

# 電子スピン共鳴装置

理学部 右田 耕人

## 1. はじめに

平成12年度補正予算の理工系教育高度化設備費で電子スピン共鳴装置が導入された。電子スピン共鳴装置は外部磁場を受けている常磁性種によってマイクロ波領域の電磁波が吸収される物理学的現象を検出するために用いられる。この現象は電子スピン共鳴(ESR)あるいは電子常磁性共鳴(EPR)と呼ばれる。例えばフリーラジカルやある種の金属イオンなどの常磁性種はゼロではない全電子スピンをもち、ESR活性を示す。導入された装置は約9GHzの定常波(Xバンド)のマイクロ波ユニットのみ装備されていて、4.2 Kから300 Kの温度範囲で測定できる。もう一つの主要な付属装置はNd:YAGレーザー照射装置である。この照射装置を使うと短寿命のラジカル種の(80ナノ秒までの)信号の時間分解測定ができる。ESR分光学は、化学、生物学、固体物理学、古生物学、材料開発、医学などの多くの分野で応用されている。

本装置を用いた研究には次のような例がある。

- 1) フリーラジカルの構造
- 2) 過渡的な常磁性種についての時間分解ESR研究

- 3) 過渡的なフリーラジカルのスピントラッピング
- 4) ニトロキシドフリーラジカルを用いたスピントラベル実験
- 5) レーザー光励起で生成した励起状態の動力学過程
- 6) 常磁性遷移金属の配位構造と電子状態
- 7) 短寿命励起三重項状態や開殻分子の基底状態および励起状態の電子構造

## 2. 電子スピン共鳴装置 (ELEXSYS E500) の概要

### A. 装置の概要

電子スピン共鳴装置 ELEXSYS E500の概要について述べる。装置の外観を図1に示す。

### B. 装置構成

- (1)分光計
- (2)電磁石
- (3)Xバンドマイクロ波ブリッジ
- (4)共振器
- (5)極低温温度可変装置
- (6)レーザーシステム

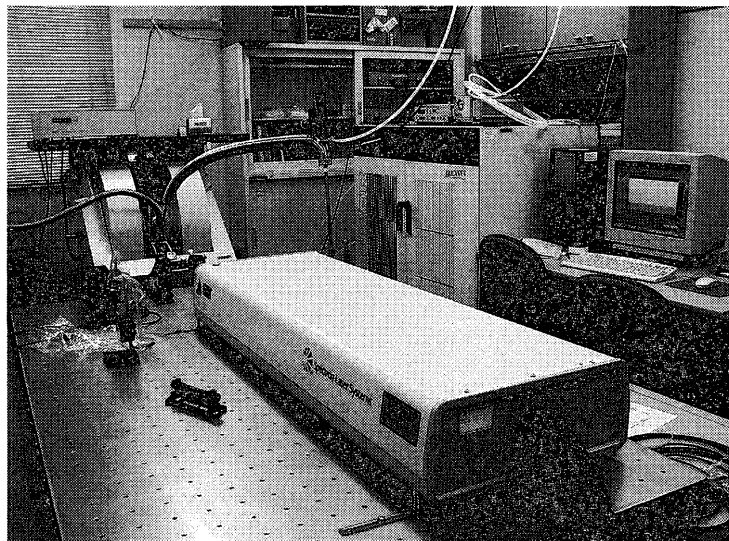


図1. 装置の外観

## C. 構成品の性能

### (1)分光計

- (a)磁場変調は基準発振周波数を基にしたデジタル・シンセサイザ方式で行い、100Hzステップで100Hz～100kHzの範囲内の任意の周波数に設定できる。
- (b)検波はスーパー・ヘテロダインによりPSD検波方式で行う。
- (c)磁場制御は $-5\text{mT} \sim +2.3\text{T}$ の範囲で可能であるが、電源部の性能により $-5\text{mT} \sim +1.0\text{T}$ の範囲となっている。ゼロクロス電源を装備しているため、低磁場領域も通常の磁場と同程度の信頼性をもつ。磁場精度は $50\mu\text{T}$ 以下であり、磁場掃引時間は4秒という高速掃引から6時間以上の低速掃引も可能である。磁場測定精度が $5 \times 10^{-6}$ 以内のガウスメータを装備していて、トラッキング速度が $0.03\text{T}/\text{秒}$ 以上の高速自動トラッキングが可能で、リアルタイムで掃引中の磁場測定ができる。
- (d)マイクロ波ブリッジ制御ユニットは自動チューニングや自動マッチングが可能である。

