

## 電子スピン共鳴法 1. 原理と装置

Electron Spin Resonance Spectroscopy 1. Theory and Spectrometer

### 1. はじめに

電子スピン共鳴 (Electron Spin Resonance, ESR) 法は、電子常磁性共鳴 (Electron Paramagnetic Resonance, EPR) 法とも呼ばれ、マイクロ波と磁場を使って、不対電子をもつ常磁性物質を直接検出する計測法である。1945年、旧ソ連の Zavoisky 博士が ESR 現象を初めて観測した。本法の特徴は、試料中に  $10^{10}$  個 ( $10^{-14}$  mol) 程度の不対電子が存在すれば検出可能であり、また、試料の状態が気体・液体・固体を問わないため、高感度非破壊分析法の一つである。これまで、素材科学分野など多くの分野で利用されているが、1970年代のスピンラベル剤やスピントラップ剤の出現により、1980年代から生体関連分野への応用が進められた。筆者は約40数年間、フリーラジカルの研究に従事してきたが、研究を支えた重要な分析法が ESR 法であり、本稿では筆者の経験や知見を交えてこの ESR 法をシリーズで紹介させていただく。

### 2. ESR の原理

#### 1) 常磁性を示す物質

一般に分子やイオン中の電子は2個ずつ対をなして存在しているが、何らかの原因で対を作らないで存在する場合がある。この電子を「不対電子」を呼び、不対電子を1個以上持つ原子・分子・イオンのことを常磁性物質 (磁石に引き寄せられる性質をもつ) という。常磁性を示すものには、NO、NO<sub>2</sub> などの奇数個の電子をもつ物質、酸素分子など2個の不対電子をもつ三重項分子、アルカリ金属、Fe<sup>3+</sup>・Mn<sup>2+</sup>・Cu<sup>2+</sup> などの遷移金属イオン、フリーラジカル、活性酸素、結晶中の格子欠陥、半導体のダングリングボンド、伝導電子、などがある。一方、不対電子が存在しない場合、磁性は消滅する (反磁性という)。

たとえば水分子 H<sub>2</sub>O では、すべて電子は対をなしているため、反磁性である。しかし、図1に示すように、水分子に紫外線、放射線、超音波などを照射すると、H と O の結合が切れ、H・

と・OH が生成する。水素原子とヒドロキシルラジカル (最強の活性酸素) であり、それぞれ1個の不対電子を持つので、常磁性を示す。

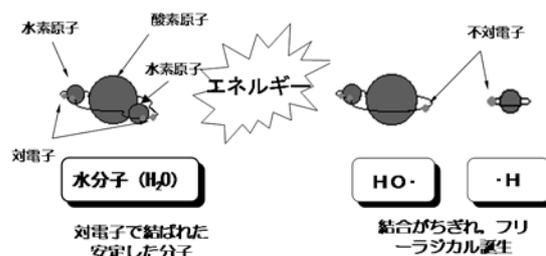


図1. フリーラジカルの生成

では、電子がなぜ磁気を持つのか? 古典力学的に説明してみよう。電子は負の電荷 (-1 価) を持ち自転 (スピン) している微小な球体である。これは負の電荷が円運動していることであるので、回転方向と逆向きに円電流が流れることを意味する。したがって、電磁石と同様に磁力線が発生するので、電子は小さな磁石になる。

#### 2) 基本原理

図2に示すように、電磁石などを使って発生させた磁場の中に、電子を放り込んだとする。電子のような極めて小さい磁石の場合、量子論

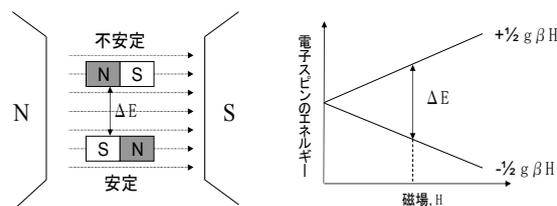


図2. 磁場中の電子スピンの向き (左図) とゼーマン分裂 (右図)

的制約を受け、最も安定な向きと最も不安定な向きの2方向のみが可能となる。この2方向のエネルギー差  $\Delta E$  は、外部磁場に比例して大きくなる (ゼーマン分裂という)。外部磁場の強さを H とすると  $\Delta E = g \beta H$  が成り立つ。ここで、 $\beta$  はボーア磁子であり、電子の磁石としての大

