

電子スピン共鳴装置

(日本電子 JES-TE200)

薬学部 薬品物理化学研究室 黒崎博雅；内線 4315

§ 1 はじめに

1.1 ESRとは

ESRはElectron Spin Resonance の頭文字をとった略語で，日本語では電子スピン共鳴という。

ESRは物質中にある不対電子を含む試料を数千ガウスの磁場中において不対電子のスピンの変位に伴うマイクロ波（周波数 9.4 GHz，波長 3 cm 程度の電磁波：Xバンド）の吸収による共鳴現象を観測するものです。すなわち，ESRの対象は不対電子を持つ常磁性物質と云うことになります。

電子スピン共鳴装置を用いた研究は生体から半導体まで幅広い分野で使用されている。例えば、医学薬学の分野では、活性酸素種や金属含有蛋白質および酵素などを対象として研究されてます。

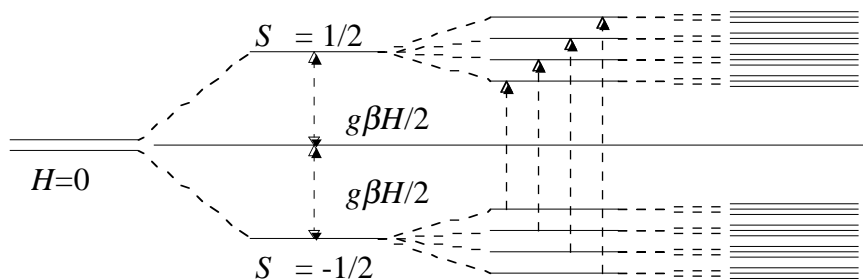
1.2 ESRの対象となる物質

- ・ 不対電子分子：NO，NO₂ など
- ・ 三重項分子：O₂
- ・ 遷移金属イオン：dまたはf軌道に奇数個の電子をもつ物質でFe³⁺，Co²⁺，Cu²⁺
- ・ 有機フリーラジカルイオン：ニトロキシドラジカル，DPPHなど

§ 2 ESRの原理

不対電子を磁場の中におくと，スピンのエネルギー($S_z = \pm 1/2$)が分裂する（図1）一定振動数 ν のマイクロ波を試料に照射しながら磁場 H を掃引すると，ゼーマン分裂の大きさ DE がマイクロ波のエネルギー $h\nu$ に等しくなったとき電子スピンの向きが反転して， $S_z = \pm 1/2$ のエネルギー準位間の遷移が観測されます (h はプランク定数)。

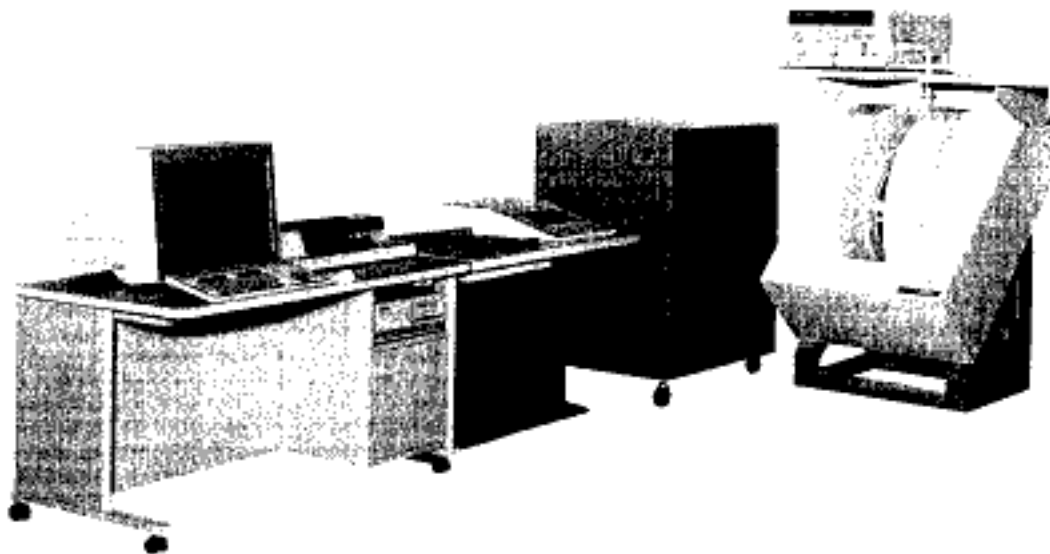
DE は分子が持つ磁気モーメントの大きさ $|v| = g\beta\sqrt{3/2}$ と磁場の強さ H に比例し $g H$ と表される。 β はボーア磁子 $9.2741 \times 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$ である。また g は g 値とよばれ，自由電子では，2.0023となります。