### (2)電磁石

- (a)磁石直径は10インチ（25cm）である。
- (b)磁極間ギャップは72mmである。
- (c)電源出力は2.7kWである。
- (d)最大磁場は1.00Tである。

### (3)Xバンドマイクロ波ブリッジ

Xバンドマイクロ波ブリッジはガン発振器を使用していて、発振周波数が9.2～9.9 GHz、発振器の最大出力が400mW、最小出力が $0.2\mu\text{W}$ 、AFCチューニング範囲が60MHzで、AFCトラッキング範囲は10MHzである。AFCの安定度は $10^{-6}$ 以上である。

### (4)共振器

共振器は高感度キャビティと二重矩形キャビティを装備している。測定目的に応じてこの2つのキャビティを使い分ける。高感度キャビティは信号強度の低い試料の測定に適し、二重矩形キャビティは、信号強度の比較が可能なキャビティであり定量実験に利用される。

#### (a)高感度キャビティ

- 1) TE011モードである。
- 2) 試料に光照射して測定することができる。
- 3) 最大サンプル径が10mmである。
- 4) 無負荷時のQ値が14000以上である。
- 5) 100kHz変調時の検出感度が $1.9 \times 10^9$  スピン/ $10^{-4}$ テスラ以下である。

#### (b)二重矩形キャビティ

- 1) TE104モードである。
- 2) 前室の試料に光照射が可能である。
- 3) 最大サンプル径が11mmである。
- 4) 無負荷時のQ値が6000（無負荷時）以上である。

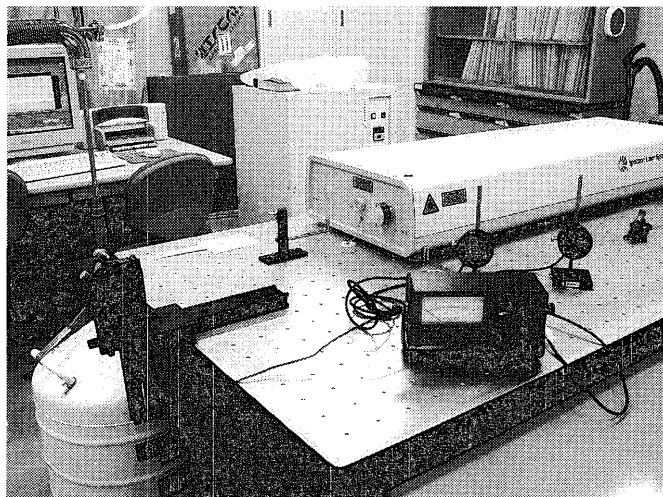


図2. レーザシステムの外観

### (5) 極低温温度可変装置

極低温温度可変装置は、液体ヘリウムを流すことにより、4.2 K～室温の温度範囲で試料温度を一定に保つことが可能である。20Kにおける温度制御は±0.1 K以内である。流量は自動で制御できる。冷媒としては液体窒素も利用でき、95K～室温の範囲に試料温度を設定することができる。

### (6) レーザシステム

Nd：YAG レーザは光照射によって生じるフリーラジカルや励起三重項状態の検出に用いられる。レーザシステムの性能は以下の通りである。

- 1) 繰り返し周波数は30Hzである。
- 2) レーザ光の波長と出力は1064nmで250mJ, 532nmで90mJ, 355nmで45mJ, 266nmで20mJである。

## 3. 電子スピン共鳴スペクトルの測定例

### A. 化学反応機構の解析への応用

図3は、ヨウ化メチルに紫外線照射して生成したメチルラジカルをトルエン溶液中でスピントラップ剤PBN (N-t-butyl- $\alpha$ -phenyl-nitron) によって捕捉したラジカル種を検出したESRスペクトルである。中央付近の強度の高い3本の信号は溶液中に酸素分子があるために生じた副生成物の信号である。その信号よりも分裂幅の大きい6本（その中の1本は副生成物の大きい信号と重なっている）の信号がメチルラジカルを捕捉したラジカル種の信号である。

### B. 有機フリーラジカルの電子状態解析への応用

図4はブルカー社測定フェナントレンカチオンラジカルのESRスペクトルである。試料調製と測定装置の最適条件下では非常に線幅の狭いスペクトルが測定できる。このようなフリーラジカルのスペクトルから電子状態についての詳細な情報が得られる。

