

2009年6月23日 16時20分～
東 6 号館 1 2 9

電子スピン共鳴装置説明会

量子・物質工学科 石田尚行
管理・ユーザーグループ：esr@pc.uec.ac.jp

目次

- (1) 装置の説明
- (2) 実験実施例
- (3) マグネット利用上の注意
- (4) 冷媒使用上の注意
- (5) ご利用方法／その他

研究設備センター

表面・界面構造解析室
化学構造解析室
分析・計測機器室 ← 電子スピン共鳴装置
低温室

磁性体、電導体・半導体・超伝導体、あるいはバイオテクノロジー、エレクトロニクスデバイス、ナノテクなどを研究対象としたの材料工学／生命工学／電子工学の諸学科・専攻で**電子スピンの直接的な測定**をしたいというニーズがある

ESR

研究設備センター（機器分析センター） web
http://www.cia.uec.ac.jp/hp/index.files/setubi_folder/24esr.html

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
商品名 ESP 300E 2.7/9
平成 7 年導入



これらの装置による教育効果

予算獲得などのときに書く台詞です：

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。

卒業研究生でもご利用できます

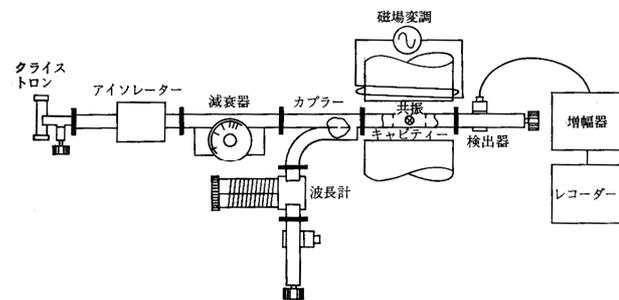


図 1.10 ESR 測定装置の分光系の構成図

John E. Wortz, J. R. Bolton, *Electron Spin Resonance Elementary Theory and Practical Application*, p. 3, McGraw-Hill Book Company (1972)

磁場変調法は、(NMR と違って) 吸収線は微分型で得られる

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分子／固体 = 常磁性分子／固体
ESR = EPR

EPRのアプリケーション分野 (Bruker社パンフレット)

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

何が測定できるの？

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

(続き)

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

ESR 測定実施例

試料

遷移金属イオン、ラジカル（固体／溶液）、
電導性固体、磁性固体、
ダングリングボンド、格子欠陥

何で希釈してもよい（反磁性媒体なら）

試料量

キャビティのQ値で決まる
9×10⁸ spin/G（超高感度円筒型共振器のとき）

試料管

石英試料管

5 mm
3 mm
2 mm



水溶液用には、キャピラリーセル、扁平セル

ESR 測定実施例

いろいろなキャビティ（共振器）



矩形型共振器



光照射型共振器



円筒型共振器

ESR 測定実施例

磁場範囲

1 T (0~10000 G)
わずかなゼロクロスも可
強磁性共鳴、光検出磁気共鳴も
NMR ガウスメートルで、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
周波数カウンターで、6桁読める

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

$g = 2$ のスピンなら、9 GHz は 3500 G に対応

測定温度範囲

2 K から 室温

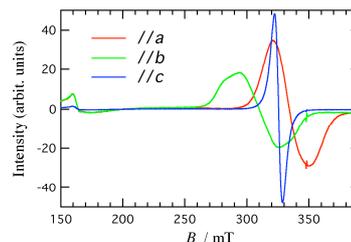
オプション

ENDOR, TRIPLE (二重共鳴、三重共鳴)

ESR 測定実施例

銅錯体固体 ($S_{Cu^{2+}} = 1/2$)

