

電子スピン共鳴装置 (ESR) の原理と応用

島田 愛子

(株式会社 JEOL RESONANCE)

1. はじめに

電子スピン共鳴法は、Electron Spin Resonance の英語名から ESR 法と略称されます。ESR 現象は、1945 年にソ連の物理学者 Zavoisky が Cu^{2+} の ESR 吸収の観測に初めて成功し、その成果はソ連の物理学会誌に発表されました^[1]。現在 ESR の適応範囲は物理・化学・工学・医学・薬学・地学など、ほぼすべての分野にわたっています。物性の鍵となる電子スピンを検出する唯一の計測法です。

2. ESR の原理

2-1. 不対電子と対電子

一般に、安定分子は 2 個の電子がペアとして軌道に入る性質を持っています。それに対して、化学反応の中間物質や固体中の格子欠陥、特定の価数の遷移金属は、不対電子を持つことが知られています。この不対電子を持つ物質は常磁性、持たない物質は反磁性と呼ばれます。自然界に存在する大半の物質（水、アルコールなど）は反磁性です。電子は、磁石のような性質（スピン）を持つことが知られています。1 つの分子軌道（s、p、d、f 等）には、電子が 2 個まで格納されますが、このとき電子のスピンは互いに逆向きに配置されるため（パウリの原理）、対となった電子では互いに磁場を打ち消しあうため、磁石の性質は現れなくなります（反磁性）。一方、不対電子を持つ常磁性物質では 1 つの電子が対をつくらずに軌道に入ることで、電子が本来持っている磁性が残ります。ESR ではこの電子による磁性を観測します。

2-2. ゼーマン効果

電子スピンは、磁場のない時はランダムな方向を向いていますが、それらが磁場中に置かれると、磁場に対して平行（ β スピン）、または反平行（ α スピン）に配向します。 α スピンと β スピンはゼロ磁場では等しいエネルギーを持ちますが、磁場の存在下では α スピンは不安定化する一方、 β スピンは安定化します。これをゼーマン効果といいます（図 1）。

2 つの向きのエネルギー差は、磁場強度に比例して大きくなります。そのエネルギー差（ ΔE ）がマイクロ波のエネルギーに一致したとき、電子スピンのマイクロ波を吸収して上の準位に遷移するため ESR 信号が観測されます。このときの共鳴条件は、次式で与えられます。

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

このうち μ_B はボーア磁子（電子の磁石としての大きさを表す基本単位： $9.274078 \times 10^{-24} \text{J T}^{-1}$ ）、 h はプランク定数（ $6.626176 \times 10^{-34} \text{J s}$ ）でいずれも自然定数です。また ν は共鳴周波数（Hz）、 H は磁場の強さ（mT）で、いずれも実験値です。 g 値は、電子スピンの環境によって決まる物質固有の値です。実験的に ν と H が定まれば、 g 値を求めることができます。

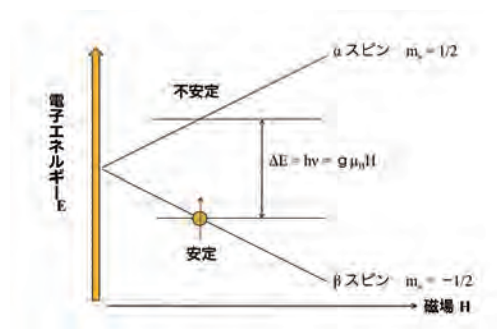


図1 ゼーマン効果

2-3. ESR からわかること

ESR は、電子スピン（不対電子）を選択的に観測し、その磁気モーメントの大きさや、他の電子スピンや核スピンとの相互作用を通じて反応性、運動性、構造に関する情報を明らかにしようとする磁気共鳴分光です。電子スピンの周囲の環境を反映する g 値、電子と核との相互作用を与える超微細構造、緩和時間と密接に関係する線幅や飽和特性、さらに不対電子の量などの情報が得られます（図2）。

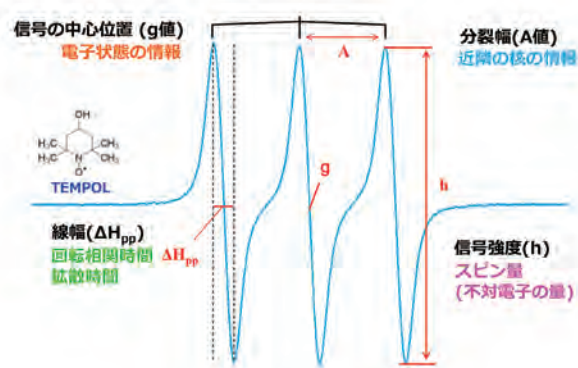


図2 ESR からわかること

2-4. 測定手法・技術

ESR 測定では、試料を液体窒素温度やヘリウム温度まで下げて観測することはよくあります。また光や熱に対する応答や、溶液試料を反応させながら検出する方法、短寿命中間体の検出には、時間分解 ESR が用いられています。信号検出に電流や光を用いる電気検出磁気共鳴や光検出磁気共鳴、マイクロ波とラジオ波による二重共鳴法も用いられます。試料に何らかの刺激を与えたときの变化を観測することで、より豊富な情報を取得することができます。

3. 応用例

3-1. 測定対象

ESR の対象は、不対電子を持つ常磁性物質や有機化合物です。ESR は、基礎研究、無機材料、電気材料、高分子材料、有機材料、生体内関連や食品、化石や岩石など様々な研究に適用されています（図3）。