(a)ゼーマン分裂 (b)超微細分裂 (c)超微細分裂
 図1 $S=1/2$, $l_1=3/2$, $l_2=1$ におけるスピンエネルギー準位

§ 3 構成

本学分析センターには日本電子製JES-TE200型電子スピン共鳴装置設置されています。本装置(図2)は、マイクロ波ニュート、空洞共振器、電磁石、励磁電源、分光計、温度可変コントローラ、周波数カウンタ、恒温冷却装置およびデータ解析システム(スペクトルの加算、減算、ベースライン補正、積分およびスピン濃度の計算、スムージング、信号拡大縮小、g値の計算、等方性、異方性シミュレーション)より構成されています。



§ 4 ESR測定方法

4.1 ESR測定前の準備

1. 試料管をホルダに挿入し、さらに試料管固定器具にに入れて試料管が落ちないよう程度に軽く止める。図3(a)
2. 試料管の長さ設定治具に1.で組立た試料管を合わせ必要な長さに設定してからホルダを試料管器具にしっかりとねじ込み固定する。

例えば、常温測定の場合には図3(b)のように「R.T.」の位置に試料の中心を合わせると図(c)のような位置に試料管が入るように設定されています。

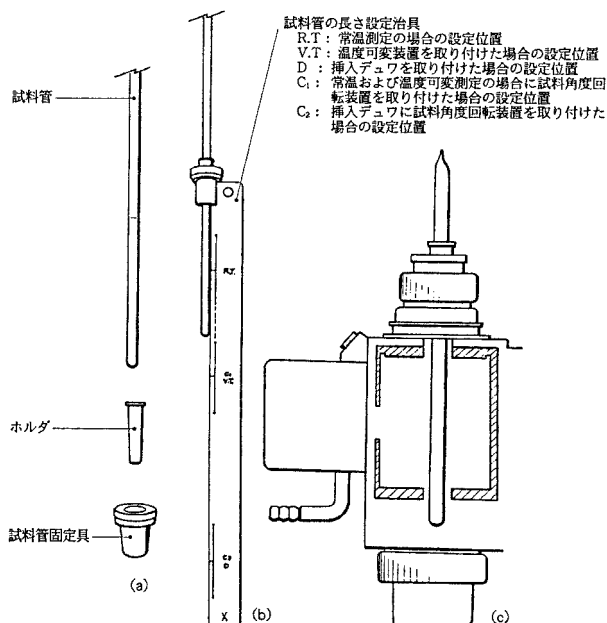


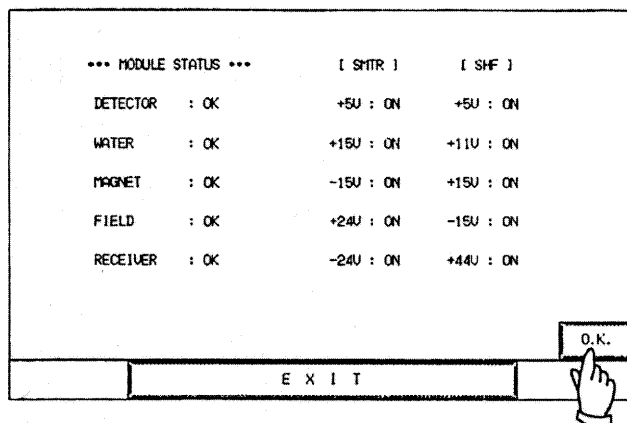
図 3