### C. 遷移金属錯体の電子状態解析への応用

図5はアセトニトリル溶液中のシッフ塩基コ

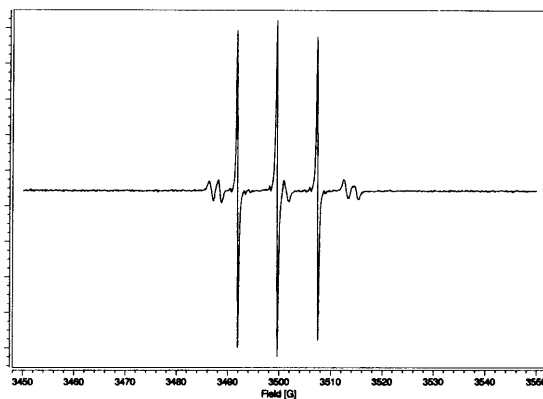


図3. スピントラップ剤によって捕捉されたラジカル種のESRスペクトル

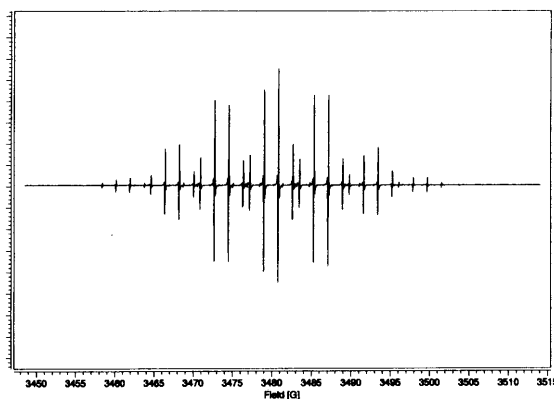


図4. フェナントレンカチオンラジカルのESRスペクトル

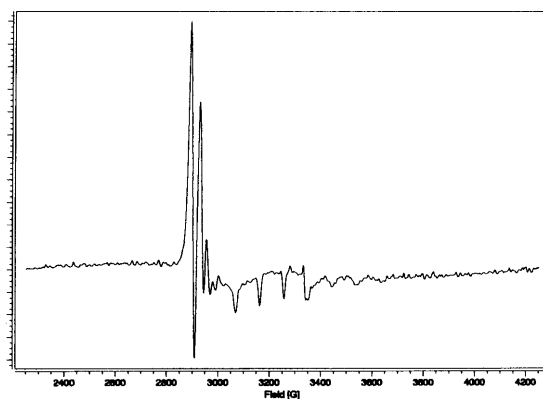


図5. シッフ塩基コバルト(II)錯体のESRスペクトル

バルト(II)錯体のESRスペクトルである。スペクトルの線形から2価のコバルトの電子状態が $d^2$ 軌道に不対電子をもつ低スピン状態であることが分かる。

#### D. 金属酵素の電子状態および構造解析への応用

図6はヘムタンパク質分子のESRスペクトルである。スペクトルの線形からヘム鉄が3価高スピン状態であることを示している。

#### 4. おわりに

今回導入された装置はマイクロ波のアイリス調整など測定装置の部分は完全にコンピュータ制御されているので、初心者でも簡単に測定できる。実際に理学部化学・地球科学科化学コースの平成13年度前期の物理化学実験で第3年次の学生が本装置を用いて測定をした。しかし、共振器（キャビティー）交換，温度可変装置やレーザシステムの利用は専門的な知識と訓練が必要である。本装置の特性を十分に理解して操作方法に習熟され，多くの方が利用されることを願っている。

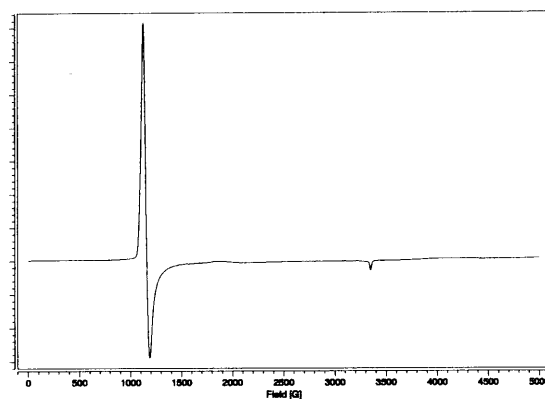


図6. ヘムタンパク質分子のESRスペクトル