

電子スピン共鳴装置 装置説明

研究設備センター web

<http://www.cia.uec.ac.jp/hp/webpages/setsubi2011/n23elexsys.html>

石田尚行@化生プロ
実践的先進機器分析
2021年11月11日(木)



利用に対する理念 → **卒業研究生でもご利用できます!**

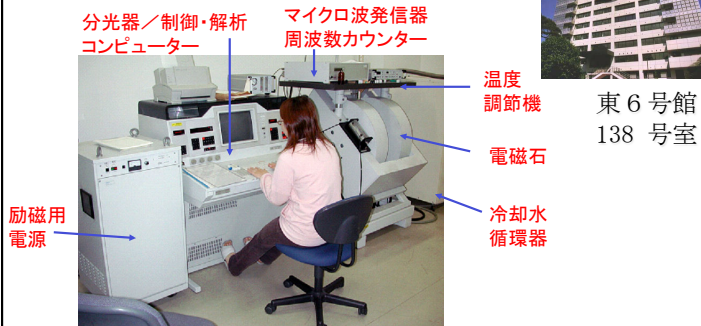
これらの装置による教育効果

本装置により最先端の材料科学・電子工学の研究の場を提供できる。大学院生および学部四年生は、本装置を通じて物性測定や極低温の取扱いを体得することができる。本学はこのような研究教育により、固体物性に強い技術者、研究者を養成することができる。

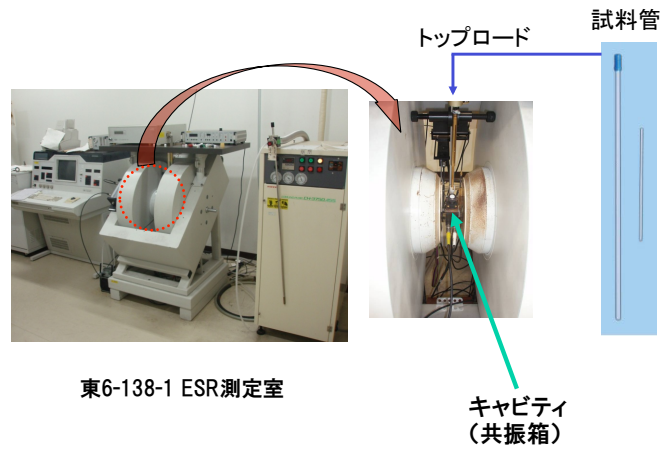
要するにどんどんご利用下さい

[1.1] ESR (EPR) とは

電子スピン共鳴装置 (電子常磁性共鳴装置)
“Electron Spin (Paramagnetic spin) Resonance”
Bruker 社 (現Bruker Biospin社) 製 平成7年導入
平成22年更新 “ELEXSYS”

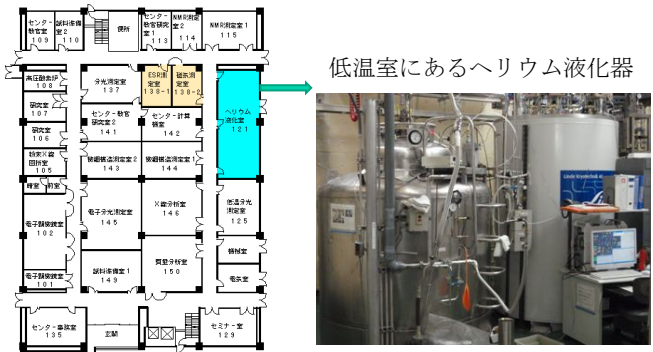


[1.1] ESR (EPR) とは



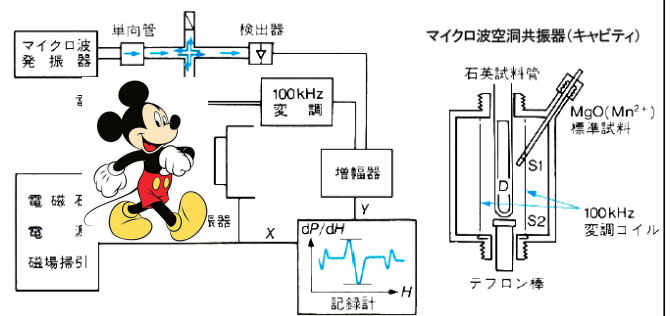
[1.1] ESR (EPR) とは

基盤理工学科/量子・物質工学科と研究設備センターおよびその附属低温室は同じ建物にある。



固体物性科学者・材料科学者は、低温と仲良し。

[1.1] ESR (EPR) とは



石英試料管は内径5mm程度であり、試料部分は長さ3cm(〜200mg)あれば測定できる。100kHzの磁場変調によって生じるマイクロ波吸収の変調成分を増幅して、磁場の関数として記録紙に描くため、スペクトルは微分形になる。

[1.1] ESR (EPR) とは

EPRI (電子スピン共鳴を用いたイメージング) の例

Magnetic Resonance in Medicine 62:768-795 (2009)

