\dots\dots (B)$$

により磁界変調された吸収信号

$$f(t) \dots\dots\dots (C)$$

が発生すると、

$$\sim \sin \omega_1 t \{1 + f(t) \cdot \sin \omega_m t\} \dots\dots\dots (D)$$

であらわされるマイクロ波は、ふたたび、マジック T_{ee} を経て第2のマジック T_{ee} に達する。一方、局部発振用クライストロンより吸収信号とある適当な周波数(本装置では30 M cps)だけ周波数の異なるマイクロ波(したがって $\sim 9,400 \pm 30 \text{ M cps}$)

$$\sim \sin \omega_2 t \dots\dots\dots (E)$$

を第2のマジック T_{ee} の他端に導入する。マジック T_{ee} の両分岐に鉱石混合器を置き、これら2周波数の差30 M cpsを取り出すが、このとき、吸収信号の波形は

$$\sim \sin (\omega_1 - \omega_2) t \{1 + f(t) \cdot \sin \omega_m t\} \dots\dots\dots (F)$$

になり、信号搬送波は40 cpsから30 M cpsに変換されたことにな

る。この30 M cpsは中間周波数I.F.と呼ばれるものであるが、20 M cpsから70 M cpsの間で適当に選択されている。このように、ある周波数の信号搬送波を直接検波する代わりに、それに近い周波数と混合し、適当なI.F.に変換してから検波する方法をスーパーヘテロダイナ受信と称し、通信やラジオなどに広く用いられている。

ともかく、得られた30 M cpsのI.F.は約数十デシベル増幅された後、検波されてふたたび元の信号搬送波

$$\sim f(t) \cdot \sin \omega_m t \dots\dots\dots (G)$$

に戻り、さらに数十デシベル増幅され、同期整流されて直流出力

$$\sim f(t) \dots\dots\dots (H)$$

になる。この直流出力が記録計もしくはブラウン管に記録される。

本装置で使用される鉱石混合器はバランスト・ミキサ形になっているが、その利点は次のとおりである。すなわち、2個の鉱石混合器において、信号用クライストロンの発するマイクロ波の位相は同位相(in phase)であるのに対し、局部発振用クライストロンの発するマイクロ波の位相は相互に反対(out of Phase)になっている。このために局部発振用クライストロンの発する雑音は打消されて、測定系にはいってこない。

本装置の製品化に際して、特に注意した点は次の点である。

(1) 中間周波数の決定

I.F.を選択する際に、文献(2)および(3)を参照し、70 M cpsおよび30 M cpsについて装置を製作し、その雑音指数を比較した結果、30 M cpsを採用した。

(2) バランスト・ミキサ形の採用

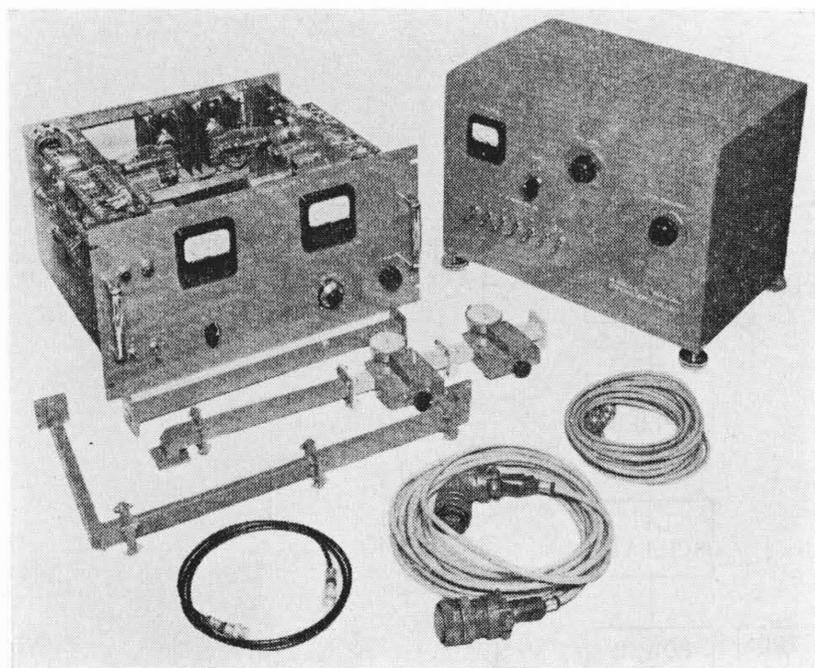
バランスト・ミキサ形を採用したのは、上述のとおり、局部発振用クライストロンのマイクロ波雑音を除去するのが目的である。実験の結果、シングル・ミキサ形の場合に比して得られる雑音指数の改善は1 dB前後であった。