4.2 操作方法

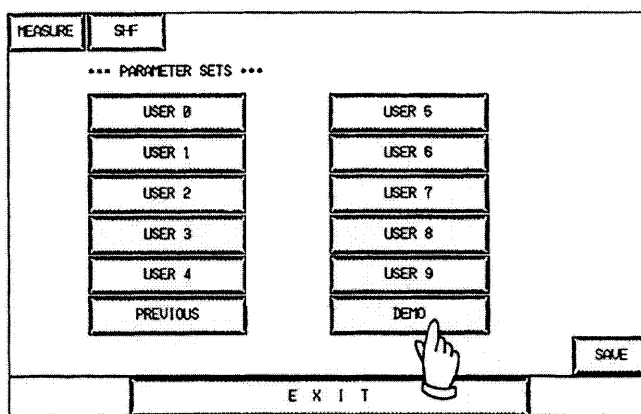
ここでは、基本的な操作のみを説明します。応用操作については装置付属の取り扱い説明書を参考にしてください。

4.2.1 始動

1. 配電盤のスイッチをONにする。
2. 恒温冷却装置のスイッチをONにする。
3. マグネット電源のpowerスイッチがONになっていることを確認する。
異常時，点検時以外は常時ONままにしておきます。
4. 分光計のpowerスイッチをONにする。



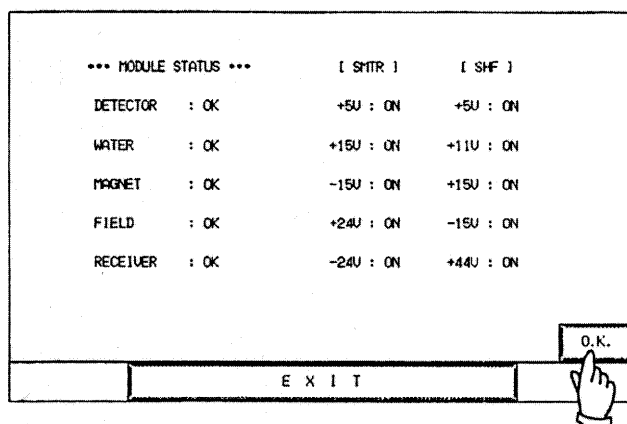
分光計に内蔵されているコンピュータによって，装置の環境が自動的にセルフチェックされています（約5分）。



すべての項目が「OK」または「ON」になったら、装置は正常に作動していることとなります。もし、「NG」または「OFF」がでている場合や「SMTR error」や「SHF error」がでている場合は「セルフチェック画面-NGの対処法」を参考にしてNGの項目を確認してください。確認が終了したら電源をOFFにし、10～20秒後に再度電源をいれてください。

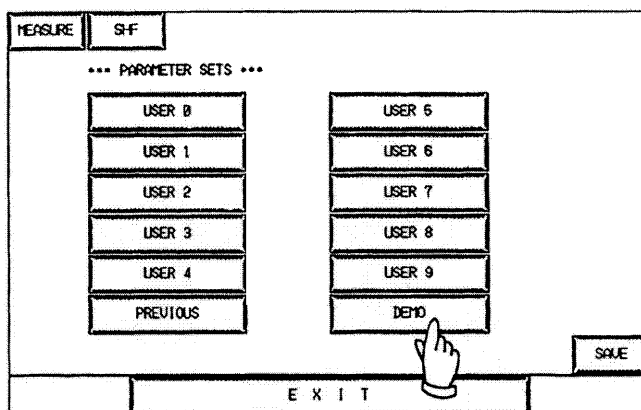
4.2.2 半自動測定(Semi-Auto機能)を使って測定する方法 パラメータを選択する。