Resolution-Recovery for EPR Imaging of Free Radical Molecules in Mice

Yusuke Ikebata,¹ Hideo Sato-Akaba,² Takashi Aoyama,³ Hirotaada Fujii,⁴ Kouichi Itoh,⁵ and Hiroshi Hirata^{6*}

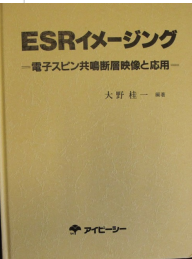
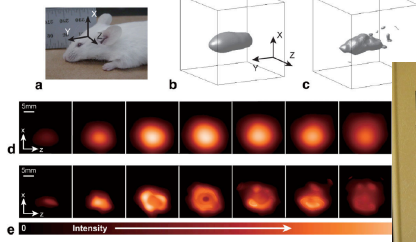


FIG. 7. EPR images of hydroxymethyl-PROXYL in the head of a subject mouse. a: Relation between the body of a mouse and laboratory space. b: Surface-rendered image obtained with a conventional method ($\alpha = 2.5$). The field image was $50 \times 50 \times 50$ mm. c: Surface-rendered high-resolution image obtained from the blurred image in (b), generated from the blurred 3D image in (b). d: Axial slice images of the 3D high-resolution image in (c). In (d) and (e), images were 25 mm. Background noise of $<10\%$ of the maximum signal intensity in the data set was suppressed. Iteration was terminated at $n = 20$ with a threshold α of 5×10^{-5} . This iterative calculation took 245 s. The acquisition time data from a subject mouse was 60 s. The linewidth $\Delta B_{1/2}$ of the zero-gradient spectrum was 0.443 mT for hydroxymethyl head of the mouse.

[1.1] ESR (EPR) とは

EPRI (電子スピン共鳴を用いたイメージング) と NMRI (核スピン共鳴を用いたイメージング) との併用例

Journal of Magnetic Resonance 207 (2010) 69-77

In vivo multisite oximetry using EPR-NMR coimaging

R. Ahmad^{a,*}, G. Caia^a, L.C. Potter^b, S. Petryakov^a, P. Kuppusamy^a, J.L. Zweier^{a,***}

^aCenter for Biomedical EPR Spectroscopy and Imaging, Davis Heart and Lung Research Institute, Department of Internal Medicine, The Ohio State University, Columbus, OH 43210, USA

^bDepartment of Electrical and Computer Engineering, The Ohio State University, Columbus, OH 43210, USA

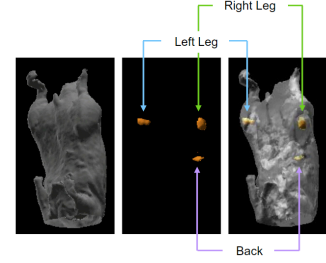


Fig. 7. Isosurface rendering of MRI and EPRI spin density map. From left to right, 3D MRI, final 3D EPRI spin density map generated from Eq. (2), and superposition of the two. For the EPRI reconstruction, the ROI was selected from the MRI.

[1.1] ESR (EPR) とは

何が測定できるの？

奇電子をもつ系であれば、磁場に吸い寄せられるという磁性を有し (常磁性)、電子スピン共鳴に活性である。

スピンを持っている物質 = 常磁性の物質
ESR = EPR

EPRのアプリケーション分野 (Bruker社パンフレットから)

物理分野

- 磁化率の測定
- 遷移金属、ランタノイド、アクチノイドイオン
- 導体、半導体中の伝導電子
- 結晶欠陥 (アルカリハライドの色中心など)
- 磁気共鳴、分子の励起状態の光検出
- 単結晶の結晶場
- 低温での再結合

化学分野

- ラジカル反応の動力学
- 重合反応
- スピントラップ
- 有機金属錯体
- 錯体
- 石炭、石油の研究
- 酸化還元過程
- 分子の2重3重項状態
- LB膜

[1.1] ESR (EPR) とは

何が測定できるの？(続き)

素材研究

- 光による色素、ポリマーの減成
- ポリマーの特性
- ダイヤモンドの欠陥
- 光ファイバーの欠陥
- レーザー物質
- 有機伝導体
- 半導体の不純物および欠陥の影響
- 磁気素材の特性
- 高温超伝導体
- C₆₀化合物
- 腐食、劣化によるフリーラジカルの生成
- セラミック
- 強磁性共鳴
- 液晶

医学・薬学関係

- スピントラベルとスピントラップ
- スピントラップ
- saturation transferを用いた生物分子動力学
- 生体組織中のフリーラジカル
- 非酸化性、ラジカル補足剤
- 薬物検出
- 酵素反応
- 光合成
- 金属結合サイトの構造、同定
- 酸素ラジカル
- NOラジカル
- 発ガン性反応
- SOD (superoxide dimutase)
- 放射線によるイオン化
- アラニンの線量
- 照射食品の評価
- 年代測定
- 放射線によって生成される短寿命有機ラジカル
- 放射線照射による効果と欠陥
- 生物への放射線の影響

