

ESR (EPR) とは

装置図 左半分が分光器、レコーダーなど。
右半分が電磁石とマイクロ波発生器など。

http://www.cia.uec.ac.jp/hp/index.files/setubi_folder/24esr.html



電子(Electron) のスピン (Spin; Paramagnetic spin) の共鳴 (Resonance) を調べる装置。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する。

☆ どうやって調べるの？

反磁性の媒体で希釈できる。常磁性のものだけ検出する。感度 10^{-10} mol L⁻¹。
反応中間体として存在している濃度程度でも測定可。固体のままでもかまわない。

☆ 解析の原理

- 1) 電子は、自転の他に、「公転」に例えられる軌道運動も行っており、これも磁性に寄与する。つまり、不対電子の存在する原子核の種類、軌道の対称性や周辺原子の結合状態の影響を受ける。これにより共鳴する場所(磁場の強さ)がシフトする。(→ *g* 値など)
- 2) 電子スピンは、近傍の電子スピンの影響を受けて、共鳴線が分裂する。これを微細構造という。磁石の近くに磁石を置いたら、互いに無関係ではいられないから。(→ *D, E* など)
- 3) 電子スピンは、近傍の NMR 活性核の影響を受けて、共鳴線が小さく分裂する。これを超微細構造という。「NMR 活性核」とは、原子核が小さな磁石であるということ。(→ *a* など)
- 4) 不対電子の置かれた環境の違いにより、分子運動の速度や媒体の粘度、電磁波から受けたエネルギーが散逸していく速度が変わり(時定数)、共鳴線の線形に変化が見られる。
- 5) 強度からスピン量の定量ができる。スピン定量による地質年代測定の例がある。

☆ スペクトル ～超微細構造の例～

メタノールと過酸化水素から、Ti³⁺ 存在下で発生する、ヒドロキシメチルラジカル ($\cdot\text{CH}_2\text{OH}$) (右図)。
その超微細分裂の説明図 (右下図)。

もっと複雑なものはシミュレーションソフトを使う (下図)。
a の値 (hfsc) から、分子中のスピンの分布が求められた。

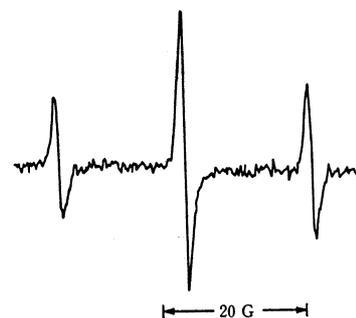
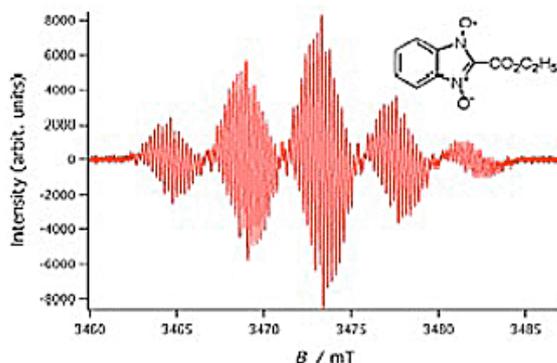


図 1.19 等価な2個の ¹H 核による超微細構造

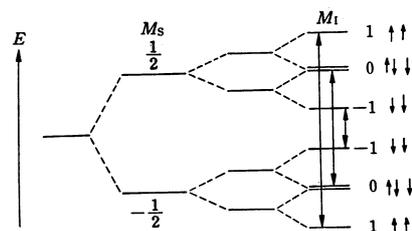


図 1.20 等価な2個の ¹H 核による超微細相互作用