

2022. 9. 16

電子スピン共鳴 (ESR)

初歩講習会

分子科学研究所 機器センター 浅田瑞枝

目標： ESRはどんな測定方法か、なんとなくわかるようになる

1. 電子スピン共鳴の概要

2. 原理

どんな仕組みで測定しているのか

3. 装置の紹介

どんな道具で測定するか

4. 測定手順

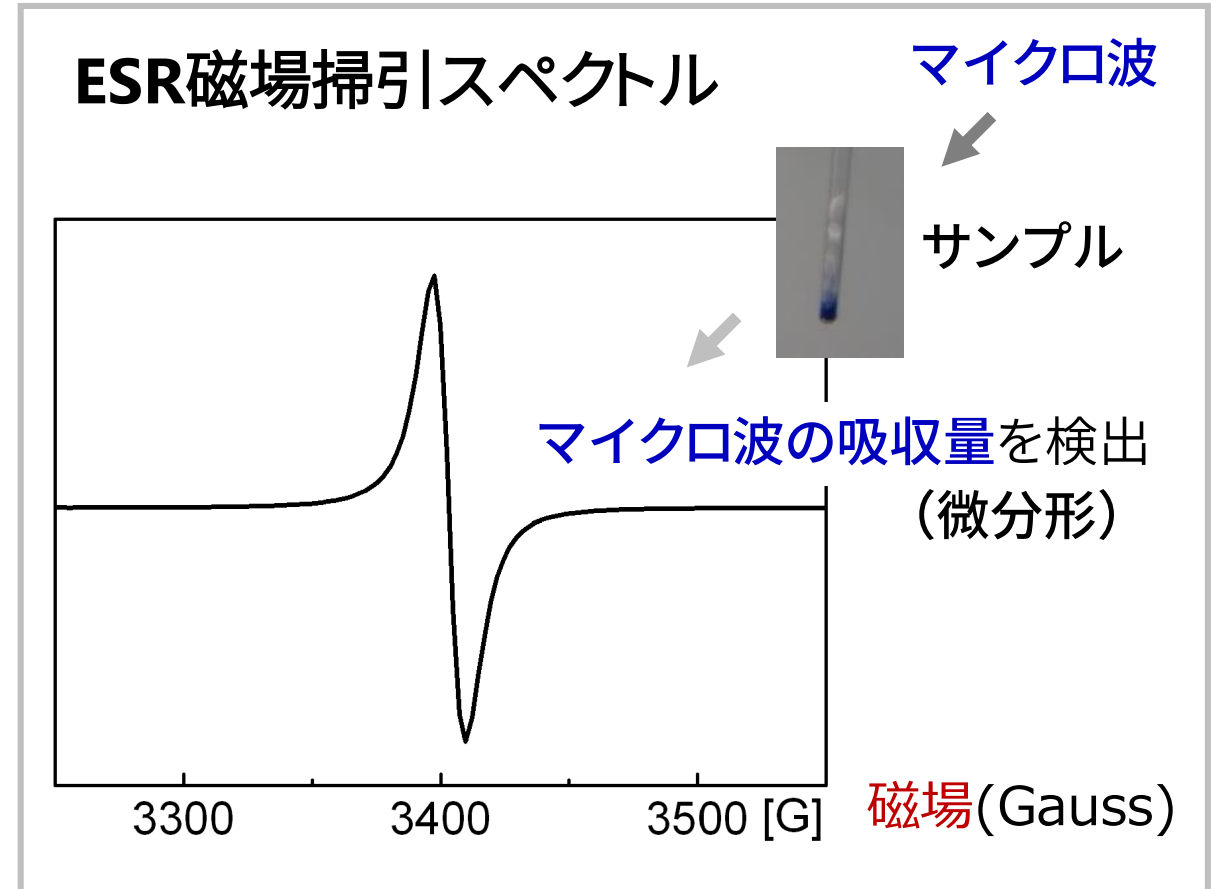
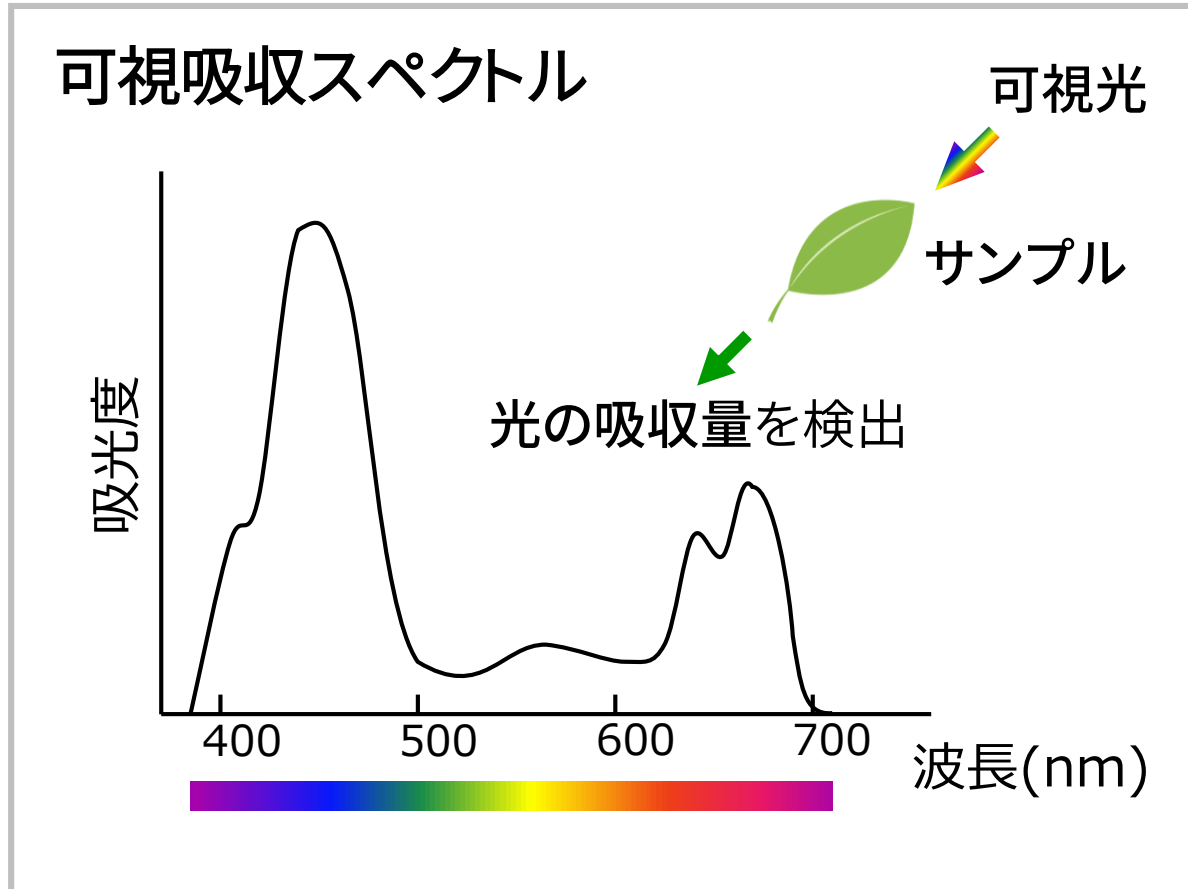
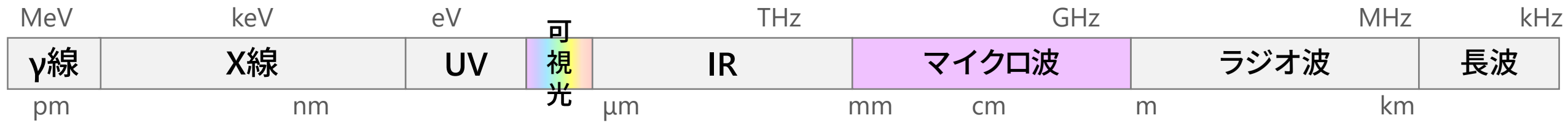
どうすれば測定できるか

5. ESR関連資料・講義の紹介

電子スピン共鳴 (ESR) の概要

電子スピン共鳴 (ESR) は分光法の一つ

Electron Spin Resonance Spectroscopy 電子スピン共鳴分光法



電子スピン共鳴 (ESR) は磁気共鳴法の一つでもある

Electron Spin Resonance Spectroscopy 電子スピン共鳴分光法

磁気共鳴 (磁場中のサンプルに電磁波を当てる測定法) の一種

核磁気共鳴 (NMR)

400 MHz - 9.4 T



600 MHz - 14.1 T



電子スピン共鳴 (ESR)

X-band
9.5 GHz - 0.34 T



W-band
95 GHz - 3 T



電子スピン共鳴はどんな分野・用途で使われる？

測定するもの

不対電子
(電子スピン)

不対電子が周囲の
電子や原子核から
受ける影響

測定する対象

ラジカル (有機 / 無機)
スピンラベル
スピントラップ剤

遷移金属・クラスター

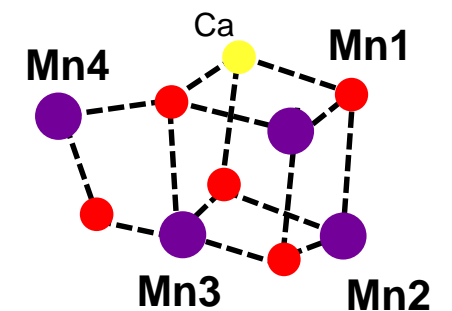
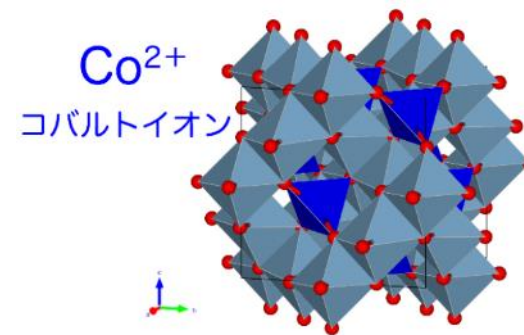
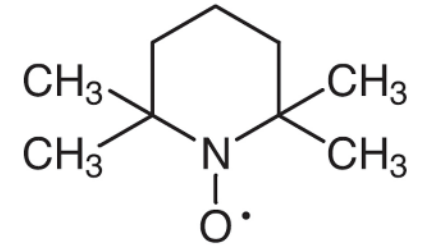
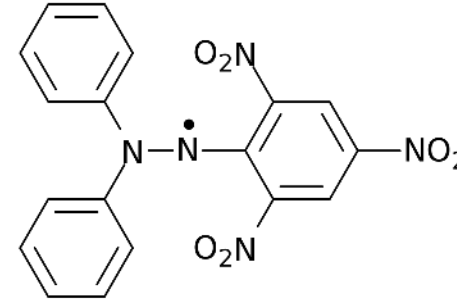
結晶の格子欠陥

三重項状態

活性酸素種
(スピントラップする)

etc.

有機ラジカル



遷移金属・クラスター

電子スピン共鳴はどんな分野・用途で使われる？

測定するもの	測定する対象	用途	分野
不対電子 (電子スピン)	ラジカル (有機／無機) スピンラベル スピントラップ剤	分子の電子状態、磁気的な性質 化学反応の中間体、反応機構 量子ビットのふるまい	物理 化学
不対電子が周囲の 電子や原子核から 受ける影響	遷移金属・クラスター	生体分子中の金属イオン、 スピンラベル周辺構造	生物 薬学 医学
	結晶の格子欠陥	生体イメージング 活性酸素種の検出	
	三重項状態		
	活性酸素種 (スピントラップする)	脂質などの酸化量(鮮度) 放射線被曝量 →年代測定	食品 地質 考古学
	etc.	etc.	...

反応の中間状態を調べられる

ラジカルは励起状態や化学反応中に発生することが多い

非破壊／非接触の測定手法

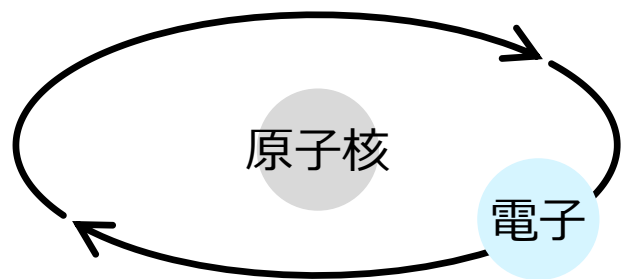
サンプルが測定の影響を受けないので再利用可能

高感度

検出できるスピン量： 10^{-12} mol \sim （共振器・感度による）

電子スピン共鳴 (ESR) の原理

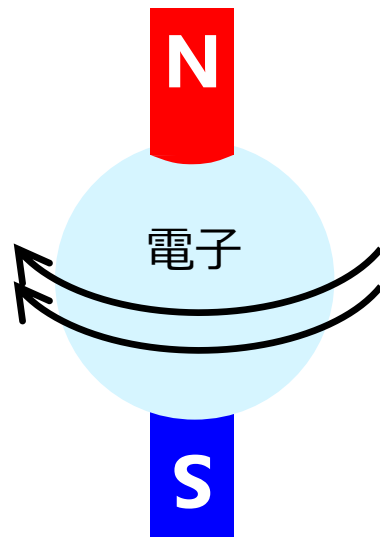
不対電子・電子スピンとは



電子の公転運動*

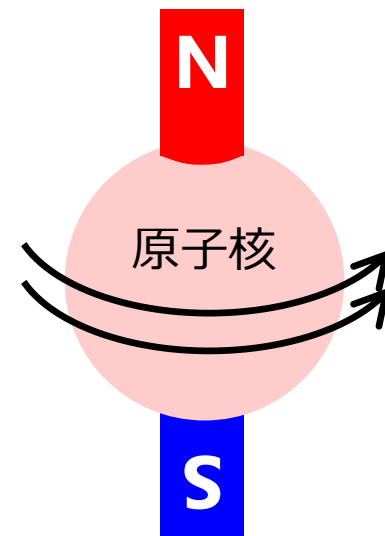
電子軌道

(*古典論的な説明)