(3) I.F.に対する自動周波数制御

緒言に述べたように、本装置の性格を考慮して、特にI.F.に対する自動周波数制御は採用しなかった。このためにI.F.増幅検波回路の周波数帯域特性を3 M cps(-3 dB)とし、平坦帯域を1 M cpsとした。一方、局部発振用クライストロン電源の安定度は 10^{-4} であり、使用したクライストロンの特性から、これは0.8 Mcps程度、したがって、共鳴磁界に換算して300 mG程度の変動に相当する。このことは

(イ) 広帯域化した結果、検出感度の低下を招く。

(ロ) 300 mG以下の線幅の狭い吸収スペクトルは測定でき



第4図 簡易形スーパーヘテロダイナ受信機

ない。
などを意味する。われわれは装置の低価格化と操作の容易性から、あえてI.F.に対する自動周波数制御を採用しなかったが、採用したほうが有利であることはいうまでもなく、本装置は顧客の要望があれば付加できるようになっている。

(4) I.F.増幅検波回路の諸特性

本回路は、(1)により、I.F.を30 M cps, 増幅特性を 30 ± 1.5 M cps (-3 dB), 増幅度を60 dB, 減衰器を61 dBとした。検波特性その他詳細については省略する。

(5) マジック T_{ee} の設計

マイクロ波の漏えい、バランスングについては特に留意した。

3. 装置の概要

本装置の構成は、日立 X-バンド電子スピン共鳴分析計の特殊付属装置であるので、次のようになっている。

(1) 電源部

局部発振用クライストロンのヒータ、リペラ、キャビティ各電源、I.F.増幅検波回路のヒータとプレートの電源を収容する。

(2) スーパーヘテロダイナ受信部

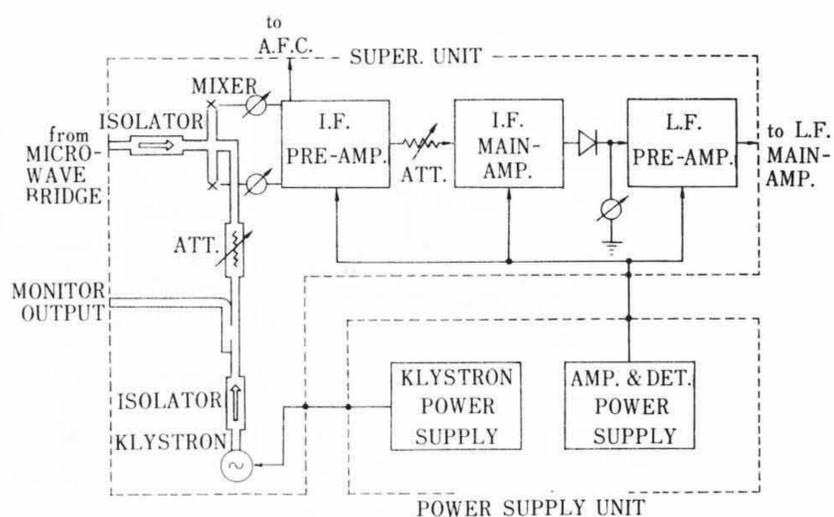
局部発振用クライストロンを含むマイクロ波回路一式と、I.F.増幅検波回路および低周波増幅回路を収容する。

なお、本ユニットと電子スピン共鳴分析計のマイクロ波ブリッジとを接続する導波管なども含んでいる。

本装置の構成を第5図に示す。

本装置の総合性能は次のとおりである。

- (1) 受信周波数 9,300~9,500 M cps
- (2) 中間周波数 30 M cps
- (3) 受信方式 バランスト・ミキサ形



MICROWAVE BRIDGE と L.F. MAIN-AMP は日立電子スピン共鳴分析計の標準品を使用する。

第5図 簡易形スーパーヘテロダイナ受信機の構成

- (4) 磁界変調周波数 40 cps
- (5) I.F.増幅特性 30 ± 1.5 M cps (-3 dB)
- (6) 総合雑音指数 ~ 11 dB (ただし変換損失を含む)
- (7) 総合検出感度 $\sim 2 \times 10^{11}$ spins \cdot ΔH