単結晶異方性スピン磁化率、室温

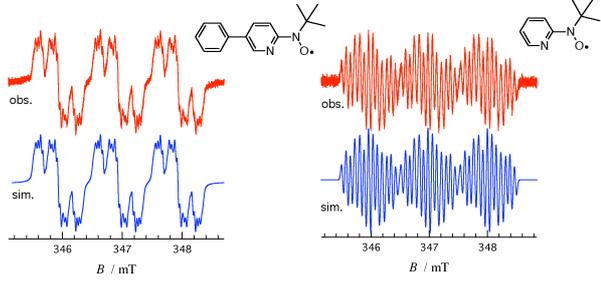


一辺約 0.3 mm の単結晶を試料管にグリースで固定
 g 値の異方性と、 $g = 4$ ($\Delta m_s = 2$) の禁制遷移の観察

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

ESR 測定実施例

有機ラジカルの希薄溶液
トルエン溶液、室温、脱酸素

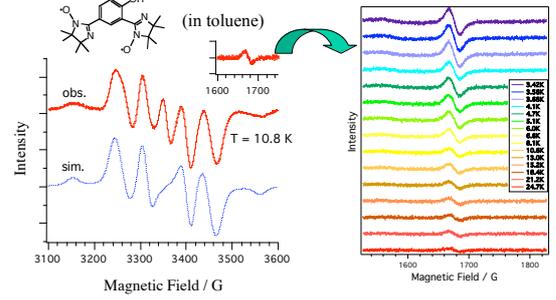


超微細結合定数の決定から、スピン密度分布の解析へ

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

ESR 測定実施例

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).

ESR 測定実施例

希土類 Sm を含む新型シンチレーション結晶 KMgF₃ の ESR
(電子スピン共鳴装置)

河野勝泰¹ 長谷川崇・洪炳哲
電気通信大学電子工学科

X線CTなどの医療用や高エネルギー物理学に使われる無機シンチレーターには、高い発光効率、早い発光減衰時間、耐放射線性、加えて可能な限りの長波長発光が要求される。ここでは最近見出された新しいタイプの高機能フッ化物シンチレーション単結晶 KMgF₃ に発光強度を強めるために希土類の Sm イオンをドーピングして結晶成長させ、ESR によって Sm の配位位置の同定、結晶場定数の決定を行ない発光分光の結果と併せて新しいシンチレーターとしての有効性を検討した。

結晶成長は Bridgman 法(引き下げ速度; 4-5 mm/h)で行ない、得られた試料は淡黄色を帯び、XRD 測定の結果から結晶性の良い立方晶系ペロブスカイト型単結晶であることを確認した。ESR は X バンド (9.73GHz)、常温で(100)劈開面からの角度依存性を測定した。Fig.1 に<100>スペクトルを示す。電子スピン S による微細構造分裂が 6 組、それぞれの組で核スピン I による超微細構造分裂が 8 本ある事から S=3、I=7/2 の 2 価 Sm²⁺(4f⁶ 基底状態 ⁷F₀)である事が分かった。角度依存性の測定結果から Sm²⁺が K イオンと置換配位しており、電荷補償は Sm²⁺の中心から離れたところで行なわれて原子空孔などを持っていないことが分かった。

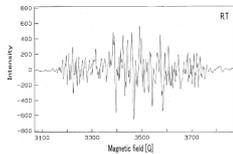


Fig.1 ESR spectra for <100>-KMgF₃:Sm crystal.

機器分析センター報告書 (2006)

ESR 測定実施例

使用済核燃料と光触媒利用のための希土類添加ガラスシンチレーターの光学的評価と ESR
(電子スピン共鳴装置)