[1.2] マイクロ波とは

不対電子は自転に例えられる小さな磁気モーメントをもち、磁場に置かれると電磁波で揺さぶられる。特徴的な周波数のエネルギーを吸収・放出する様子は**ブランコの振り**と似ている。



エネルギー準位の幅は**マイクロ波**領域の電磁波に相当。

NMR の原理の知識があれば。。。

ESR と NMR の原理は同じ。原子核も電子も「小さな磁石」である。揺さぶる電磁波の領域がちがうだけ。

[1.2] マイクロ波とは

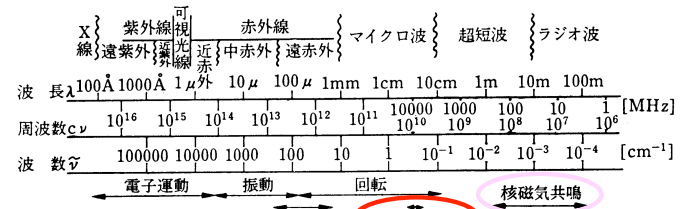


図 1.1 分子による電磁波の吸収

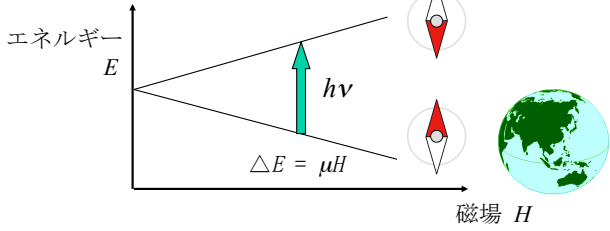
〔森野米三, 坪井正道, 現代物理化学講座 (3), 分子の構造, p.4, 図 1.1 東京化学同人 (1966)〕

$$\Delta E = h\nu \quad (\text{光子のエネルギー})$$

$$= \mu_B H \quad (\text{ゼーマン分裂エネルギー})$$

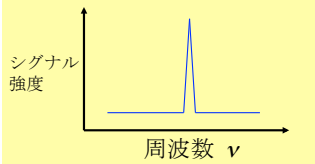
$$\mu_B \text{はボーア磁子 (電子一つのモーメント; 基本物理定数)}$$

【1.2】 マイクロ波とは

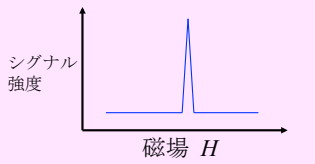


2種類の手法のうち、こちら↓が主流

磁場固定して周波数スキャン

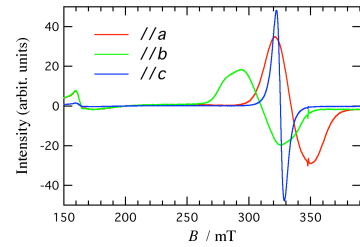


周波数固定して磁場スキャン



【1.3】 測定例

銅錯体固体 ($S_{Cu^{2+}} = 1/2$)
単結晶異方性スピン磁化率、室温

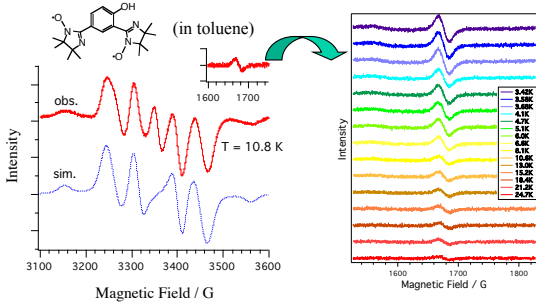


一辺約 0.3 mm の単結晶を試料管にグリースで固定
 $g \approx 2$ 値の異方性と、 $g = 4$ ($\Delta m_s = 2$) の禁制遷移の観察

N. Koyama et al. *Polyhedron*, 27, 2341 (2008).

【1.3】 測定例

Frozen solution 中の微細構造 (ゼロ磁場分裂)

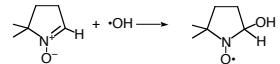
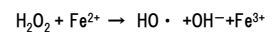


ゼロ磁場分裂パラメーターと
キューリープロットによる基底多重度の決定

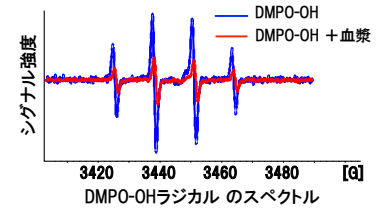
T. Ichimura et al. *Polyhedron*, 22, 2557 (2008).

【1.3】 測定例

スピントラップ法



水溶液用扁平セル



生体系、生命関連物質における、
ラジカルの濃度、ラジカルスカベンジャーの濃度の決定

長澤純一 (元基盤理工) 私信.

