

# 電子スピン共鳴装置 原理と装置説明

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  
2022年11月10日（木）



The screenshot shows a web browser displaying the UEC (University of Electro-Communications) website. The page title is "電子スピン共鳴装置" (Electron Spin Resonance Device). The URL is <http://www.cia.uec.ac.jp/hp/index.files/setsubi2011/n23elexsys.html>. The page content includes a navigation menu, a header for the Research Equipment Center, and a main section titled "設備紹介 電子スピン共鳴装置".

**管理情報**

|       |             |          |
|-------|-------------|----------|
| 製品名   | : Brucker 社 | ELEXSYS  |
| 管理部門  | : 基盤研究設備部門  | 分析・計測機器室 |
| 管理責任者 | : 石田尚行      | 先進理工学専攻  |

**装置概要**

- 静磁場中に置かれた常磁性体中の不対電子にマイクロ波を照射し、吸収信号を観測する装置（不対電子は静磁場中に置かれた時、二つのエネルギー状態に分裂する）
- 液体ヘリウムあるいは液体窒素を用いたクライオスタットの利用により低温の測定が可能
- 光照射用キャビティ、スピン定量用デュアルキャビティ、プログラマブルゴニオメーターを用いた測定が可能
- 用途
  - 化学変化に伴う中間体の確認・追跡
  - 高スピン化合物のスピン多重度の決定
  - 生体分子系の集合状態や運動状態の解明
  - 固体表面の格子欠陥の構造解析

**関連リンク**

- 研究設備センタートップ
- 先端研究設備部門
- 低温部門
- English
- 大学ホーム
- 設備予約システム実行 (学内のみ)

**学内向けコンテンツ**

- 学内向け情報
- 学内利用案内
- 設備予約システム情報

**学外向けコンテンツ**

- 設備紹介
- 学外利用案内
- 学外の方は9設備をご利用いただけます

**お問い合わせメール**

- 一般問合せ
- 学外利用問合せ

**設備紹介 電子スピン共鳴装置**



The photograph shows the ELEXSYS device, a large, complex piece of scientific equipment used for Electron Spin Resonance (ESR) measurements. It features a large, white, cylindrical cryostat and a computer workstation with a monitor and keyboard. The device is situated in a laboratory environment.

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マテリアル科学・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”



東6号館  
138号室

分光器／制御・解析  
コンピューター

マイクロ波発信器  
周波数カウンター

温度  
調節機

電磁石

冷却水  
循環器

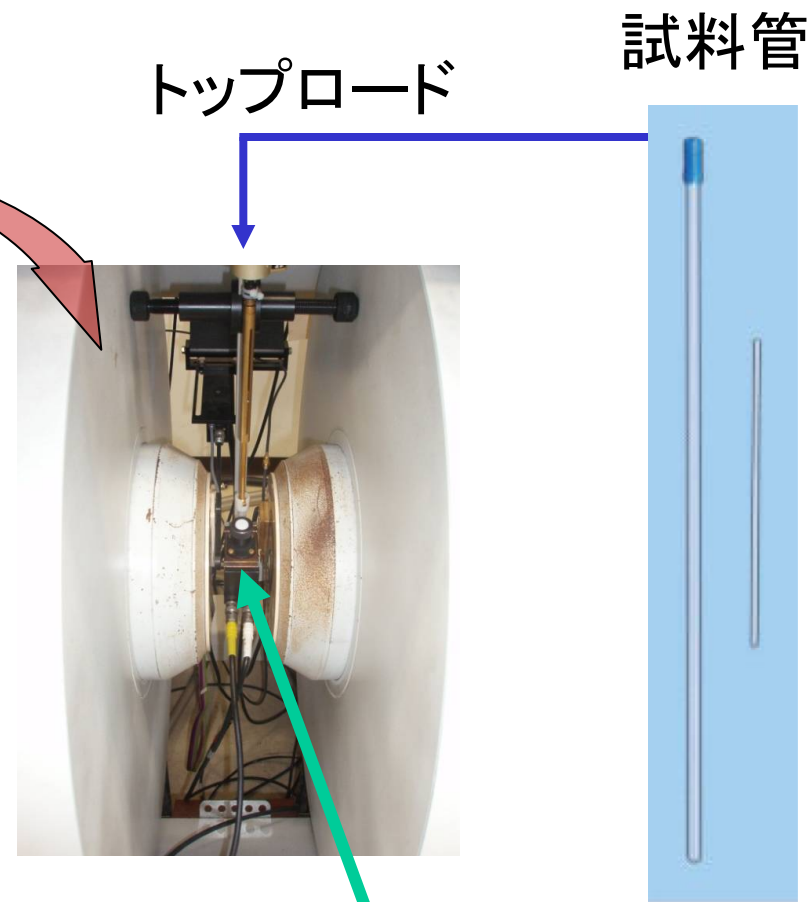
励磁用  
電源



# 【1.1】 ESR (EPR) とは



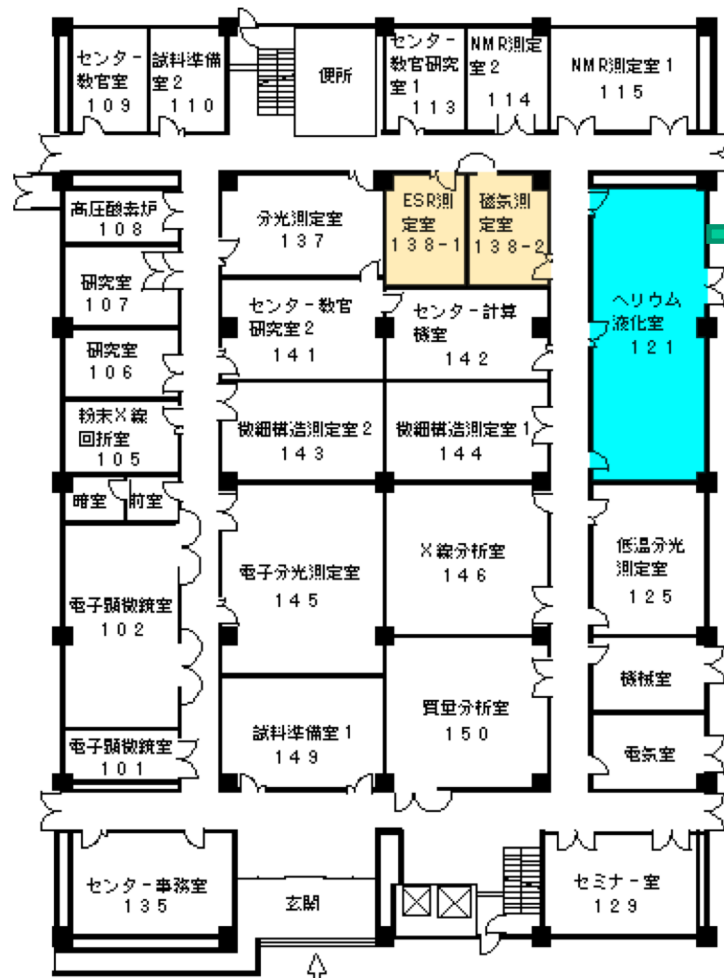
東6-138-1 ESR測定室



キャビティ  
(共振箱)

# 【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  
およびその付属低温室は同じ建物にある。

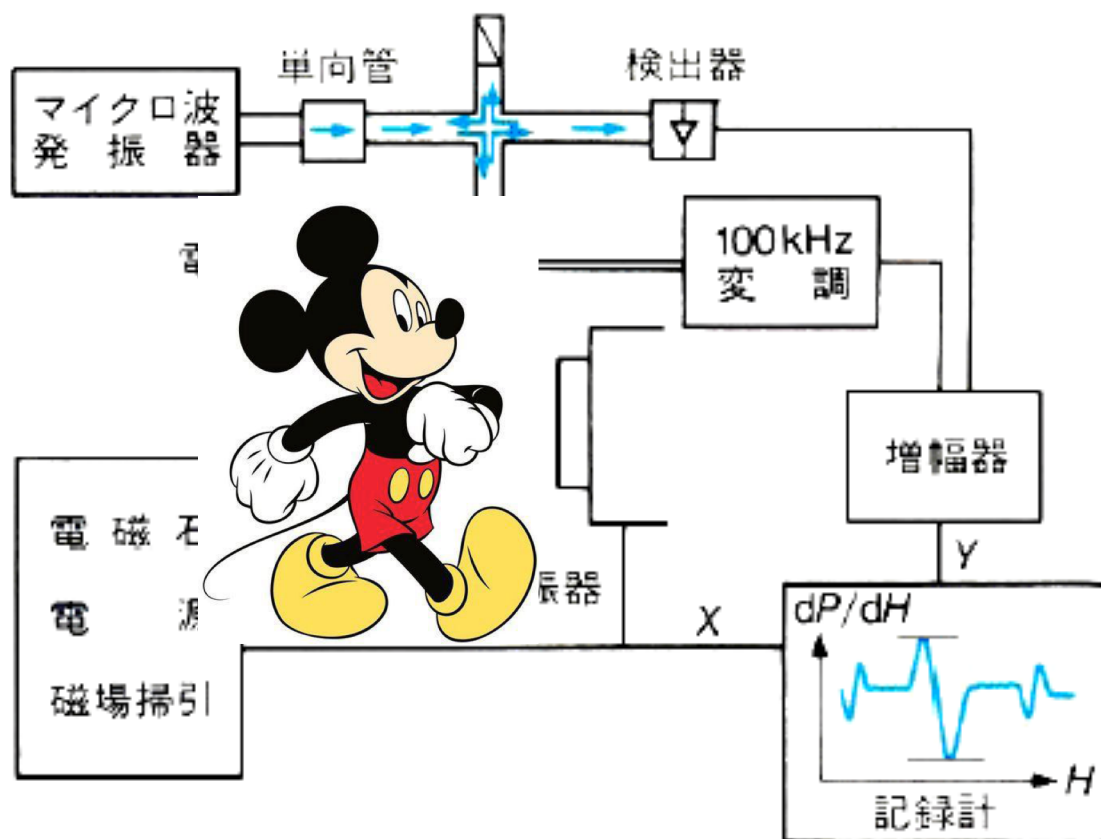


低温室にあるヘリウム液化器

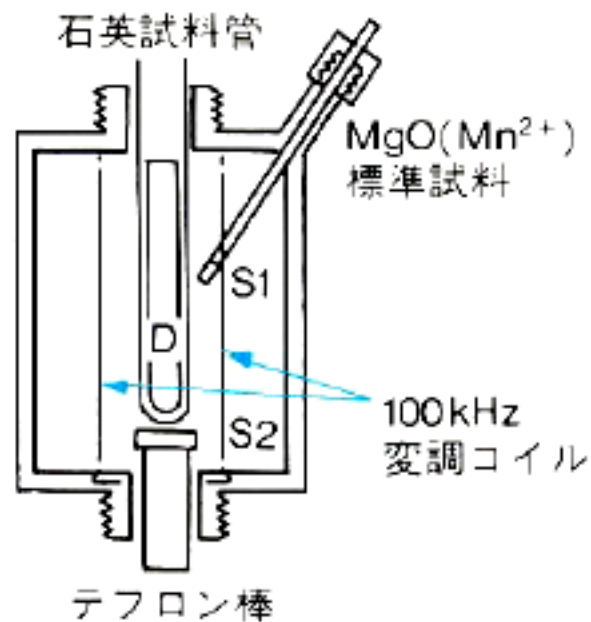


固体物性科学者・材料科学者は、低温と仲良し。

# 【1.1】 ESR (EPR) とは



マイクロ波空洞共振器(キャビティ)



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 62:788–795 (2009)

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

Yusuke Ikebata,<sup>1</sup> Hideo Sato-Akaba,<sup>2</sup> Takashi Aoyama,<sup>3</sup> Hirotsada Fujii,<sup>4</sup> Kouichi Itoh,<sup>5</sup> and Hiroshi Hirata<sup>2\*</sup>

