


INSTRUCTIONS



JES-FAシリーズ
電子スピン共鳴装置
【ハードウェア】

IERFA-1H(18400001)
001209110100

JEOL
Serving Advanced Technology

目 次

1. 概 要	
1.1 電子スピン共鳴装置とは...	1-1
1.2 仕 様	1-3
1.3 設置条件	1-5
1.4 構 成	1-6
1.5 付属備品	1-7
2. 各部説明	
2.1 分光計	2-1
2.2 データシステム	2-3
2.3 マイクロ波ユニット	2-4
2.4 空洞共振器	2-7
2.5 電磁石および励磁電源	2-9
2.5.1 前 面	2-9
2.5.2 後 面	2-10
3. ESR測定前の準備と知識	
3.1 サンプリングの実際	3-2
3.1.1 試料について	3-2
3.1.2 試料管の選定から空洞共振器への挿入まで	3-4
3.2 測定条件の決め方	3-7
3.2.1 マイクロ波出力の調整方法	3-7
3.2.2 観測磁場範囲と観測時間の設定方法	3-9
3.2.3 磁場変調幅の選択方法	3-11
3.2.4 時定数(TIME CONSTANT応答度)の選択	3-12
3.3 ESRマーカの使用方法	3-13
3.3.1 ESRマーカを使用するにあたって	3-13
3.4 セカンドハーモニック(二次微分)信号	3-16
3.4.1 セカンドハーモニック(二次微分)信号の検出方法	3-16
3.4.2 90°OUT OF PHASEの取り方	3-16
3.5 50kHz, 25kHz変調ESR信号の検出	3-19
3.6 80Hz, ENDORの測定法	3-20
3.6.1 80HZ ESR測定の場合	3-20
3.6.2 ENDOR測定の場合	3-20
4. 応用操作	
4.1 ESRスペクトルから求められる情報	4-1
4.2 ESRマーカの利用方法	4-3
4.2.1 簡易型g値の測定方法	4-3
4.2.2 ESRマーカによる信号強度の校正	4-4
4.3 超微細構造をもつ試料の測定	4-5
4.4 誘電損失の大きい試料の測定	4-8
4.4.1 水溶液試料管を使用する方法	4-9
4.4.2 誘電損失物質を除去する方法	4-10
4.5 結晶角回転測定	4-11
5. 保守点検	
5.1 点 検	5-1
5.1.1 日常の点検	5-1
5.1.2 1ヶ月ごとの点検	5-1
5.1.3 3ヶ月ごとの点検	5-1
5.1.4 1年ごとの点検	5-2
5.2 装置の校正方法	5-3
5.3 冷却水路の洗浄方法	5-4
5.3.1 洗浄剤取り扱い上の注意	5-4

目次

5.3.2	洗淨方法と洗淨剤	5-4
5.3.3	洗淨方法	5-5
5.4	ポールピースの防錆方法	5-7
5.5	消耗品請求方法	5-7
6.	故障と対策	
6.1	故障発見の第1段階	6-1
6.2	故障発見の方法	6-2
6.3	故障点検	6-3
7.	標準試料の作成方法	
7.1	標準試料(TEMPOL)の作成	7-1
7.2	超微細構造を持つ試料の作成	7-3

7

概 要

1.1	電子スピン共鳴装置とは. . .	1-1
1.2	仕 様.....	1-3
1.3	設置条件.....	1-5
1.4	構 成.....	1-6
1.5	付属備品.....	1-7

1.1 電子スピン共鳴装置とは...

電子スピン共鳴装置 (Electron Spin Resonance: ESR) は、物質中にある不対電子を持つ化合物 (一般的には、フリーラジカルと呼ばれています) を測定の対象とし、不対電子の磁気的な性質を通じてフリーラジカルの量、構造、電子状態、および緩和時間に関する情報を得るための磁気分光装置です。

電子スピン共鳴装置を用いた研究は、生体から半導体まで幅広い分野で行われ、フリーラジカル、常磁性、反強磁性、強磁性と呼ばれる磁気特性を示す物質が研究の対象になります。例えば、生体関連分野では、活性酸素種や一酸化窒素、二酸化窒素のほか、酵素やタンパク中に含まれている微量元素などを研究対象としています。素材関連の分野では、光ファイバ、アモルファスシリコンなどの格子欠陥、電導高分子中のソリュション、高分子中の過酸化ラジカルなどが対象になります。このように電子スピン共鳴装置は、分析機器、評価機器としての特性を兼ね備えていることから、医学、薬学、工学、理学、海洋化学、環境化学などの幅広い分野で用いられています。