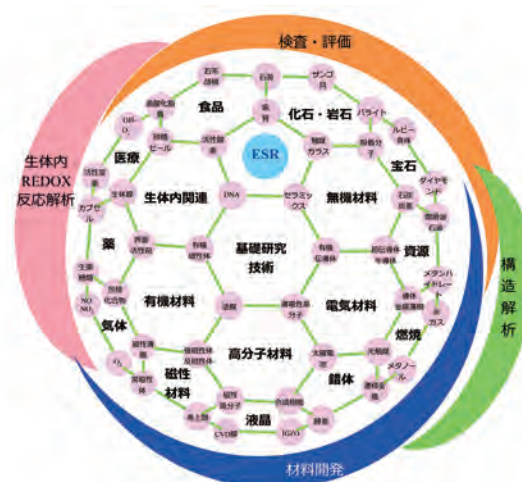


図3 ESR の適応対象

3-2. 応用例 1- ビールの香味安定性評価

まずビールの香味安定性評価の一例をご紹介します。ビールの品質を低下させる要因は、酸素・時間・温度・光などが考えられ、これらの影響を受けて香味・風味が失われます。発酵酒は、保管中に酸化反応による劣化を起こすことがよく知られています。これは活性酸素種の生成によるものですが、活性酸素種はその寿命が短いため、評価が困難でした。近年、ビールにスピントラップ剤を添加し、60℃程度で強制酸化を行って活性酸素種を発生させ、これをスピニアダクトとして捕捉・評価する手法が開発されました^{[2][3]}。縦軸に ESR 信号強度、横軸に時間をプロットした図から、求められるラグタイム（図4）は、ビールの香味安定性とよい相関があることが報告されています。この手法は、抗酸化作用が高いほどビールの香味・風味が長持ちすることを明らかにしており、ビールの品質管理等に利用されています。

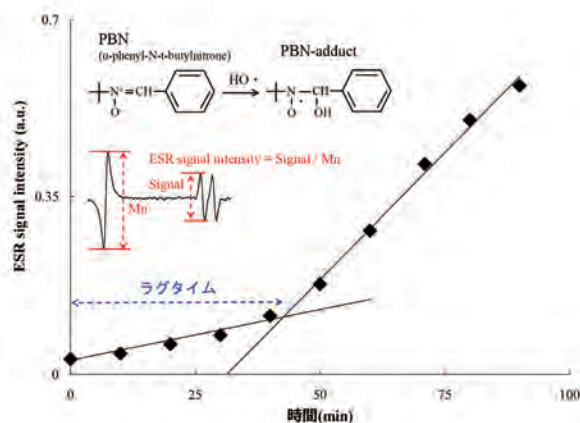


図4 ビールの香味安定性評価

3-3. 応用例 2- 高分子材料の評価

日常的に使われているプラスチックの多くはラジカル重合反応によってつくられています。光重合反応をともなう光硬化樹脂は、塗料、電気・電子材料のほか、最近ではジェルネイルや歯科用接着剤としても利用されています。このラジカル重合反応を直接観察することができれば多くの重要な情報を得ることができます。ここでは市販の光硬化樹脂（アクリル・エポキシ系樹脂）を試料とした光重合反応の観測をご紹介します。

ESR による光重合反応の観測では、(1) ラジカルの種類や構造、(2) ラジカルの生成速度、(3) 光の波長や強度による重合効率の検討、(4) 停止反応（再結合・不均化）速度の評価などを行うことができます。図5は光硬化樹脂に室温にて、UV 照射したときの ESR 信号の変化の様子です。観測された ESR 信号の g 値と分裂パターン（超微細構造）からメタクリル酸メチルに由来するラジカルであると推定されます。UV 照射開始から、約 20 分後には ESR 信号強度（生長ラジカル濃度）が一定レベルに達することがわかります。このように、ESR 信号強度から UV 照射によるラジカルの生成を *in situ* で把握できます。ESR によるラジカル反応の計測から素反応を含めた光重合反応の理解が可能となり、重合条件の最適化等の材料開発に役立てられています。

■引用文献

- [1] E. Zavoisky (1945) : Relaxation of liquid solutions for perpendicular fields. Journal of Physics-USSR 9, p211-216.
- [2] M. Uchida and M. Ono (1996) : Improvement for oxidative flavor stability of beer—Role of OH-Radical in Beer Oxidation. Journal of the American Society of Brewing Chemists, 54(4), 198-204.
- [3] M. Uchida, S. Suga and M. Ono (1996) : Improvement for oxidative flavor stability of beer: rapid prediction method for beer flavor stability of electron spin resonance spectroscopy. Journal of the American Society of Brewing Chemists, 54(4), 205-211.

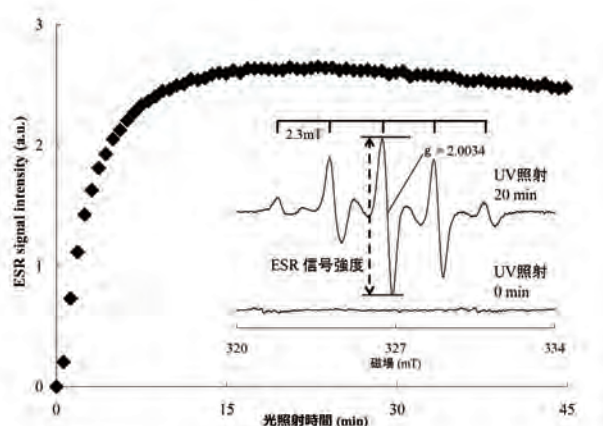


図5 UV 照射により観測された ESR 信号