電子の自転運動*が
磁気モーメントをつくる

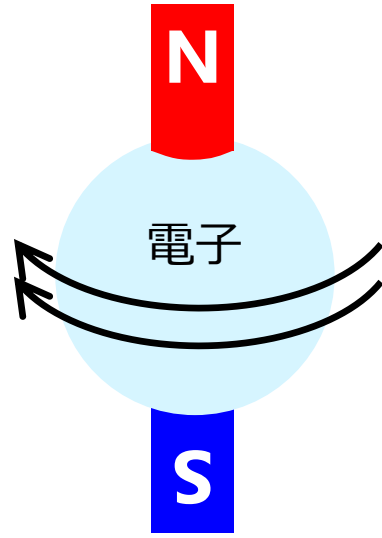
電子スピン



原子核の磁気モーメント

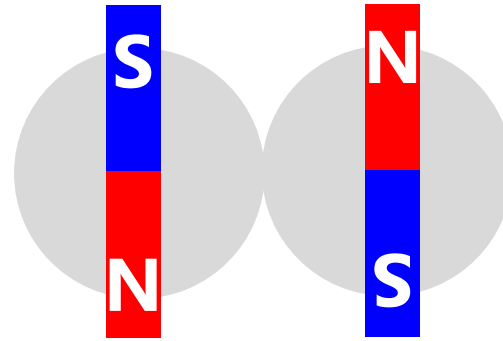
核スピン

不対電子・電子スピンとは



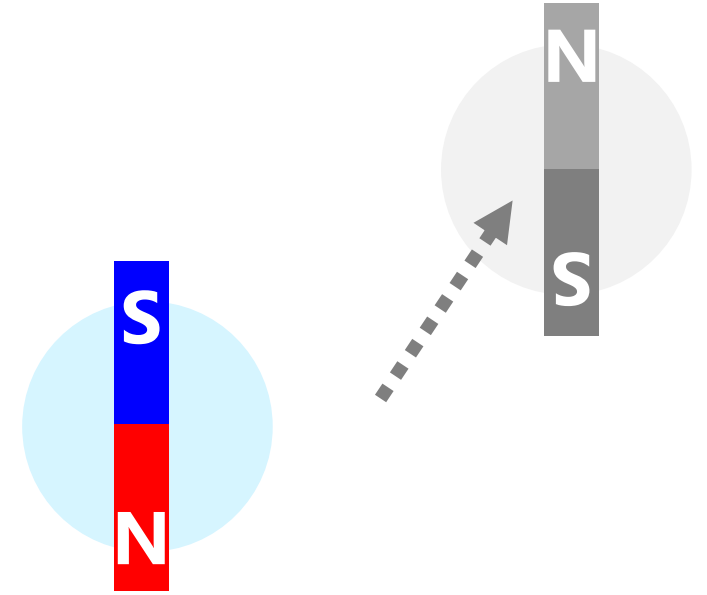
電子の自転運動

電子スピン



電子がペアをつくると
磁石の性質が現れない

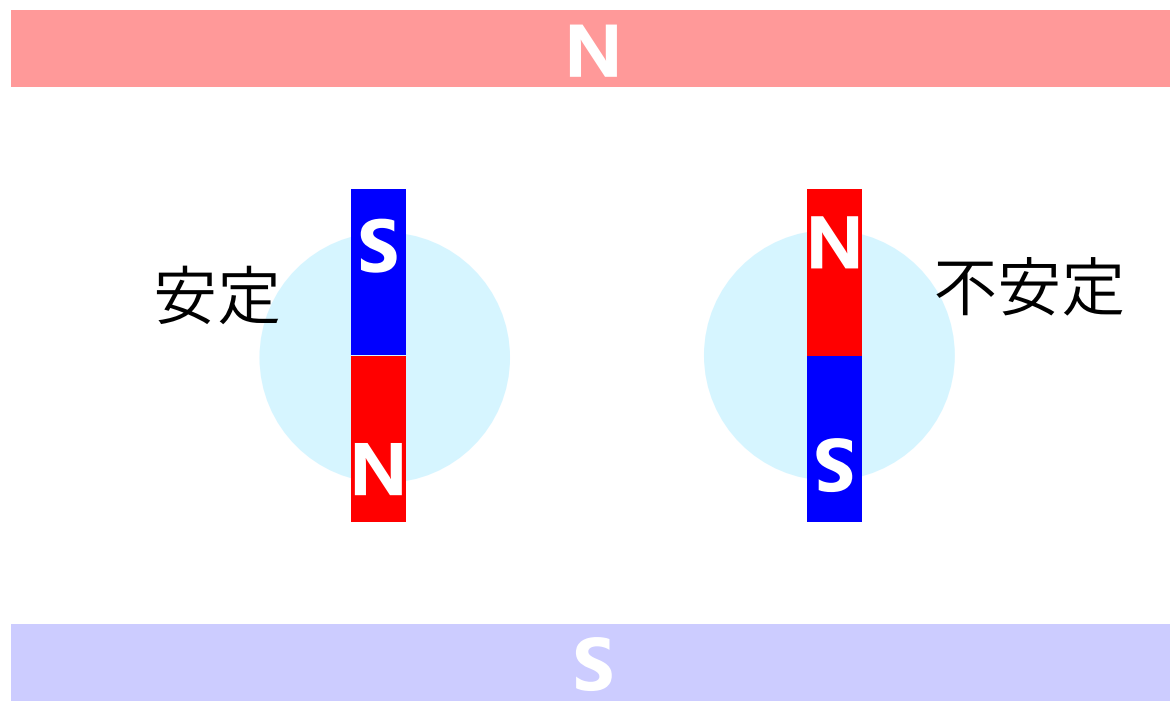
電子対



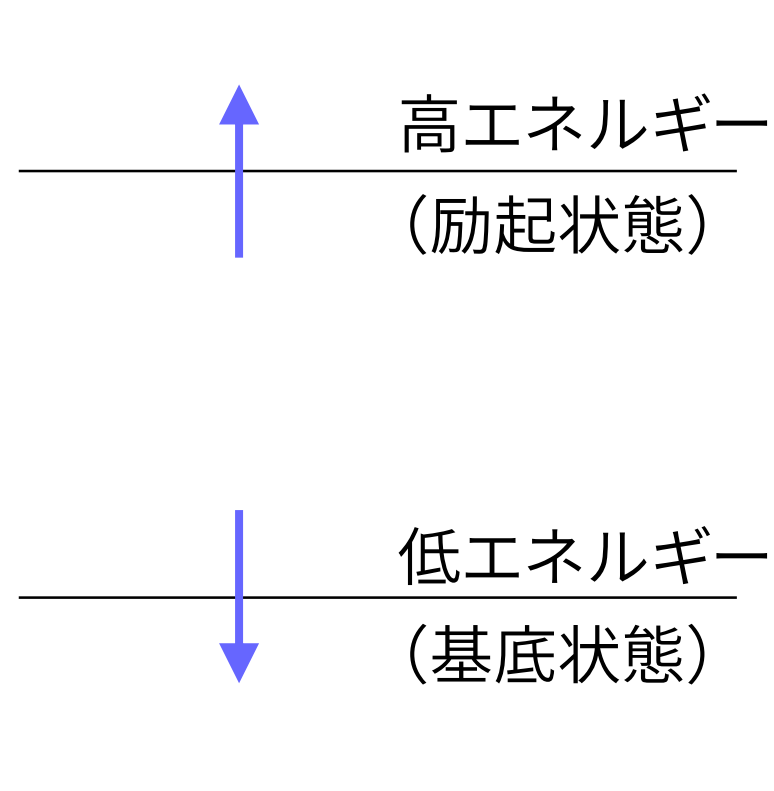
ペアが解消されると
電子スピン(磁石)の
性質が現れる

不対電子

不対電子・電子スピンとは



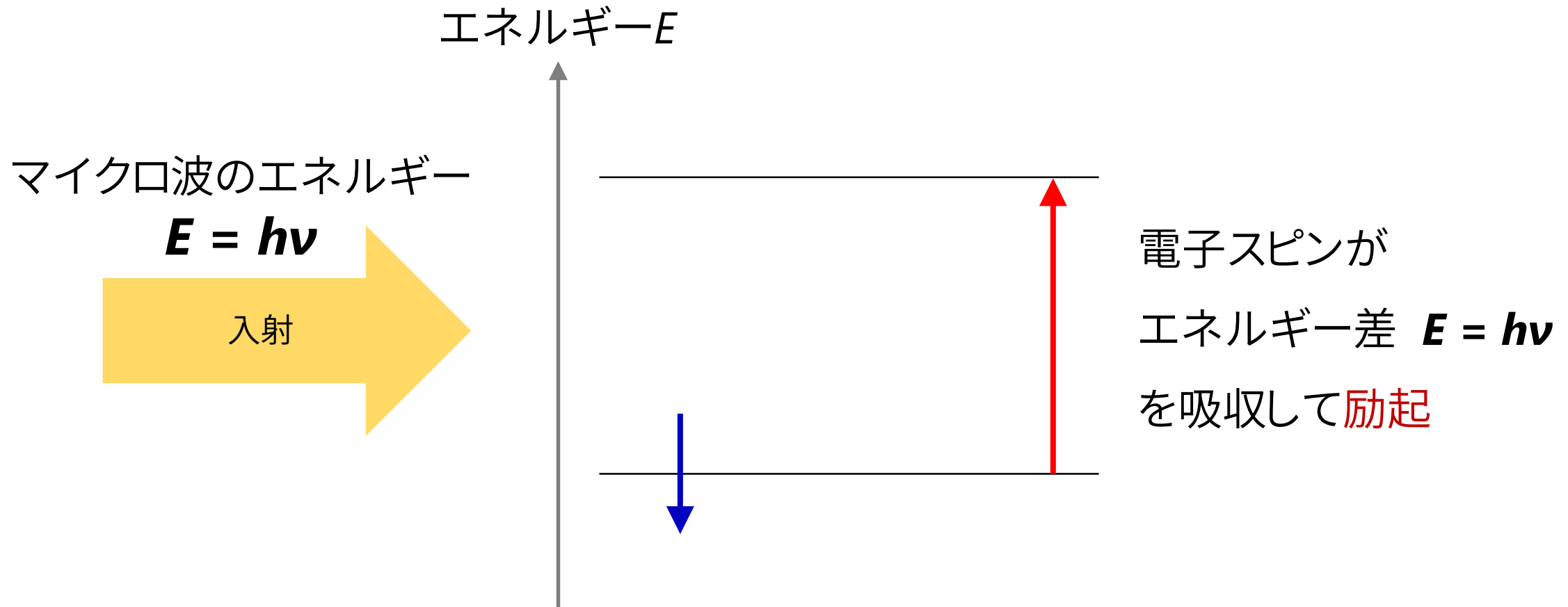
エネルギー E



磁場中にある不対電子は 電子スピンの向きによって **安定 / 不安定** に分かれる
(シュテルン=ゲルラッハの実験)

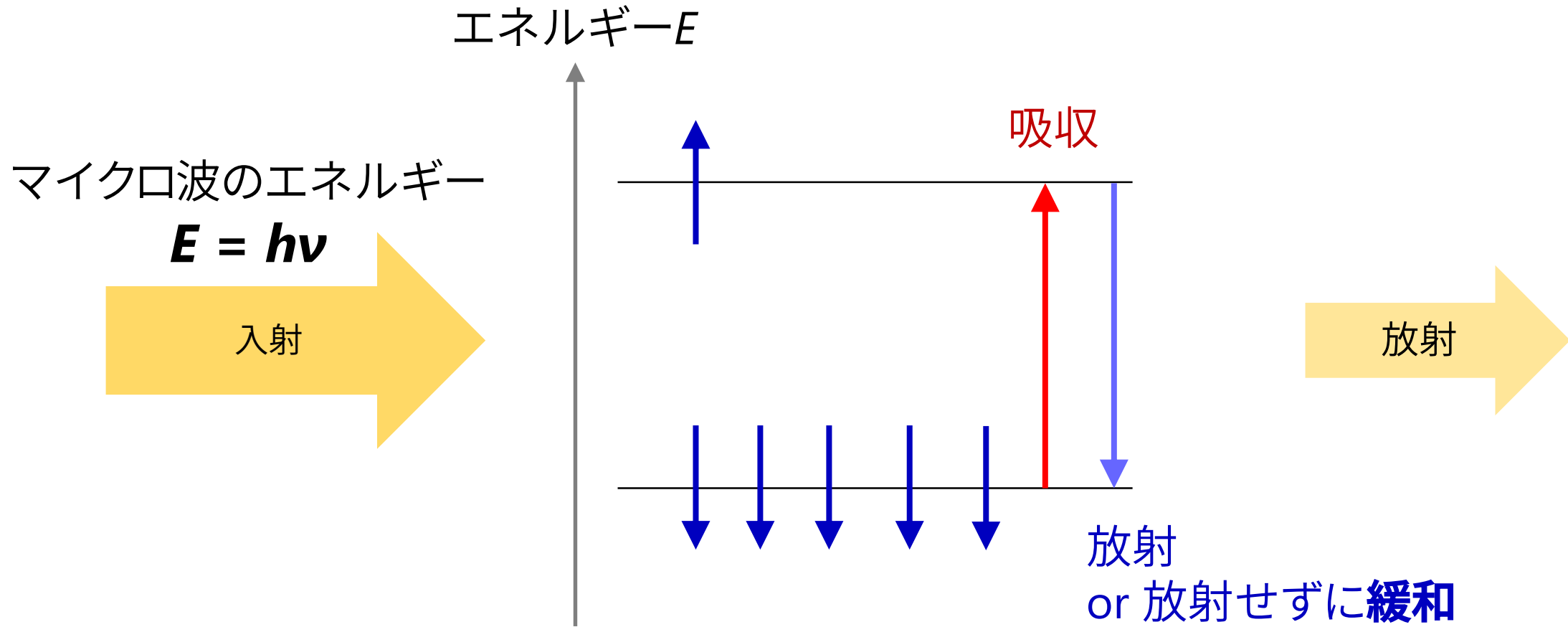
電子スピンの状態(エネルギー準位)を
シンプルに表した図

電子スピンの関係



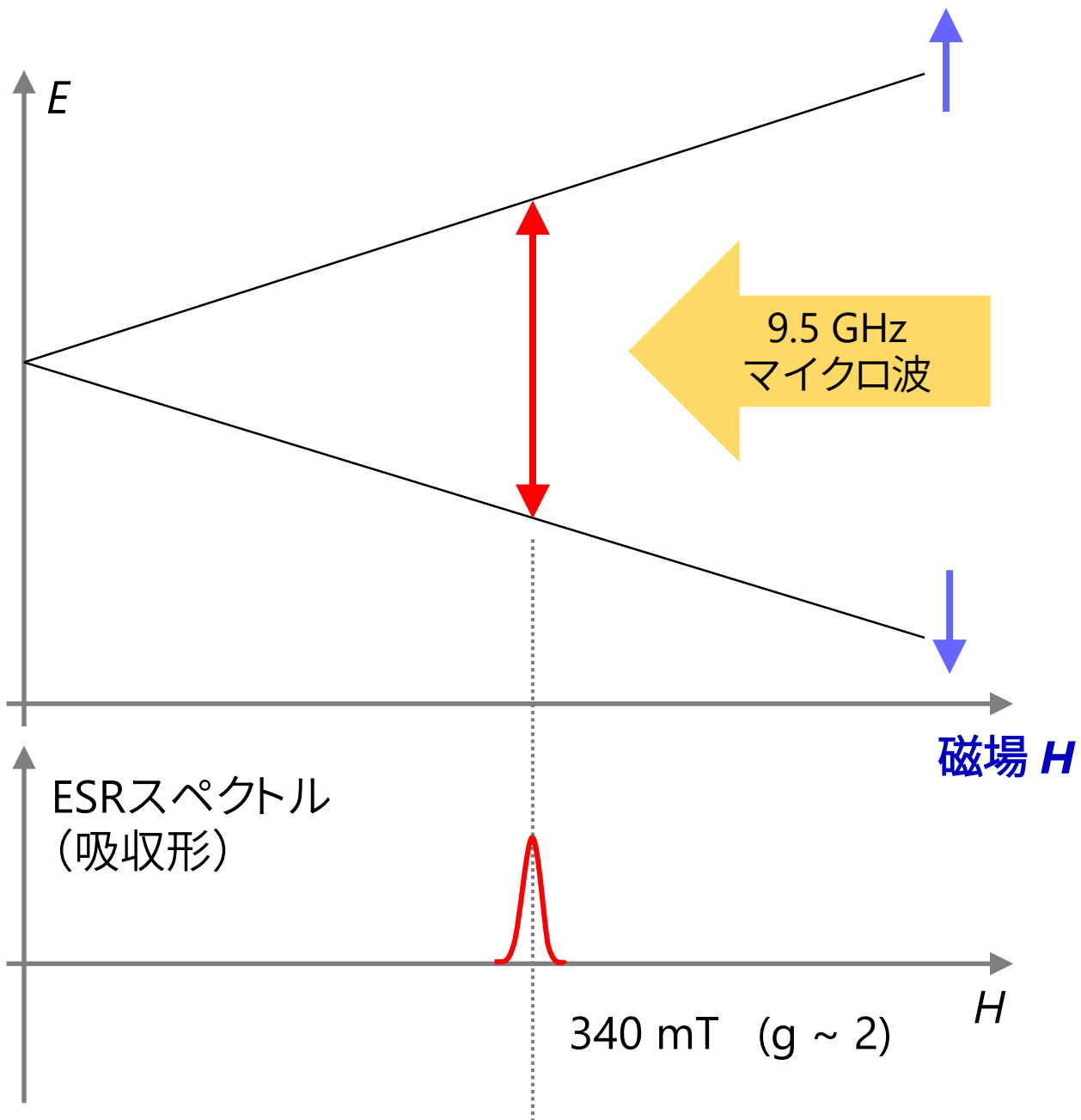
磁場中の電子スピンのちょうどいい周波数のマイクロ波を当てると、電子がエネルギーを吸収して、スピンの反転する（共鳴周波数）

電子スピンとマイクロ波の関係



マイクロ波の吸収量(入射・放出量の差)から、
電子スピンの緩和・エネルギー差など磁気的な情報を知ることができる

マイクロ波と磁場の関係

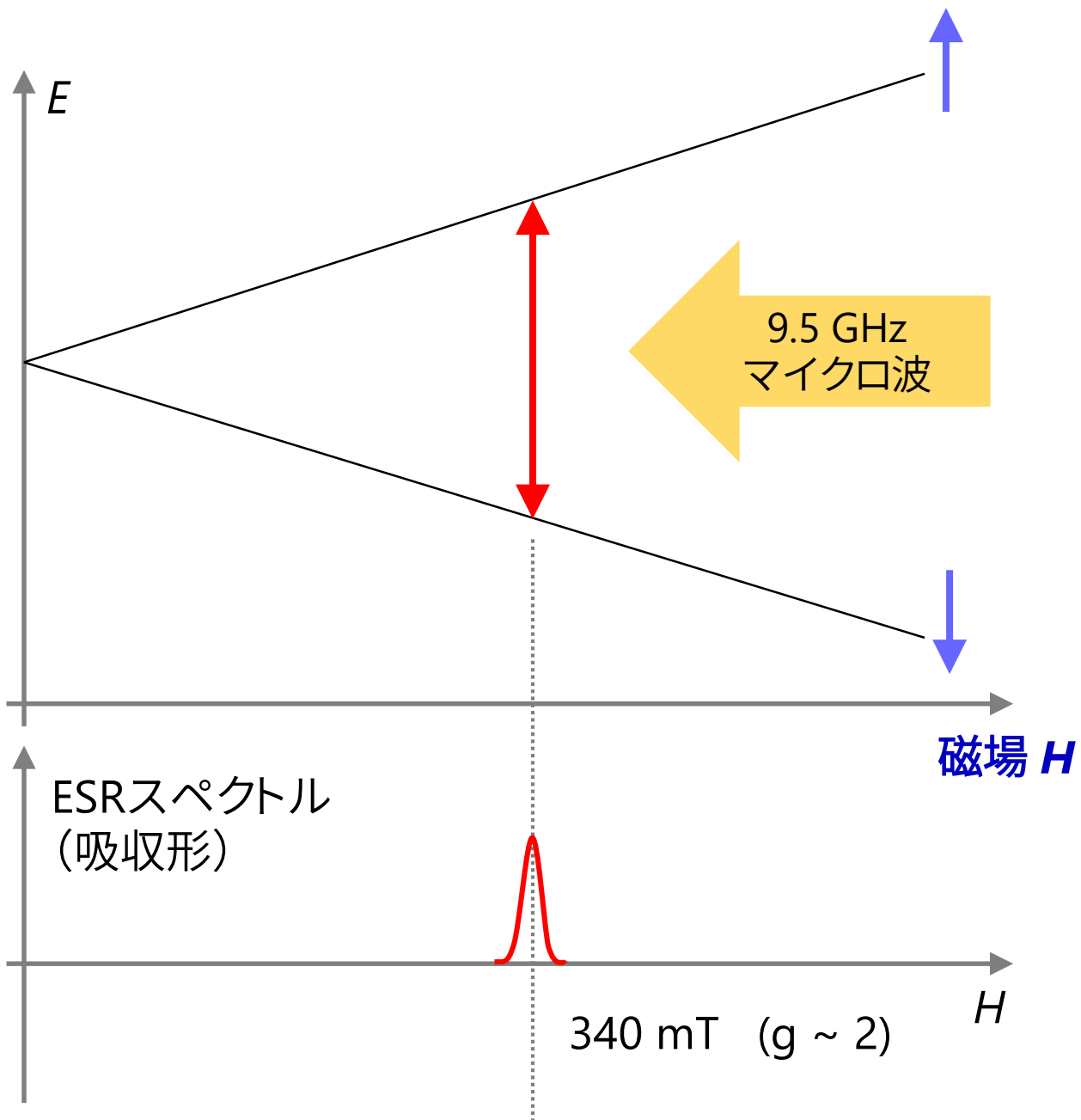


電子スピンのエネルギー準位は
磁場をかけると広がる
(ゼーマン分裂)

$$\text{エネルギー差 } E = h\nu = g\mu_B H$$

ESR測定ではマイクロ波周波数を固定、
磁場を掃引して測定する

マイクロ波と磁場の関係



共鳴条件式

$$E = h\nu = g\mu_B H$$

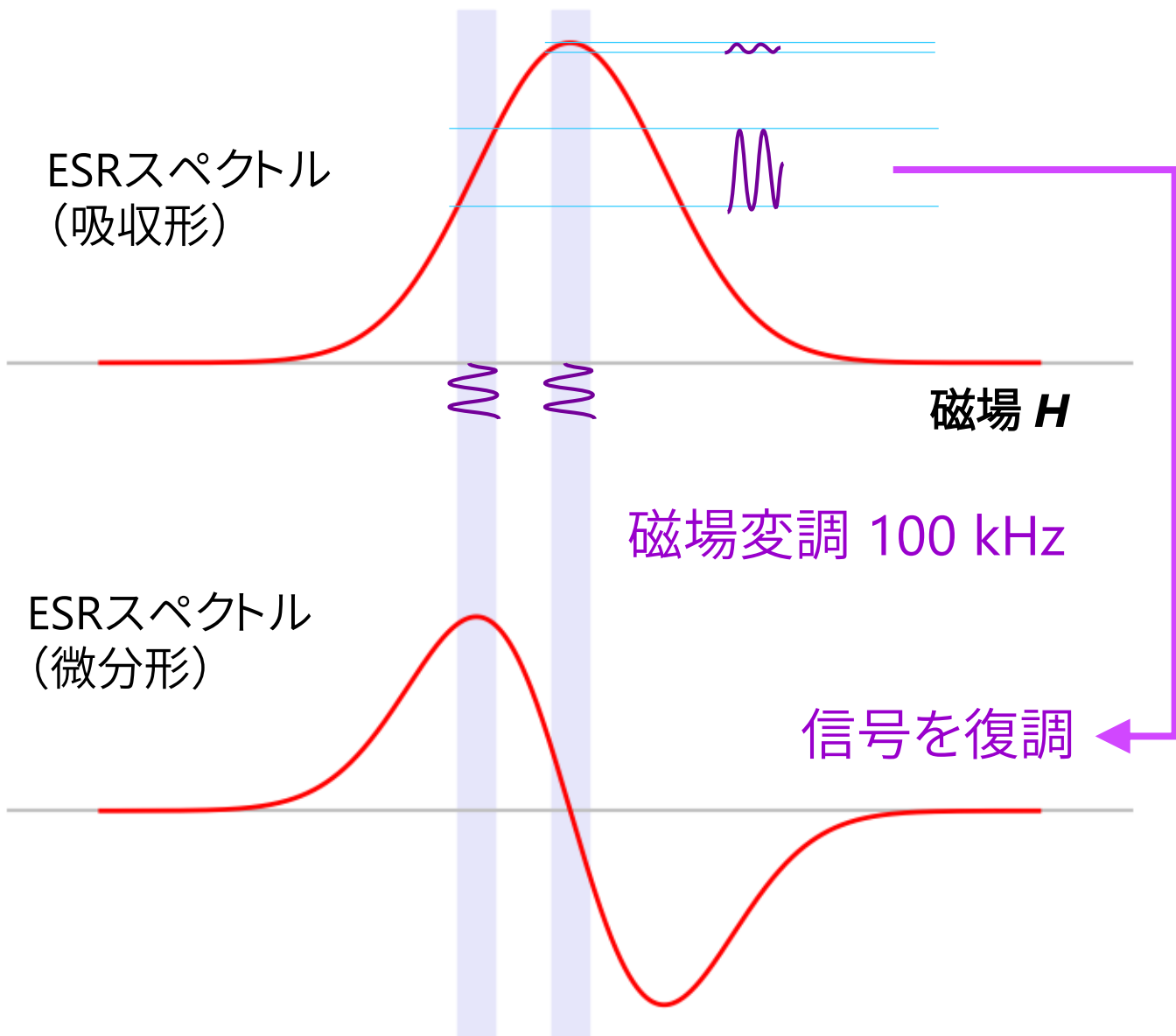
$$g = (\text{定数}) \times \frac{\nu(\text{マイクロ波周波数})}{H(\text{磁場})}$$