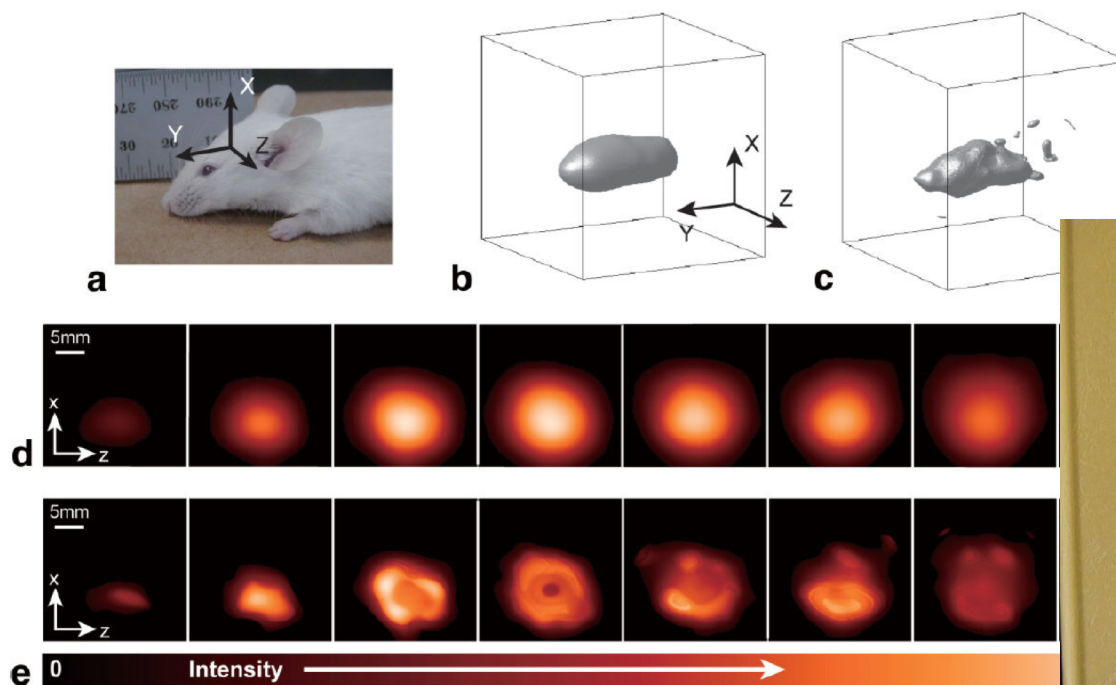


FIG. 7. EPR images of hydroxymethyl-PROXYL in the head of a subject mouse. **a:** Relation between the body of a mouse and the laboratory space coordinates. **b:** Surface-rendered image obtained with a conventional method ( $c = 2.5$ ). The field-of-view image was  $50 \times 50 \times 50$  mm. **c:** Surface-rendered high-resolution image obtained from the blurred image in (b). **d:** Axial-slice images of the 3D image in (b). **e:** Axial-slice images of the 3D high-resolution image in (c). In (d) and (e), images were generated from the blurred 3D image in (b). **f:** Intensity scale bar. Background noise of  $<10\%$  of the maximum signal intensity in the data set was suppressed by iterative calculation. Iteration was terminated at  $n = 20$  with a threshold  $s$  of  $5 \times 10^{-5}$ . This iterative calculation took 245 s. The acquisition time of the 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-PROXYL in the head of the mouse.

# ESRイメージング

—電子スピン共鳴断層映像と応用—

大野 桂一 編著

アイピーシー

## 【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

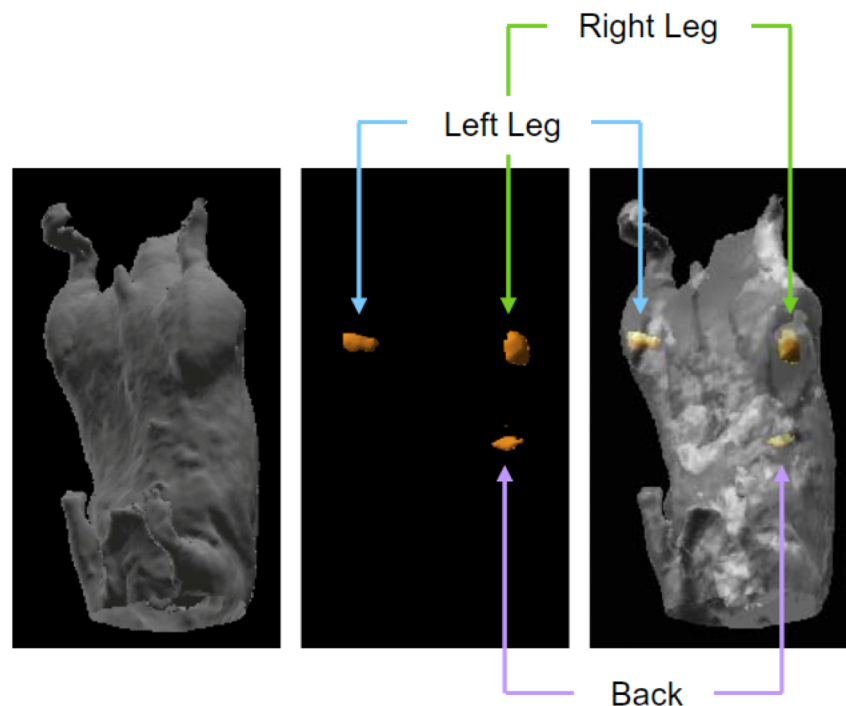
Journal of Magnetic Resonance 207 (2010) 69–77

### In vivo multisite oximetry using EPR–NMR coimaging

R. Ahmad<sup>a,\*</sup>, G. Caia<sup>a</sup>, L.C. Potter<sup>b</sup>, S. Petryakov<sup>a</sup>, P. Kuppusamy<sup>a</sup>, J.L. Zweier<sup>a,\*\*</sup>

<sup>a</sup> Center for Biomedical EPR Spectroscopy and Imaging, Davis Heart and Lung Research Institute, Department of Internal Medicine, The Ohio State University, Columbus,

<sup>b</sup> Department 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

## 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  
C<sub>60</sub>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

スピンラベルとスピンプローブ  
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  
非酸化物、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

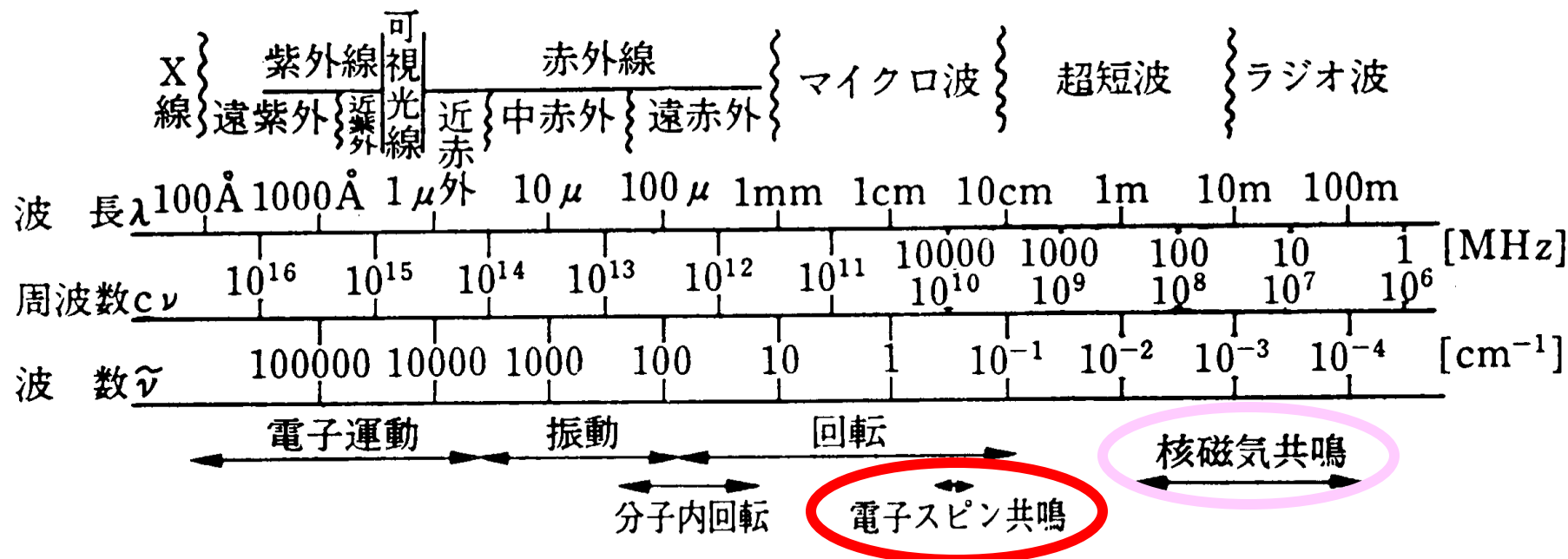


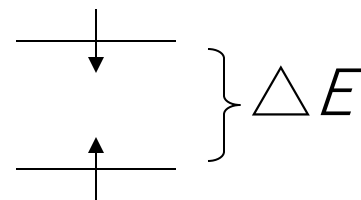
図 1.1 分子による電磁波の吸収

〔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）〕

磁気共鳴の基本方程式

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

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

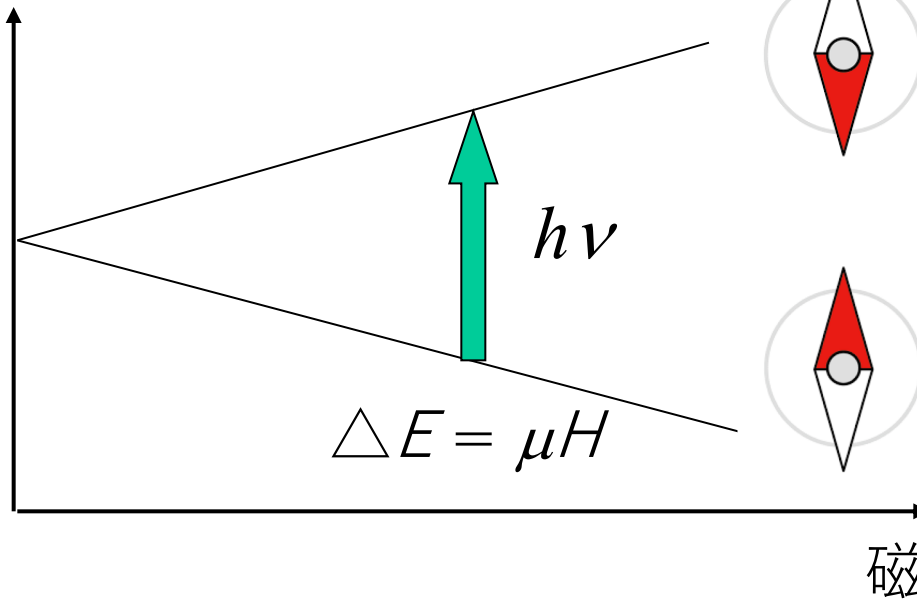


$\mu$ はボーア磁子（電子の場合）など測定対象の磁性粒子のモーメント

# 【1.2】 マイクロ波とは

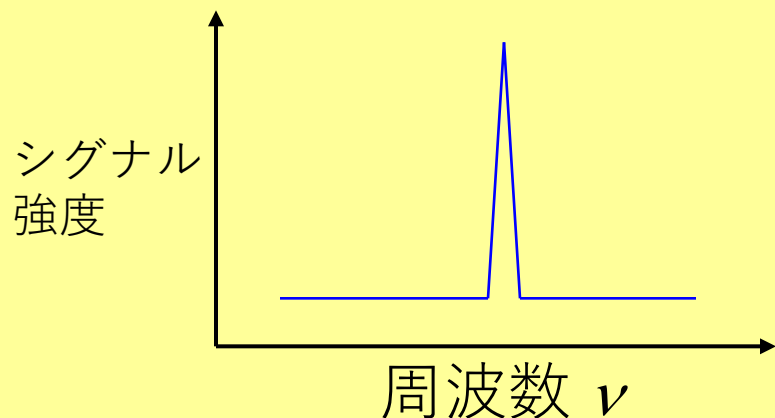
エネルギー  
 $E$

電子は  $S = 1/2$   
多重度は  $2S + 1 = 2$   
ゆえに(零磁場で)  
二重縮重  
準位は  $M_s = -1/2, 1/2$