きさを表す基本単位である。g は g 値または g 因子であり、電子が置かれている環境（自由電子なのか、分子やイオン中に在るのか、など）によって決まる定数である。ここで、 $\Delta E$  に等しいエネルギーをもつ電磁波が照射されると、その電磁波は吸収される。これを共鳴と呼び、ESR で重要な共鳴条件式が導かれる。すなわち、

$$\text{共鳴条件式} : h\nu = g\beta H$$

である。ここで、h はプランク定数、 $\nu$  は電磁波の周波数（振動数）である。

### 3. ESR 装置

1945 年、ESR 現象が初めて観測されて以来、装置の高感度化や操作性の向上が図られてきた。現在では、約 9.5 ギガヘルツ (GHz) のマイクロ波と数千ガウス（数百ミリテスラ、mT）磁場を用いる X-バンド ESR 装置が多用されている。図 3 に基本回路図を示す。ESR 装置は、マイクロ波発信器、マイクロ波回路部（検波）、試料を入れる共振器（空洞共振器）、電磁石とその電源部、磁場変調回路部、これらを制御する分光計、スペクトルの記録部などから構成されている。試料は共振器内でマイクロ波磁界の最も強い部分に配置される。共振器には、液体ヘリウム温度から 500 °C まで温度を変化できるものや、光を照射しながら測定するものなど、様々なタイプが揃っている。

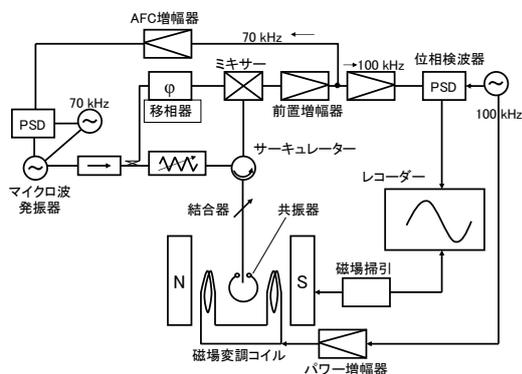


図 3. ESR 装置の基本回路図

### 4. ESR スペクトルから得られる情報

ESR スペクトルには、g 値、信号強度、線幅、超微細構造の 4 つの情報が含まれる。通常の

ESR 装置では共振器を使用するため、周波数を固定して磁場を掃引する方式がとられる。そのため、観測される ESR スペクトルの横軸は磁場となる。一方縦軸はマイクロ波の吸収量をとるのが普通であるが、磁場変調方式のために、一次微分波形として出力される。

一例を図 4 に示す。最も大きな信号が焼き魚の焦げの部分である。レモン汁をかけたとき減少する。最も小さい信号は焦げていない部分である。g 値にはラジカルの種類が反映され、信号強度からラジカル量を定量でき、線幅からラジカルの存在環境が推定される。このスペクトルには超微細構造が現れていないために、ラジカルの構造については不詳であるが、ラジカル種は有毒な活性酸素種の可能性が大きい。この結果は、レモンなどの付け合わせが食事法として大切であることを示している。

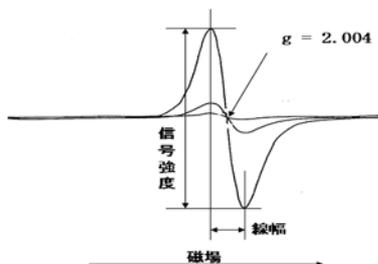


図 4. 焼き魚の皮の ESR スペクトル

【続く】

次回は、生命科学分野に貢献したスピントラベル法・スピンプローブ法・スピントラップ法について、概説する。

本紀要は、本校の教員が実践力のある技術者や経済人を地域に送り出すため、日ごろ行っている教育研究活動の一端を纏めたものである。これらの情報は、教員のお互いを理解し次の展開を進めるための糧となるだけでなく、多くの皆様に読んでいただくことによって、本校の教育研究活動をご理解いただくのみならず、皆様と本校教員との共同研究・技術相談などが、今後より一層推進されることを期待している。

山形県立産業技術短期大学校庄内校  
校長 尾形 健明