本装置の各部の仕様は次に述べるとおりである。

(1) マイクロ波回路関係

- 1. クライストロン V-153C (ヴェリアン社製)
- 2. ミキサ 1N23WE または F
- 3. マジック T_{ee} 平衡度 50 dB 以上
- 4. 移相器 190度以上
- 5. 減衰器 35 dB 以上

(2) I.F.回路関係

- 1. 増幅度 60 dB 以上
- 2. 平坦帯域 1 M cps
- 3. 減衰器 61 dB
- 4. 雑音指数 2 dB 以下

(3) 電源回路関係

- 1. ヒータ電源 直流, 安定度 10^{-3}
- 2. B-電源その他 安定度 10^{-4}

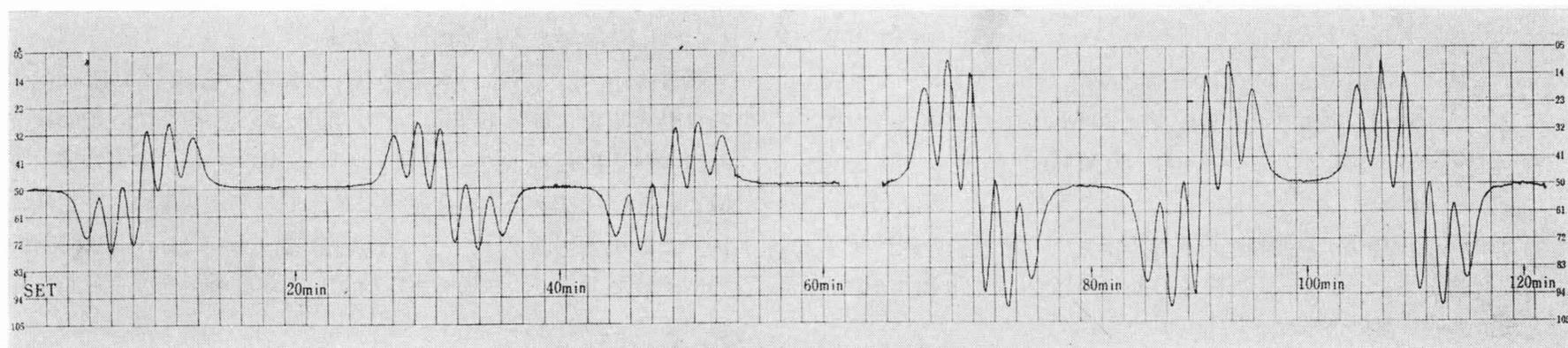
4. 二、三の実験と検討

(1) 諸特性の測定

本装置の雑音指数, 検出感度, 帯域特性, 信号増幅度その他の測定結果は前章に記述したとおりであって, 測定法など詳細については省略する。

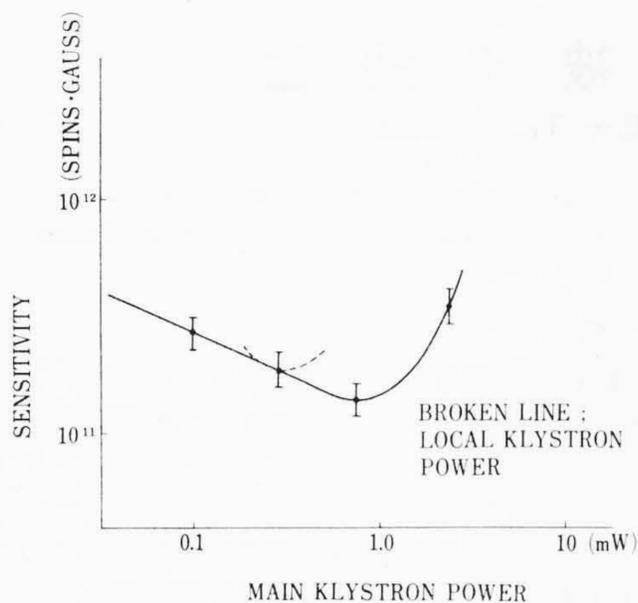
(2) 安定度試験

本装置は、I.F.に対する自動周波数制御を採用していないので、局部発振周波数の変動に基づく信号雑音比の変動をテストした。測定時におけるAC電源の電圧変動は、常時、 $\pm 5V$ 前後である。第6図はその結果であって、測定の開始より終了まで、およそ、



