日立電子スピン共鳴測定装置の諸特性

岡部 哲夫・藤本 績*

1 緒 言

電子スピン共鳴吸収法は、核磁気共鳴吸収法とともに、電波分光学の一翼として登場し、遷移金属元素イオンのゼーマン・エネルギー準位の解析に多大の貢献をなした。その後、装置の高性能化にともない、「物質の電子構造の解析」を中心とする物性研究の場に進出し、さらに、最近では、不対電子・遊離基の極めて高感度な検出器として、あらゆる応用分野に活躍している。この結果、ESR 測定装置は研究用機器としての性格他に、分析用機器としての性格も有するようになり、小形で高性能であることが必要とされるようになってきた。

このように、短時間日の間に急速に発達し、基礎および応用面の各分野の研究・分析に必要不可欠となった ESR 測定装置は、理化学機器メーカーにおいても、特色のある存在とみられている。すなわち、通常の理化学機器は最初物理部門で開発され、ついで物理化学関係にパトン・タッチされ、さらに、有機化学・生物・医学へと、需要が推移していく形をとるものが多いが、ESR におけるそれらは需要の推移でなく、拡大の形をとっているから

図 1 日立 ESR 測定装置の外観

である。このように各分野に広く需要を有する測定装置は、これを製作する側にとっても難しく、それだけに興味のあるものと言えよう。ここ数年来、公私の大学・研究所における研究予算が、著しく増加したとは言え、装置の価格が 1000 万円前後である限り、アメリカのように 1 研究部門に 2, 3 台備えるまでにはいかないのが実情であり、特に近年、測定機器の集中管理に関心がもたれるようになると、1 台の装置でいろいろな分野の研究者が使用することは避けられないようである。また、いわゆるコンパクト・タイプは、現状では、その価格が 200~300 万円でなければ意味がないし、かつ急速に展開する応用分野に適応出来るものでなければ、その使用に限界があることは言うまでもない。一例をあげると、空洞共振器固定のものは、最近興味を持たれている 3 重項遷移の観測や、光学吸収の同時測定に対しては全く無力であるし、AFC 回路における変調幅固定のものは、異なった形状・誘電損失をもつ試料に対して、同じように感度よく測定できると

は限らない。

日立 ESR 測定装置は、このような事情を顧みりて、各分野に共通する最小限のエLEMENTで構成されたものを標準形とし、当該専門分野に必要なELEMENTを選択追加していくよう設計されている。以下、本装置の構成・性能および測定例の一部について述べよう。

図 2 日立電子スピン共鳴測定装置のブロック・ダイアグラム

2 本装置の特徴と性能

日立 ESR 測定装置の設計の要旨は、X バンドにおける ESR の測定装置として、十分な性能と多様性を有し、しかも徹底した合理化を行なって、性能の安定・保守点検の容易および価格の低減を計ったと言う点につきる。本装置の特徴は

1. 総合雑音指数は約 11 dB である。これは 1×10^{11} spins $\cdot \Delta H$ の検出感度を容易に実現できる。
2. 磁界変調は 100 kc のみとし、BTO 観測の際にはこれに電源周波数による磁界変調を重ねさせる方式を採用した。
3. 設定磁界強度を 1500~5000 ガウスとし、3 重項遷移の観測や、生物試料の測定を可能ならしめた。
4. 磁界掃引幅の最大を 1000 ガウスとし、1 回の掃引で測定を終了できるケースを増加した。
5. 1×10^{-5} 以上の磁界均一度を必要とする場合には、カレント・シムを採用した。
6. 後述するように、数多くの附属装置を製品化した。

などである。本装置の主な標準仕様は次の通りである。

1. 検出感度 1×10^{11} spins $\cdot \Delta H$ 以上
2. 信号周波数 9300~9500 Mc
3. 磁界変調 100 kc : 0.02~10 ガウス
4. 磁界掃引 10, 20, 40, 80 分; 10~1000 ガウス
5. 設定磁界強度 1500~5000 ガウス
6. 磁界均一度 1×10^{-5}
7. 電磁石 サイクロトロン形・ハイインピーダンス、
磁極径 200 mm・磁極間隙 55 mm
8. 空洞共振器 円形 TE 01 モード
9. 検波時定数 0.3, 1, 3, 10 秒
10. 消費電力 2 kVA 以下 (50/60 cps)