河野勝泰¹ 田崎浩規¹ 宮野征巳² 石塚龍雄³
電気通信大学電子工学科¹、(財)産業創造研究所²、(株)CRC ソリューションズ³

核燃料サイクル途上において中間貯蔵された使用済核燃料から放出される放射線をシンチレーターを用いて紫外・可視光に変換し、その発光を光触媒に吸収させ触媒反応を利用し水を水素と酸素に分解し回収利用するプロジェクトを進めている。プロジェクトが大規模なので、シンチレーターは単結晶よりも低コストで大型でも作製が容易なガラスの作製を目的とした。作製方法は B₂O₃(90mol%)、SrCO₃(10mol%)、Ce₂O₃/CeCl₃/CeF₃(0.05mol%)の粉末をアルミナ磁製のつばに入れ、電気炉にて1,100℃で3時間加熱・溶融し、300℃に熱したステンレス製の型に流し込み成型した。図1の発光スペクトル結果から酸化物 Ce ドープに比べ塩化物 Ce では約 1.3 倍、フッ化物 Ce の場合約 2 倍の発光強度を得た。発光波長は Ce³⁺の 5d バンドから 3p への遷移に相当するピーク(340nm)を持ち、想定する TiO₂ 光触媒のバンド端波長以下であることを確認した。また、線源に ⁶⁰Co を用いた γ 線照射試験を行い発光強度、耐放射線性について評価し、発光中心の構造と電子状態の考察のために ESR (電子スピン共鳴、図 2)を測定した。

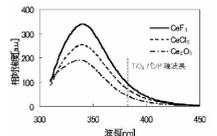


図1 ホウ酸塩ガラス:Ce の発光スペクトル (Exc.300nm)

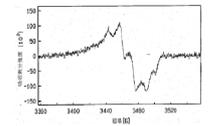
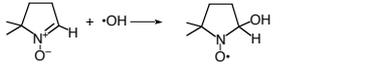


図2 ESR spectra of γ-irradiated boron acid salt glass: Ce

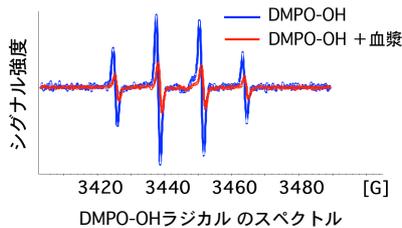
機器分析センター報告書 (2006)

ESR 測定実施例

スピントラップ法



水溶液用扁平セル



DMPO-OHラジカルのスペクトル

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

長澤純一 (量子物質工) 私信.

本学に於けるご利用の可能性:

- 材料科学 (磁性材料、電導性材料)
- 遷移金属イオン、希土類イオンの所在
- 半導体の表面、ドーパントの所在
- 格子欠陥、ダングリングボンド
- 有機ラジカルの所在、定量
- 生化学的応用
- 光励起種
- 微細構造・ゼロ磁場分裂パラメーター (電子-電子カップリング)
- 超微細構造パラメーター (電子-核カップリング)
- 基底多重度
- etc.

制御用プログラム：
“ESP300”

本体コンピュータ（OS9）上で動く
（MS-DOS に似ている）
様々なパラメーターの upload/download
一通りの解析も

解析用プログラム：
“WinEPR/Simfonia”

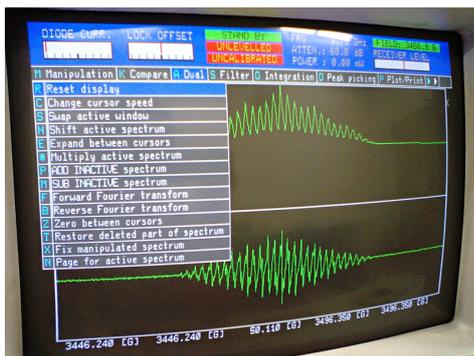
Windows PC 上で動く2ndステーション用
シミュレーションもできる。フリーウェア

制御用の画面（ESP300）



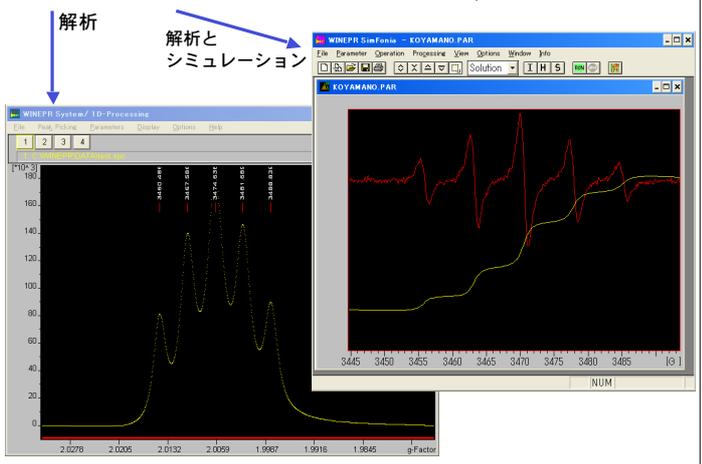
画面に出ているのはQディック

解析の画面（ESP300）



超微細結合の解析の一例

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



磁場利用上の注意

NMR や SQUID などの磁場の1/10程度です

利用者は、あらかじめ研究設備センター利用者登録を行って、
利用予約を行わなければならない。
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