g値: エネルギー差の係数

自由電子の場合 $g = 2.0023$

サンプル種類、環境ごとに異なる

磁場を変調(振動)させる測定



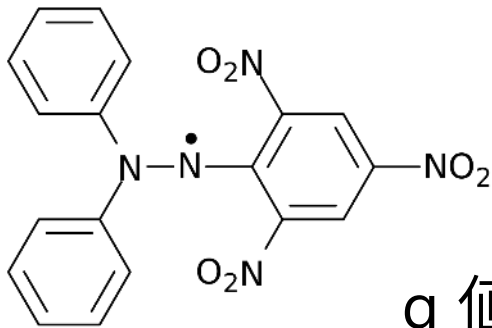
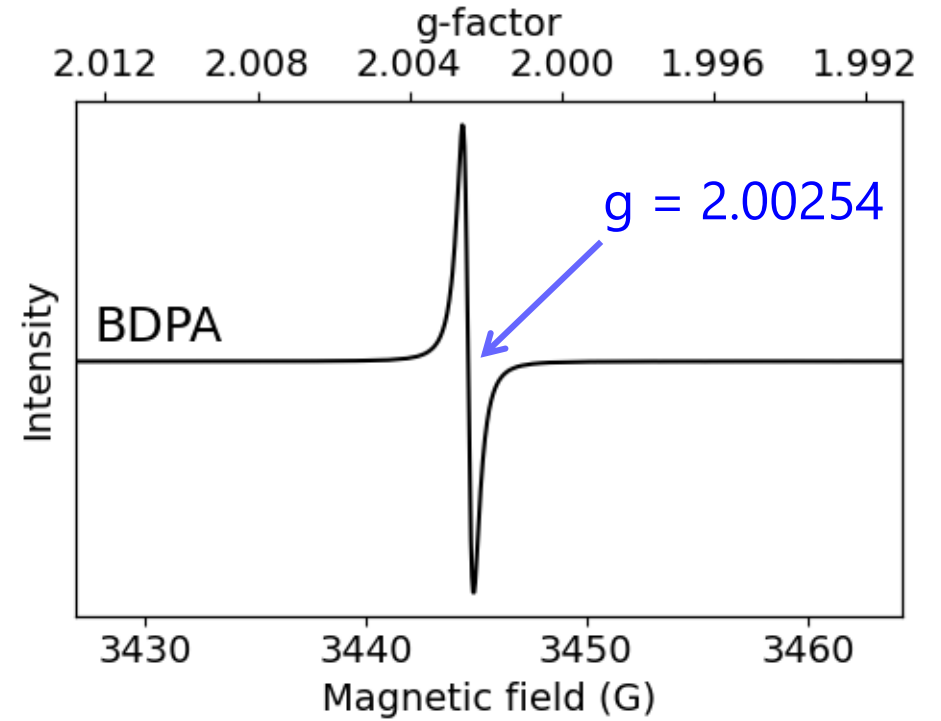
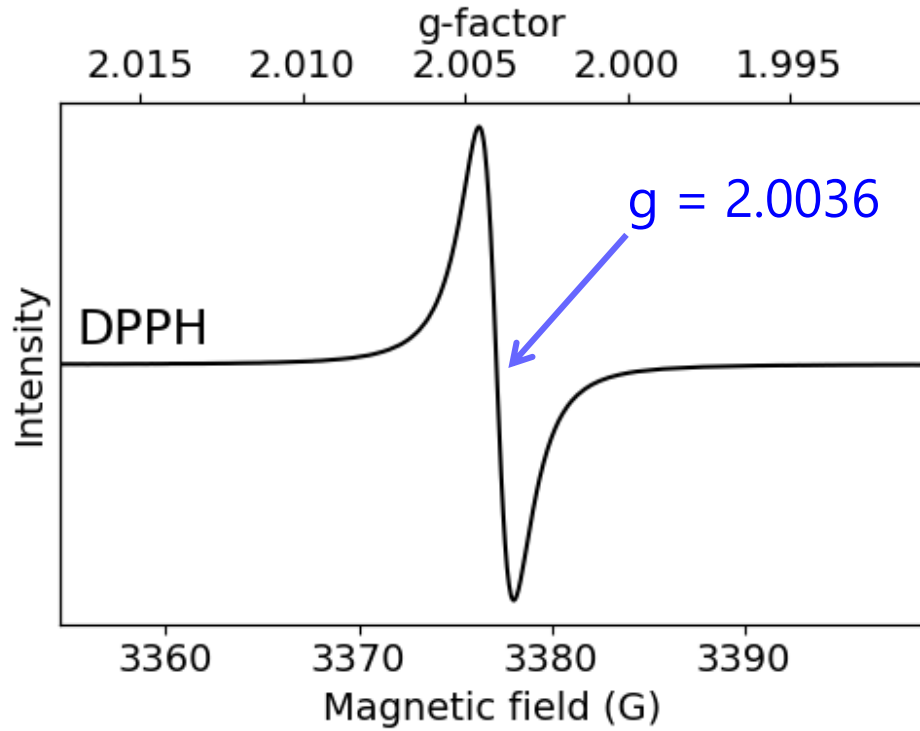
CW-ESR測定では磁場掃引と同時に
磁場変調をかけて
スペクトルの分解能を向上させる

ロックインアンプで復調して
磁場変調幅内のスペクトル高低差を
信号として検波



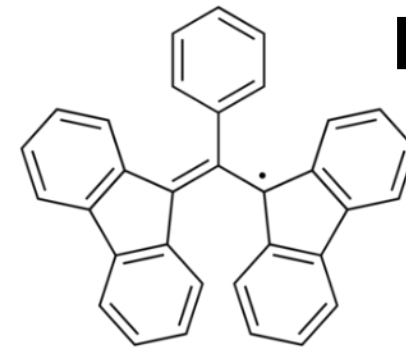
スペクトルは自動的に微分形になる

CW-ESR 磁場掃引スペクトルの例

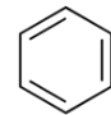


DPPH

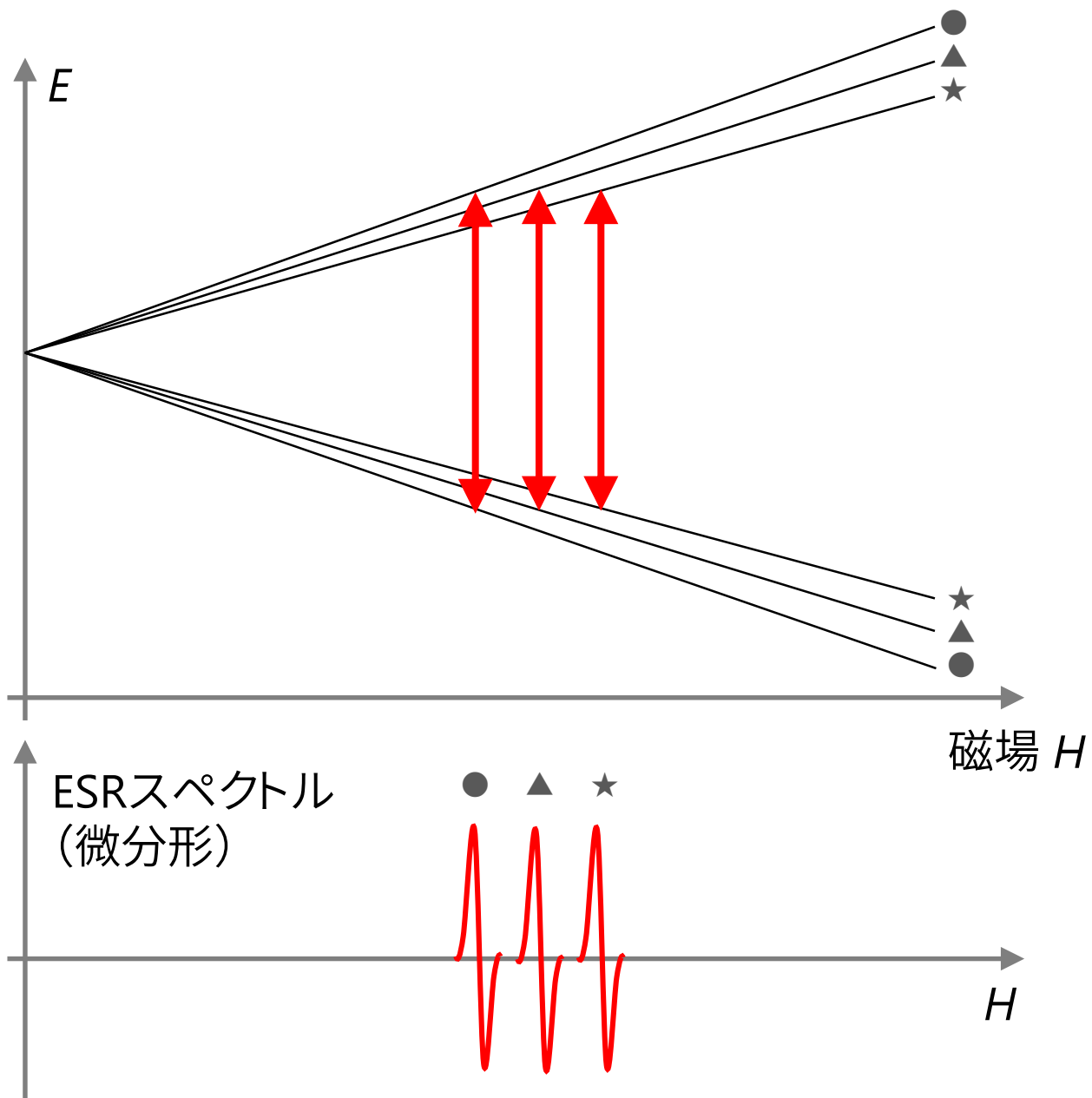
g 値がわかっている標準試料



BDPA-ベンゼン錯体



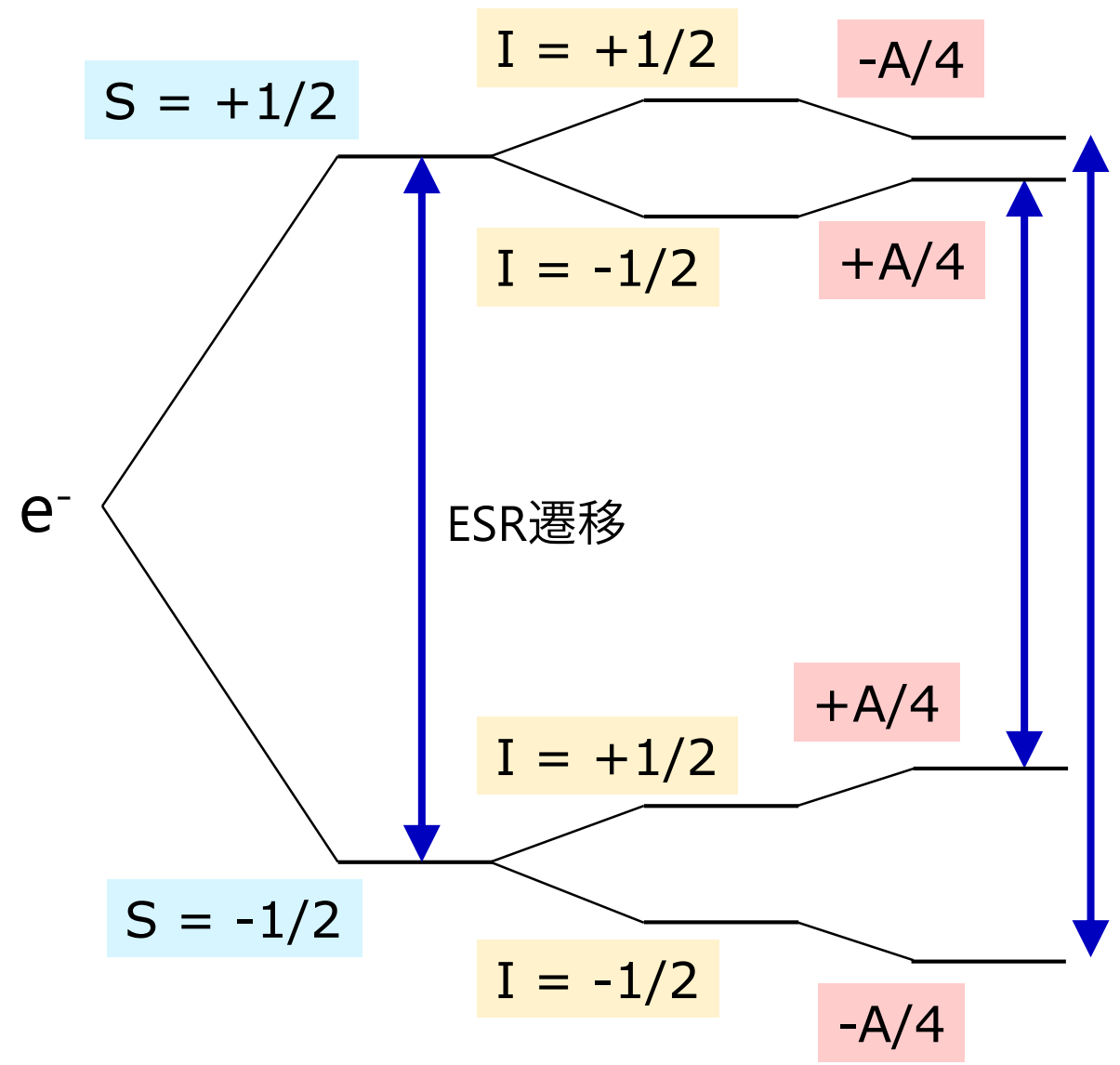
ESRスペクトルの形



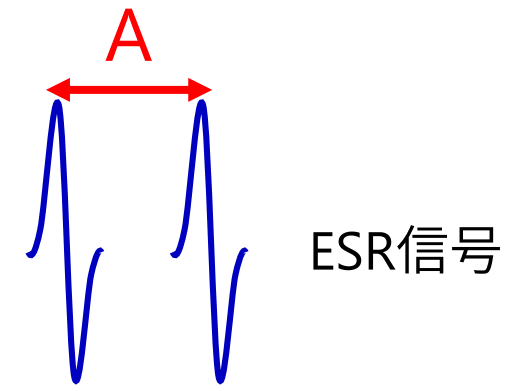
電子スピンの磁気的な環境によって
ピークが分裂 or 線幅が変化する

- 近傍の核スピンによる局所磁場の変化
(超微細結合)
- 電子軌道の異方性
(dx, dy, dz軌道のゆがみなど)
- 電子スピンによる局所磁場の変化
(磁気双極子相互作用)
- 電子同士のスピン交換
(スピン交換相互作用)
- 緩和時間、温度、溶媒効果、導電性 ...

電子スピンと核スピンの相互作用



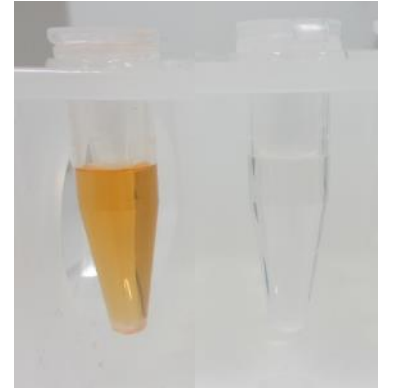
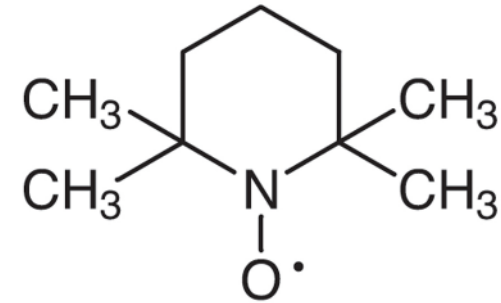
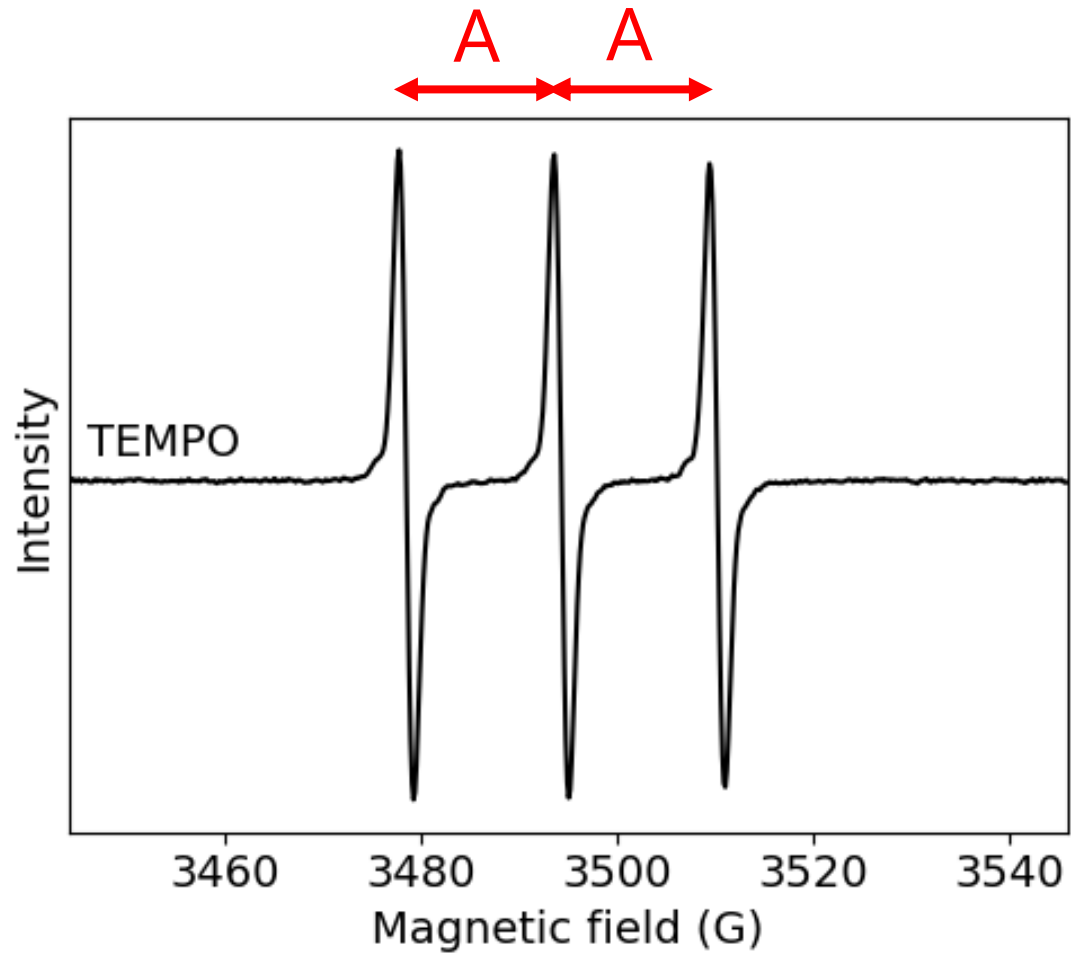
電子スピン近傍に核スピンがあると、**超微細相互作用**によりピークが分裂