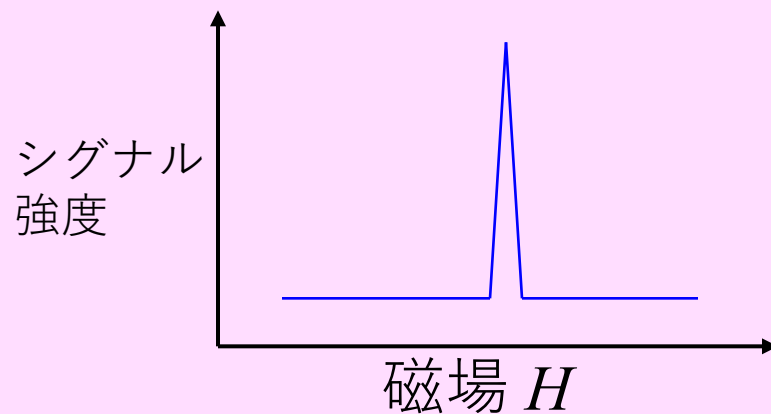


2種類の手法のうち、こちら(右)が主流

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



## 【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。

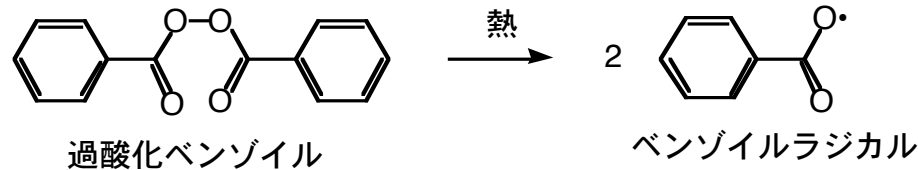
- 高反応性、生体関連反応、  
エレクトロニクス関連物性（電導性、磁性）

## 【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)



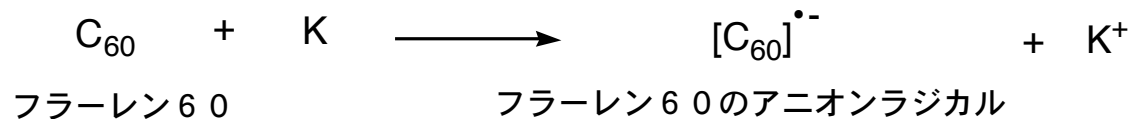
### ② 自然界にもともと存在するものもある

例) NO, NO<sub>2</sub> 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)

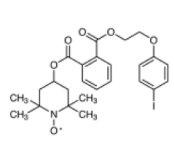
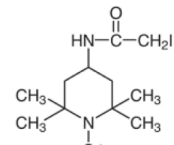
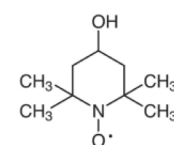
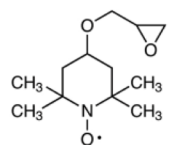
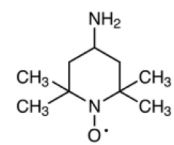
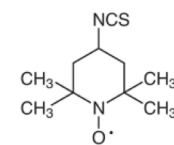
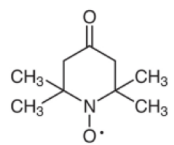
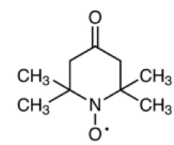
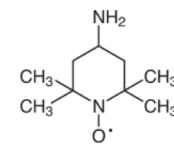
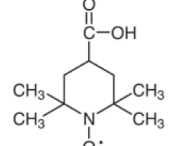
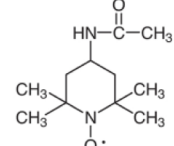
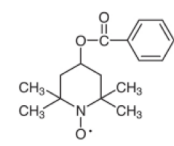


## 【2.2】 安定ラジカル

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

|   |               |       |        |             |           |               |   |       |       |        |            |           |              |  |       |       |        |            |           |               |
|---|---------------|-------|--------|-------------|-----------|---------------|---|-------|-------|--------|------------|-----------|--------------|--|-------|-------|--------|------------|-----------|---------------|
|  <p>4-(2-Iodo-1-ethoxyethyl)carbamoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl</p> <table border="1"><tr><td>製品コード</td><td>I0908</td></tr><tr><td>CAS RN</td><td></td></tr><tr><td>純度 (試験方法)</td><td>&gt;95.0%(HPLC)</td></tr></table> <p><a href="#">詳細を見る</a></p> <p><input type="checkbox"/> 比較する</p>        | 製品コード         | I0908 | CAS RN |             | 純度 (試験方法) | >95.0%(HPLC)  |  <p>4-(2-Iodoacetamido)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-Oxyl Free Radical</p> <table border="1"><tr><td>製品コード</td><td>I0487</td></tr><tr><td>CAS RN</td><td>25713-24-0</td></tr><tr><td>純度 (試験方法)</td><td>&gt;98.0%(HPLC)</td></tr></table> <p><a href="#">詳細を見る</a></p> <p><input type="checkbox"/> 比較する</p>                   | 製品コード | I0487 | CAS RN | 25713-24-0 | 純度 (試験方法) | >98.0%(HPLC) |  <p>4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-Oxyl Free Radical</p> <table border="1"><tr><td>製品コード</td><td>H0865</td></tr><tr><td>CAS RN</td><td>2226-96-2</td></tr><tr><td>純度 (試験方法)</td><td>&gt;98.0%(GC)</td></tr></table> <p>化審法: 5-6249</p> <p><a href="#">詳細を見る</a></p> <p><input type="checkbox"/> 比較する</p>                      | 製品コード | H0865 | CAS RN | 2226-96-2  | 純度 (試験方法) | >98.0%(GC)    |
| 製品コード   | I0908         |       |        |             |           |               |   |       |       |        |            |           |              |  |       |       |        |            |           |               |
| CAS RN  |               |       |        |             |           |               |   |       |       |        |            |           |              |  |       |       |        |            |           |               |
| 純度 (試験方法)   | >95.0%(HPLC)  |       |        |             |           |               |   |       |       |        |            |           |              |  |       |       |        |            |           |               |
| 製品コード   | I0487         |       |        |             |           |               |   |       |       |        |            |           |              |  |       |       |        |            |           |               |
| CAS RN  | 25713-24-0    |       |        |             |           |               |   |       |       |        |            |           |              |  |       |       |        |            |           |               |
| 純度 (試験方法)   | >98.0%(HPLC)  |       |        |             |           |               |   |       |       |        |            |           |              |  |       |       |        |            |           |               |
| 製品コード   | H0865         |       |        |             |           |               |   |       |       |        |            |           |              |  |       |       |        |            |           |               |
| CAS RN  | 2226-96-2     |       |        |             |           |               |   |       |       |        |            |           |              |  |       |       |        |            |           |               |
| 純度 (試験方法)   | >98.0%(GC)    |       |        |             |           |               |   |       |       |        |            |           |              |  |       |       |        |            |           |               |
|  <p>4-Glycidyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-Oxyl Free Radical</p> <table border="1"><tr><td>製品コード</td><td>O0555</td></tr><tr><td>CAS RN</td><td>122413-85-8</td></tr><tr><td>純度 (試験方法)</td><td>&gt;95.0%(GC)(T)</td></tr></table> <p><a href="#">詳細を見る</a></p> <p><input type="checkbox"/> 比較する</p> | 製品コード         | O0555 | CAS RN | 122413-85-8 | 純度 (試験方法) | >95.0%(GC)(T) |  <p>4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-Oxyl Free Radical (purified by sublimation)</p> <table border="1"><tr><td>製品コード</td><td>A3235</td></tr><tr><td>CAS RN</td><td>14691-88-4</td></tr><tr><td>純度 (試験方法)</td><td>&gt;98.0%(GC)</td></tr></table> <p><a href="#">詳細を見る</a></p> <p><input type="checkbox"/> 比較する</p>      | 製品コード | A3235 | CAS RN | 14691-88-4 | 純度 (試験方法) | >98.0%(GC)   |  <p>4-Isothiocyanato-2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-Oxyl Free Radical (purified by sublimation)</p> <table border="1"><tr><td>製品コード</td><td>I0486</td></tr><tr><td>CAS RN</td><td>36410-81-8</td></tr><tr><td>純度 (試験方法)</td><td>&gt;97.0%(GC)(T)</td></tr></table> <p><a href="#">詳細を見る</a></p> <p><input type="checkbox"/> 比較する</p>   | 製品コード | I0486 | CAS RN | 36410-81-8 | 純度 (試験方法) | >97.0%(GC)(T) |
| 製品コード   | O0555         |       |        |             |           |               |   |       |       |        |            |           |              |  |       |       |        |            |           |               |
| CAS RN  | 122413-85-8   |       |        |             |           |               |   |       |       |        |            |           |              |  |       |       |        |            |           |               |
| 純度 (試験方法)   | >95.0%(GC)(T) |       |        |             |           |               |   |       |       |        |            |           |              |  |       |       |        |            |           |               |
| 製品コード   | A3235         |       |        |             |           |               |   |       |       |        |            |           |              |  |       |       |        |            |           |               |
| CAS RN  | 14691-88-4    |       |        |             |           |               |   |       |       |        |            |           |              |  |       |       |        |            |           |               |
| 純度 (試験方法)   | >98.0%(GC)    |       |        |             |           |               |   |       |       |        |            |           |              |  |       |       |        |            |           |               |
| 製品コード   | I0486         |       |        |             |           |               |   |       |       |        |            |           |              |  |       |       |        |            |           |               |
| CAS RN  | 36410-81-8    |       |        |             |           |               |   |       |       |        |            |           |              |  |       |       |        |            |           |               |
| 純度 (試験方法)   | >97.0%(GC)(T) |       |        |             |           |               |   |       |       |        |            |           |              |  |       |       |        |            |           |               |
|  <p>4-Oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-Oxyl Free Radical</p> <table border="1"><tr><td>製品コード</td><td>O0266</td></tr><tr><td>CAS RN</td><td>2896-70-0</td></tr><tr><td>純度 (試験方法)</td><td>&gt;95.0%(GC)(T)</td></tr></table> <p><a href="#">詳細を見る</a></p> <p><input type="checkbox"/> 比較する</p>           | 製品コード         | O0266 | CAS RN | 2896-70-0   | 純度 (試験方法) | >95.0%(GC)(T) |  <p>4-Oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-Oxyl Free Radical (purified by sublimation)</p> <table border="1"><tr><td>製品コード</td><td>O0521</td></tr><tr><td>CAS RN</td><td>2896-70-0</td></tr><tr><td>純度 (試験方法)</td><td>&gt;98.0%(GC)</td></tr></table> <p><a href="#">詳細を見る</a></p> <p><input type="checkbox"/> 比較する</p>         | 製品コード | O0521 | CAS RN | 2896-70-0  | 純度 (試験方法) | >98.0%(GC)   |  <p>4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-Oxyl Free Radical</p> <table border="1"><tr><td>製品コード</td><td>A1343</td></tr><tr><td>CAS RN</td><td>14691-88-4</td></tr><tr><td>純度 (試験方法)</td><td>&gt;97.0%(GC)</td></tr></table> <p><a href="#">詳細を見る</a></p> <p><input type="checkbox"/> 比較する</p>   | 製品コード | A1343 | CAS RN | 14691-88-4 | 純度 (試験方法) | >97.0%(GC)    |
| 製品コード   | O0266         |       |        |             |           |               |   |       |       |        |            |           |              |  |       |       |        |            |           |               |
| CAS RN  | 2896-70-0     |       |        |             |           |               |   |       |       |        |            |           |              |  |       |       |        |            |           |               |
| 純度 (試験方法)   | >95.0%(GC)(T) |       |        |             |           |               |   |       |       |        |            |           |              |  |       |       |        |            |           |               |
| 製品コード   | O0521         |       |        |             |           |               |   |       |       |        |            |           |              |  |       |       |        |            |           |               |
| CAS RN  | 2896-70-0     |       |        |             |           |               |   |       |       |        |            |           |              |  |       |       |        |            |           |               |
| 純度 (試験方法)   | >98.0%(GC)    |       |        |             |           |               |   |       |       |        |            |           |              |  |       |       |        |            |           |               |
| 製品コード   | A1343         |       |        |             |           |               |   |       |       |        |            |           |              |  |       |       |        |            |           |               |
| CAS RN  | 14691-88-4    |       |        |             |           |               |   |       |       |        |            |           |              |  |       |       |        |            |           |               |
| 純度 (試験方法)   | >97.0%(GC)    |       |        |             |           |               |   |       |       |        |            |           |              |  |       |       |        |            |           |               |
|  <p>4-Carboxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-Oxyl Free Radical</p> <table border="1"><tr><td>製品コード</td><td>C1428</td></tr><tr><td>CAS RN</td><td>37149-18-1</td></tr><tr><td>純度 (試験方法)</td><td>&gt;97.0%(GC)(T)</td></tr></table> <p><a href="#">詳細を見る</a></p> <p><input type="checkbox"/> 比較する</p>    | 製品コード         | C1428 | CAS RN | 37149-18-1  | 純度 (試験方法) | >97.0%(GC)(T) |  <p>4-Acetamido-2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-Oxyl Free Radical [Catalyst for Oxidation]</p> <table border="1"><tr><td>製品コード</td><td>A1348</td></tr><tr><td>CAS RN</td><td>14691-89-5</td></tr><tr><td>純度 (試験方法)</td><td>&gt;98.0%(GC)</td></tr></table> <p><a href="#">詳細を見る</a></p> <p><input type="checkbox"/> 比較する</p> | 製品コード | A1348 | CAS RN | 14691-89-5 | 純度 (試験方法) | >98.0%(GC)   |  <p>4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-Oxyl Benzoate Free Radical [Catalyst for Oxidation]</p> <table border="1"><tr><td>製品コード</td><td>H0878</td></tr><tr><td>CAS RN</td><td>3225-26-1</td></tr><tr><td>純度 (試験方法)</td><td>&gt;97.0%(GC)(T)</td></tr></table> <p><a href="#">詳細を見る</a></p> <p><input type="checkbox"/> 比較する</p> | 製品コード | H0878 | CAS RN | 3225-26-1  | 純度 (試験方法) | >97.0%(GC)(T) |
| 製品コード   | C1428         |       |        |             |           |               |   |       |       |        |            |           |              |  |       |       |        |            |           |               |
| CAS RN  | 37149-18-1    |       |        |             |           |               |   |       |       |        |            |           |              |  |       |       |        |            |           |               |
| 純度 (試験方法)   | >97.0%(GC)(T) |       |        |             |           |               |   |       |       |        |            |           |              |  |       |       |        |            |           |               |
| 製品コード   | A1348         |       |        |             |           |               |   |       |       |        |            |           |              |  |       |       |        |            |           |               |
| CAS RN  | 14691-89-5    |       |        |             |           |               |   |       |       |        |            |           |              |  |       |       |        |            |           |               |
| 純度 (試験方法)   | >98.0%(GC)    |       |        |             |           |               |   |       |       |        |            |           |              |  |       |       |        |            |           |               |
| 製品コード   | H0878         |       |        |             |           |               |   |       |       |        |            |           |              |  |       |       |        |            |           |               |
| CAS RN  | 3225-26-1     |       |        |             |           |               |   |       |       |        |            |           |              |  |       |       |        |            |           |               |
| 純度 (試験方法)   | >97.0%(GC)(T) |       |        |             |           |               |   |       |       |        |            |           |              |  |       |       |        |            |           |               |