DP.PH-ベンゼン溶液を使用。調整後連続掃引2時間。

第6図 本装置の安定度試験



1. 供試試料は DPPH-ベンゼン溶液
2. 鉱石混合器は 1N23F

第7図 信号出力と検出感度の関係

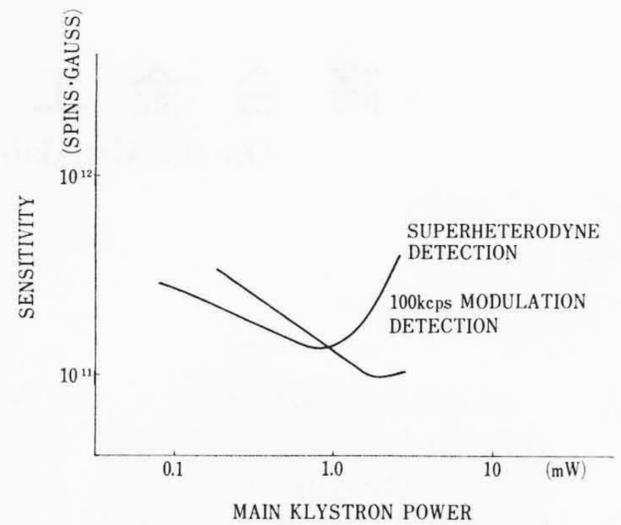
2時間経過しているが、信号雑音比の変動はまったくみられない。したがって、溶液中のラジカルを測定する、いわゆる高分解能 ESR には不向きであるが、その他のすべての測定（固体中のラジカル、遷移金属イオン、有機半導体、光化学反応、放射線損傷、解媒機構、化学反応、高分子化学、生物、医学など）は必要かつ十分であると思われる。

(3) 信号出力と最高検出感度の関係

最高検出感度を得る条件を見出すために、われわれは、局部発振周波数の出力をパラメータにして、信号周波数の出力と検出感度の関係を調べた。第7図はその測定結果である。すなわちある任意の信号周波出力に対して、検出感度は局部発振周波の出力により異なる。代表的な有機遊離基として知られる Diphenyl picryl hydrazyl については、約 0.9 mW の信号周波出力に対して最適値がみられ、諸文献⁽¹⁾⁽⁴⁾にみられる値とほぼ一致する。すなわち、1 mW 以下ではスーパーヘテロダイン受信が有利で、1 mW 以上では 100kc 変調法が感度がよい。第8図はスーパーヘテロダイン受信法における信号出力と検出感度の関係と、高周波磁界変調法におけるそれとを比較したものである。

(4) 二、三の注意

スーパーヘテロダイン受信機における雑音には、鉱石混合器による雑音のほかに、クライストロンと I.F. 増幅検波回路による雑音が同等に存在することが考慮されなければならない。クライストロンによる雑音を除去するために、マイクロ波出力を磁界変調周波数により変調することが効果的である。われわれは 400 cps で磁界変調を行ない、かつマイクロ波の出力変調を行なってきわめて良い結果を得た。また、磁界変調周波数を 40 cps から 400 cps



1. 測定の条件は第7図と同じ

第8図 スーパーヘテロダイン受信と 100 kcps 変調の検出感度比較

にあげても信号雑音比が向上する⁽⁵⁾。これらの詳細については別の機会に述べたい。

スーパーヘテロダイン受信機における雑音には、以上のほかに、マイクロ波ブリッジの機械的振動による雑音はいってくる。マジック T_{ee} のバランスを 50 dB 以上とる必要があるが、この結果、空洞共振器などの振動がバランスに影響し雑音の原因となる。同様の理由から、たとえばマイクロ波漏えいなどないよう、マイクロ波ブリッジの設計には細心の注意が必要である。

5. 結 言

電子スピン共鳴吸収が対電子をきわめて高感度に検出し得ること、およびスペクトルの微細構造・超微細構造により物質の電子構造を鮮明に解析し得ることは、この方法が研究や分析に無限の応用を有することを示し、装置もまた限りなく改良されていくことを暗示している。スーパーヘテロダイン受信による方法が高周波磁界変調法に比べて格段にすぐれたものであり、今後、ESR 測定の主流を占めることが想像される。

終わりに日立製作所那珂工場と日立電子株式会社の関係各位のご指導、ご協力に対し、深くお礼申し上げます。

参 考 文 献

- (1) G. Feher: Bell System Technical Journal 36, 449~484 (1957)
- (2) D. j. E. Ingram: Spectroscopy at Radio and Microwave Frequencies 33 (Butterworths Scientific Publications 1955)
- (3) P. D. Strum: Proc. Inst. Radio Engrs. 41, 875 (1953)
- (4) Varian Instruction Manual on Superheterodyne ESR Systems.
- (5) T. Okabe: Pittsburgh Conference (Mar. 1965)