超微細結合定数

核-電子の相互作用の大きさ
核の電子スピン密度、軌道の情報

CW-ESR 磁場掃引スペクトルの例

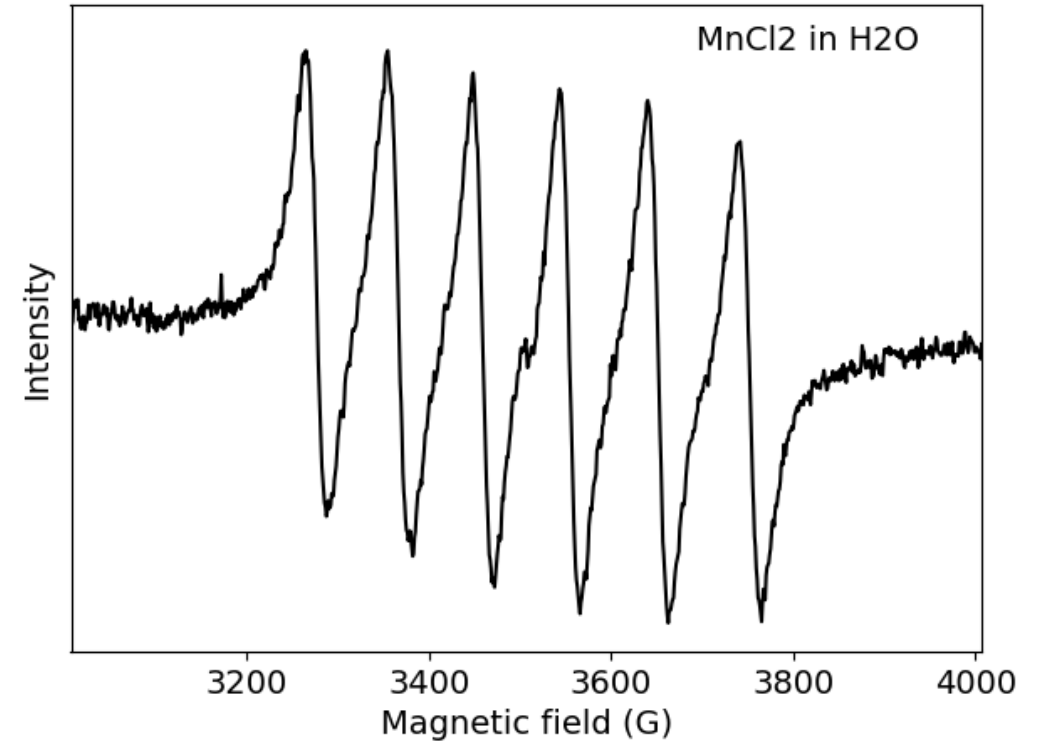
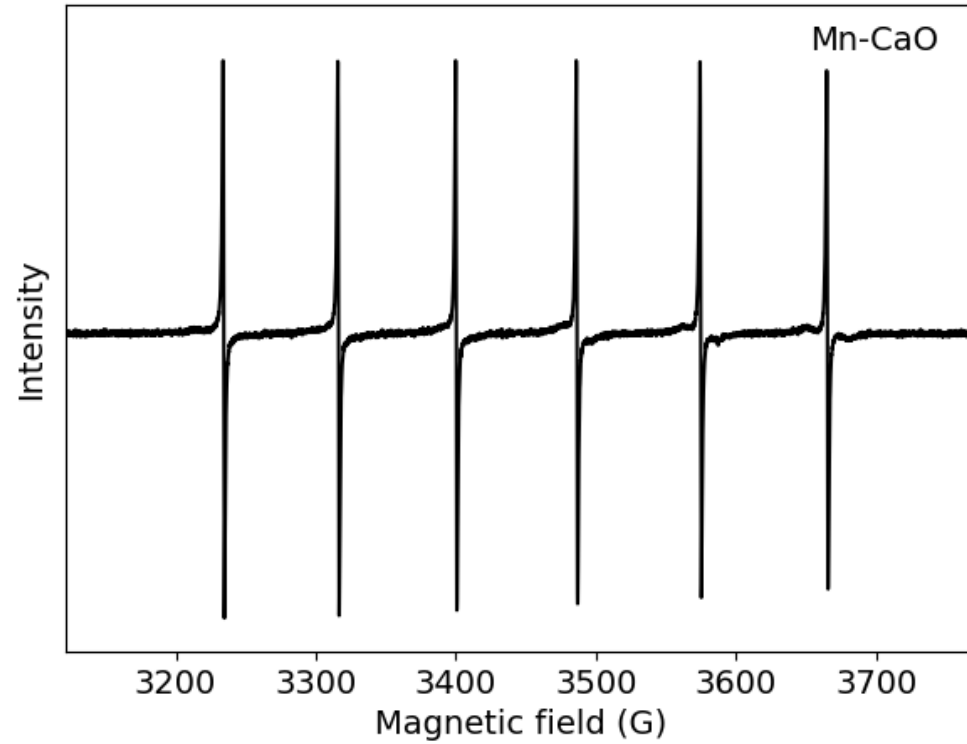


TEMPO フリーラジカル

¹⁴N核 (I = 1) との超微細相互作用で
ピークが3本に分離

$$I = +1, 0, -1$$

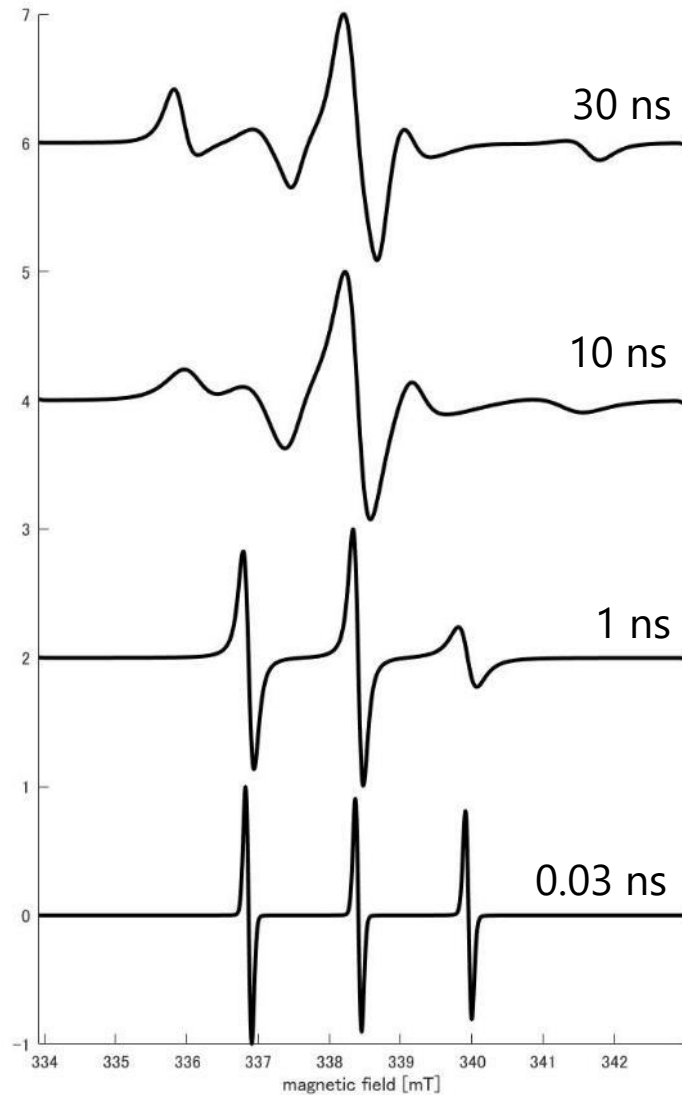
CW-ESR 磁場掃引スペクトルの例



Mn²⁺: Mn核 ($I = 5/2$)との超微細相互作用でピークが6本に

CW-ESR 磁場掃引スペクトルの例

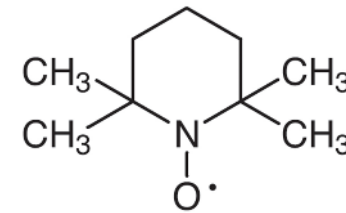
回転相関時間によるスペクトル変化



運動性が低い
(結晶・凍結溶液)



運動性が高い
(低粘度の溶液)

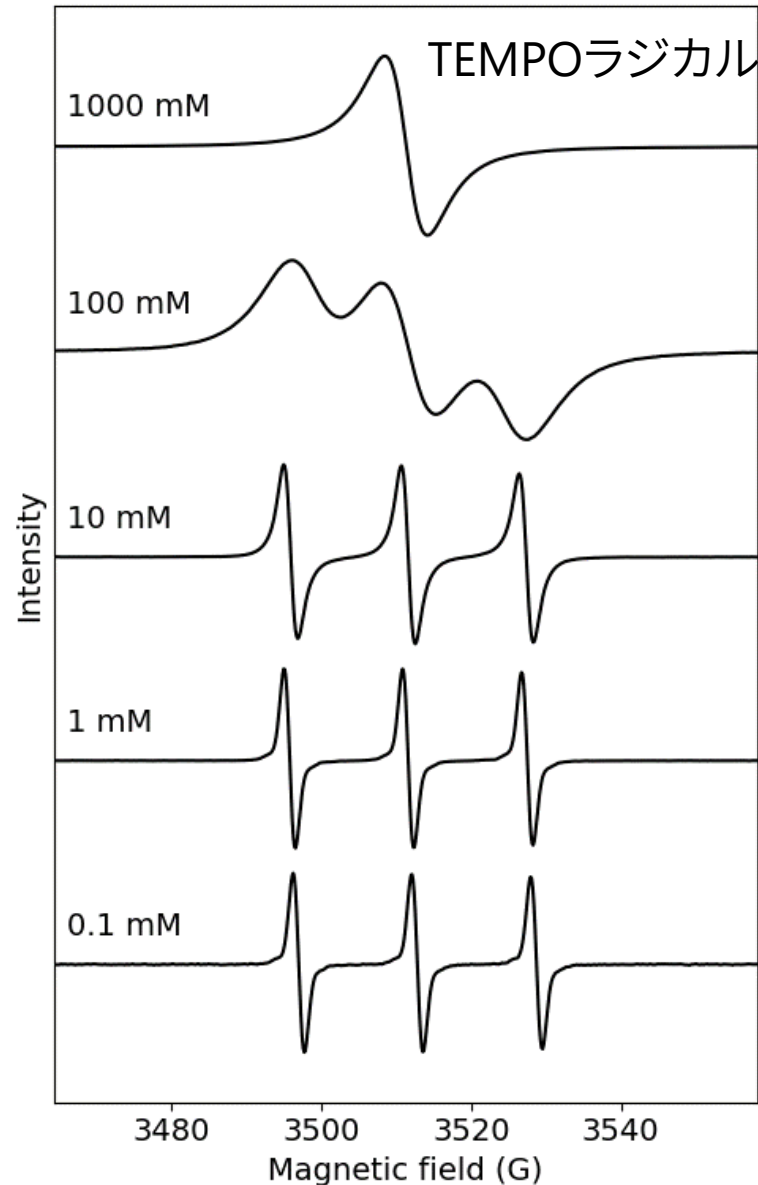


溶液中のラジカルの1回転にかかる時間
(回転相関時間)
がピーク分離幅に影響

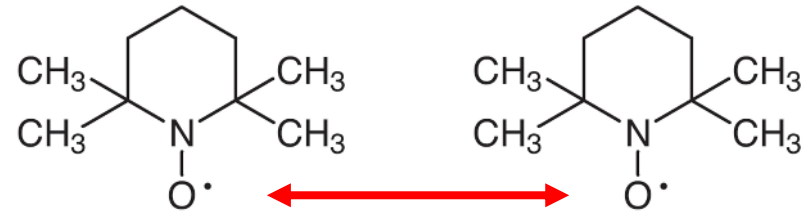
シミュレーション: EasySpin

CW-ESR 磁場掃引スペクトルの例

サンプル濃度によるスペクトル変化



交換相互作用



近くのラジカル分子との距離が近いと
ESRスペクトルの線幅が変化

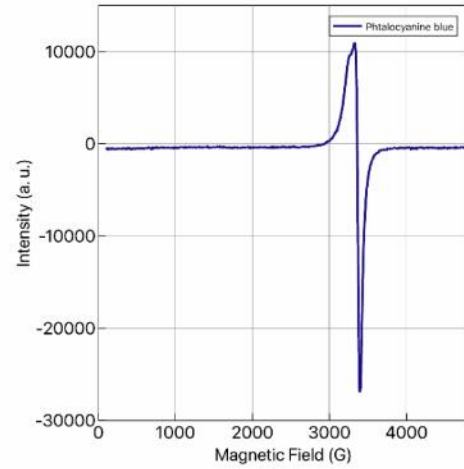
磁気双極子
相互作用

ESRサンプルは
濃ければ良いわけではない

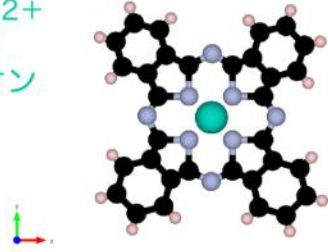
CW-ESR 磁場掃引|スペクトルの例



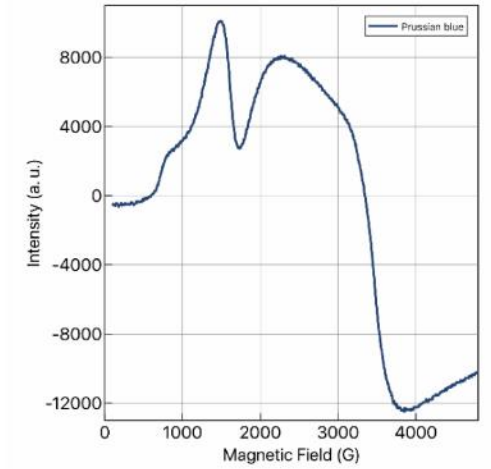
フタロシアニンブルー
 $C_{32}H_{16}CuN_8$



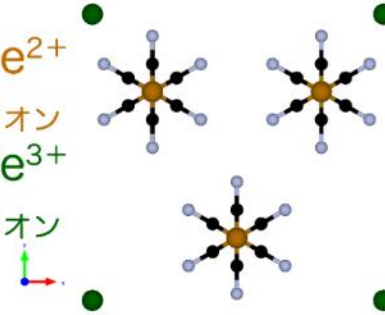
Cu^{2+}
銅イオン



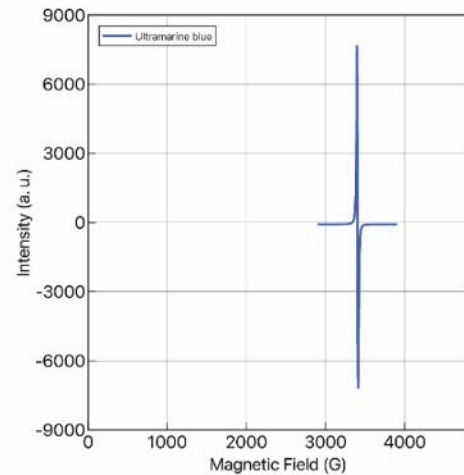
プルシアンブルー
 $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$



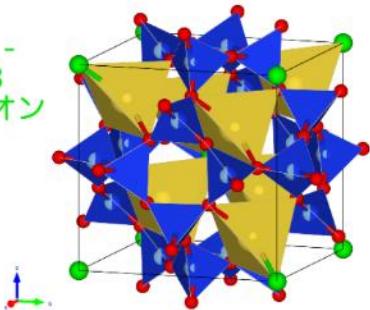
Fe^{2+}
鉄イオン
 Fe^{3+}
鉄イオン



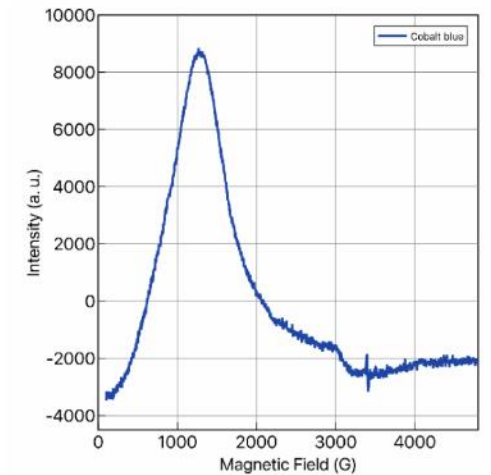
ウルトラマリンブルー
 $Na_8Al_6Si_6O_{24}S_2$



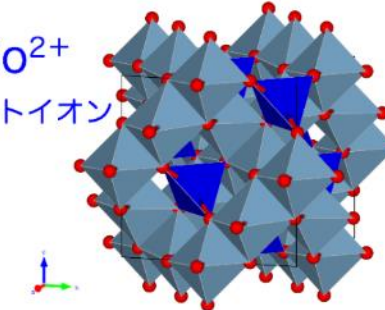
S_3^-
硫黄イオン



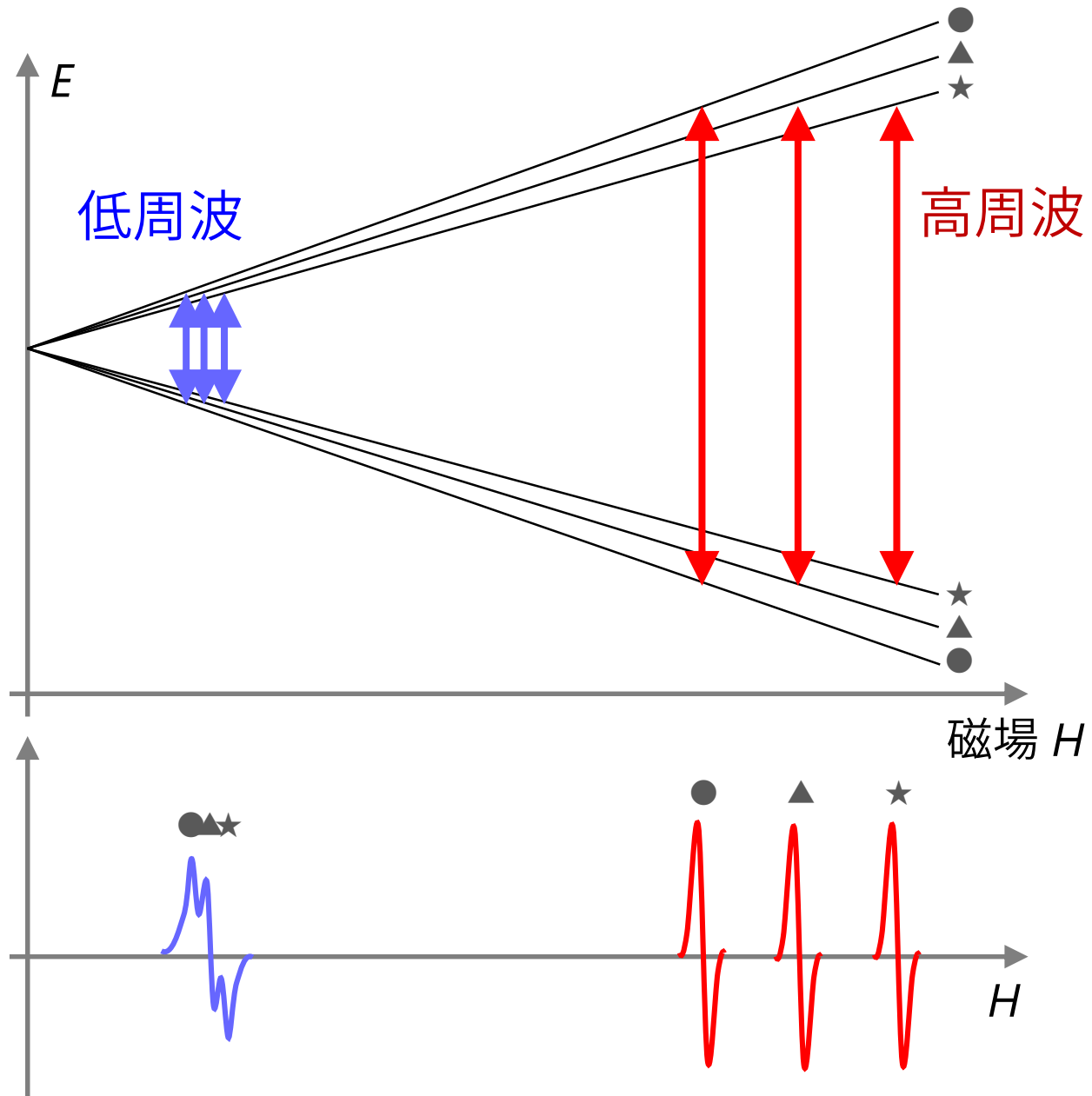
コバルトブルー
 $CoAl_2O_4$



Co^{2+}
コバルトイオン



いろいろなESR測定

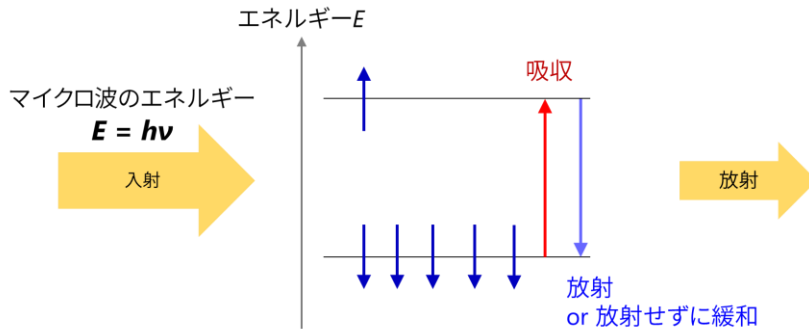


ESR マイクロ波の種類

バンド	周波数	磁場	試料管
W	~ 95 GHz	~ 3 T	0.9 mm
Q	~ 34 GHz	~ 1.2 T	2 mm
X	~ 9.5 GHz	~ 0.3 T	5 mm
L	~ 1 GHz	~ 0.03 T	(小動物)