# 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

# 基本的事柄

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（ $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$ 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（ $^1\text{H}$ 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

# ESR 遷移の選択律

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

電子からのゼーマン効果  
(途中から点線)に加えて  
核からのゼーマン効果を  
上下に乗せて描いてある。

電子では安定側を $M_S$ 負に選ぶ。  
核は電子と逆向きが安定。

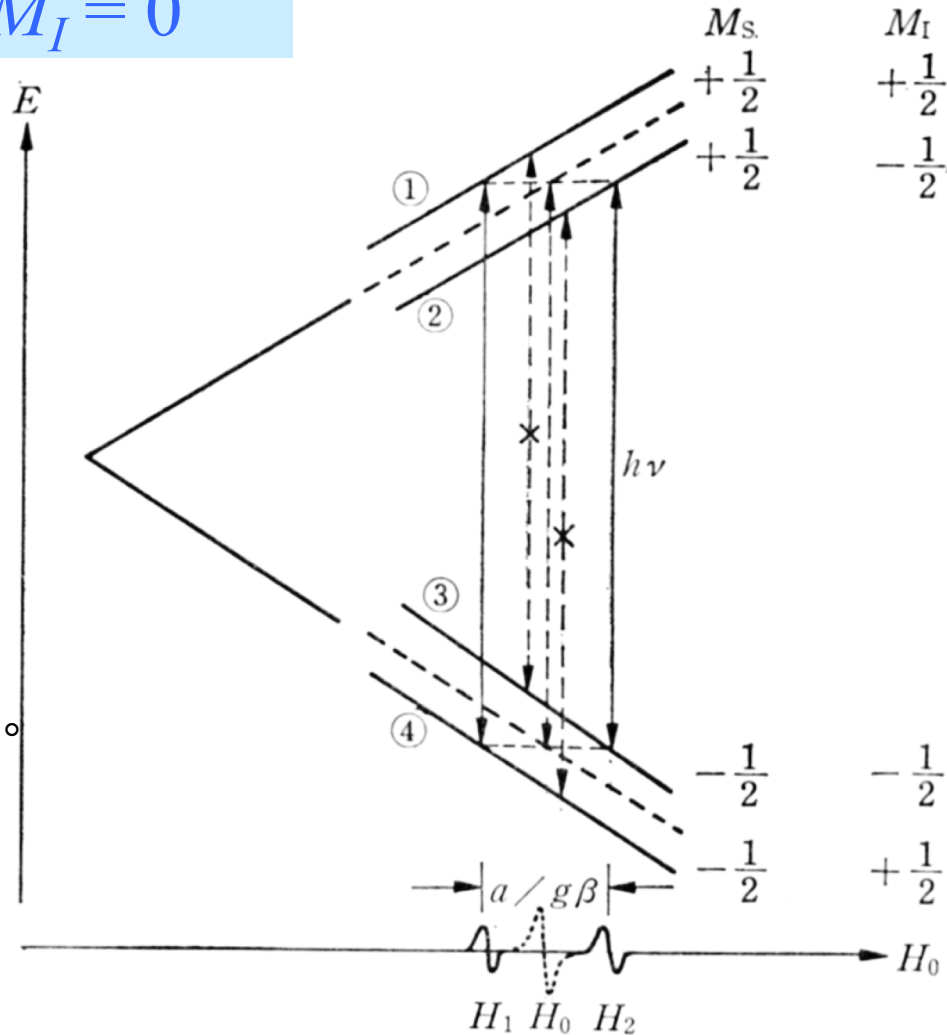


図 1.17 電子スピン ( $S=1/2$ ) と核スピン ( $I=1/2$ ) の超微細相互作用  
〔John E. Wertz, J. R. Bolton, *Electron Spin Resonance and Practical Application*, p. 39, McGraw-Hill Book Company (1972)〕

# ESR 遷移の選択律

$\Delta M_S = \pm 1$  and  $\Delta M_I = 0$

## ROCH<sub>2</sub>• の実測例

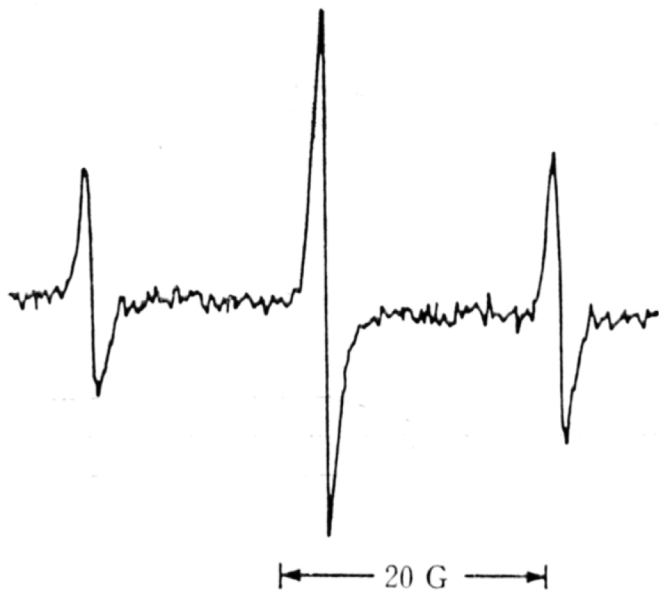


図 1.19 等価な 2 個の <sup>1</sup>H 核による超微細構造

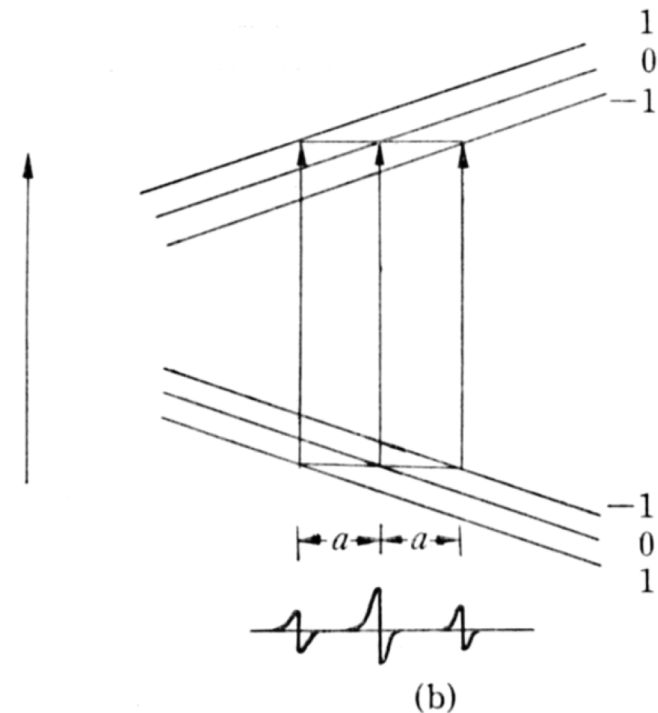
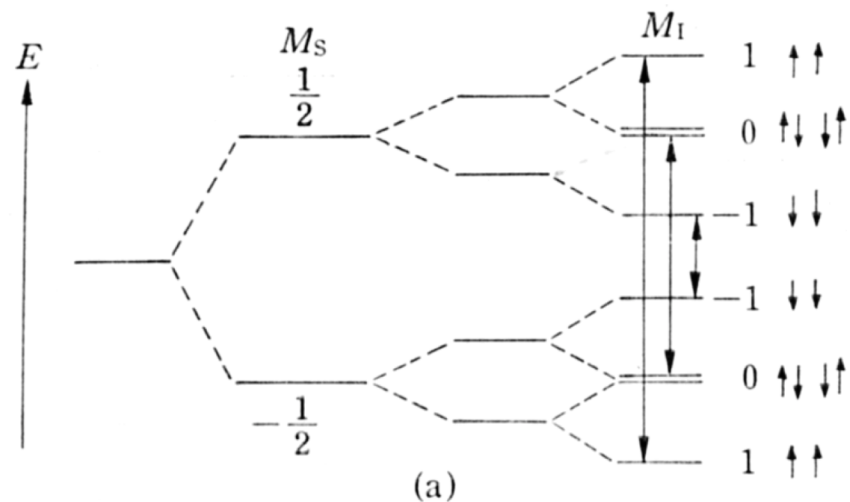
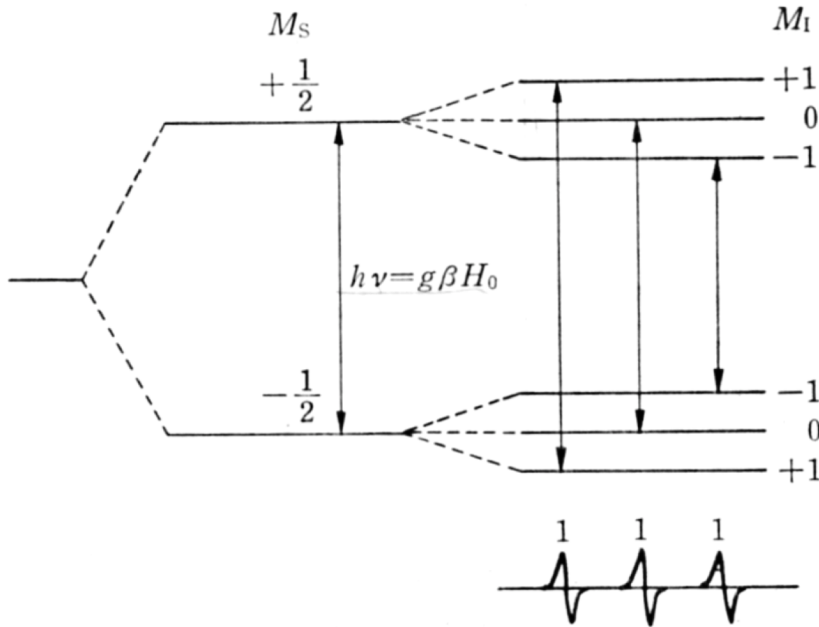


