

# 電子スピン共鳴装置

# 装置説明会

2018年6月6日(水)5限  
東6号館 429号室

講師 S専攻 石田尚行

実技講習会(希望制)

後日

スーパーユーザー

市橋佳奈(石田研M2)



電気通信大学研究設備センター/設備紹介/電子スピン共鳴装置

http://www.cia.uec.ac.jp/hp/index.files/setsubi2011/n23elexsys.html

国立大学法人 電気通信大学 研究設備センター 基盤研究設備部門, 低温部門

ホーム 組織 設備紹介 活動 学内利用 学外利用 研究 アクセス

研究設備センタートップ > 基盤研究設備部門ホーム > 設備紹介 > 電子スピン共鳴装置

## 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

研究設備センターweb  
http://www.cia.uec.ac.jp/hp/index.files/setsubi2011/n23elexsys.html

# 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

# 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  
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

# 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  
周波数カウンターで、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

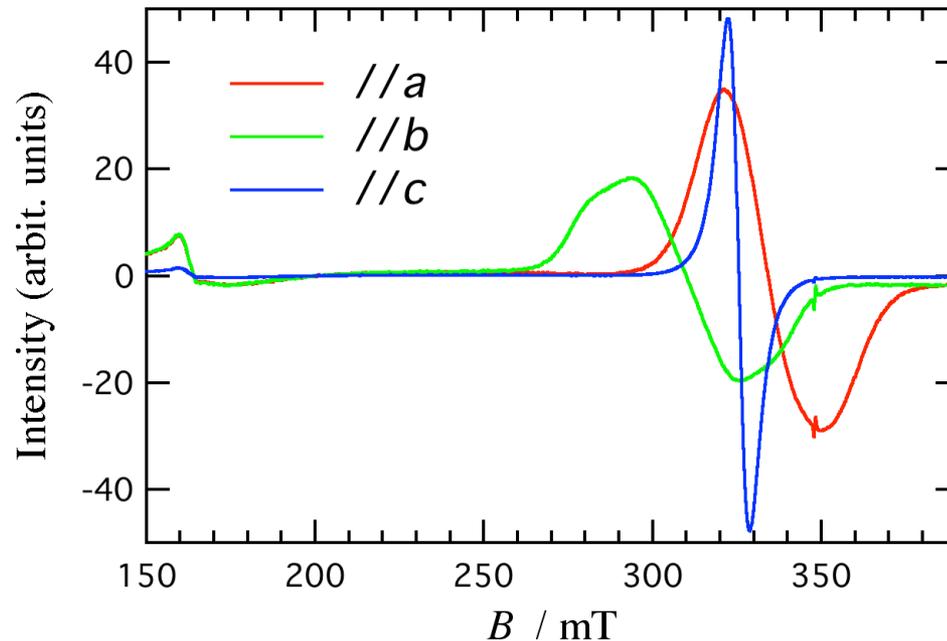
だから常伝導コイルなのです。冷却循環水必要。  
Bruker は磁場設定精度に自信のあるメーカーです。