- 高周波ほどスペクトルの分解能が高い
- 最も普及しているのは **X-band ESR**

CW-ESR (Continuous Wave: 連続波)



測定の種類:

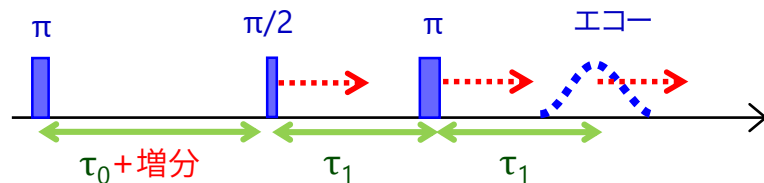
磁場掃引(微分形)、時間分解測定、電子-核二重共鳴(ENDOR)、...

わかること:

g値、超微細結合、スピン定量、スピンラベル運動性、...

パルスESR

T1緩和時間測定



測定の種類:

磁場掃引(吸収形)、時間分解測定、電子-核二重共鳴(ENDOR)、
電子-電子二重共鳴(DEER)、スピンエコー減衰変調(ESEEM)、...

わかること:

T_1 , T_2 緩和時間、核スピン・電子スピンとの相互作用、...

電子スピン共鳴関係のまぎらわしい単語

ESR 電子スピン共鳴	(E lectron S pin R esonance)	強磁性／反強磁性物質を含む	FMR AFMR
EPR 電子常磁性共鳴	(E lectron P aramagnetic R esonance)	スピン量子数0を含む	EMR

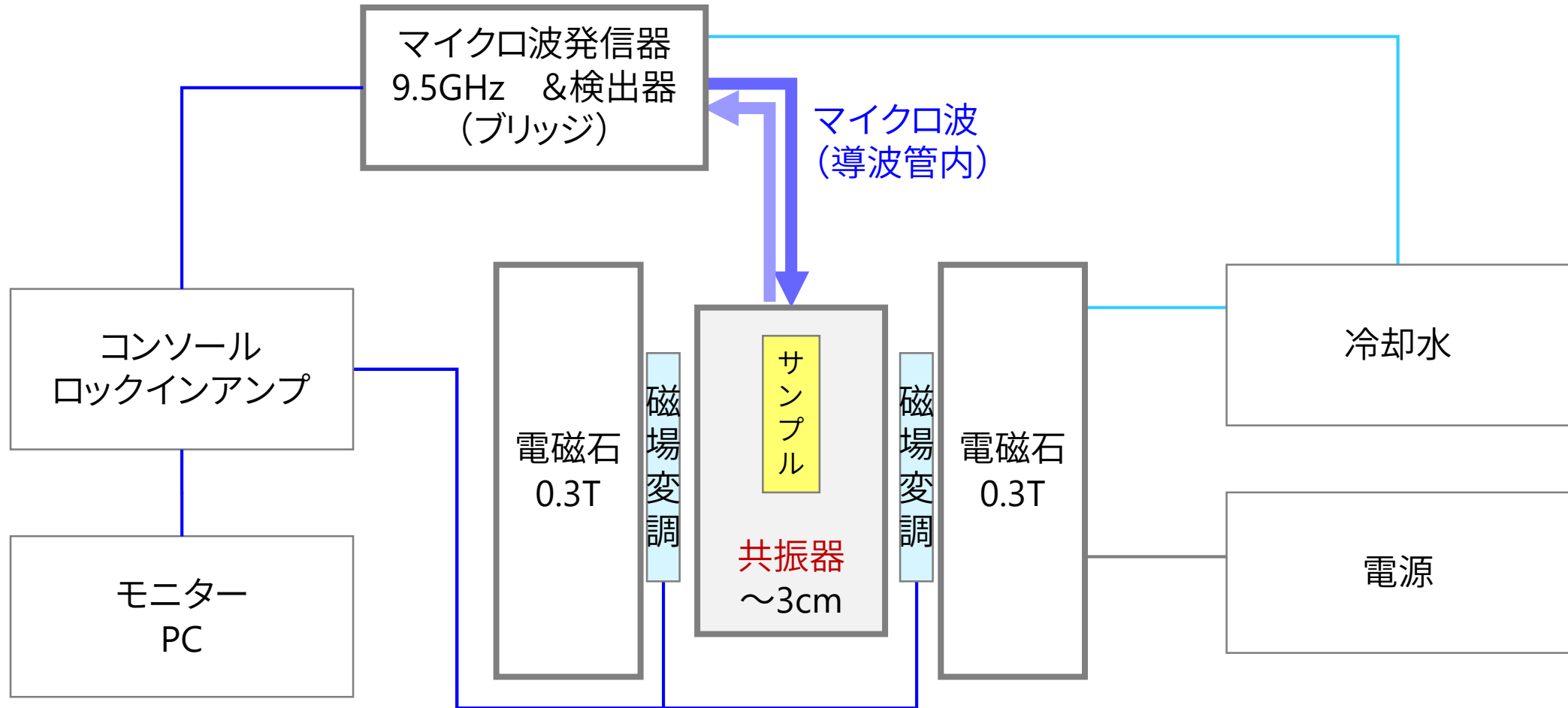
T (テスラ)	磁束密度の単位	(SI単位系)	
G (ガウス)	磁束密度の単位	(CGS単位系)	1 T = 10000 G

μ_B **β** **β_e** ボーア磁子 (全部同じ定数) $h\nu = g\mu_B H$

ELDOR	(E lectron- E lectron D ouble R esonance)
	電子-電子二重共鳴
DEER	(D ouble E lectron- E lectron R esonance)

ESR装置の紹介

X-band ESR 装置概要



電子スピン共鳴 (ESR) 装置



JEOL JES X3



KEYCOM 卓上型ESR

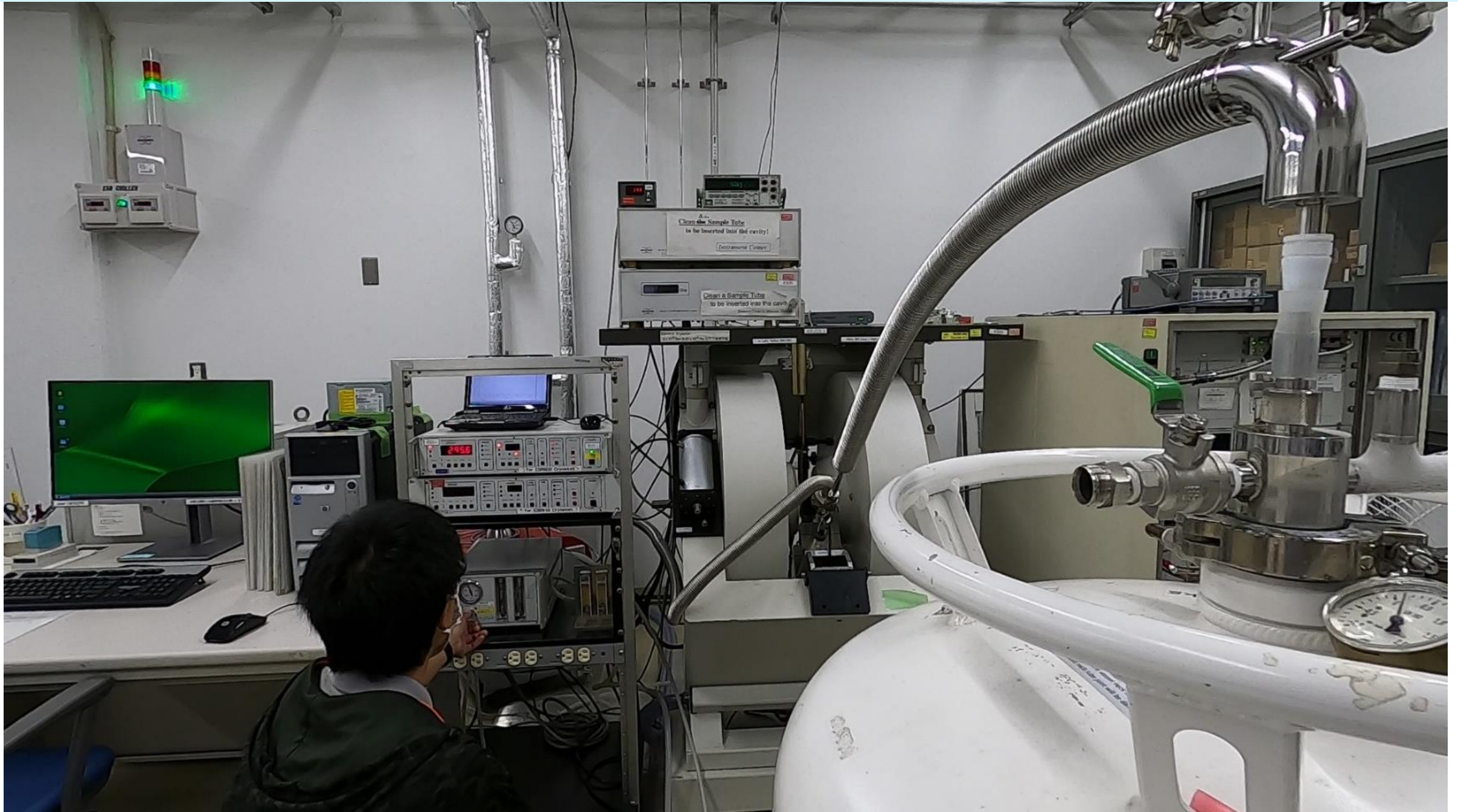


Bruker Elexsys E500

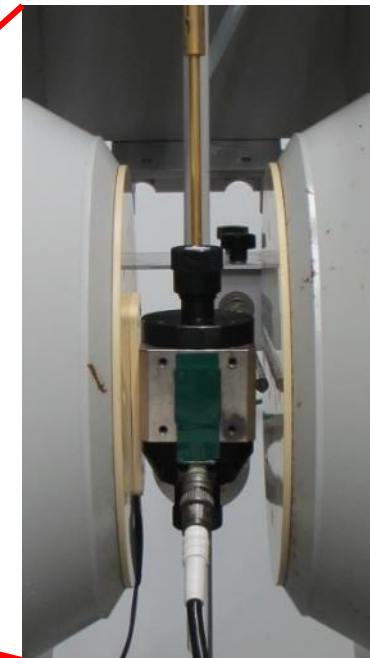
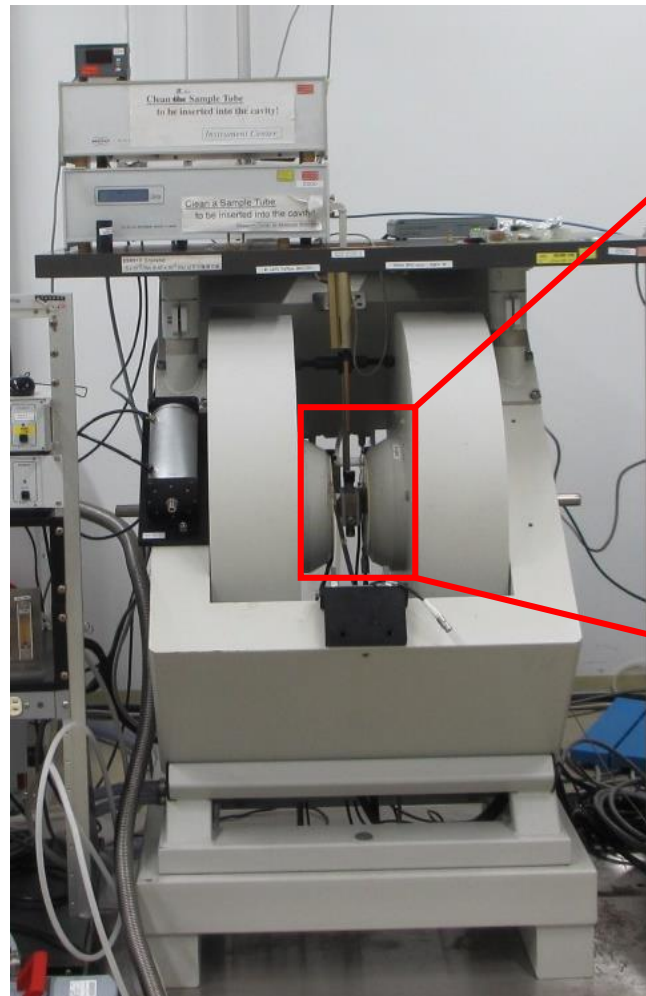
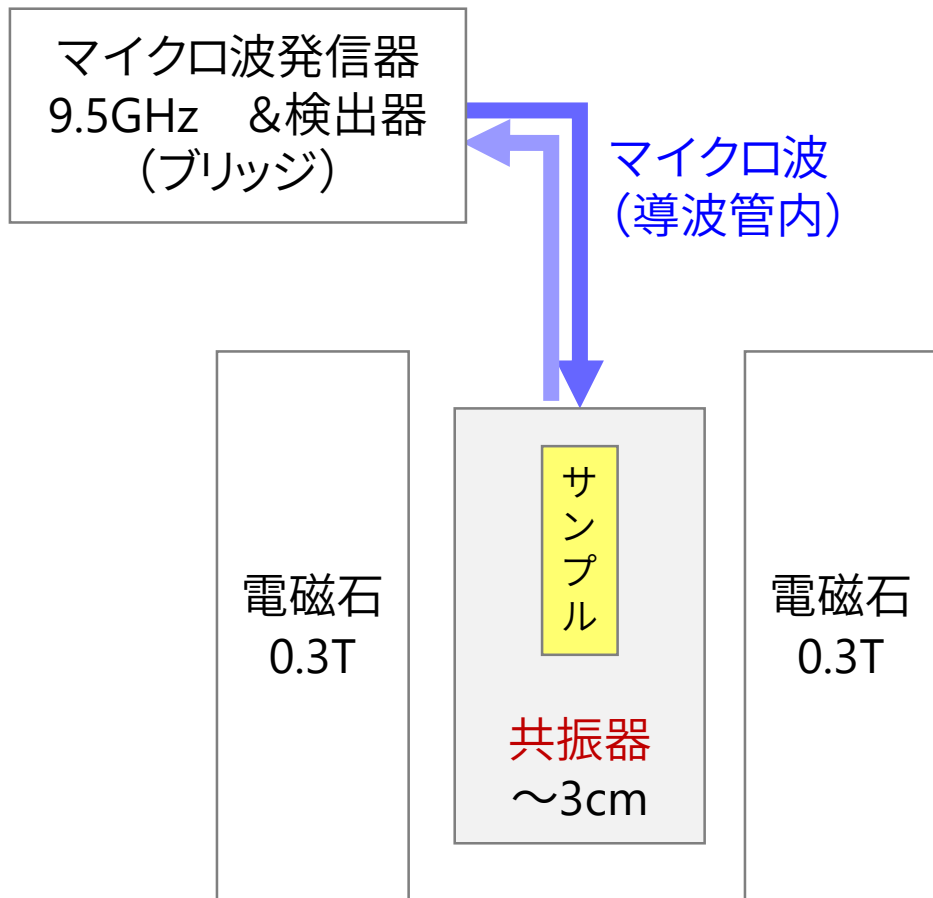


E780 (W-band)

ESR装置の実験室 (分子研 Bruker E500)



電子スピン共鳴 (ESR) 装置の概略図



磁場中の共振器(Resonator)に
サンプルを挿入して測定する

CW-ESR装置 (Bruker E500)