このESR装置には本体のみだけでなく、各種の付属装置との組み合わせにより、研究目的に応じた応用測定に対応できるように構成されています。

■ 性能と特徴

この装置は、次のような性能、特徴を持っています。

- コンピュータを一体化したフルコンピュータ制御のESR装置です。
操作は、すべてキーボードとマウスで行えます。
Windowsベースのユーザインターフェイスですので、ESRパラメータである磁場変調の周波数、変調幅、増幅器の時定数および利得など、ユーザーは、Windows上で容易に操作を行えます。
- データ処理および等方性・異方性シミュレーションを標準ソフトウェアで搭載しています。
- 新磁場制御システムにより磁場の設定精度を格段に向上させています。
- 高感度用のX-バンド空胴共振器には、被測定試料の他に内部標準試料 (以下、ESRマーカと呼ぶ) が挿入でき、同時に測定できるようになっています。このため、掃引磁場校正と測定感度の補正ができ、スペクトルの線幅やg値などを容易に求めることができ、定量再現性の向上はもちろん、絶対感度の校正が行えます。
- マイクロ波ユニットの立体回路に、サーキュレータ・バックリング方式を採用しています。マイクロ波出力を高出力 (200mW) から低出力 (0.1 μ W, オプションを付加すると0.001 μ W) まで、広範囲に連続的に可変することができます。
- マイクロ波ユニットの測定に使う周波数、結合度、位相を自動的に最適条件に設定する自動調整機能 (Auto tuning機能) をもっています。
- ホモダイン方式反射型ダイオード検波によって100kHz, 50kHz, 25kHz (低周波数80 Hz: オプション) で磁場変調した1次、2次微分スペクトルを高感度で測定できます。

1. 概要

- ESR装置用の電磁石は、高い磁場均一度と高安定度が要求されますが、本装置の電磁石には、温度再現性の良いホール素子と、精密加工を施したポールピースの採用により、高分解能と高い再現性を達成しています。
- 測定に伴う磁場制御は、低速磁場掃引と高速磁場掃引が行えます。低速磁場掃引は一般的に用いられる方法です(0.5~12時間)。高速磁場掃引は、電磁石に流す電流を鋸波に制御する方法で、組込まれたフルコンピュータシステムにより高速で積算処理ができます。
- スペクトルの記録には、レーザープリンタが用いられています。データの保存にはハードディスク、フロッピーディスク、CD-Rで行います。
- スペクトルは、各変調周波数の1次微分(1ST harmonic)、2次微分(2ND harmonic)信号が観測できます。2次微分スペクトルの応用方法としては、1次微分信号よりスペクトルの分離を良くすることができます。また、位相検波器の位相分解能が、 0.1° 以上で設定できるため、飽和移動法(Saturation Transfer Method)の実験に用いることができます。

1.2 仕様

注：指示のない項目はFA100, FA200, FA300のすべてに適用されています。

■ 基本性能

基準周波数	8.75~9.65GHz
感度	7×10^9 spins / 0.1mT (100kHz磁場変調にて, 最大出力200mW)
分解能	2.35 μ T以上 (100kHz磁場変調にて, 空洞共振器内4mm \times 43.5mm)
磁場安定度	
短期	1×10^{-6} または0.3 μ T以上
長期	5×10^{-6} または1.5 μ T

■ マイクロ波ユニット

マイクロ波発振源	ガンダイオード発振器 (寿命20,000時間以上)
周波数安定度	1×10^{-8} 以下 (AFC作動時)
位相可変範囲	400°
位相器設定分解能	0.1°
周波数読み取り精度	7桁 (内蔵周波数カウンタにて直接表示)
周波数読み取り確度	1×10^{-6}
周波数設定分解能	20kHz
マイクロ波出力	0.1 μ W~200mW連続可変-連続読み取り (最小制御出力:0.001 μ Wオプション)
出力周波数特性	1dB以下
検波方式	反射バランス形クリスタル検波

■ 空洞共振器 (キャビティ)

共振モード	TE ₀₁₁ 円筒形
無負荷のQ値	18,000以上
磁場変調方式	内部変調
磁場変調幅	0.0002~2mT (100kHz) 0.0002~1mT (50kHz) 0.0002~0.2mT (25kHz)