1. セルフチェック画面のOKを選択する。



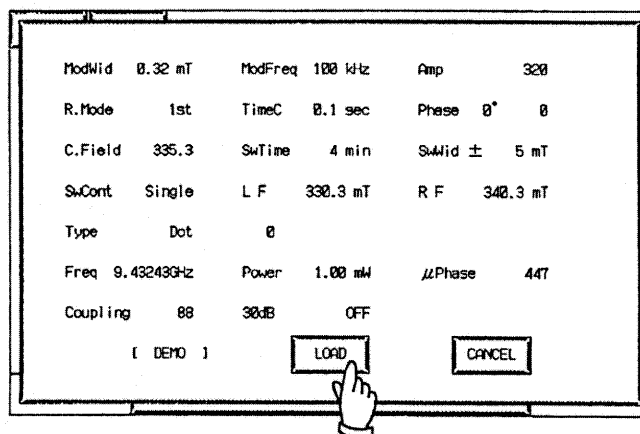
PARAMETER SETS画面が表示されます。

2. DEMOを選択する。



測定が表示されます。

3. LOADを選択して、測定条件を読み込む。

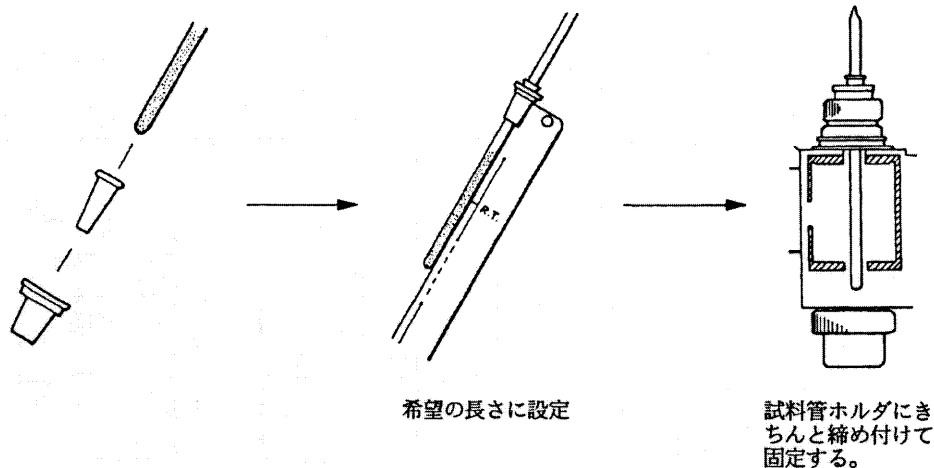


再びPARAMETER SET画面に戻ります。

試料を挿入する。

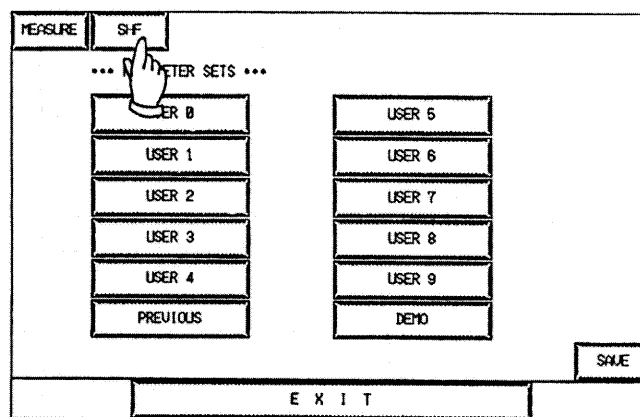
4. 試料管についているゴミ、水分などをよく拭き取る。

5. 下図の手順で試料管を空洞共振器に挿入する。



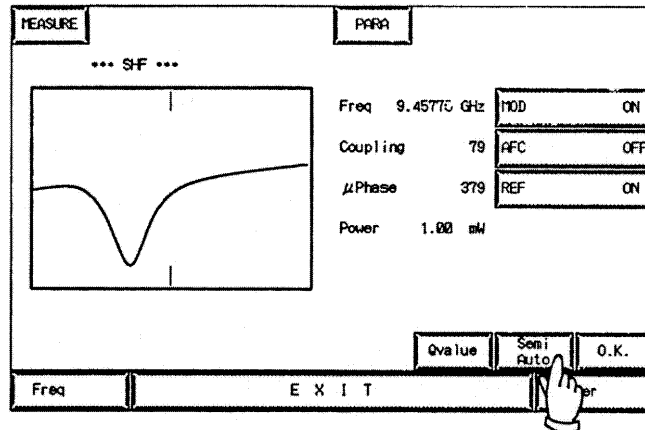
マイクロ波ユニット関係の調整をする。

6. PARAMETER SETS画面でSHFを選択する。