## 測定温度範囲

2K ~

# 固体の測定例

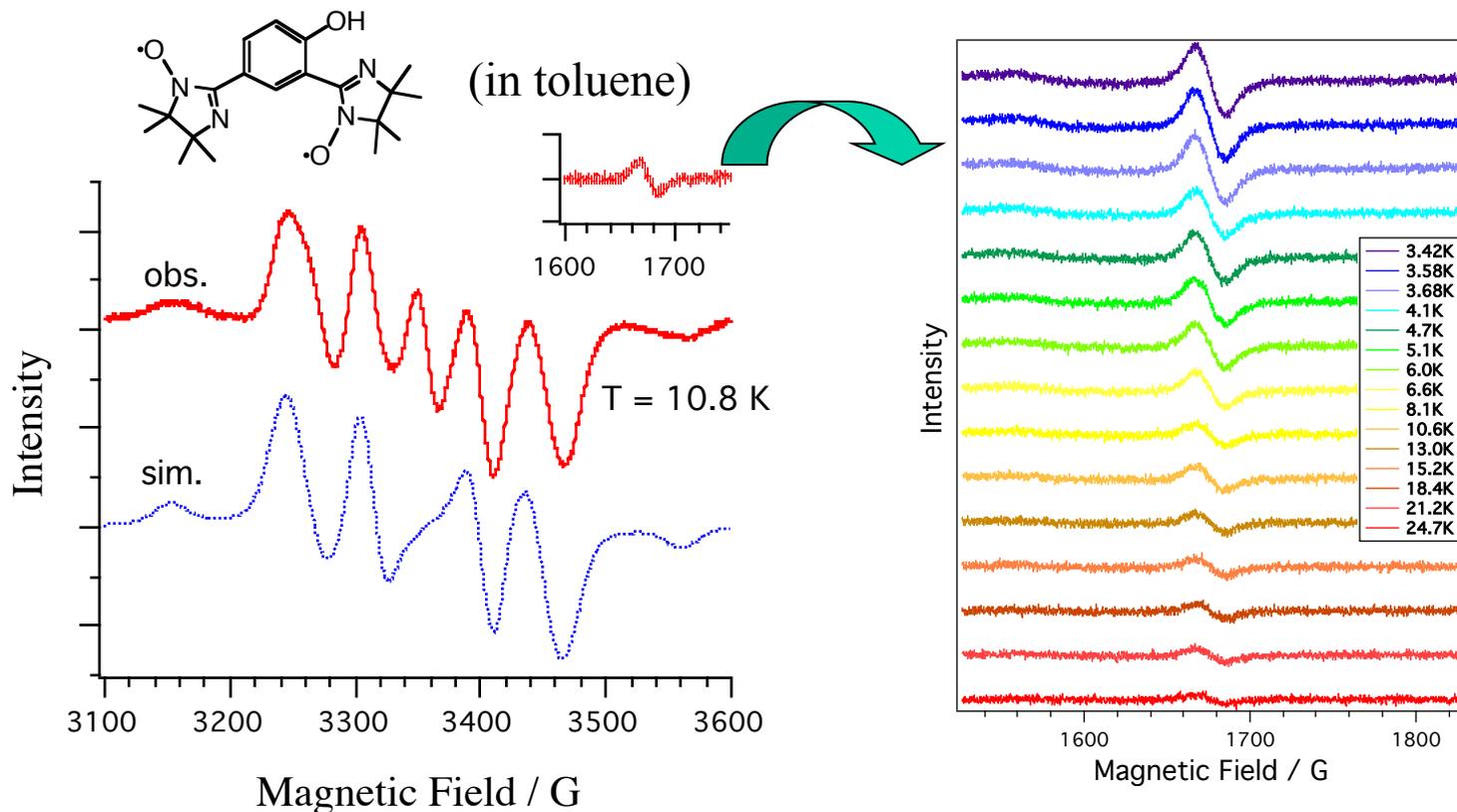
銅錯体固体 ( $S_{\text{Cu}^{2+}} = 1/2$ )  
単結晶異方性スピン磁化率、室温



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

# 凍結溶媒中測定例

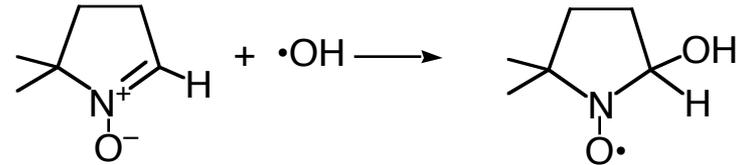
## Frozen solution 中の微細構造 (ゼロ磁場分裂)



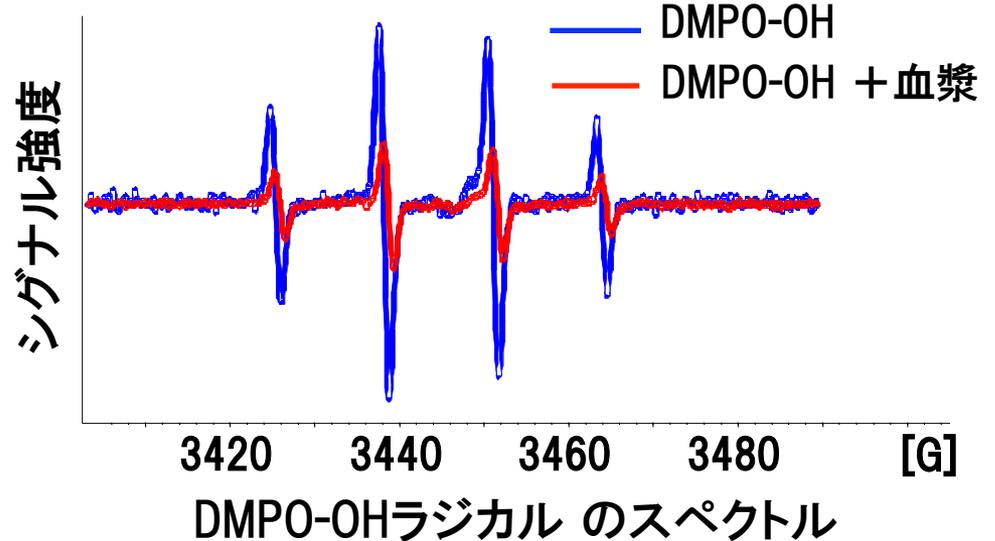
ゼロ磁場分裂パラメーターと  
キューリープロットによる基底多重度の決定

# 溶液の測定例

## 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、ラジカルスキャベンジャーの濃度の決定

# 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/N<sub>2</sub> 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。

Magnetic Attraction



磁石に吸い付けられたスパナ

### 第十四章

#### XIV. 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ただち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400 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。

# 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、>約 2000円/L (時価)

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



# 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(長期のマシントイム、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