

# 電子スピン共鳴装置

(Electron Spin Resonance, ESR)

工学部応用化学科 飯田 武 揚

## 1. はじめに

ESRはElectron Spin Resonanceの略称であり、電子スピン共鳴と呼ばれ、また電子常磁性共鳴 (Electron Paramagnetic Resonance, EPR) ともよばれ、後者の方が広い意味を持っている。<sup>1)</sup> ESRを使って、不対d電子あるいはf電子をもつ遷移金属化合物、有機ラジカル及び固体中の格子欠陥、生体高分子と基質との相互作用等の研究が盛んに行われている。最近になってスピンラベルやスピントラップ剤が開発され、より安定なラジカルとして、化学反応、高分子重合機構、生理学などの多くの分野への応用が試みられている。

ESR装置を使って何がわかるかという質問に対して、この解説では標準的ESR装置を用いて、主として溶液系での研究を行う際に必要な基礎的な知識について簡単に説明するが、ENDOR (Electron Nuclear Double Resonance) 法<sup>2)</sup>およびELDOR (Electron Electron Double Resonance) 法<sup>3)</sup>などについては参考文献を示すにとどめる。

## 2. ESRの一般原理

ESRは本来物質中の不対電子の存在を検出するもので、希土類元素を含む遷移金属イオンおよびラジカルが研究の対象となる。これらの不対電子を静磁場 (H) 中に存在させると電子のスピン軌道はHに比例した2つの準位に分裂する (Fig. 1)。これをZeemann分裂といい、その準位間のエネルギー差は $\Delta E = g\beta H$ で与えられる。このときHに垂直に電磁波をかけ、式(1)を共鳴条件を満足させると、そのエネルギー ( $h\nu$ ) を吸収して低準位から高準位へ電子スピンの遷移が起り、電子スピン共鳴吸収が観測される。

$$h\nu = g\beta H \quad (1)$$

ここでh: Planckの定数、 $\nu$ : 電磁波の振動数、 $\beta$ : Bohr磁子 $= eh/4\pi mc$ 、gは分光学的分離定数あるいはg値と呼ばれ、次元のない定数で、物質に固有な値であり、自由電子で $g_e = 2.0023$ である。

共鳴条件のHと電磁波の波長 ( $\lambda = c/\nu$ ) の関係を見ると、実際には約3,400 gaussの磁場では $\lambda = 3\text{ cm}$  ( $\nu = 9,500\text{ MHz}$ ) のマイクロ波を用いれば自由電子のスピンZeemann準位間の遷移が観測できることになる。<sup>注)</sup> このような9,500 MHz近辺の周波数帯をXバンドと慣用的により、汎用されている。

## 3. 装置のあらまし<sup>2)</sup>

ESR装置としてはFig.2に示すように、マイクロ波の発振器 (Klystron)、磁場を連続的に変えて掃引できる電磁石、測定試料を挿入してマイクロ波の共鳴吸収を起させる空洞共振器 (Cavity)、マイクロ波回路 (Magic TあるいはCirculator) および検出系が必要である。ESRの測定には通常波長1-3 cmのマイクロ波領域の電磁波を用い、その周波数を固定して外部磁場を共鳴条件式(1)をみたす値の前後で掃引する方式が用いられる。

## 4. 試料の作り方

誘電率の高い水溶液の試料の場合は水のマイクロ波吸収を極力少くするために、試料の絶対量を少くし、石英のキャピラリー ( $\phi = 0.6\text{ mm}$ ) に50  $\mu\text{l}$  程度の試料を入れる。この際溶液の濃度は電子スピン相互の双極子-双極子相互作用を極力小さくするために、1 mM以下にするように注意しな

---

注) 磁場の強さをCGS gauss単位系ではgauss (G)、SI単位系ではtesla (T)と表わす。この際1G =  $10^{-4}$  Tと変換される。