* Tetsuo OKABE, Seki FUJIMOTO (株)日立製作所那珂工場：勝田市市毛。

図4 Vanadyl acetylaceton の Benzene 溶液のスペクトル

(a) $\Delta M=0$ 遷移による ESR スペクトル(b) $\Delta M=\pm 1$ 遷移による ESR スペクトル

11. 床面積 3m×3m
12. 総重量 約1トン
13. 冷却水量 約2l/min

次に、日立 ESR 測定装置の応用分野を多彩ならしめる幾つかの附属装置をあげ、さらにそれらの測定例を2, 3紹介したい。

1. 周波数計
2. 磁場マーカー
3. 試料温度可変装置
4. 化学反应用セル
5. 電解反应用セル
6. 3重項遷移観測用空洞
7. スーパーヘテロダイン受信機
8. 信号積分器
9. UV照射装置
10. DOUBLE SAMPLE CAVITY
11. K-バンド ESR 分光器(但し電磁石を大形にする必要あり)
12. 磁場掃引校正装置

3 日立 ESR 測定装置の使用例

3.1 3重項遷移の測定

幾つかの遷移金属元素イオンや、リン光を示す芳香族化合物の励起単位は3重項状態であることが知られている。3重項遷移観測空洞はこの状態の $\Delta m=\pm 2$ 遷移を測定するために新たに製品化された空洞共振器である。試料温度可変装置と組合せると、試料の温度を -180°C から $+200^{\circ}\text{C}$ まで変えることができ、光照射も可能である。最近、分子が励起状態にあるときの反応性が次第に明らかになり、特に3重項である励起状態は、その性質上一般に寿命が長いので、種々の反応を起す機会が多く、その重要性が注目されている。もちろん、この空洞共振器を用いると、3重項状態における $\Delta m=\pm 2$ だけでなく、一般に禁制遷移とされてい

図3 3重項遷移観測用空洞の外観

る $\Delta m=\pm 2$ や $\Delta m=\pm 1$ の遷移を測定することが出来る。図4 (a) はバナジウム化合物を通常の空洞共振器により、(b) は3重項遷移観測用空洞により、それぞれ、 $\Delta M=0$ 遷移と $\Delta M=\pm 1$ 遷移を測定して得られたスペクトルである。

3.2 電解反応におけるラジカルの測定

ESRの有力な応用分野の一つに溶液中のラジカルの電子構造の決定がある。この場合の陰イオンラジカルの生成法として、①アルカリ金属による還元、②電解反応による還元などがある。図6は、ジ

図5 電解反应用セルの原理

A: 水銀陰極, B: 水銀陽極, C: ESR測定管, D: sintered glass filter, E: キャピラリー, F: 甘コツ電極, G: 電解支持塩

図6 電解還元により生じたアセナフチレン陰イオンラジカルの ESR スペクトル

メチルホルムアミド中で電解還元により生じた、アセナフチレン陰イオンラジカルの ESR スペクトルである。すなわち、アセナフチレンは、ジメチルホルムアミドを溶媒としたポーラログラムにおいて、第1段波として -1.63 V (対 S.C.E.) なる半波電位を持つ一電子可逆の還元波がみられる。したがって、第1段の還元波に相当する電位で定電位電解を行えば、陰極に生じてくるものは、アセナフチレンの陰イオンラジカルと考えられる。図5は ESR スペクトル観測用の電解反应用セルで、やはり、試料温度可変装置と組合せると、 -180°C から $+200^{\circ}\text{C}$ まで任意の温度に設定することができる。この種の実験は、いままで、ポーラログラムの上からのみ、論じられてきた電極反応機構が、ESR スペクトルからも検討することができるようになるので、きわめて有意義であると考えられる。