共振器の種類

共振器は大きく分けると2種類ある

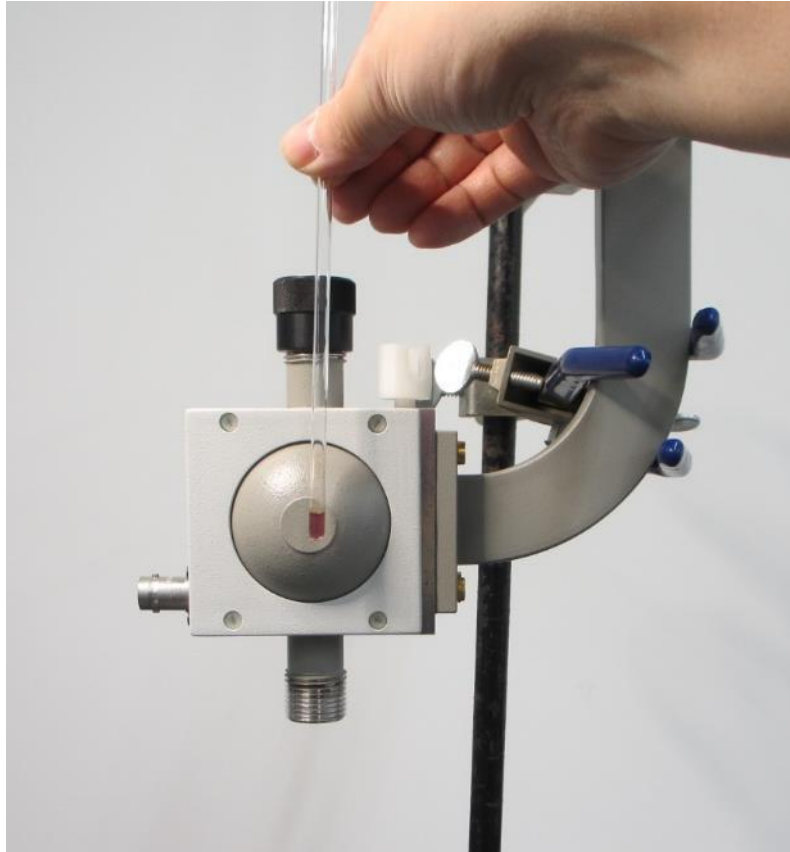


空洞共振器 (キャビティ)
おもにCW、高感度測定用



誘電体共振器
おもにパルス、時間分解測定用

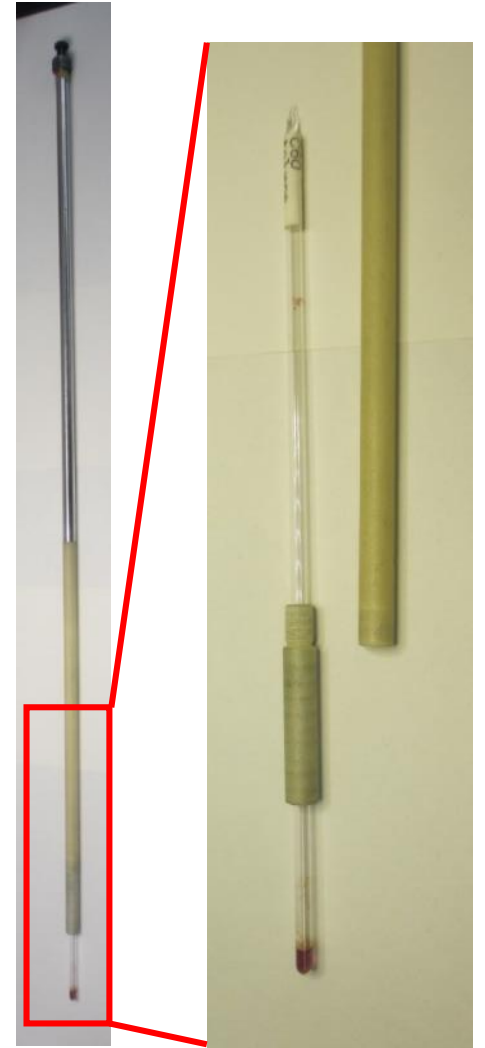
共振器 + 試料管



外径 4-5 mmの石英管が一般的



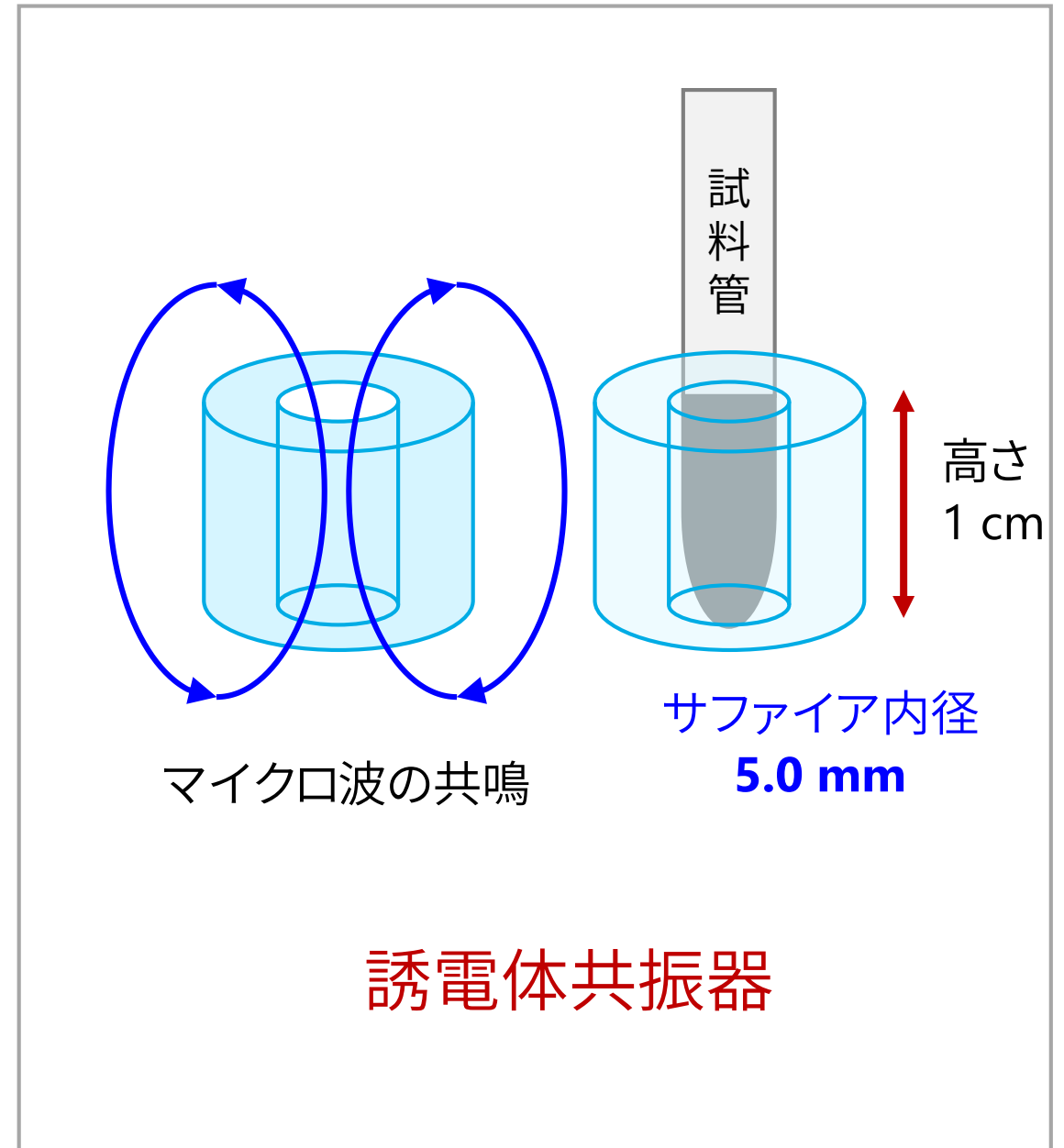
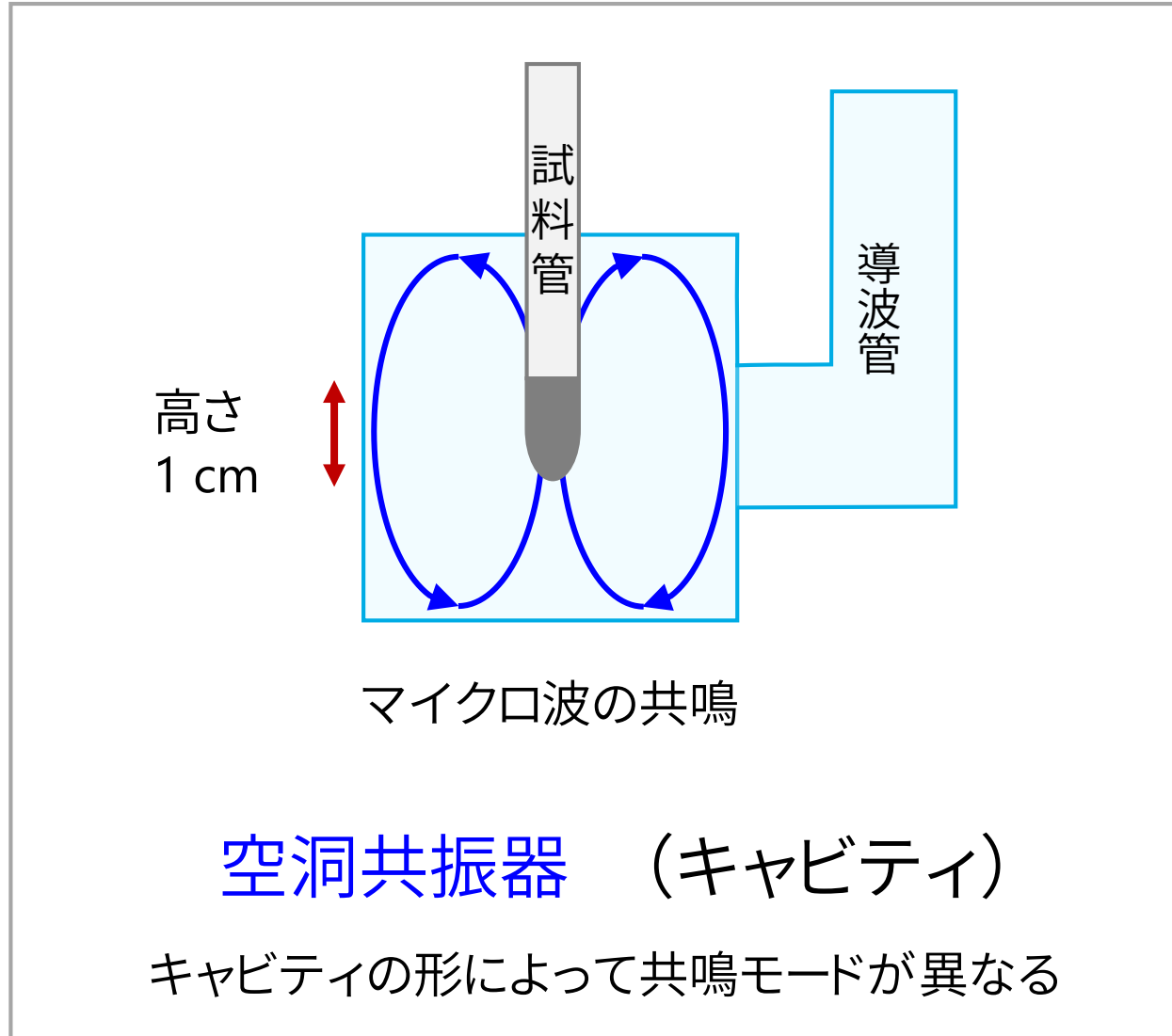
空洞共振器 (キャビティ)
おもにCW、高感度測定用



誘電体共振器
おもにパルス、時間分解測定用

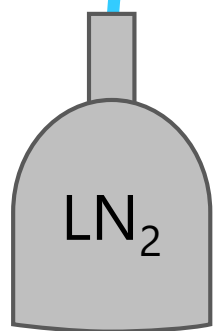
共振器中のマイクロ波共鳴

Xバンドでは中心1cmが効率的に測定可能



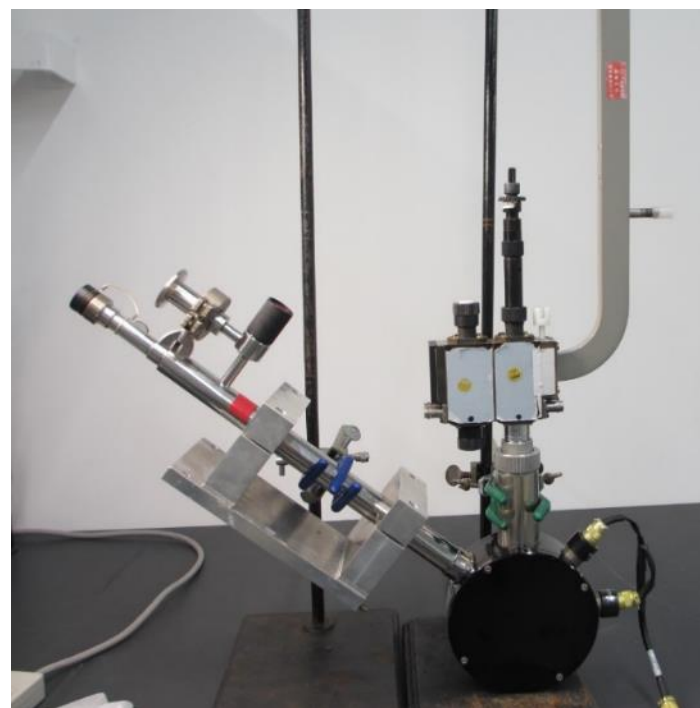
サンプルを温度変化させるときのセッティング

使用可能な試料管がセッティングによって異なるので注意

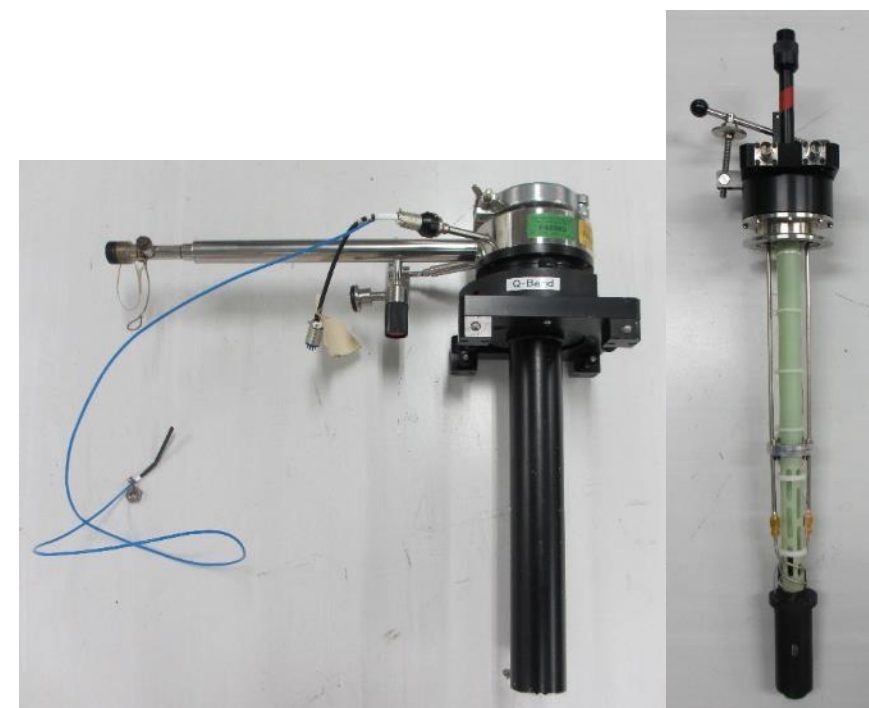


温度
コントローラ

キャビティ + ガス吹き付け
200 K ~ 500 K (Air)

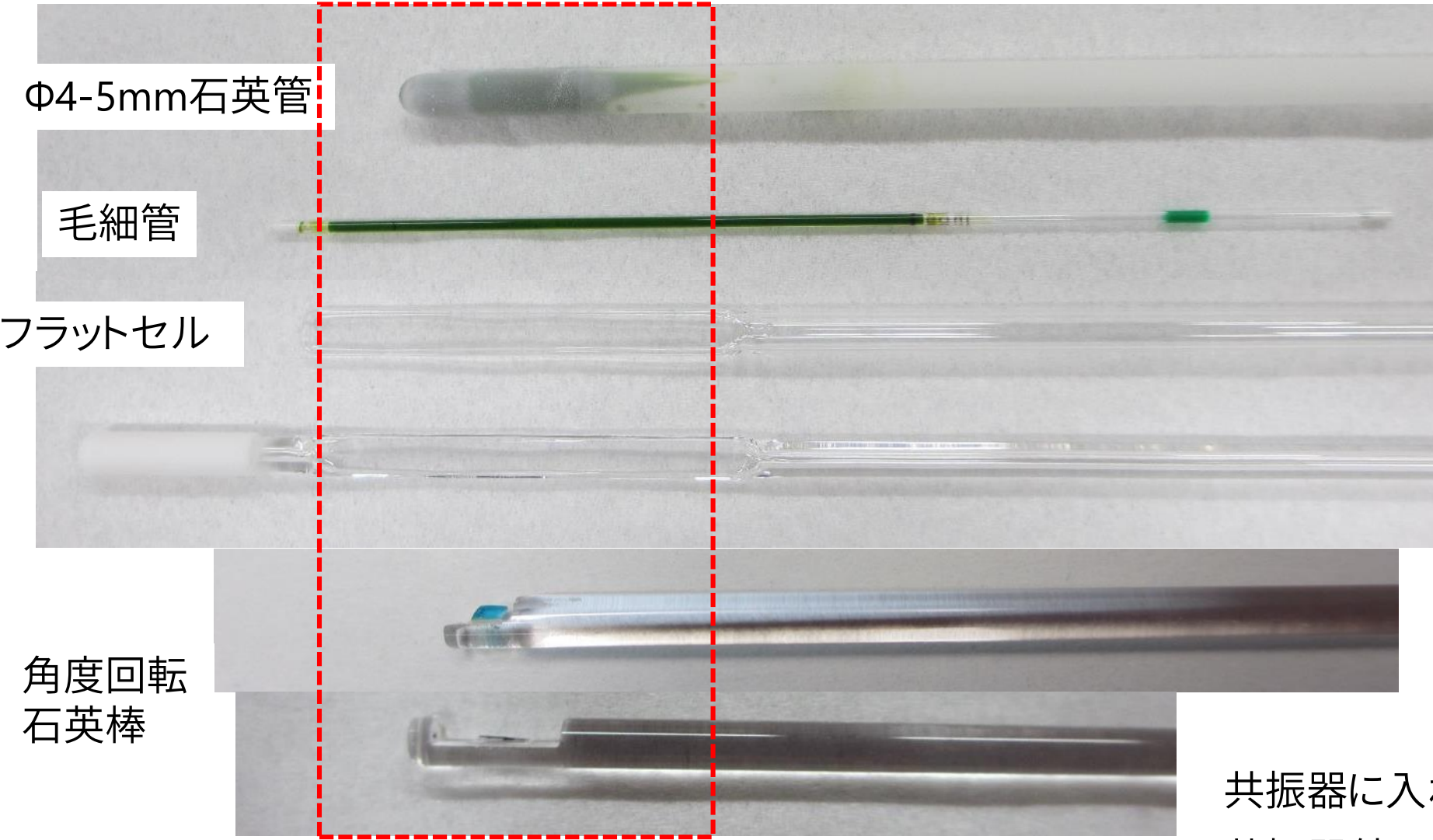


キャビティ
+ クライオスタットESR910, 900
1.5 ~ 4 K, 4 K ~ 室温



誘電体共振器
+ クライオスタットCF935
4 K ~ 室温

X-band ESR試料管の種類



Φ4-5mm石英管

毛细管

フラットセル

角度回転
石英棒

共振器内

1cm 効率よく測定できる範囲

ESR試料管は様々

サンプルの状態

(結晶、液体、含水、...)