【1.3】 スペクトル解析 ～超微細構造の例～

電子は小さな磁石だ

- ... 偶数電子系 (閉殻) は非磁性 ESR 不活性
- ... 奇数電子系 (開殻) は磁性をもつ ESR 活性

陽子も中性子も小さな磁石です

- ... 偶偶核 ($^{12}C, ^{16}O$ など) は非磁性 NMR 不活性
- ... 偶奇、奇偶、奇奇核は磁性をもつ NMR 活性

NMR 活性核 (1H など) は、

ESR において、超微細構造をもたらす
磁石の近くに磁石を置いたら無関係ではいられない

ゆえに、ESR は NMR 活性核のカップリングを見せる

【1.3】 スペクトル解析 ～超微細構造の例～

メタノールと過酸化水素から、 Ti^{3+} 存在下で発生
する、ヒドロキシメチルラジカル ($\cdot CH_2OH$)。



図 1.19 等価な2個の 1H 核による超微細構造

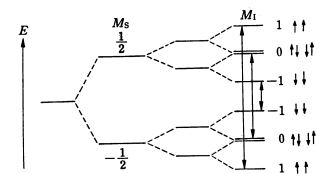


図 1.20 等価な2個の 1H 核による超微細相互作用

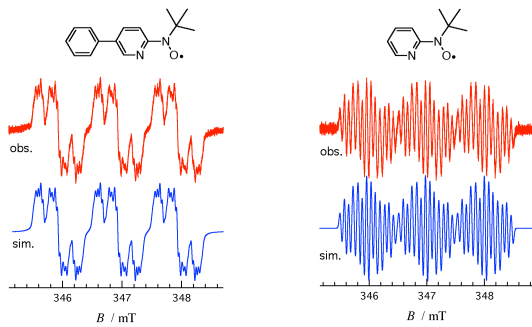
電子スピンと核スピンのカップリングする。

^{12}C と ^{16}O はカップリング不活性。

OH の H はカップリングしない。

【1.3】 スペクトル解析 ～超微細構造の例～

研究例



超微細結合定数の決定から、スピン密度分布の解析へ

A. Okazawa et al. *Inorg. Chem.*, **47**, 8859 (2008).

【2.1】 ラジカルとは

Radical とは、**奇電子系 (odd-electron)** の化学種のこと。反応中間体のひとつで、反応活性が極めて高い。構造式中では、奇電子を黒丸で表す。まれに長寿命のものもある。

奇数電子系の化学種は**開殻分子**とも呼ばれる。

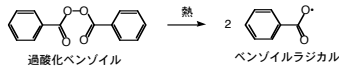
奇電子がいろいろなことを引き起こす。

→ 高反応性、生体関連反応、
エレクトロニクス関連物性 (電導性、磁性)

【2.1】 ラジカルの発生方法

- ① 分子のなかの化学結合の均一開裂
過酸化物、ハロゲンなど

例)



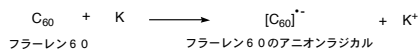
- ② 自然界にもともと存在するものもある

例)

NO, NO₂ など
窒素の原子番号7, 酸素の原子番号8だから、
総電子数はそれぞれ、15、23。

- ③ 普通の分子を1電子酸化あるいは1電子還元
イオン性ラジカルができる。

例)

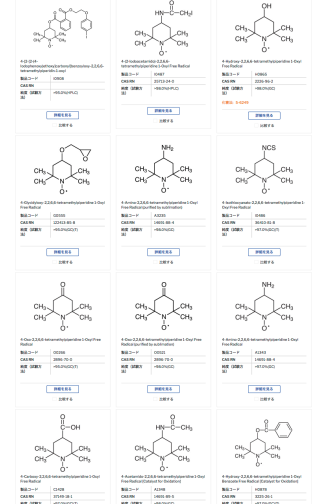


【2.3】 安定ラジカル

立体保護効果
共鳴安定化効果
を巧みに利用する

市販のラジカルの例
(東京化成検索画面→)

スピンラベル試薬
スピンプローブ
スピントラップ
酸化還元触媒
電子物性材料



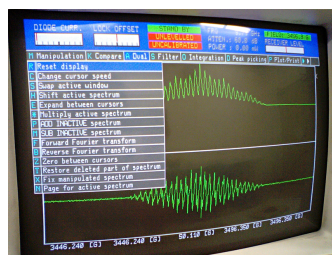
【1.3】 スペクトル解析 ～超微細構造の例～

制御用/スペクトル表示の画面 (ESP300)

解析の画面



画面に出ているのはQディップ

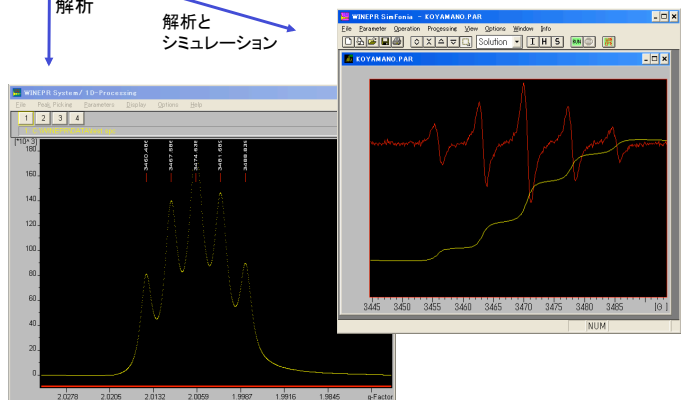


超微細結合の解析の一例

【1.3】 スペクトル解析 ～超微細構造の例～

WinEPRとSimFonia の画面 (WinPC, "2nd Station")