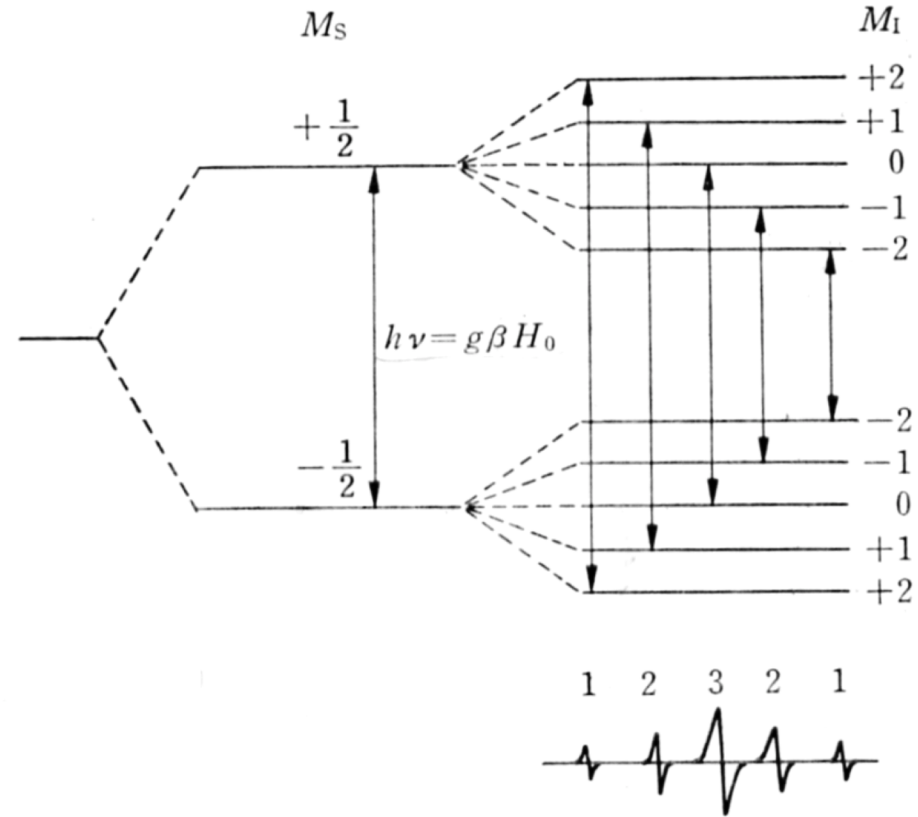
図 1.20 等価な 2 個の <sup>1</sup>H 核による超微細相互作用

# ESR 遷移の選択律

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

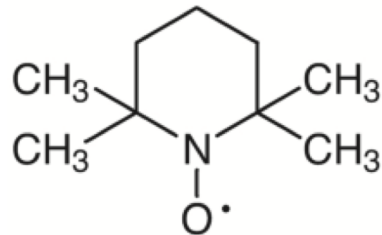


(a)  $^{14}\text{N}$  (1個) 窒素の核スピンは  $I=1$

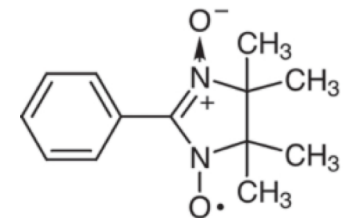


(b)  $^{14}\text{N}$  [2個 (等価)]

(例) TEMPO

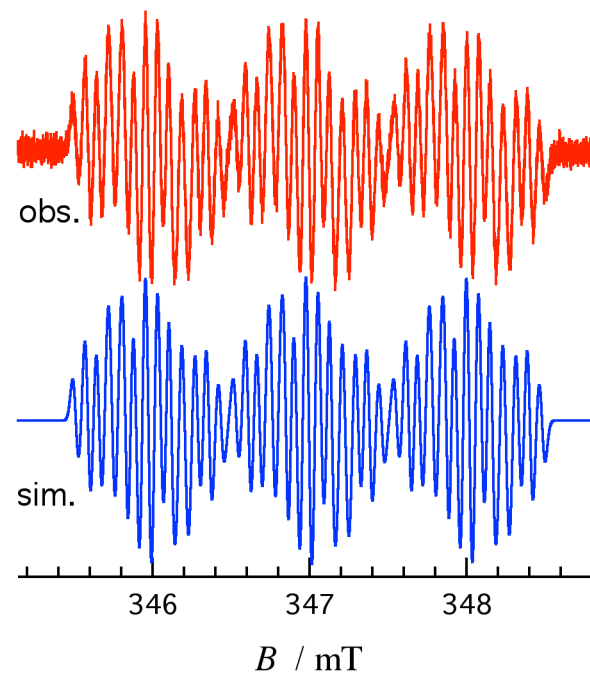
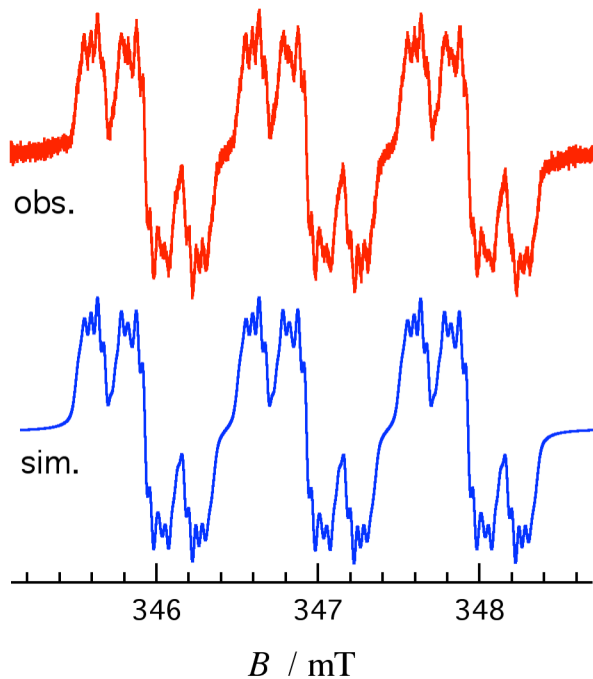
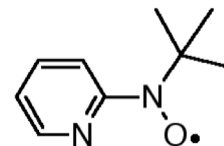
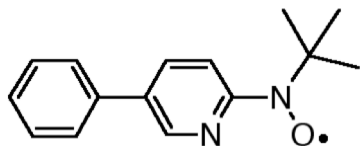


(例) ニトロニルニトロキシド



# 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

# 【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 ( ${}_n C_r$ ) に対応した分裂本数と相対強度が観測される。

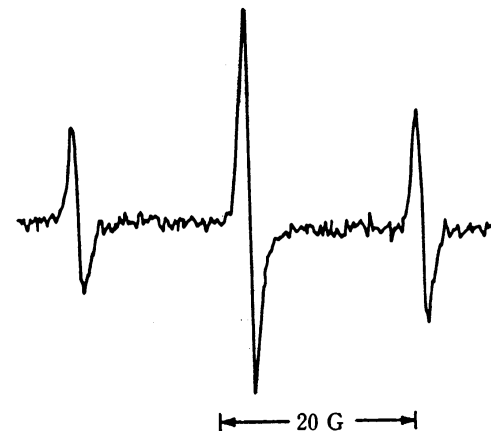


図 1.19 等価な 2 個の  $^1\text{H}$  核による超微細構造

(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:  $^{12}\text{C}$  は磁石ではないが、 $^1\text{H}$  は磁石)

# 講義

## fine structure

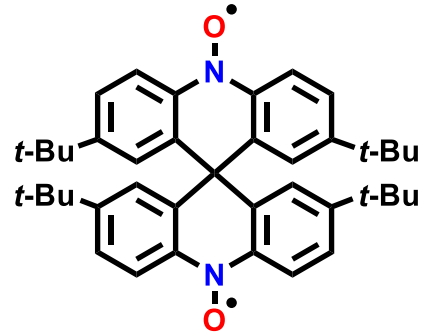
微細構造の起源と解析方法

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。

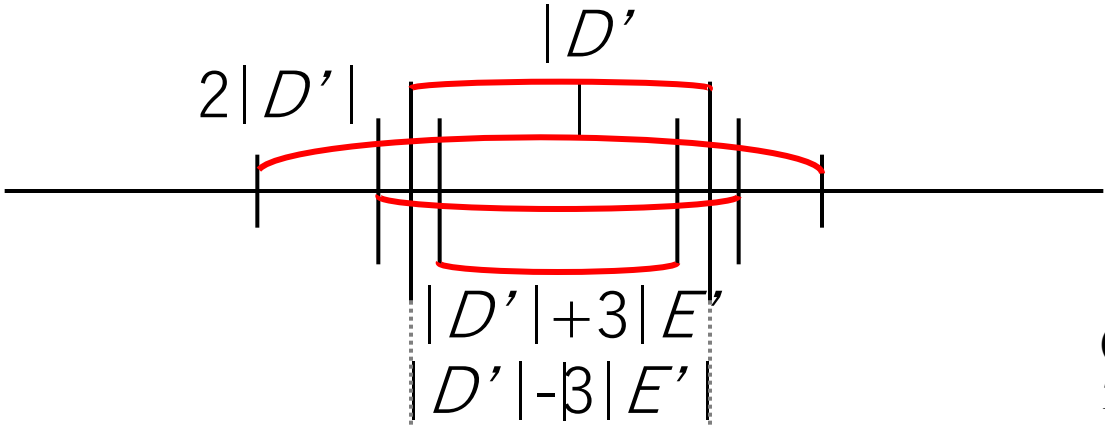


ビラジカル分子の配向がランダムな凍結溶液

ex) ppp'p'TBSBDO

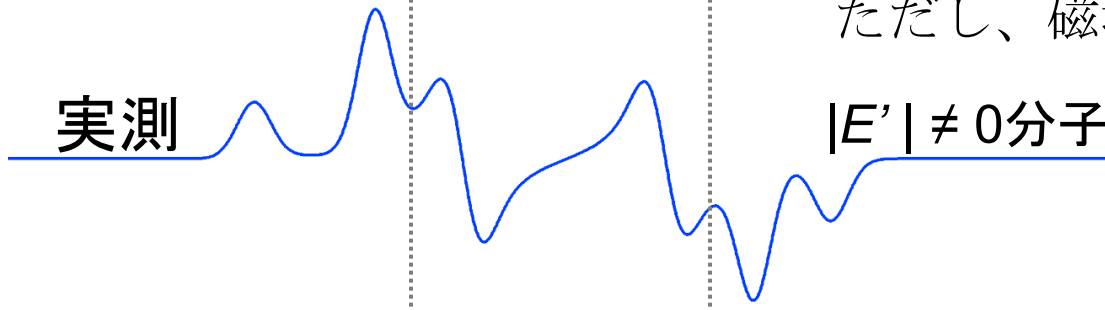


(K. Ichihashi et al. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 3909; *Tetrahedron Lett.* **2020**, *61*, 152428.)



( $D, E$  はゼロ磁場分裂エネルギーの記号 ;  
ただし、磁場単位なので'を付けてある)

実測



$|E'| \neq 0$  分子

一般的なビラジカルは  
 $|E'| \neq 0$

モデル  
Sim.