に合わせて使い分ける

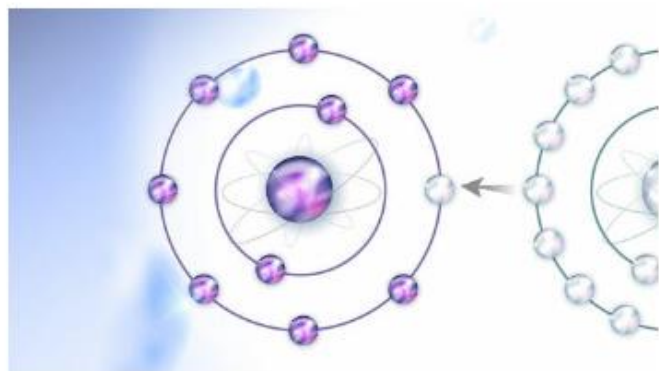
誘電損失をなるべく

減らすようにする

共振器に入れる部分は合成石英

共振器外はパイレックス可 (段継ぎ管)

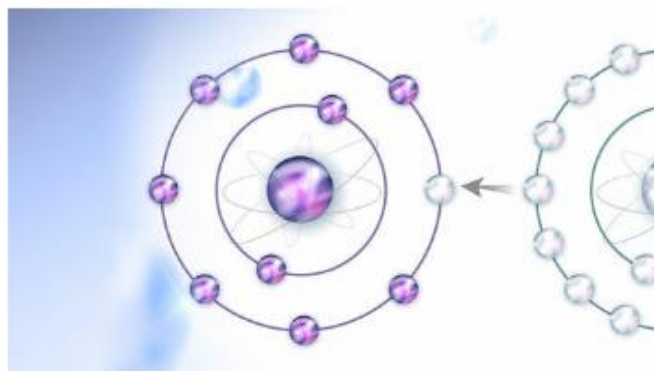
2の結果1~2の



2021年7月20日

卓上型ESR (Magnettech ESR5000) と測定の実際

卓上型 Magnettech ESR5000を使用し、ESR測定の実践的な内容を中心にご紹介します。数種類のサンプルを用いた測定手順、ESRパラメーターの設定の仕方、さらに絶対スピン定量のデモンストレーションを行います。

[見る](#)

APRIL 20, 2021

電子スピン共鳴(ESR)測定のためのサ ンプル準備方法

分子科学研究所で、電子スピン共鳴(ESR)を使用されているユーザー様によるご講演です。ESR測定における固体・液体試料の準備方法について、具体例と共にご紹介いただきます。

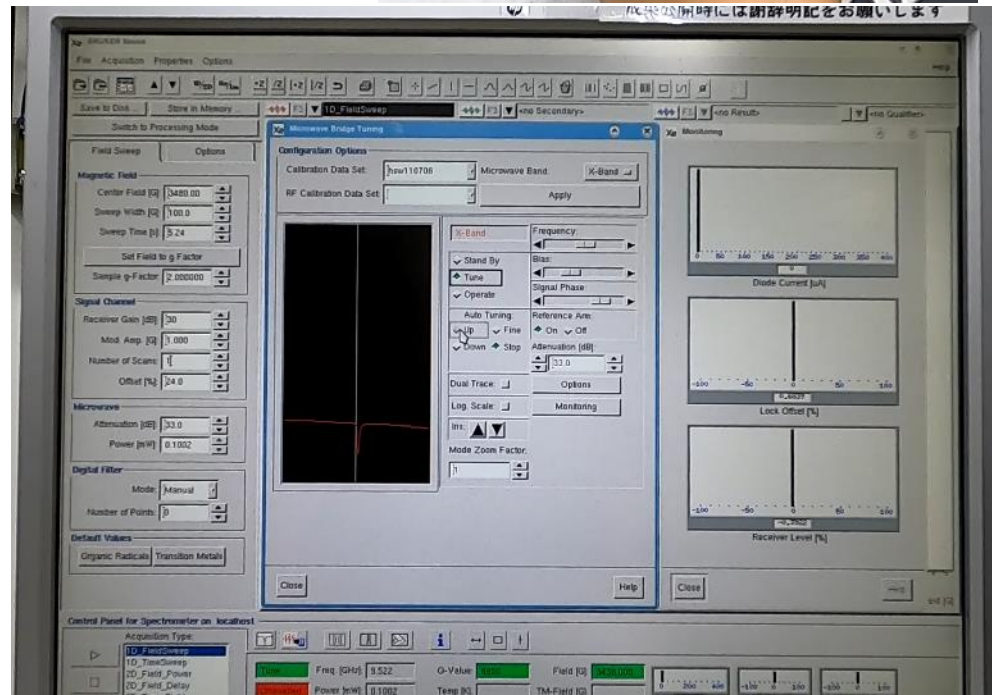
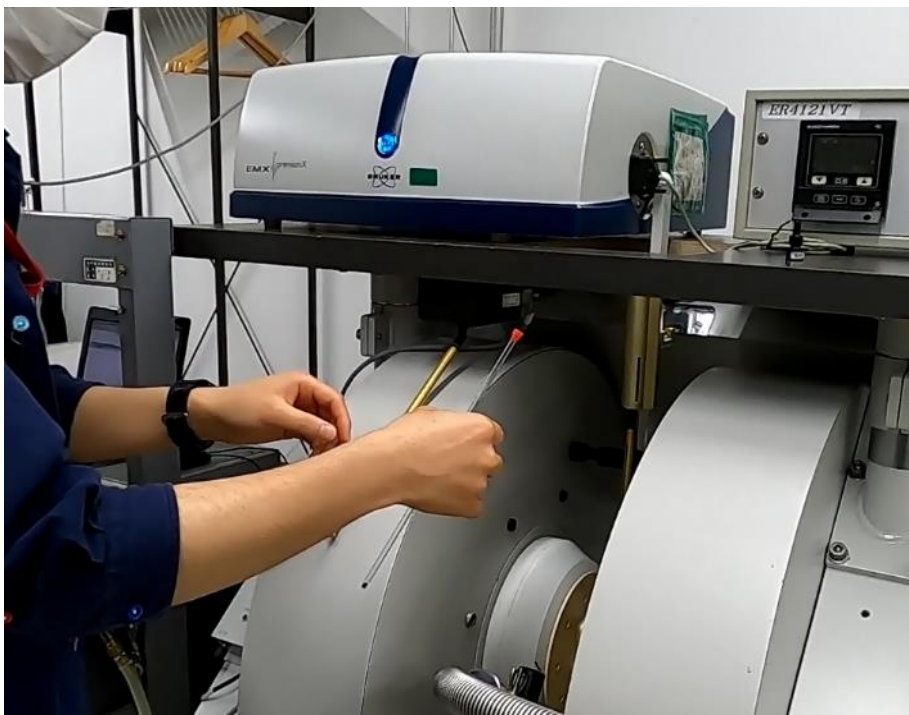
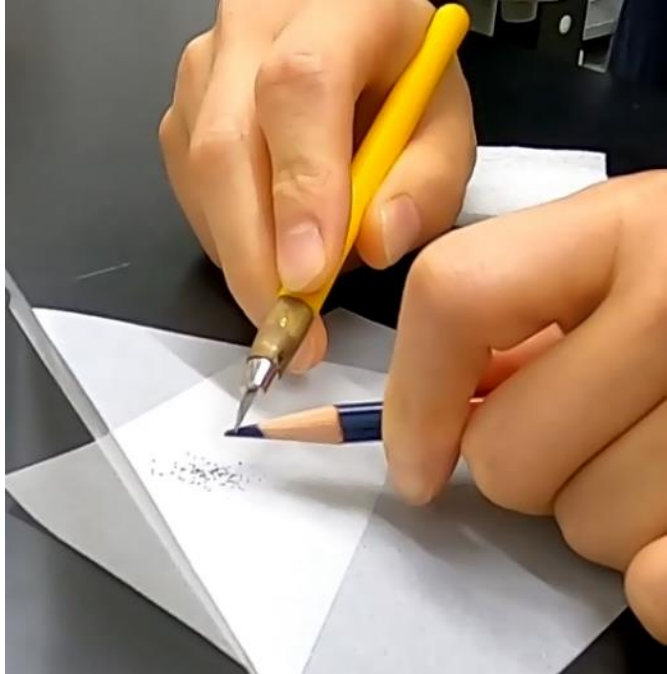
[見る](#)

Brukerウェビナー アーカイブ

内容：試料管の選び方
サンプルの詰め方

スライドの配布資料あります

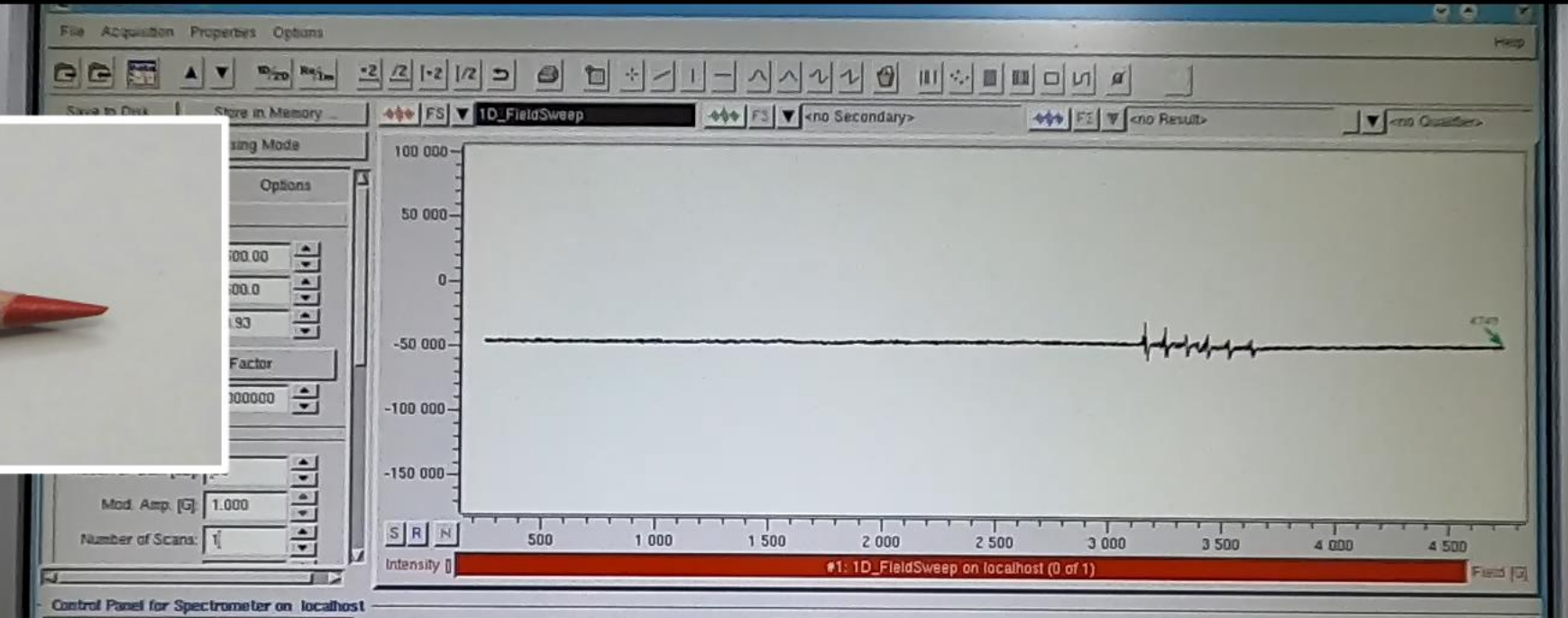
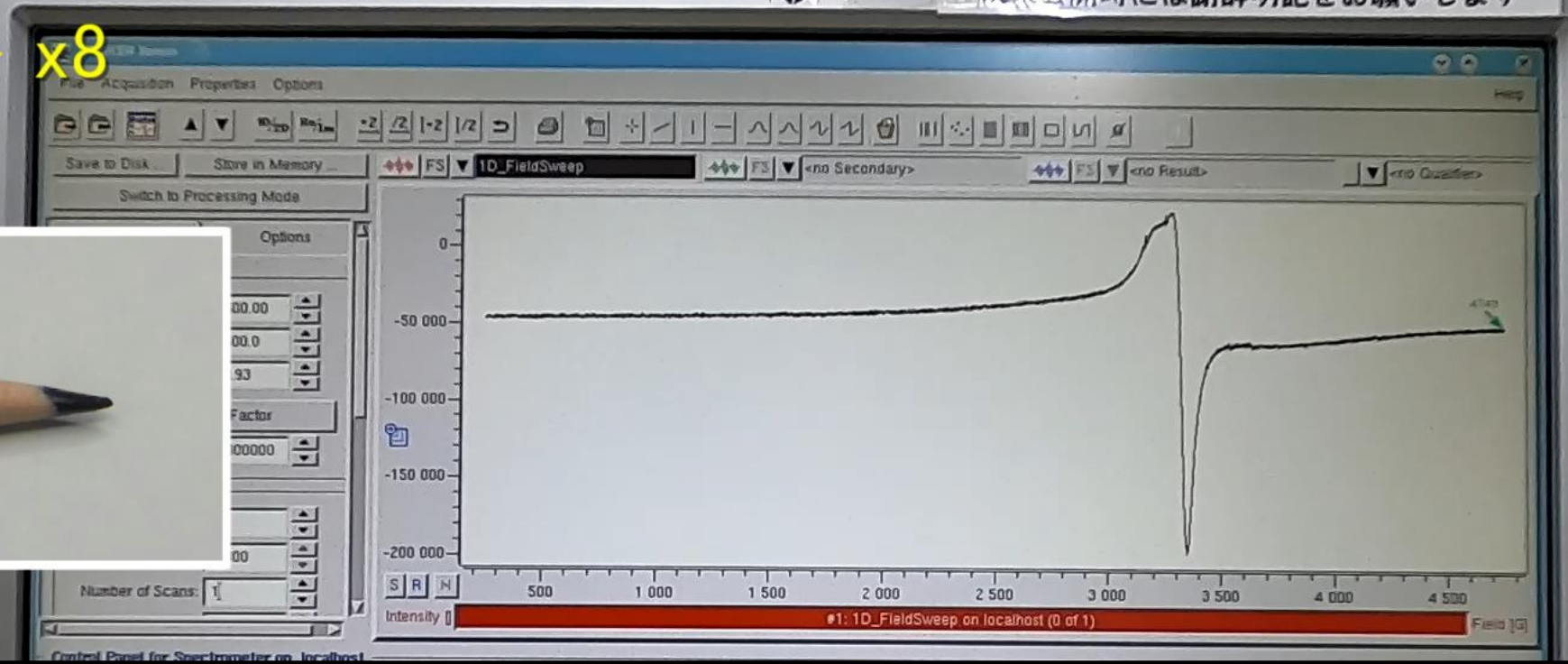
ESR測定手順



測定中



x8



1. サンプル、測定方法を決める
2. 装置のセッティングを決める
3. 試料管の種類、サイズを決める
4. 必要十分量のサンプルを試料管に詰める
5. ESR測定

サンプル準備に必要な情報

サンプルの状態

固体、液体、極性、...
凍結するかどうか

→ 試料管の種類 が決まる

サンプル周辺環境

共振器の種類
クライオスタット有無

→ 試料管のサイズ
サンプル位置 が決まる

1. サンプルを共振器にセットする
2. マイクロ波のチューニングをする
(サンプルごとに異なる共鳴周波数を探す)
3. スペクトルの形を確認する
4. 測定パラメータを検討する
5. 本番の測定

ESR測定パラメータ

マイクロ波周波数

マイクロ波強度

磁場掃引範囲

磁場変調強度

時定数(1点あたりの測定時間)

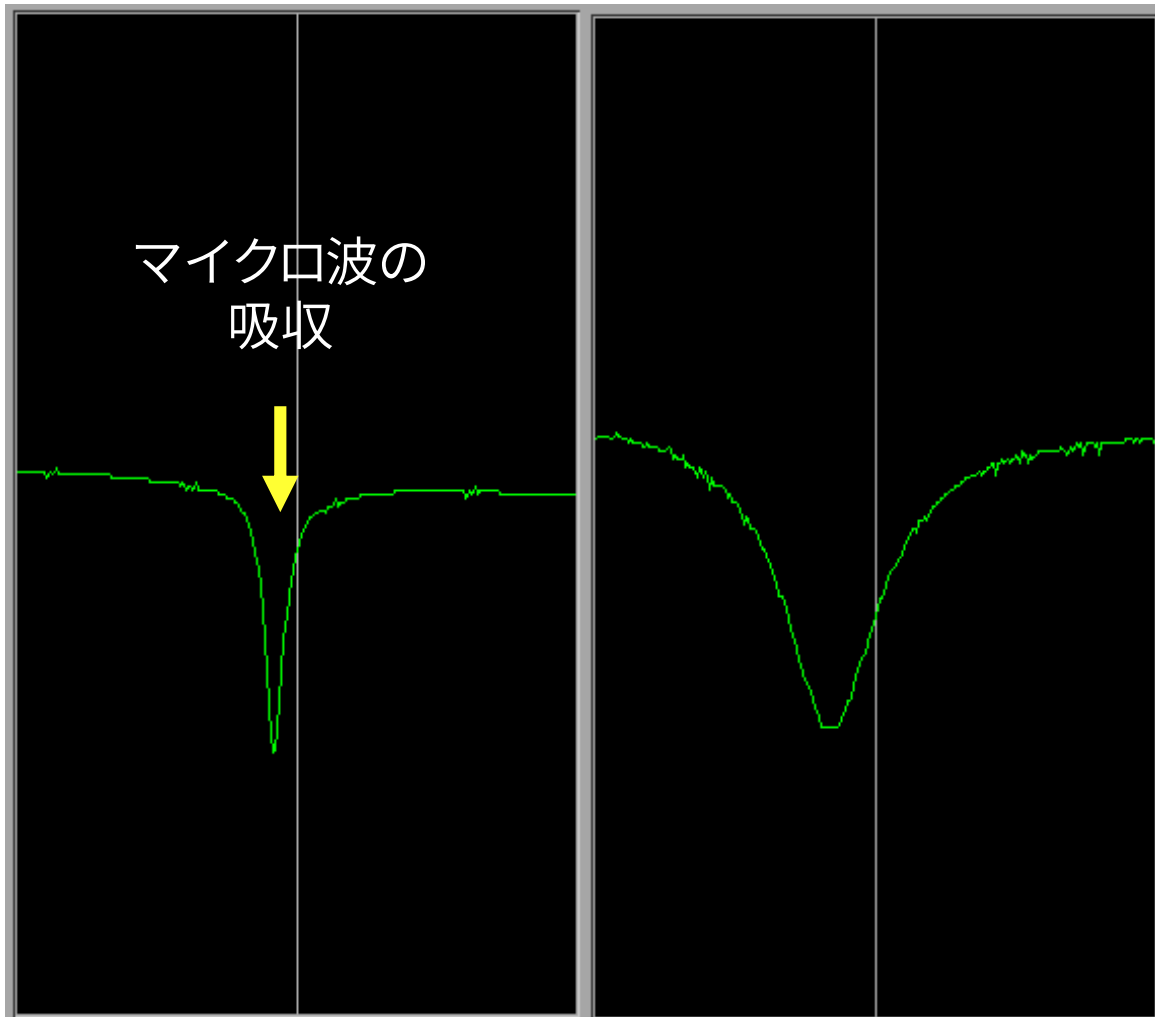
測定温度

...