■ 分光計

磁場掃引方式	磁場直読・直線掃引方式
磁場掃引モード	単掃引・繰り返し掃引

1. 概要

磁場掃引幅	FA100:0~±250mT FA200:0~±500mT FA300:0~±500mT
磁場掃引時間	0.1秒~12時間

■ 電磁石

磁極径と間隙	FA100:150mm, 60mm FA200:180mm, 62mm FA300:300mm, 76mm
磁場安定度	
電源変動率	$\pm 5 \times 10^{-6}$ / $\pm 5\%$ (AC電源変動率で表示)
瞬時安定度	1×10^{-6} または $0.3 \mu\text{T}$ 以上
長期安定度	5×10^{-6} / h (330mTの磁場において)
磁場可変範囲	FA100: -10~650mT FA200: -10~1300mT FA300: -10~1400mT
磁場均一度	$\pm 5 \times 10^{-6}$ / 有効試料容積 (4mm ϕ ×43.5mm, 330mTの磁場において)
主コイル	低インピーダンス方式・水冷式

■ データシステム

CPU	PentiumII 550 MHz 以上
RAM	64 MB 以上
HDD	6 GB 以上
OS	Windows NT
CRT	21 型 以上

注: 外観, 仕様は改良のために変更することがあります。

1.3 設置条件

■ 設置室

項目		型式	JES-FA100	JES-FA200	JES-FA300
所要電源	分光計		1φ100V, 500VA 50/60Hz		
	電磁石		3φ200V, 2kVA	3φ200V, 13kVA	3φ200V, 20kVA
	ブレーカ容量		30A	60A	100A
電源変動			±5%		
接地			第3種接地工事		
冷却水	水圧		0.05~0.2MPa	0.15~0.3MPa	
	水量(水温)		4L/min (15~25℃)	8L/min (15℃)~ 16L/min (25℃)	16L/min (15~25℃)
	蛇口外径		12mm	22mm	
設置室	室の大きさ		2m×2m以上	4m×3.5m以上	4m×4m以上
	床耐重		1000kg/m ² 以上	2000kg/m ² 以上	3000kg/m ² 以上
室温			10℃~30℃, 1時間当たりの変動は2℃以内		
湿度			70%以内		

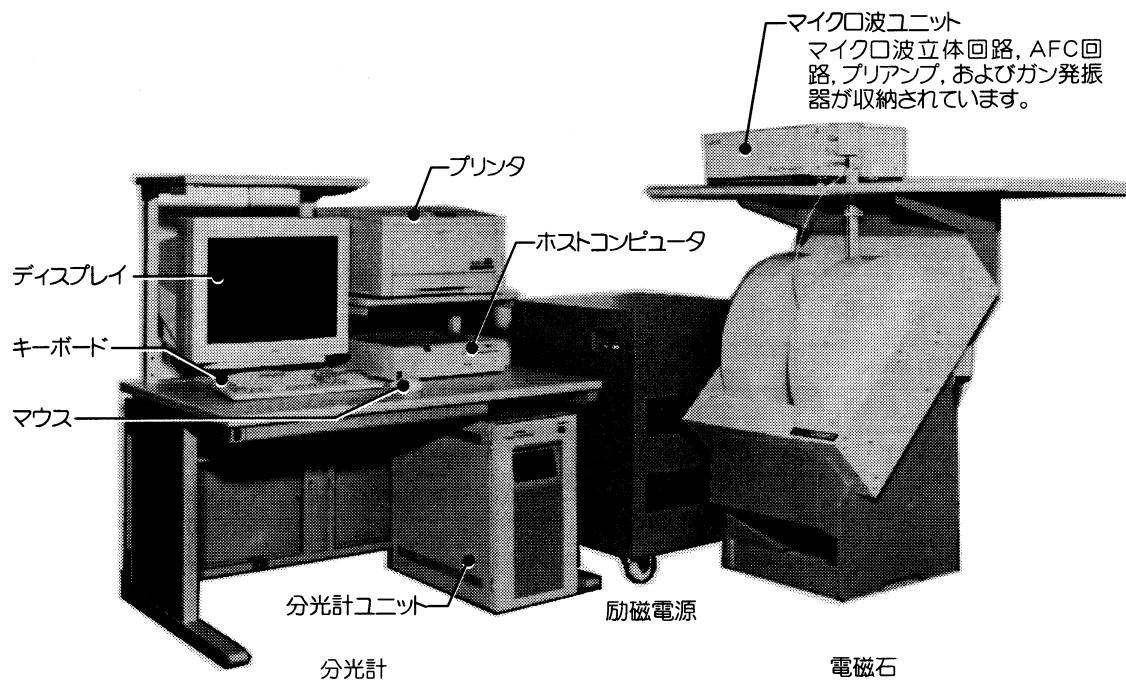
■ 寸法(幅×奥行き×高さ)および質量

項目		型式	JES-FA100	JES-FA200	JES-FA300
分光計			1200×750×950mm 100kg		
電磁石 SHF台含む*			1400×710×1100mm 520kg	1400×810×1160mm 1000kg	1600×990×1230mm 2300kg
励磁電源			電磁石筐体組み込み	600×610×900mm 300kg	810×710×1110mm 500kg