$|E'| = 0$  分子

分子の対称性によっては  
 $|E'| = 0$  となりうる

話を簡単にするため、z異方軸、xy等価

溶液では分子運動により  $x, y, z$  が平均化される。

**固体（凍結溶液を含む）の場合、 $x, y, z$  は分離。**

異方性の表現方法（右図）：

$x, y, z$  のうち、**突出したものを  $z$  に選ぶ。**

**残りの2つ（ $x, y$  とする）の平均からの差を  $D$  で表す。** 次に、 $x$  と  $y$  にも差が見出されたとする。その差を  $2E$  とおく。順番が  $z, y, x$  または  $x, y, z$  となるように  $x, y$  を選ぶ。

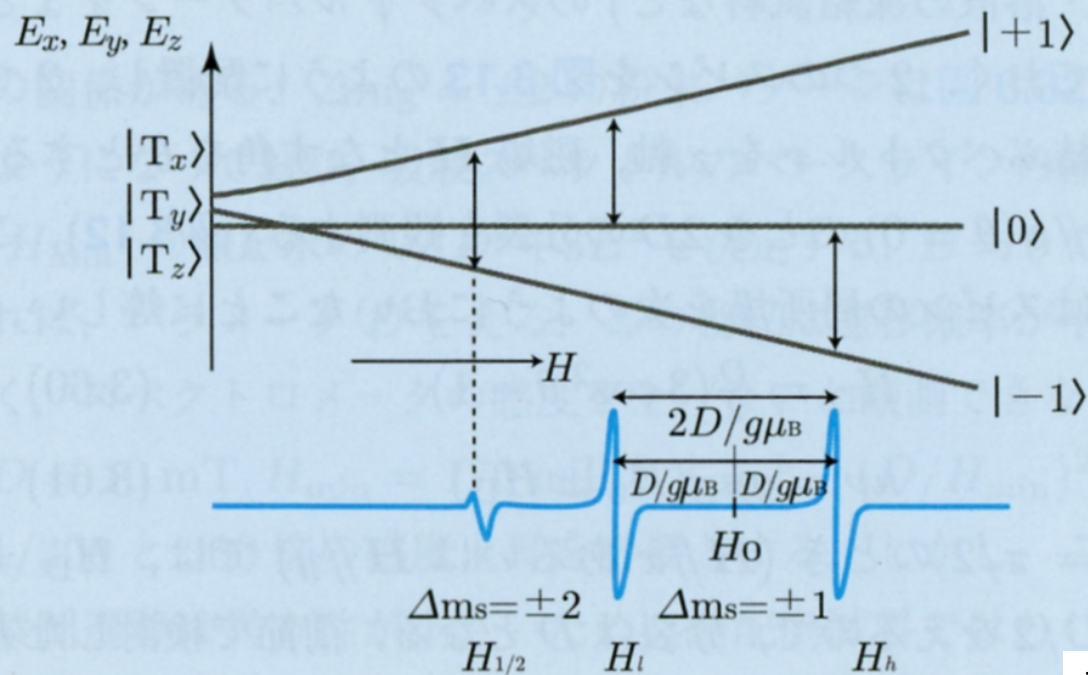


図 3.12  $H // z$  のエネルギー準位と微細構造

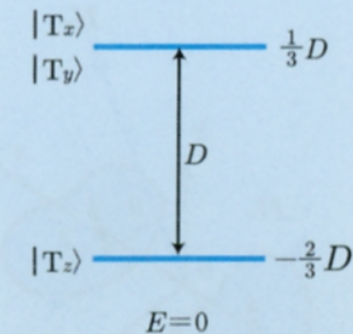
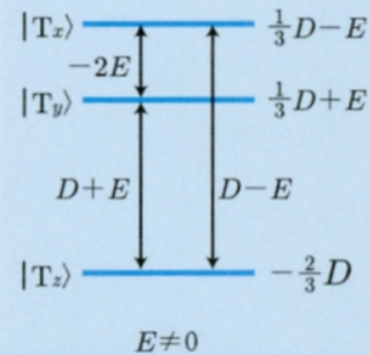


図 3.11 零磁場分裂 ( $D > 0 > E$ )

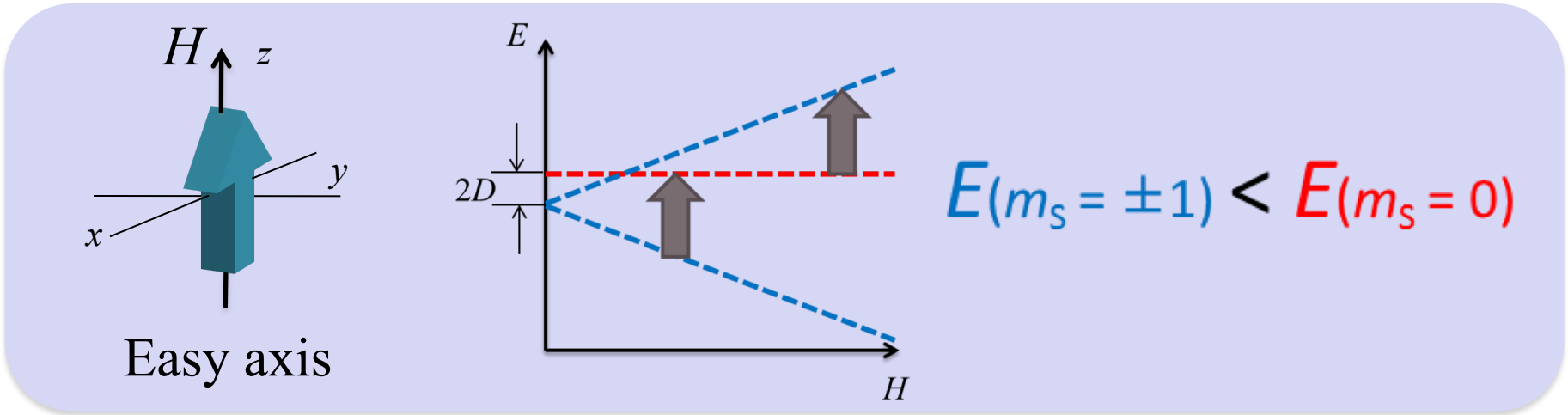
磁気共鳴-ESR

山内淳（サイエンス社）

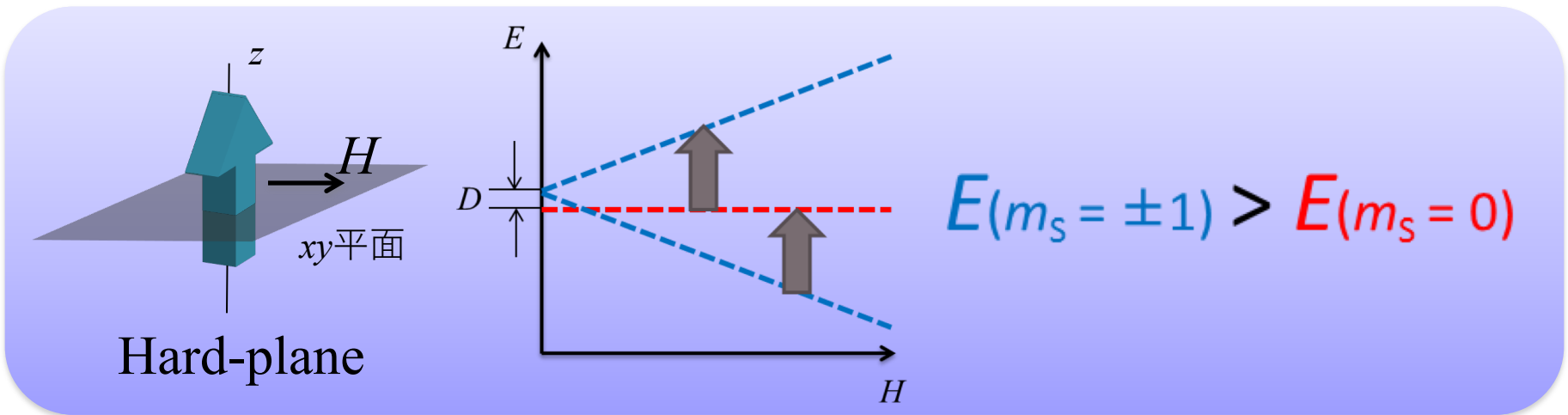
# $S = 1$ の場合 でゼロ磁場分裂定数 $D < 0$

分子のZ軸方向から外部磁場を印加したシグナル

\*x,y等価とする

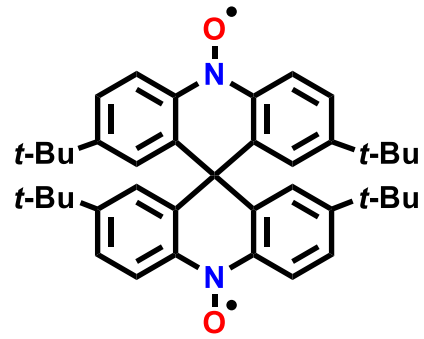


分子のZ軸に垂直に外部磁場を印加したシグナル

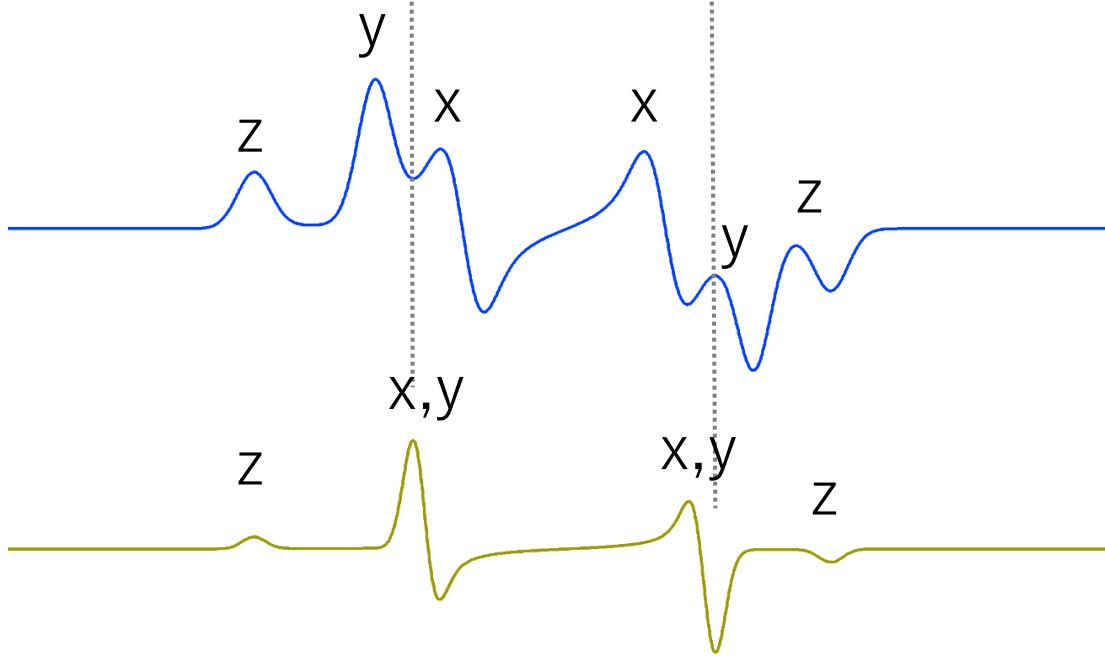
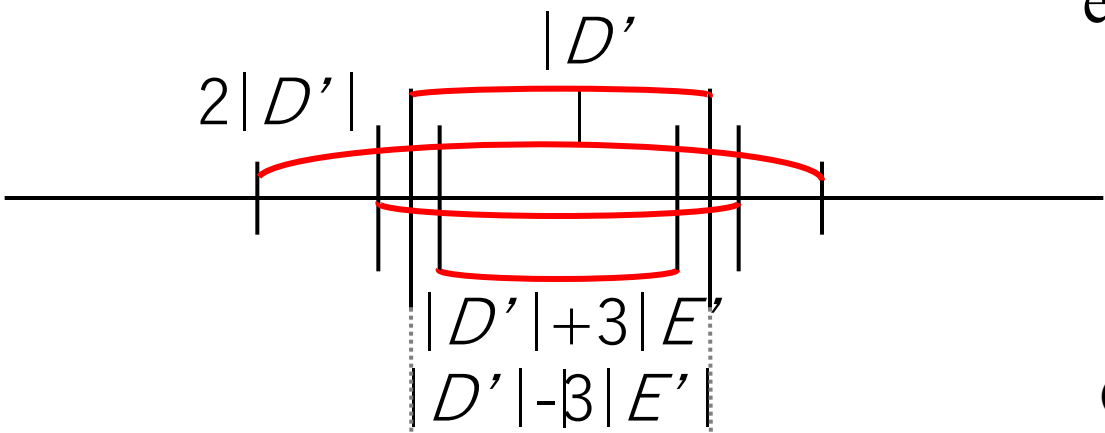


