

【2.1】 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 ESP 300E 2.7/9
 平成7年導入



【2.1】 ESR (EPR) とは

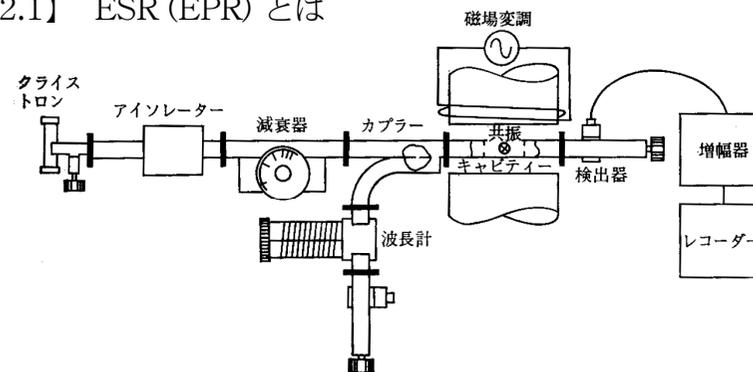


図 1.10 ESR 測定装置の分光系の構成図

[John E. Wortz, J. R. Bolton, *Electron Spin Resonance Elementary Theory and Practical Application*, p. 3, McGram-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

【2.2】 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 の原理の授業をうけているならば。。

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。

【2.2】 マイクロ波とは

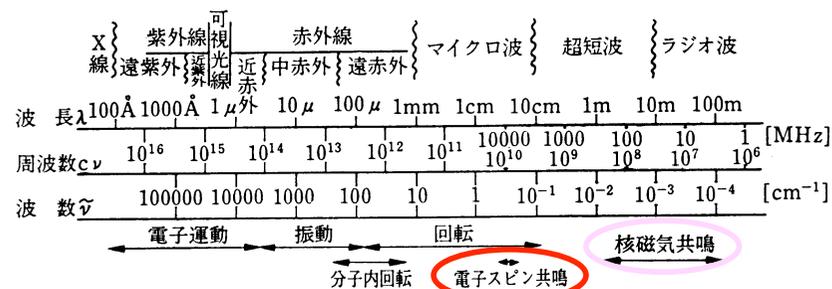


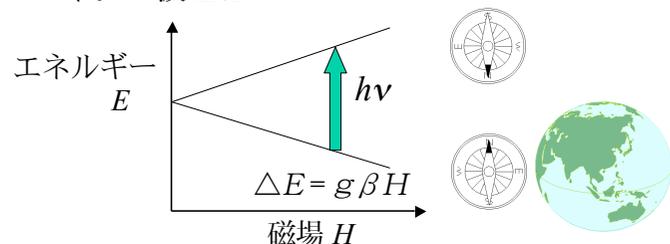
図 1.1 分子による電磁波の吸収

[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)]

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

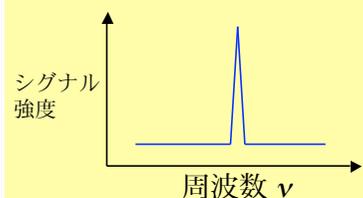
$$= g\beta H \quad (\text{ゼーマン分裂エネルギー})$$

【2.2】 マイクロ波とは

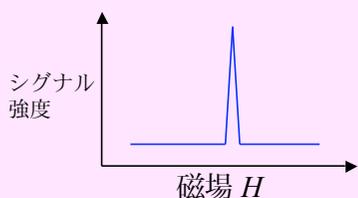


可能な2種類の測定手法のうち、↓が主流

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



【2.3】 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

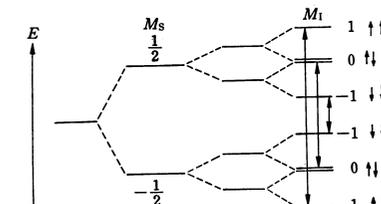


図 1.20 等価な2個の 1H 核による超微細相互作用

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。

【2.3】 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

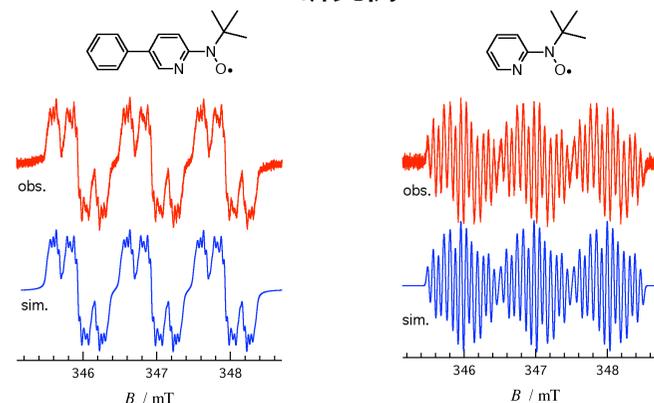
NMR 活性核 (1H など) は、

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られない

ゆえに、ESR は NMR 活性核のカップリングを見せる

【2.3】 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