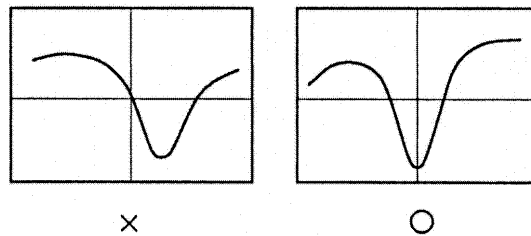


TEMPOLにあった測定条件が表示されます。

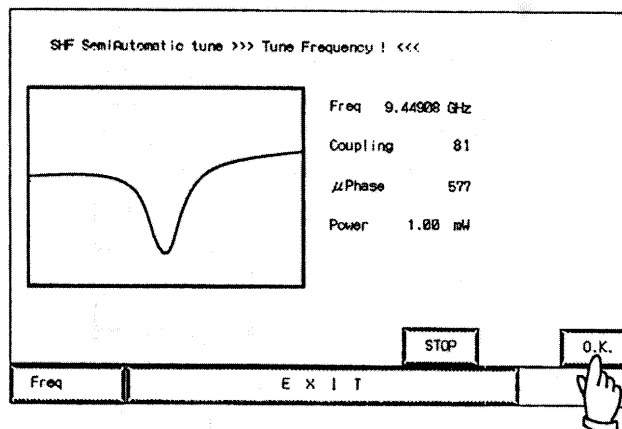
7. Semi-Autoを選択する。



8. 左のジョイディスク(FREQ)を回して共振ディップが画面中央にくるようにする。



9. 調整が終了したらOKを選択する。



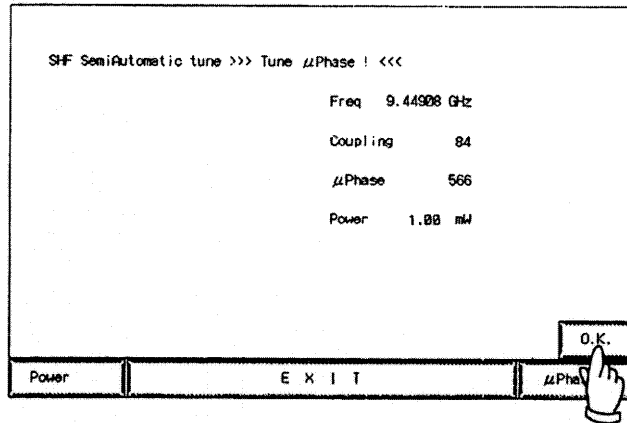
10. 結合度を調整する。

分光計右上のDET CURRENTインジケータを見ながら、ジョイディスク(POWER)でパワーを上げていき(TEMPOLの場合は約1~10mW)、DET CURRENTインジケータが点灯したら止める。

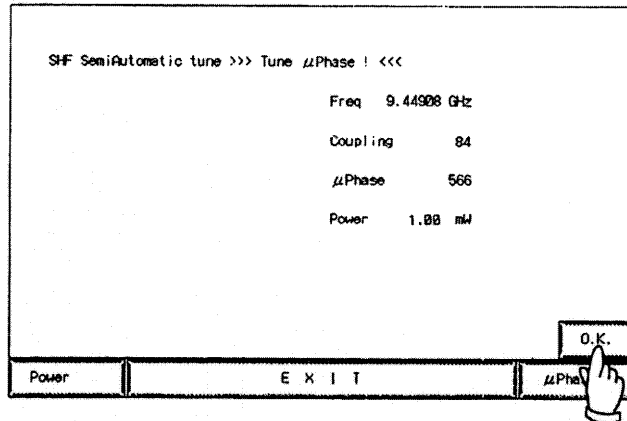
最大出力は200mWですが、測定に必要な出力まで入力し調整すれば、通常必要なスペクトルが得られます。