# ビラジカル分子の配向がランダムな凍結溶液

## ex) ppp'p'TBSBDO



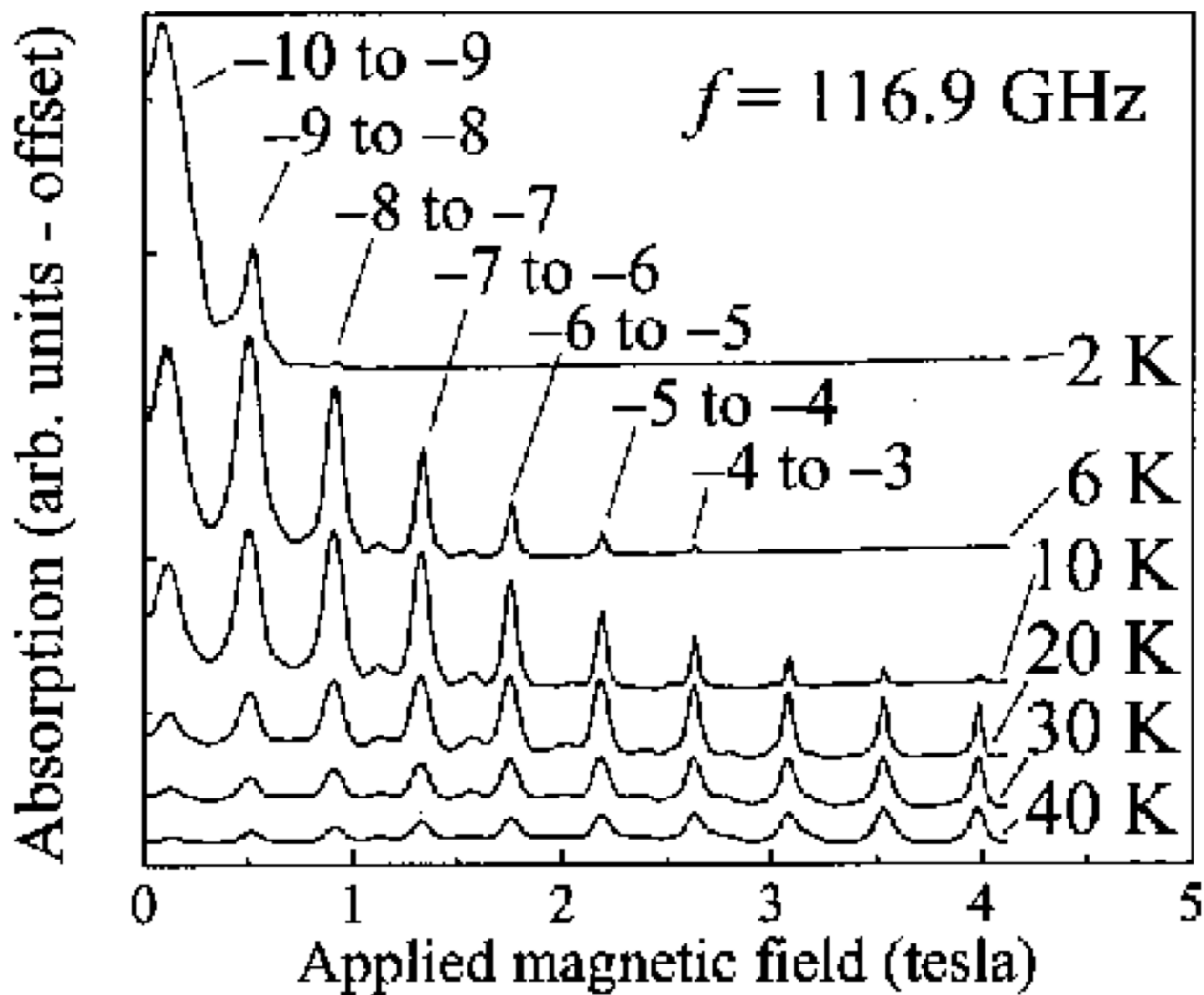
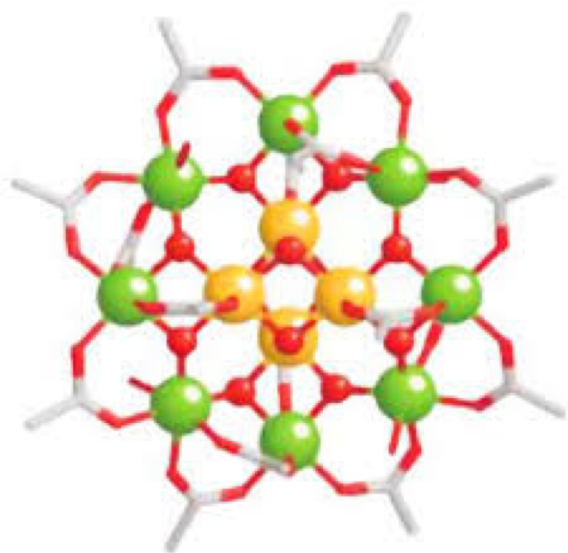
(K. Ichihashi et al. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 3909; *Tetrahedron Lett.* **2020**, *61*, 152428.)



一般的なビラジカルは  
 $|E'| \neq 0$

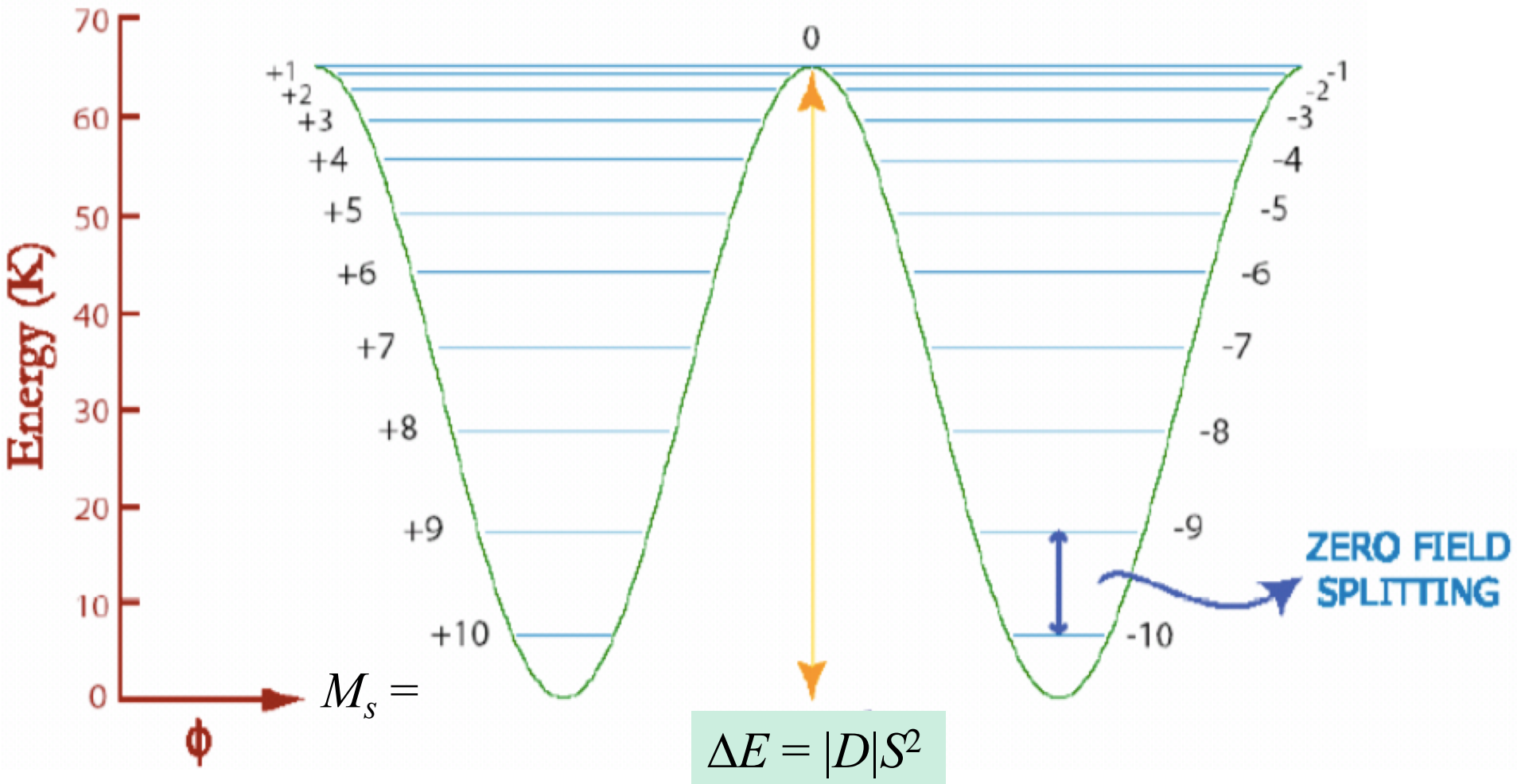
分子の対称性によっては  
 $|E'| = 0$  となりうる

# $S > 1$ のケーススタディ: “Mn<sub>12</sub>” ( $S = 10$ ) 単結晶 ESR



$E$  は無い(円板状分子)。 $z$ 軸データで等間隔, 低磁場側強

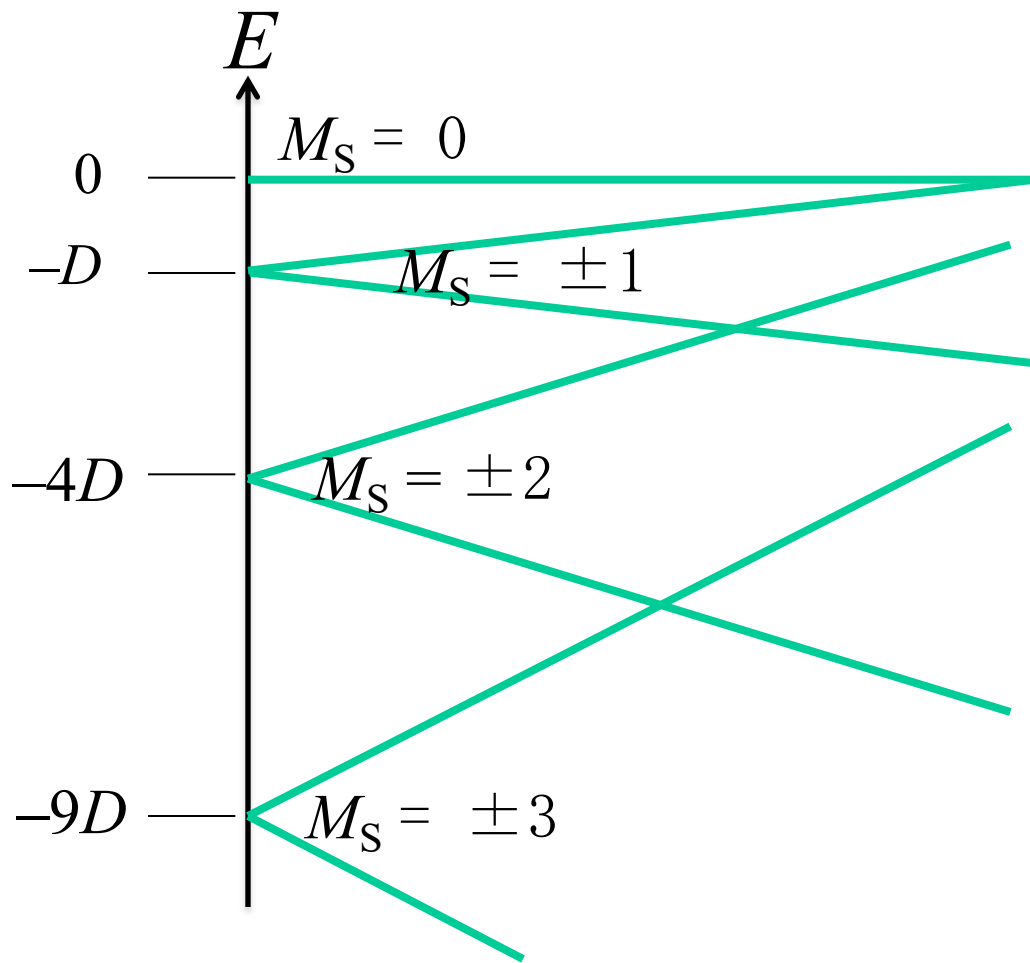
# “Mn<sub>12</sub>” ( $S = 10$ ) 単結晶の ESR