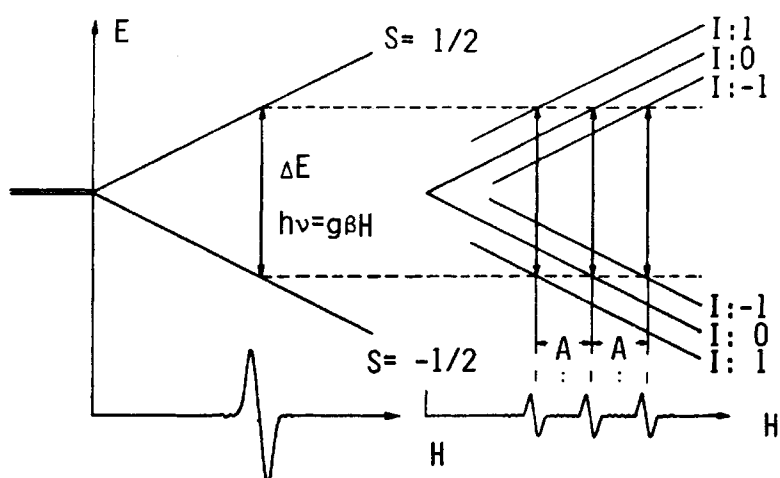


Fig.1 Zeemann splittings for an electron spin in the magnetic field and hfs induced by  $^{14}\text{N}$  ( $I = 1$ ).

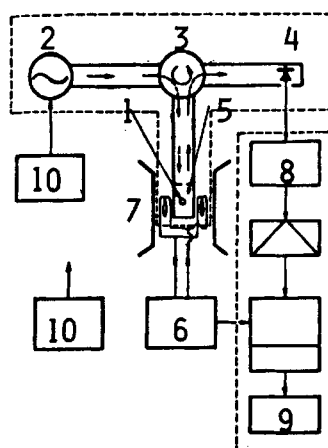


Fig.2 Schematic diagram of an ESR spectrometer  
 1:Sample 2:Klystron 3:Circulator  
 4:Detector 5:Cavity 6:Modulation  
 7:Magnet 8:Amplifier 9:Recorder  
 10:Electric Source

ればならない。定量を必要とする場合には濃度を  $10\ \mu\text{M}$  -  $1\ \text{mM}$  と変化させた試料を6個以上用意し、検量線を作るようにするとよい。粉体試料では  $\phi = 5\ \text{mm}$  の石英の試料管に約  $3.0\ \text{cm}$  位入れ、必要に応じて脱気封管する。いずれの測定の場合も常磁性イオンの不純物の混入あるいは防塵への配慮を充分に行う必要がある。

## 5. 測定方法<sup>4)</sup>

測定方法はESRの場合決して簡単でなく、操作の基本的理解をしないで操作すれば、誤操作になり、特にマイクロ波発振器のクライストロン (Klystron) を破損してしまうから注意を要する。大切なことは適切なマイクロ波入力、 $P$  (大きすぎると飽和が起きて線幅が広がり、強度が減少する)、適切な磁場変調幅、 $T_m$  (大きすぎると強度がつぶれてくる)、適切な掃引範囲とそれに見合った掃引時間を設定することで、4)の文献によく書かれている。操作の手順は簡易マニュアルが用意されているから、それに従って操作してほしい。初心者は必ず指導員による2日程度の講習と指導を受けてほしい。熟練した人でも温度を変えて測定したいとき、低温測定をしたい時は指導員に必ず相談し、注意を受けていただきたい。ESRは非常に高感度 ( $10^{-7} - 10^{-10}\ \text{mol/l}$  の検出が可能) であるから、室内の塵埃や喫煙などはESRの吸収に大きなバックグラウンドとして現われ、プローブの破損につながってくるので、極力注意しなければならない。また故障の際はそれが起った状況について、指導員に連絡し、適切な処置を講じるように心掛けてほしい。

## 6. ESRスペクトルから得られる情報

ESRスペクトルは吸収ピークの1次微分曲線として記録される。得られる情報としては不対電子の(1) $g$  値、(2)超微細構造と結合定数、(3)スピン濃度の定量と(4)線幅などがあげられる。

(1) $g$  値は不対電子を持つ物質に固有な定数であり、その種類を決めるのに役立つ。 $g$  値はスペクトルから共鳴磁場の位置がわかるので  $g = h\nu /$