ジョイディスク(Coupling)を回し、分光計右上のDET CURRENTインジケータの表示が消えるようにする。

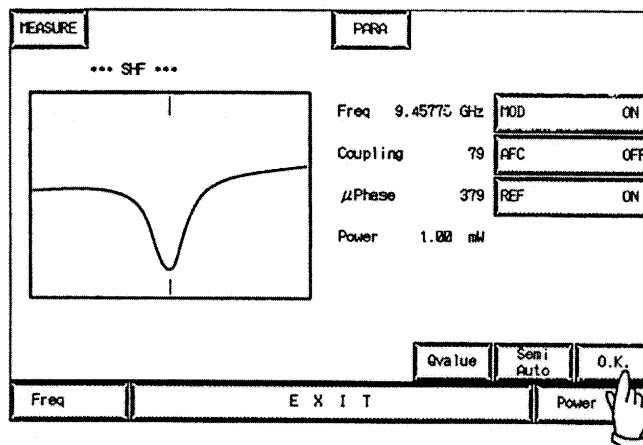
- 1 1 . POWERを1mWに戻す .
- 1 2 . OKを選択する .



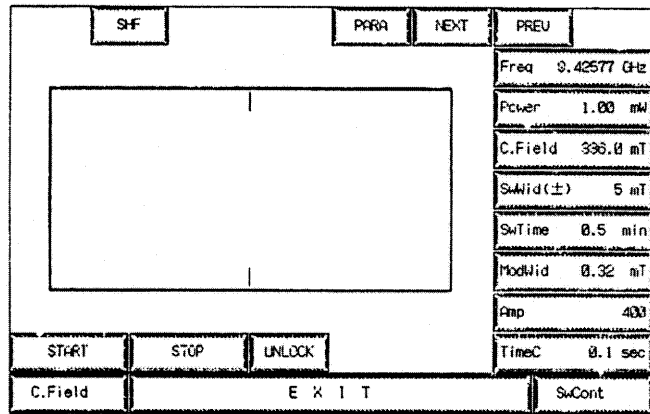
- 1 3 . 分光計左上のAFC PHASEインジケータを見ながら , ジョイディスク (PHASE)を回し , AFC PHASEインジケータの表示が最小になるようにする . 調整が終了したら , OKを選択する .



- 1 4 . OKを選択する .

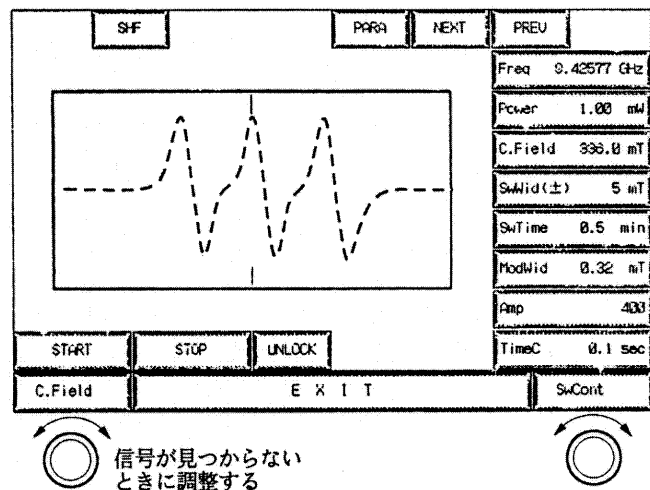


次の画面が表示されます .