Arrhenius モデルでは活性化エネルギー  $E_a$  相当

各準位は  $|D|M_s^2$  で規定される。

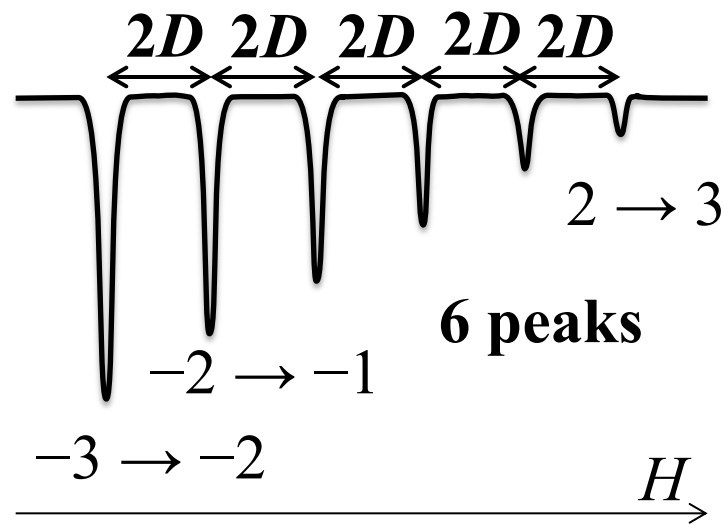
# $S=3$ の場合 で $D < 0$ のとき



遷移選択律：  $\Delta M_S = \pm 1$

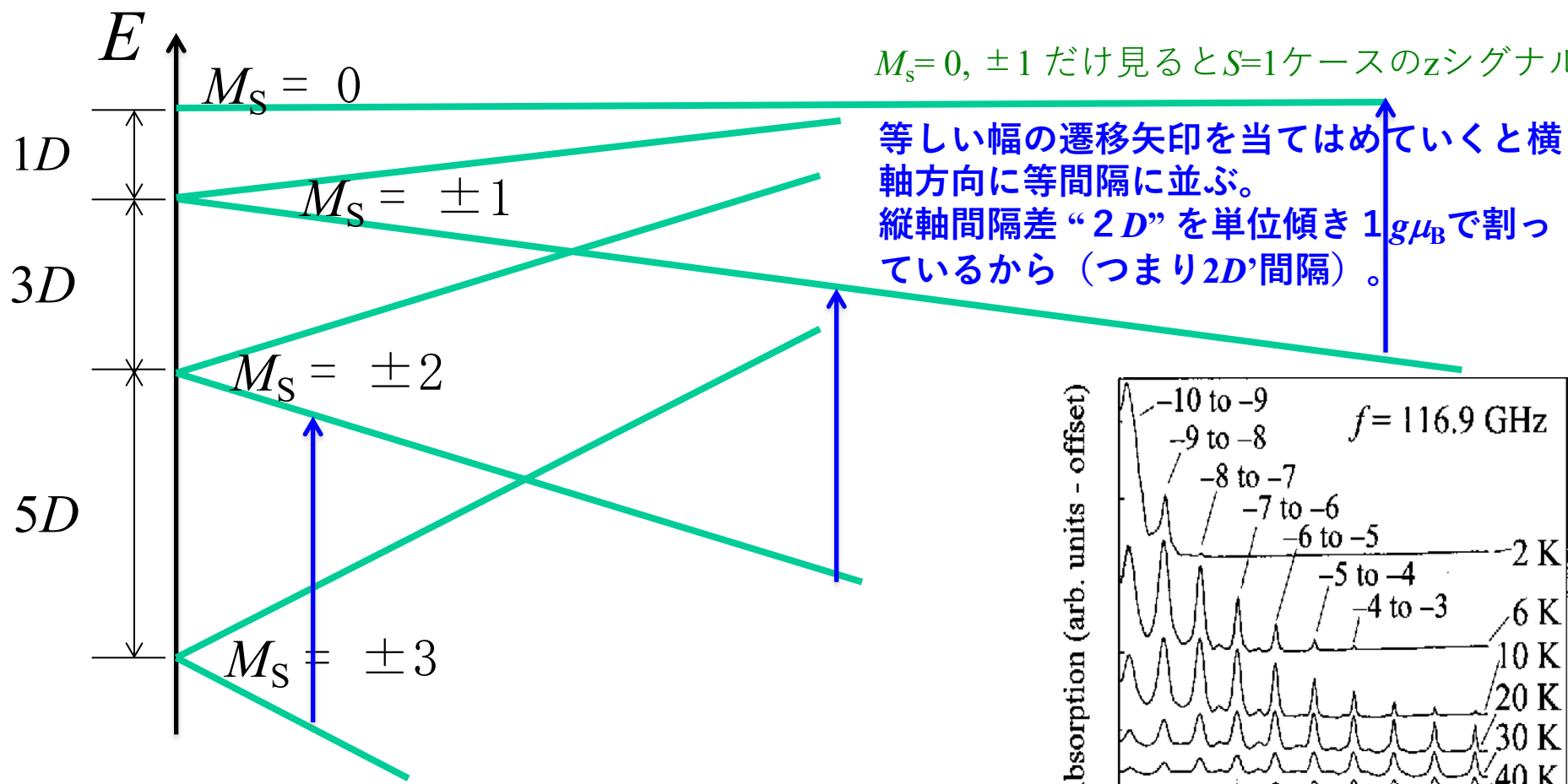
$M_S = -3 \rightarrow -2,$   
 $-2 \rightarrow -1, \dots, 2 \rightarrow 3$

**Easy axis:**



「 $S=3$  は本来7重縮重であるが  
 $2+2+2+1$ 重にゼロ磁場分裂した」

低磁場側が強いとき  $D < 0$



シグナル強度比は分子数に比例する。  
分子数分布はボルツマン型である。

低磁場側が強いとき:  $|M_S|$  の大きい準位が下、 $D < 0$

Q2: 高磁場側シグナルが強いとき: 何を意味するか。

$D > 0$  のゼーマンダイヤグラムをスケッチして考えよ。



遷移選択律：  $\Delta M_s = \pm 1$

この図中の $m$ は  
他のページの  
 $M_s$ のこと

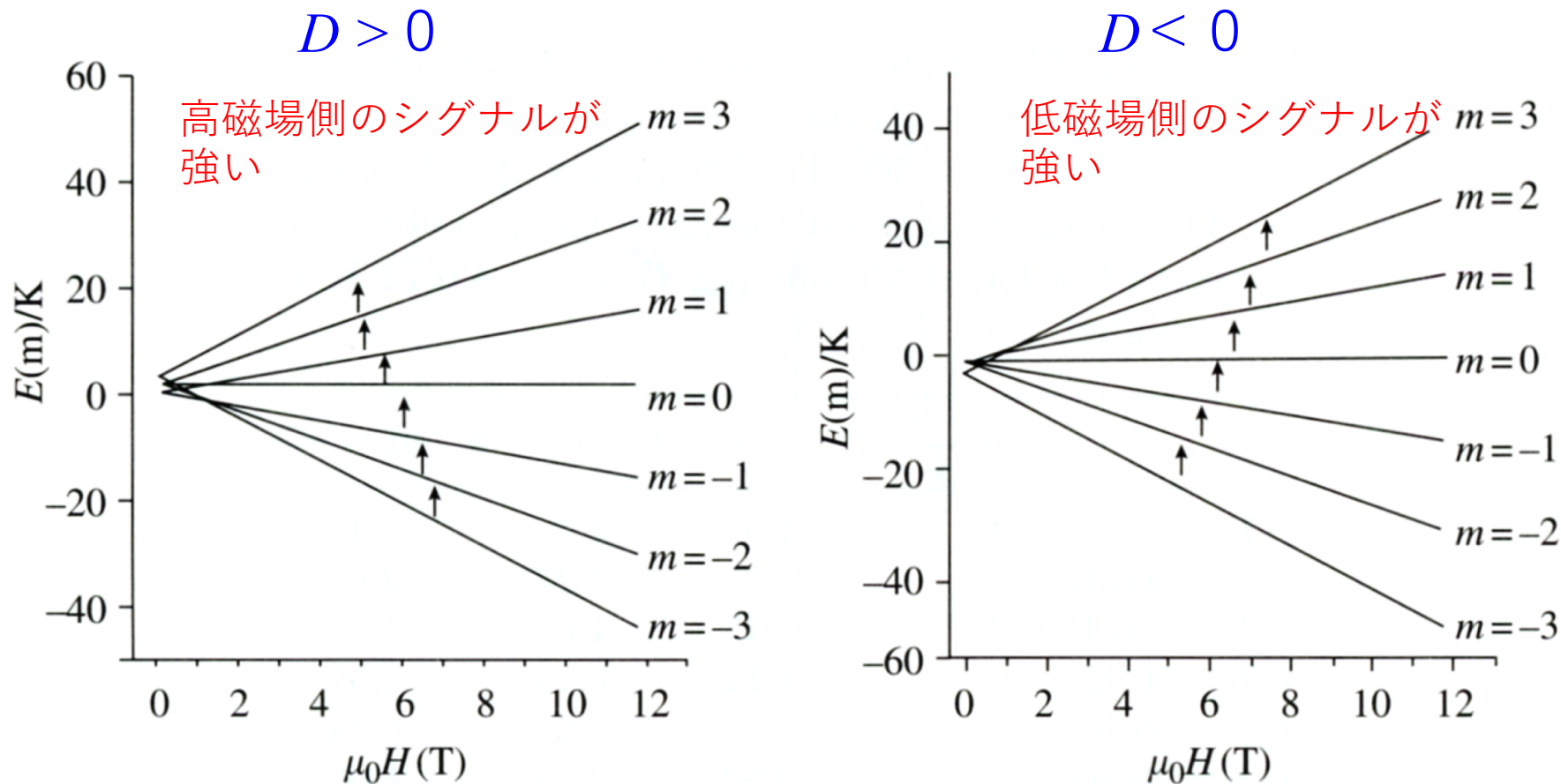
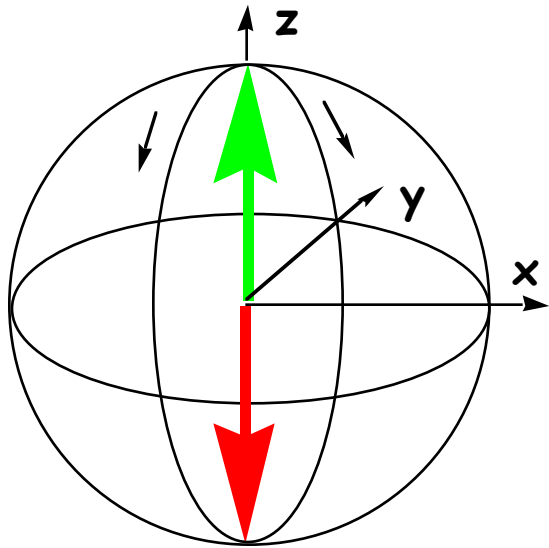


FIG. 3.24. Spin levels of an  $S = 3$  state in a magnetic field parallel to the unique axis. Left,  $D/k_B = 0.40$  K; right,  $D/k_B = -0.40$  K. The transitions are calculated for a frequency of 150 GHz.

# 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~~

⇒ 最大エネルギー障壁： $|D|S^2$   
 $D < 0$  ; 軸異方性が必要条件

この証明と定量に高磁場高周波数ESR  
(HF-EPR) が有効に利用された