$\beta H$  として計算できる。この際標準となる  $\nu$  は付属の周波数カウンターを用いて正確に測定しなければならない。標準試料として使われているストロングピッチは  $\nu\text{MHz} / 2,802.46 = H\ \text{kG}$  を満たすように作られた安定フリージカルであるから、測定された  $\nu$  から  $H$  が求められる。この際ストロングピッチの  $g$  値は  $2.00218$  となる。この方法は正確ではあるが、大変なので、通常は標準試料として市販されている  $\text{Mn}^{2+}$  ( $\text{MgO}$  粉末中に  $\text{Mn}^{2+}$  を分散させたものでESRマーカーと称している) を用いている。 $\text{Mn}^{2+}$  のESRは図3に示すように6本線を示し、中央の2本の線の間隔が  $86.9\ \text{G}$ 、低磁場側から第4本目が  $g = 1.981$  である。この他にDPPH (ジフェニルピクリルヒドラジル) 粉末試料の  $g = 2.0036$ 、Fremyの塩 ( $\text{K}_2[\text{NO}(\text{SO}_3)_2]$  水溶液) の  $g = 2.0057$ 、 $A_N = 13.00\ \text{G}$  などがある。

(2)超微細構造 (hyperfine structure, hfs) と超微細結合定数 (hfs coupling constant,  $A_N$ ) 分子中の不対電子の存在している近辺に、核スピン(I)を持つ原子核が在ると、この微小磁場によって電子スピンのエネルギー準位がさらに  $2I + 1$  本の分裂をするが (Fig.1)、これをhfsと呼ぶ、さらにhfsの間隔を超微細結合定数あるいは分離定数とよび、不対電子が非極化して、分子中にどのように分布しているか、すなわちhfsの分裂の大きさはその核の上に存在する不対電子の密度に比例する。

(3)スピン濃度の定量 (吸収強度) ESRの吸収強度は不対電子数に比例し、実験的に正しく測定された吸収曲線の面積に比例する。そこで標準試料を用いて、測定条件を同一にし、ベースラインのドリフトの補正などを入念に行い、微分曲線を積分曲線に変換して定量する。<sup>5)</sup> 最近マイコンを使ったデータ採取システム (EPR Data System E-900) がVarian社から市販され、スペクトルの定量のみならず、積算、差スペクトル、ベースライン補正、スピンシミュレーションなどに利用されている。

(4)線幅 吸収線の広がり (broadness) はラジ

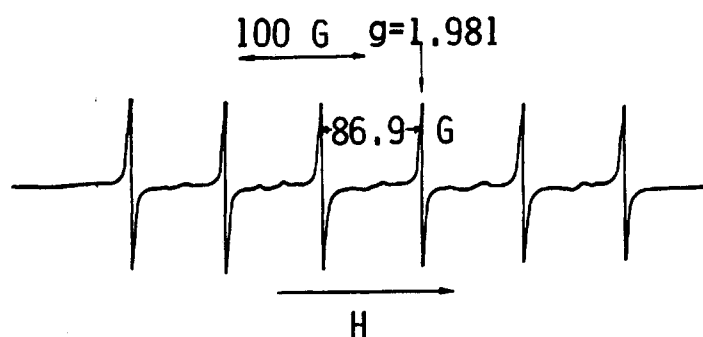


Fig.3 ESR spectrum of  $\text{Mn}^{2+}:\text{MgO}$  powder sample.

カルについての運動の時間的情報を与える。この線幅の変化を観察することによって、その系に起っている電子交換反応の速度が解析できたり、ラジカルでラベルされた巨大分子が1ラジアン回転するのに要する時間、すなわち相関時間 (correlation time,  $\tau_c$ ) が求められる。<sup>4)</sup>

#### 7. 現有装置

現在稼動しているESR装置は昭和48年2月に購入されたVarian社のVarian-EPR Spectrometer, E-9型で、0-10 kGまで磁場が変えられる中型のEPR装置である。これには温度可変装置、液体窒素用デューワー、CAT積算装置 (これはNMRと共用できるC-1024 Time Averaging Computer であり、スペ

クトルの積算、差スペクトルに利用できる) などの付属品を装備している。現在この装置は工学部応用化学科棟1階の114号室に置かれている。

#### 文 献

- 1) 後藤八重子、化学工業、**29**, 393(1978)
- 2) 石津和彦、山本孝光、新実験化学講座3, 基礎技術2, 磁気(1976) 東京化学同人
- 3) 楠見明弘、大西俊一、化学の領域、**33**, 791(1979)
- 4) 大西俊一、前田豊三、生化学実験講座、タンパク質の化学III, P. 315(1976) 東京化学同人
- 5) 日本化学会編、電子スピン共鳴吸収、実験化学講座、続13, (1967) 丸善