信号を確認する。

15. 右のジョイディスク(SwCont)を回して、画面上で信号を確認する。
信号が画面の中央にない場合や信号が画面上にない場合は、左のジョイディスク(C.Field)を回して信号を探します。



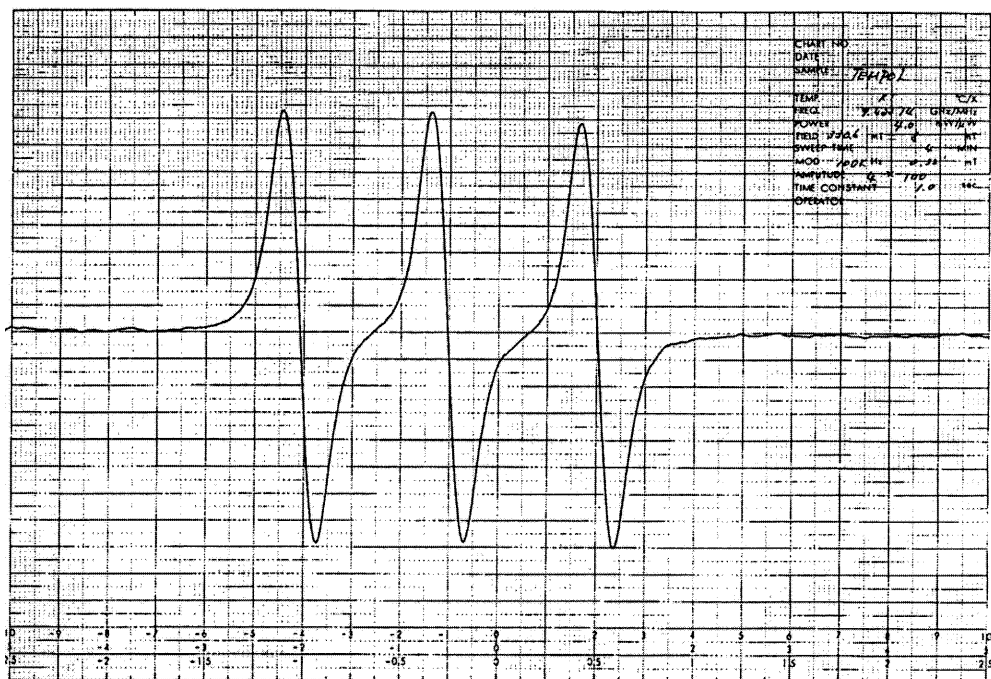
レコーダの調整をする。

16. チャート紙をセットして、CHARTスイッチをHOLDにする。
17. PENスイッチをDOWNにする。
18. X, YをSHORTにする。
19. レコーダペンがX軸, Y軸ともに中心なるようにX, YのZEROつまみで調整する。
20. X, YをMEASUREする。

信号をレコーダに記録する。

21. SwTIMEを選択し、8 minにする。
22. STARTを選択する。

測定が始まり、チャート紙に信号が記録されます。



測定例 (TEMPOL $1 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$)