解析
解析とシミュレーション



ESR 装置スペック

磁場範囲

1T (0~10000 G)
わずかなゼロクロスも可
強磁性共鳴も
NMR ガウスメーターで、6桁読める

マイクロ波

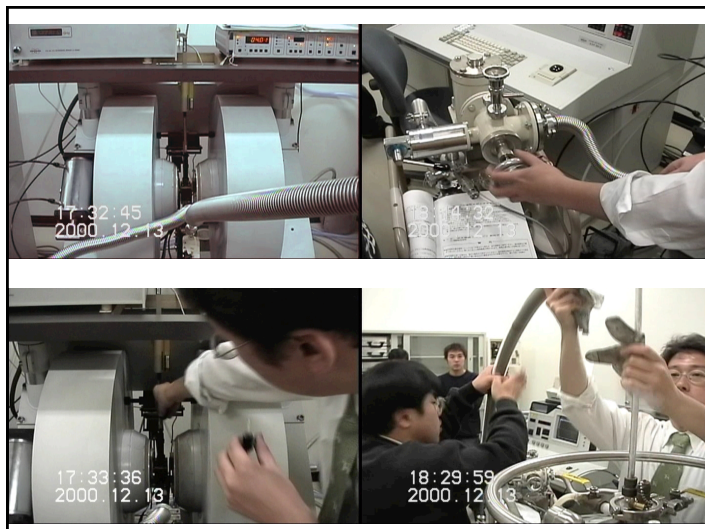
Gunn オシレーター、X-バンド約 9-10 GHz
周波数カウンターの、6桁読める

$$h\nu = g\beta H$$

$g = 2$ のスピンなら、9 GHz は 3500 G に対応

だから常伝導コイルなのです。冷却循環水必要。
Bruker は磁場設定精度に自信のあるメーカーです。

測定温度範囲 2K ~



「安全手帳」

編集:電気通信大学 安全・衛生委員会



改訂新版H25

磁場利用上の注意

NMR や SQUID などの磁場の1/10程度です

使用説明および安全講習を受けること。
各機器の利用上の注意事項をよく読み、実験を実施する。

いつも磁場に対する注意が必要である。
non-magnetic な He/N₂ ストレージ
工具類を固定、隔離
椅子やスパナで思わぬ大事故に。
時計、磁気カード類を近づけないこと。



磁石に吸い付けられたスパナ

「安全手帳」

編集:電気通信大学 安全・衛生委員会

第十四章

Ⅶ. 強磁場発生装置の使用に当たっての注意

本学には強磁場を発生する超伝導マグネットを使用した核磁気共鳴 (NMR) 装置、SQUID、PPMS (Physical Property Measuring System) が設置されている。
超伝導マグネットは液体ヘリウムで冷却されて超伝導状態となったコイルに大量の電流を蓄えて強力な磁場を作り出している。従って、地震などにより超伝導状態が破れると、コイルに蓄えられた電流により急激にジュール熱が発生し、冷却用の液体ヘリウムが急激に蒸発する (クエンチ)。超伝導マグネットがクエンチすると、蒸発したヘリウムガスが部屋に充満し、酸欠状態となり、極めて危険であるので、

- 1) クエンチした場合は息を止めてすぐに室外へ退避すること。
- 2) 測定中に地震を感じたら速やかに室外に退避すること。
- 3) 液体ヘリウム充填時にも、操作ミス等で超伝導マグネットがクエンチすることが有るので、いつでも逃げられるように部屋のドアを開放した状態で液体ヘリウムの充填を行うこと。

測定室超伝導マグネットが作り出す磁場は機器分析センター東6-115号室の500MHz NMR装置で11.75T、300MHz NMR 装置で7.05T、東6-114号室の270MHz 装置で6.35T、東6-138-1号室の PPMS で9T、東6-819号室の SQUID で7Tであり、いずれも強力な磁場を発生している。これらの超伝導マグネットからは常に磁場が漏れだしているので、

- 1) 心臓ペースメーカー装着者は絶対に超伝導マグネットのある室に入室しないこと。
- 2) 健康に対する磁場の安全性は明確ではないので測定時以外はむやみに超伝導マグネットに近寄らないこと。
- 3) キャッシュカードなどの磁気カードや電子機器のメモリーを超伝導マグネットに近づけると情報が破壊されるので注意すること。
- 4) 超伝導マグネットの近くには鉄製品を近づけないこと。

温度可変測定について

液体窒素を用いた測定
簡便でいつでも対応可。
約 100 K から室温 (さらに約500 Kまで経験あり)

液体ヘリウムを用いた測定
Oxford 製クライオスタットによる。低温とヘリウムガスの取り扱いについて、やや技術の修得が要る。
約 4 K から室温

込み入った実験には、
納入時の業者による操作講習会を収録したDVDをお貸しします。
Bruker の技術者を紹介することもできます。

ESR ご利用方法

研究設備センターの装置の利用は、**センターへの利用登録申請手続きが必要**です。マシン予約もセンターHPによります。

申請・登録がまだの場合:

<http://www.cia.uec.ac.jp/hp/index.files/riyouannai.html>

測定の相談(長期のマシナタイム、不具合情報など)では、管理者へのご連絡か、**掲示板のご利用**が便利です。

<http://tff.pc.uec.ac.jp/home/esr.html>

一般的な測定のインストラクションをご希望の場合、
応じられますので、**管理者**までお気軽に相談下さい。

☆ **スーパーユーザー**が操作方法の説明をいたします。

☆ DVDをお貸しします。 ☆ 現場に「これだけマニュアル」常備

消耗品入手先

セルの取り扱い業者

アグリ

<http://www.kk-agri.co.jp/>

日本精密科学株式会社

<http://www.nihon-exa-sci.com/HP/product/FNMR.htm>

試料管

石英試料管

5mm

3mm

2mm



水溶液用には、キャピラリーセル、扁平セル

講義

hyperfine structure

超微細構造の起源と解析方法

起源は 電子-核カップリング

幅は通常 数サブG~数十G

ESR 遷移の選択律

$$\Delta M_s = \pm 1 \text{ and } \Delta M_I = 0$$

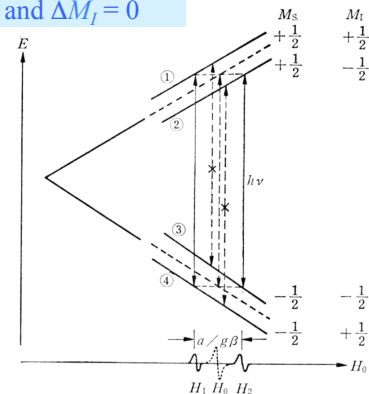


図 1.17 電子スピン ($S=1/2$) と核スピン ($I=1/2$) の超微細相互作用
[John E. Wertz, J. R. Bolton, *Electron Spin Resonance and Practical Application*, p. 39, McGraw-Hill Book Company (1972)]

「実用ESR入門」石津和彦(講談社)

ESR 遷移の選択律

$$\Delta M_s = \pm 1 \text{ and } \Delta M_I = 0$$

ROCH₂• の実測例

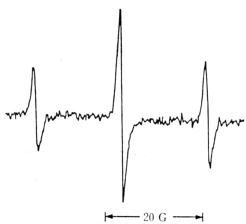


図 1.19 等価な2個の¹H核による超微細構造

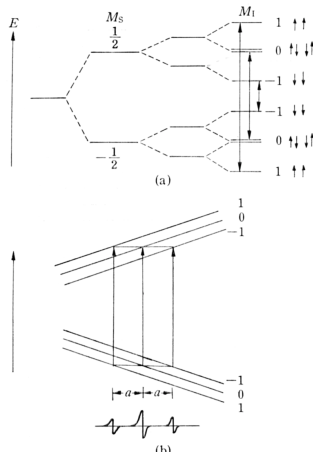
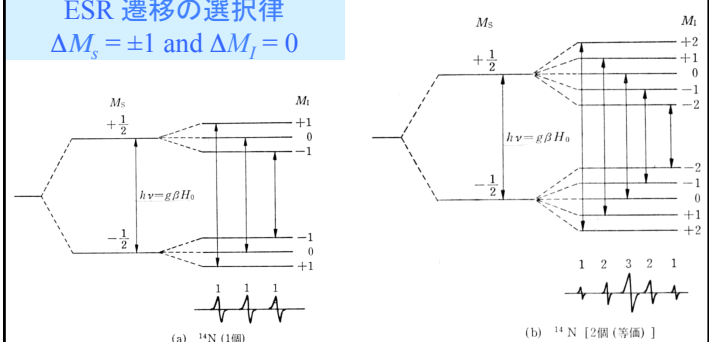


図 1.20 等価な2個の¹H核による超微細相互作用

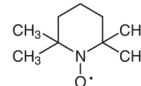
「実用ESR入門」石津和彦(講談社)

ESR 遷移の選択律

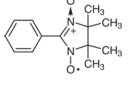
$$\Delta M_s = \pm 1 \text{ and } \Delta M_I = 0$$



(例) TEMPO



(例) ニトロニルニトロキシド

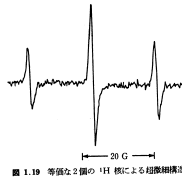


「実用ESR入門」石津和彦(講談社)

【Q】 スペクトル解析 ～超微細構造の例～

要点

等価な n 個の核から、二項展開係数 (${}_nC_r$) に対応した分裂本数と相対強度が観測される。



(次回実習のとき) 簡潔に紙面で回答願います。

- 1) $\text{CH}_3\cdot$ の ESR スペクトルの概形を予想せよ。
分裂本数とその相対強度が判ればよい。
(復習: ^{12}C は磁石ではないが、 ^1H は磁石)