改訂新版H21

「安全手帳」 編集：電気通信大学 安全・衛生委員会

第十四章

Ⅷ. 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電流を流し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ただちに室外へ避難すること。
- 2) 測定中に地震を感じたら速やかに室外に避難すること。
- 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あるので、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。

(低温測定の場合) 液体ヘリウム利用上の注意

高圧ガス保安講習会を受講のこと

液化ガスに関わる諸注意

液体、低温のガス、金属部分に触れない。手袋使用。

急激な気化による窒息に注意する。液のトランスファー時にはドアや窓を開ける。

保管時には密閉にならないようにする。

(安全弁はもちろんある)

トランスファー中は一時密閉となるが、内圧に注意する。

ノウハウの蓄積がある。経験者に教わること。

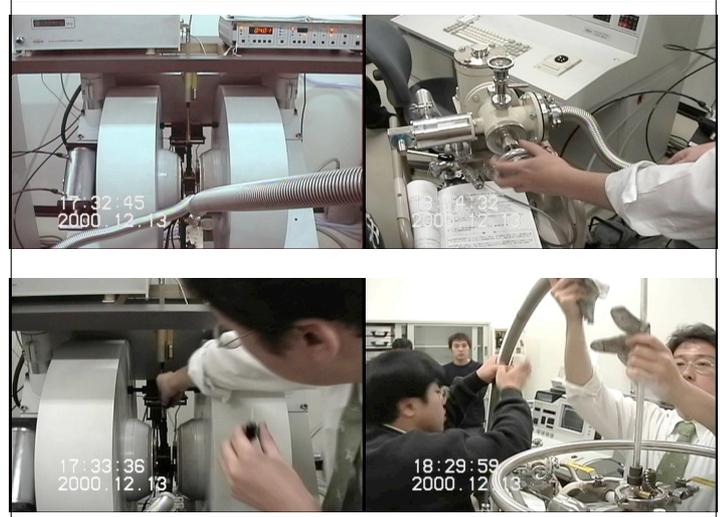
液体ヘリウム用 クライオスタット



温度コントローラー



ご利用の場合、
測定手順の録画された DVD をお貸しします。
出演：佐藤悦夫さん@Brukerbiospin技術部



トランスファーのあらまし

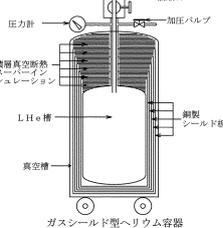
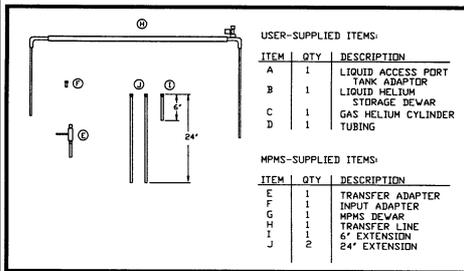


図1 ヘリウム移送装置

通常のトランスファーは、ストレージ側をヘリウムガスで加圧して、吹き出させる。ESRのクライオスタットは、ESR側を陰圧にして、ヘリウムを吸い込む。

ヘリウムは枯渇資源です！

未来のために残そう
戦略物資である；米国から禁輸されると日本の物理化学は壊滅的打撃をうける

LHe 供給価格 220円/L (20円値上げ, 08年6月から)
業者からだ、1890円/L

回収ラインを有効に使おう。しかも汚さないように。

実験室まで来て
いる回収ライン



He 流量計と
純度モニター