初めて測定するサンプルはまず **確実に信号が出るサンプル** で

パラメータを決めて、スペクトルの形、測定にかかる時間を確認する

ESR測定時、とくに気を付けること



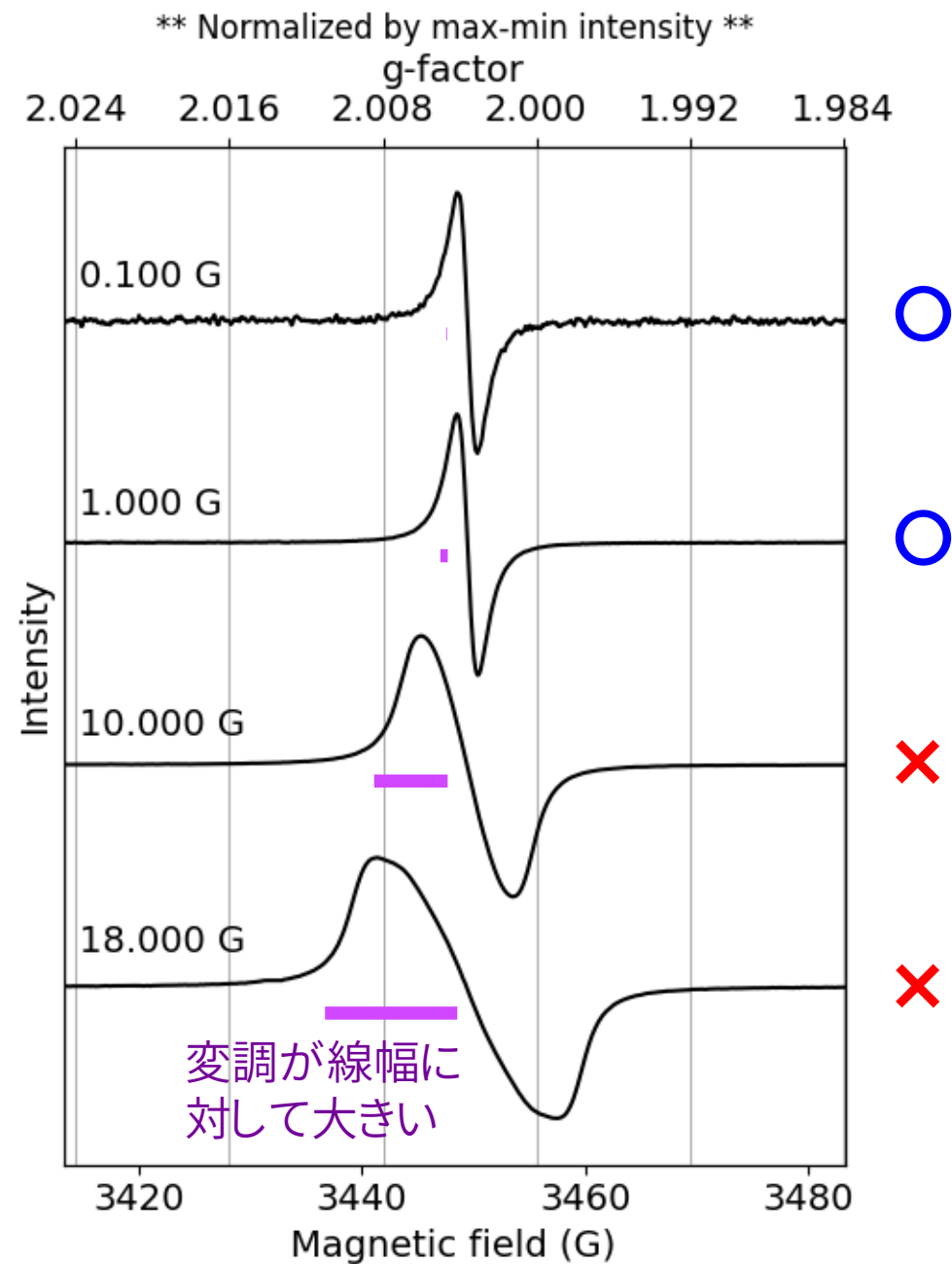
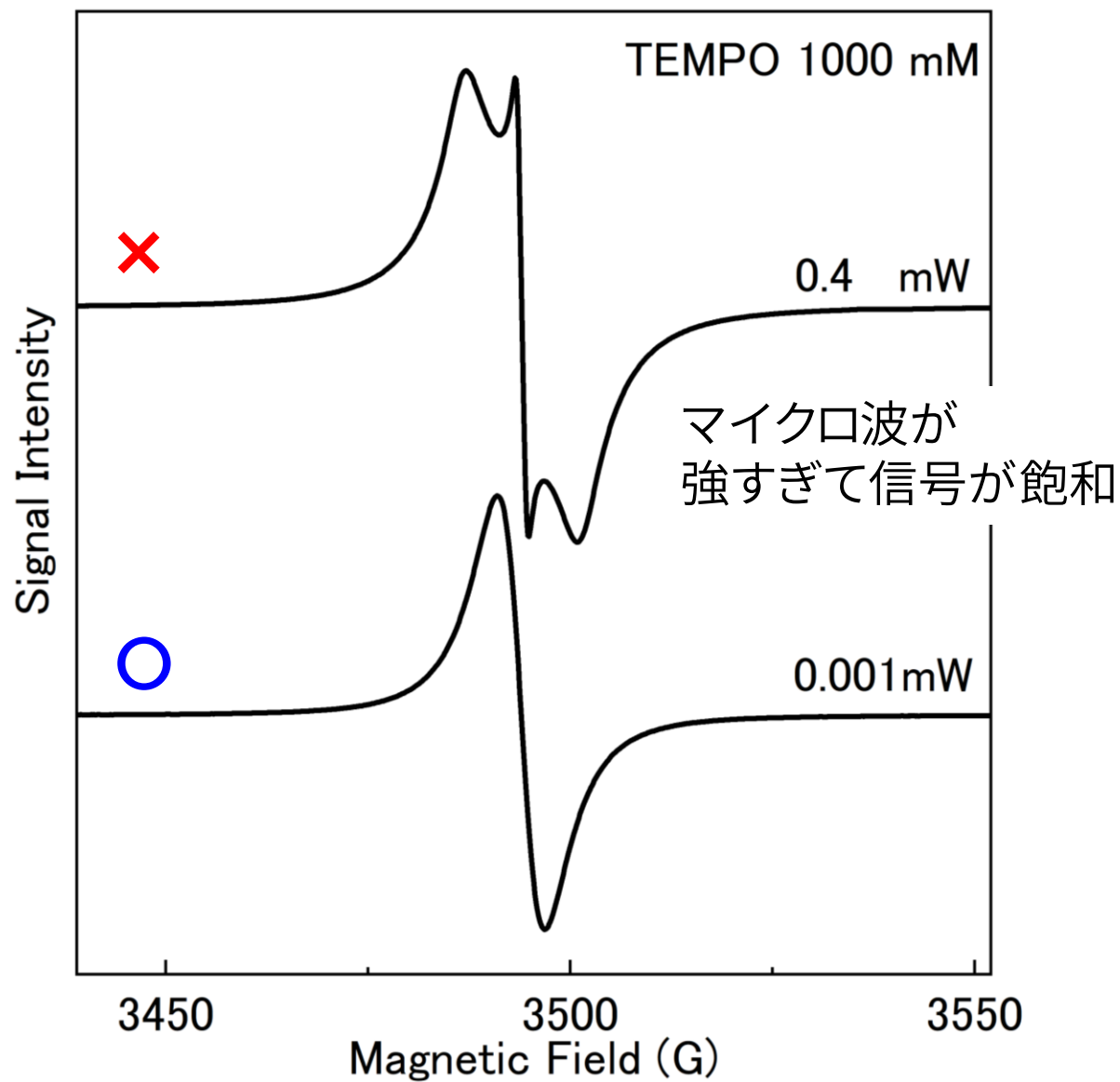
Q値 (Quality factor) が下がらないようにする
↓
共振器内のマイクロ波の共鳴しやすさ

誘電率の大きい試料はQ値が低くなり
チューニング困難、信号が弱くなる
(とくに水溶液、アルコールなど)

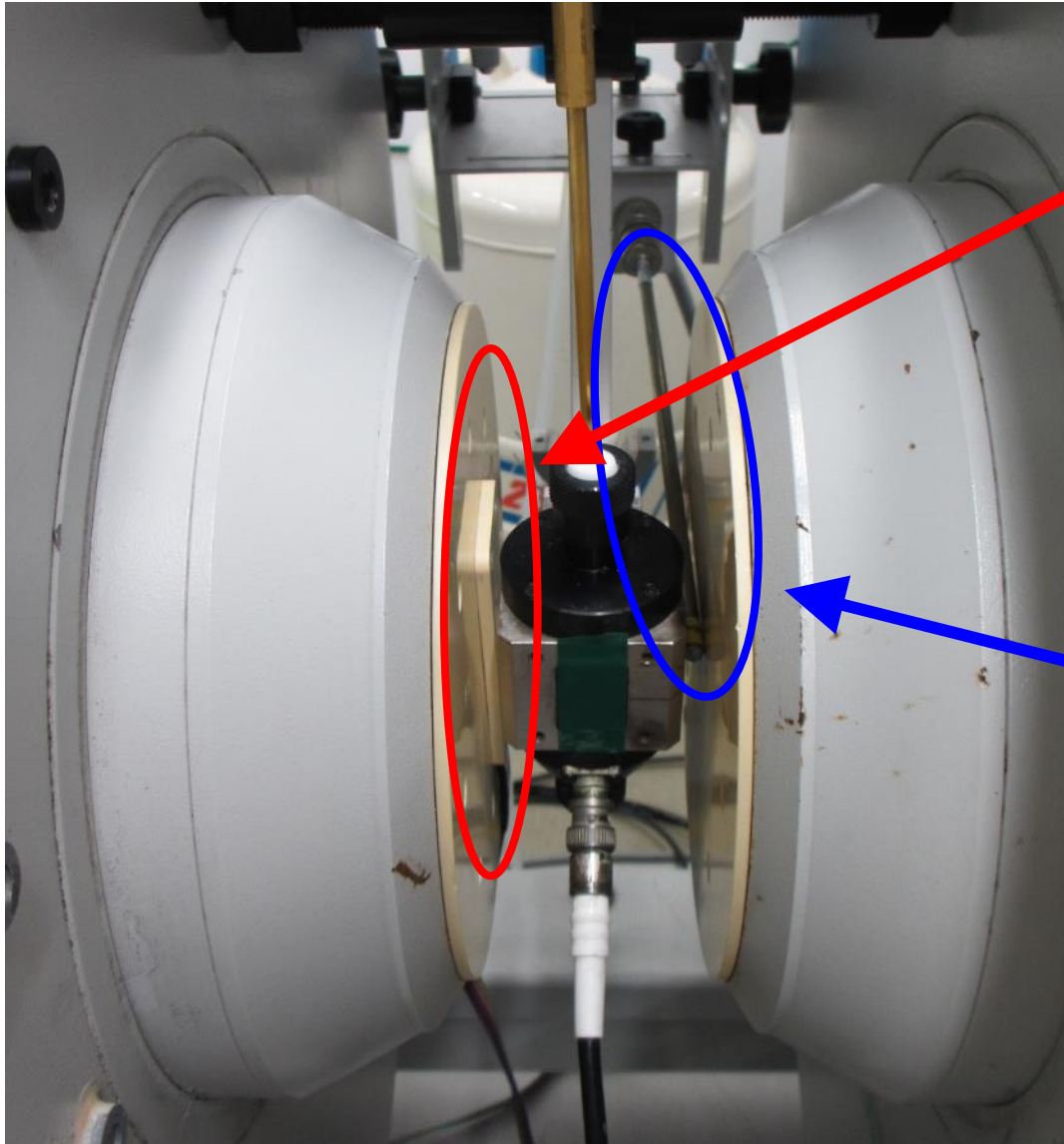
対策

- 高感度共振器を使う
- フラットセルなど、体積を減らす
- 凍結させる

ESRパラメータ設定の失敗例



正確な磁場を調べる方法 1

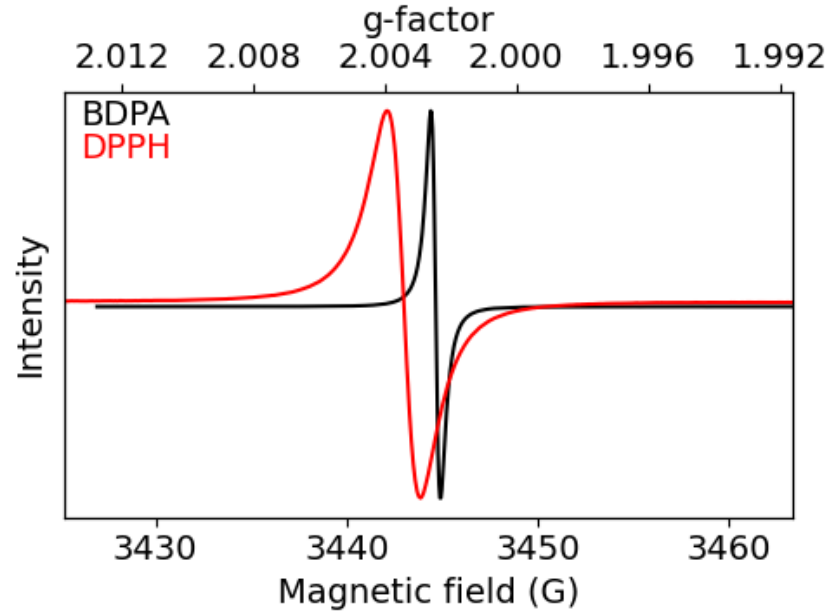


ホール素子

- 磁場sweep前後の値を読み取る磁場センサー
- オフセットがある

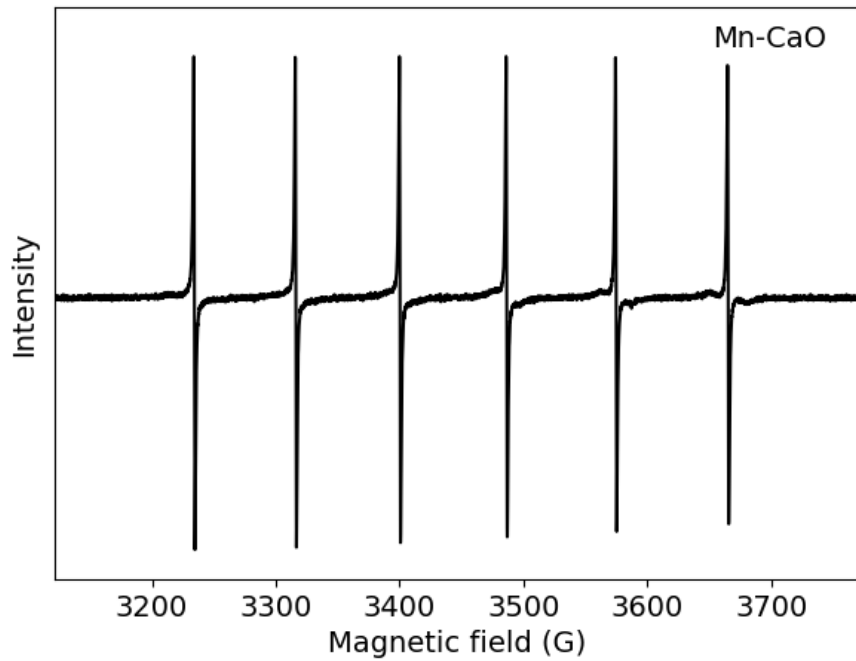
テスラメータ

- ^1H NMRを利用した磁場測定機器
- 磁場を高精度に測定できる
- 低磁場は測定できない ($> 1500\text{ G}$)
- テスラメータオプションがないと測定できない



標準試料と比較

- g値のわかっている試料を測定して磁場を換算
- どんな共振器にも対応可



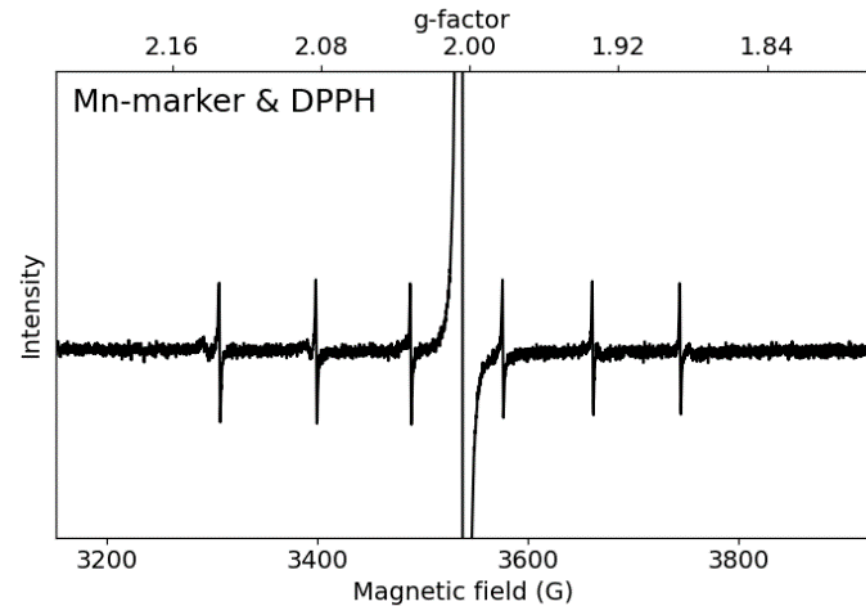
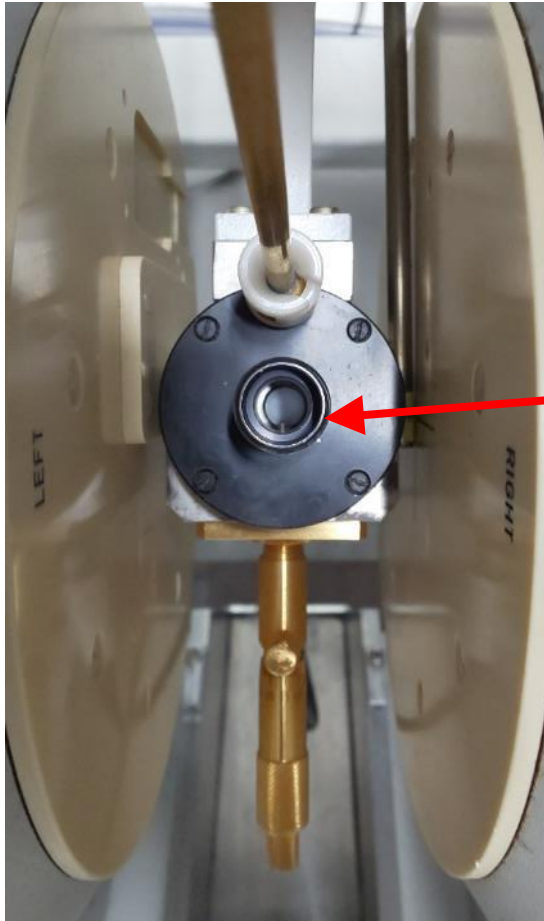
共鳴条件式

$$E = h\nu = g\mu_B H$$

$$g = (\text{定数}) \times \frac{\nu(\text{マイクロ波周波数})}{H(\text{磁場}) + H_{\text{offset}}}$$

マーカー

- Mn^{2+} など、g値のわかっている物質を共振器に入れ
サンプルと同時に測定する（逆位相の場合もある）
- 信号強度も比較できる
- 試料のスペクトルに重なると使いづらい



ESR関連資料・講義の紹介

参考テキスト



参考テキスト

- 「磁気共鳴-ESR-電子スピンの分光学」 山内淳 著 シュエンス社
- 「電子スピン共鳴法」 河野雅弘 著 オーム社
- 「ESR入門セミナーテキスト」 電子スピンサイエンス学会
- 「入門電子スピンサイエンス&スピンテクノロジー」 電子スピンサイエンス学会 米田出版

講義

- ESR測定法の丁寧な説明
- 研究への応用例

- [ESR入門セミナー](#)
(電子スピンサイエンス学会主催 年1回)
- [Bruker ウェビナー](#)
- [JEOL ウェビナー](#)
- [ESR夏の学校](#)

- 初歩セミナーのアーカイブ

- [分子研 Youtubeチャンネル](#)
設備NW 分析装置初歩セミナー ESR基礎

実践

- 具体的なCW-ESR測定手順

- [分子研 Youtubeチャンネル](#)
CW ESR測定1「装置の起動から終了まで」
2「液体ヘリウム温度の測定」

- 試料管の選び方、試料の詰め方など

- [Bruker ウェビナー](#)
「ESR測定のためのサンプル準備方法」

- ESRスペクトルのシミュレーション

- [EasySpin ウェブサイト](#) (英語)
- [EasySpin Youtubeチャンネル](#) (英語)