講義

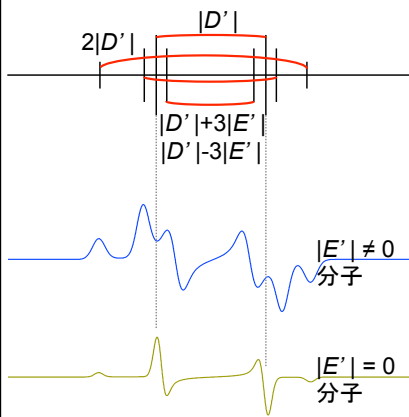
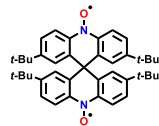
fine structure

微細構造の起源と解析方法

起源は 電子-電子カップリング
幅が実に数百~数千 G にもなる。

分子の配向がランダムなまま凍結させる

ex) ppp'p'TBSBDO

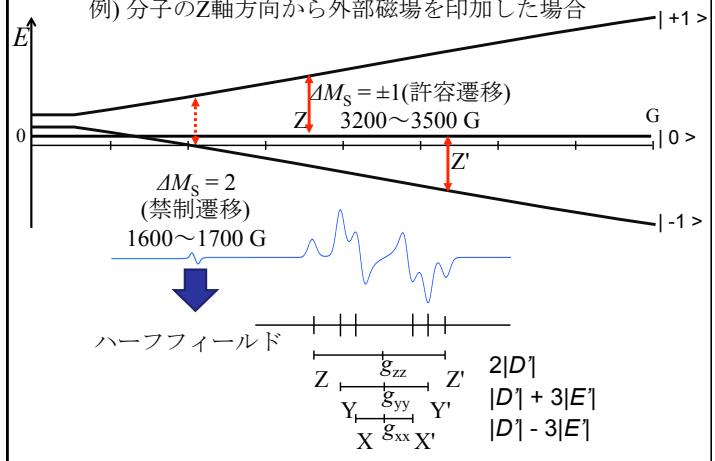


一般的なピラジカルは $|E'| \neq 0$

分子の対称性によっては $|E'| = 0$ となりうる

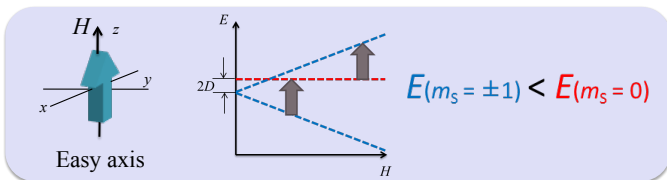
分子の配向がランダムなまま凍結させる

例) 分子のZ軸方向から外部磁場を印加した場合

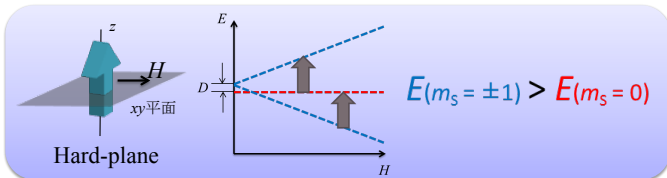


$S = 1$ の場合 でゼロ磁場分裂定数 $D < 0$

分子のZ軸方向から外部磁場を印加したシグナル



分子のZ軸に垂直に外部磁場を印加したシグナル



スペクトルからよみとる零磁場分裂定数は、超微細結合定数の場合と同じように、磁場単位 $D/g\mu_B, E/g\mu_B$ としてえられるから、これを D, E として表現しても混乱はない。なお、 $|T_x\rangle, |T_y\rangle, |T_z\rangle$ を基底とした行列表現 (3.55) から同じ結果をえる。 $H//x, y$ では間隔は D となることを付け加えておこう。

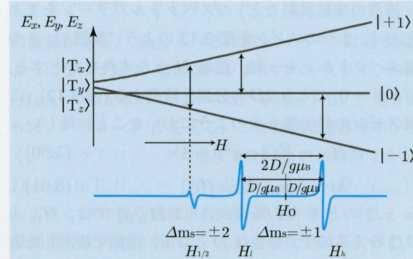


図 3.12 $H//z$ のエネルギー準位と微細構造

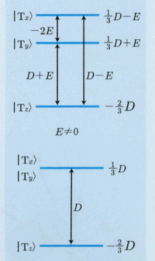
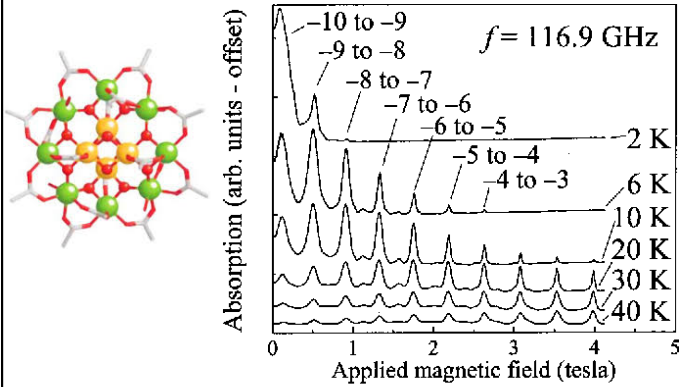