異なる試料を測定する場合は、2へ戻り、希望の測定条件を選択します。

4.2.3 装置を停止する。

測定は終了しているものとします。

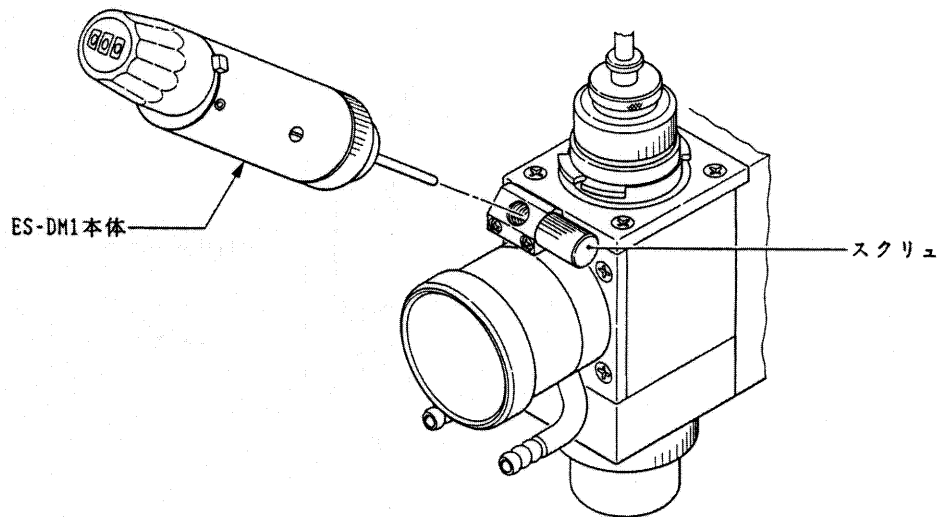
1. 測定終了時で、マイクロ波のPOWERを0 mWにする。
2. EXITを選択する。
3. 分光計のPOWERスイッチをOFFにする。
4. 冷却水を止める。
5. 配電盤のスイッチをOFFにする。

§ 5 ESRマーカを用いたg値の測定方法

g値の測定は、マイクロ周波数カウンタと磁場測定器を用いて算出する方法以外にESRマーカを利用して次のように簡単に測定することができます。

本装置にはデジタルマーカが備え付けられています。まずマーカの操作法について説明します。

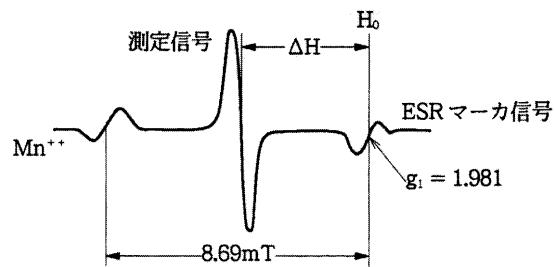
マーカ本体についているデジタル表示付きのダイヤルを回すことにより、標準サンプルマーカ (Mn^{2+}) が直進移動します。ダイヤルの目盛りは「500」で標準サンプルマーカがキャビティの空洞共振の壁面にセットされ、「999」で空洞部へ12mm移動します。(目盛「1」で0.03mm移動します。)



ESRマーカに使用されているMgO中に含まれる， Mn^{2+} の微細分裂である6本のESRスペクトルを示す．低磁場側から数えて3本目と4本目の g 値は $g_3=2.034$ と $g_4=1.981$ で共振周波数 9200 MHz ~ 9400 MHzの間では変化しません．この間隔は 8.69 ± 0.01 mTです．

計算方法

測定試料とESRマーカの信号を同時に記録し下図のようなスペクトルが得られたとします．



測定試料のスペクトルと4本目のスペクトル管の間隔 H は比例計算から求まります． H を求めると測定試料の g 値は次のようにして求められます．

$$h\nu = g_4 \beta H_0$$

$$h\nu = g \beta (H_0 - \Delta H)$$

$$\therefore g = \frac{h\nu}{\beta(H_0 - \Delta H)} = \frac{\frac{h\nu}{\beta}}{\frac{h\nu}{g_4 \beta} - \Delta H}$$

$g_4=1.981$ ，周波数 として 9200 MHz ~ 9400 MHzの中心周波数9300MHzを代入して計算すると，

$$g = \frac{655.1}{335.7 - \Delta H}$$

Hがあまり大きくないときは、周波数が変化しても上式で求めたg値は3桁まで正しい値になります。従って、マイクロ波の周波数を測定することなく簡単にg値が求められます。ここで測定試料のスペクトルが4本目のスペクトルより高磁場に出た場合は、Hの値を負にします。

§ 6 応用研究

ESRの測定例を示します。コバルト(II)-プレオマシン酸素錯体の凍結溶液のESRスペクトルを下に示します。コバルトの核スピン($I=7/2$)に基づき8本の超微細分裂が観測されている。このスペクトルから見積もられるg値とA値からCo²⁺イオン上の不対電子スピンは酸素分子上に移動していることがわかります。