図 3.11 零磁場分裂 ($D > 0 > E$)

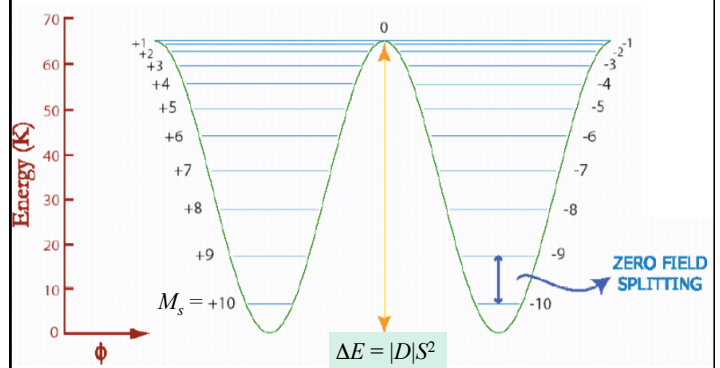
磁気共鳴-ESR
山内淳 (サイエンス社)

“Mn₁₂” (S = 10) 単結晶の ESR



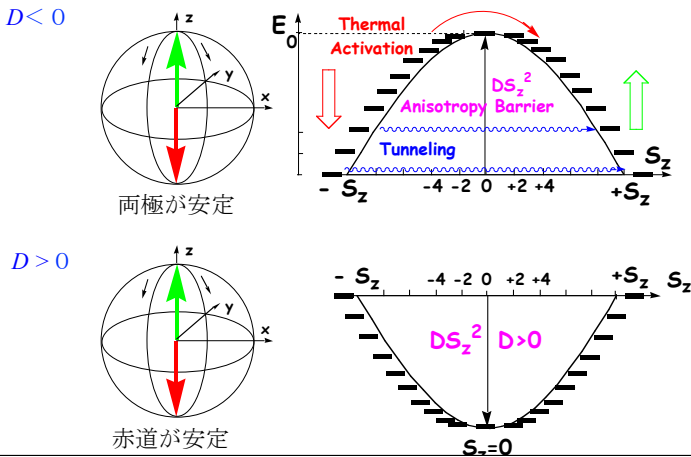
E は無い。2Dの等間隔

“Mn₁₂” (S = 10) 単結晶の ESR

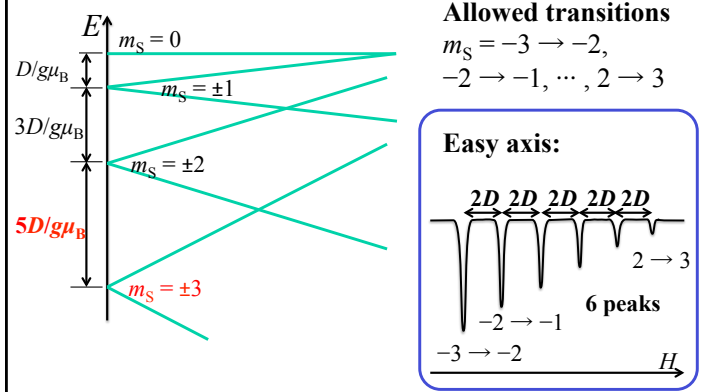


準位は $|D|M_s^2$ で規定される。

ポテンシャル形状はDの符号で決まる。



S = 3 の場合 で D < 0 のとき



低磁場側が強いつき D < 0, 高磁場側が強いつき D > 0

遷移選択律: $\Delta M_s = \pm 1$

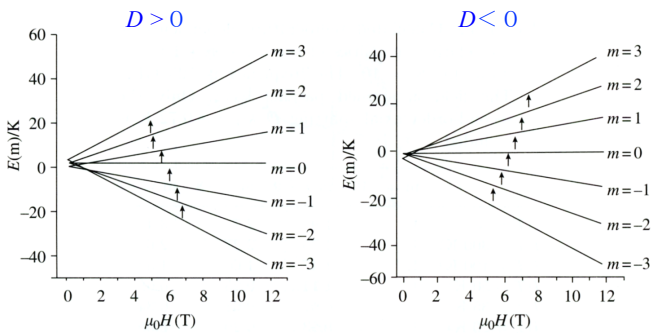
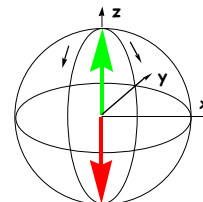


FIG. 3.24. Spin levels of an S = 3 state in a magnetic field parallel to the unique axis. Left, D/k_B = 0.40 K; right, D/k_B = -0.40 K. The transitions are calculated for a frequency of 150 GHz.

Molecular Nanomagnets, D. Gatteschi (Oxford Press)

単分子磁石の必要条件



異方性の3つの型

1. 軸異方性
2. ~~面異方性~~
3. ~~等方的~~

⇨ エネルギー障壁: $|D|S^2$

D < 0 ; 軸異方性

この証明に高磁場高周波数ESR (HF-EPR) が有効に利用された