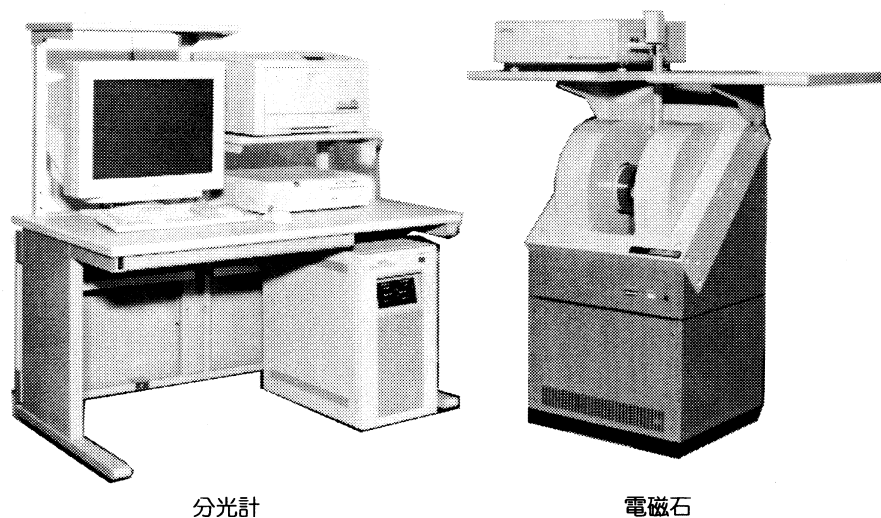
*SHF台は、取り外すことができます。

1.4 構成

ESR装置は、マイクロ波ユニット、空胴共振器(キャビティ)、電磁石、励磁電源、分光計、データシステムより構成されています。



JES-FA300 (200) 電子スピン共鳴装置



JES-FA100 電子スピン共鳴装置

電磁石と励磁電源が一体の筐体となります。

1.5 付属備品

品名および規格	数量
試料管 (5mmφ×270mm)	3
標準試料 (TEMPOL 1×10^{-6} mol/L)*	1
ヒューズ (3A)	1
(5A)	1
(0.5A)	1
記録紙	500枚

注：付属品については、種類や個数を変更することがありますので、あらかじめご了承ください。

* 納入調整用です。冷暗所に保管してください(1か月程度使用できます)。

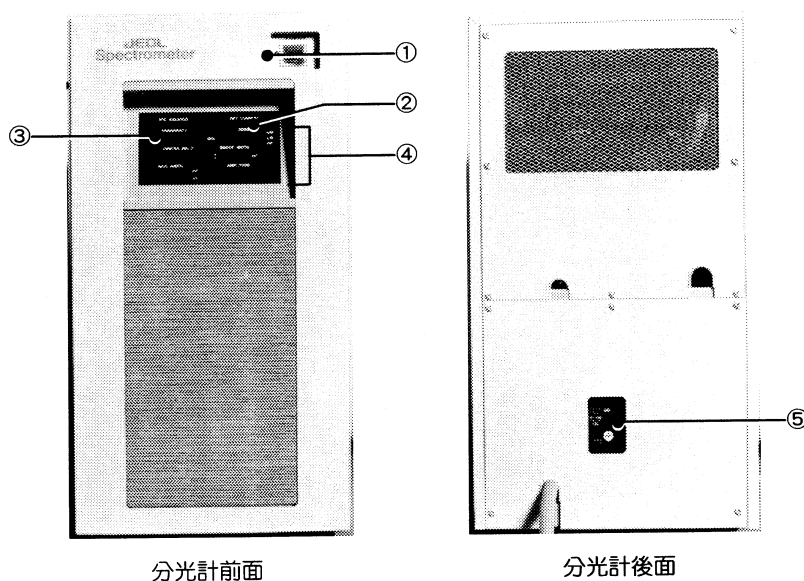
2

各部説明

2.1	分光計	2-1
2.2	データシステム	2-3
2.3	マイクロ波ユニット	2-4
2.4	空洞共振器	2-7
2.5	電磁石および励磁電源	2-9
2.5.1	前 面	2-9
2.5.2	後 面	2-10

2.1 分光計

分光計には、増幅、磁場制御回路などの電気回路および分光計を制御するためのコンピュータが組み込まれています。このコンピュータは、オペレータが操作するデータシステムのコンピュータとネットワークケーブルで接続しています。



■ 分光計前面

- ① POWERスイッチ
データシステム以外の電磁石、分光計などESR装置の電源のスイッチです。電源をON (I)にすると、ESR装置の電源が入り、ランプが点灯します。
- ② DET CURRENTインジケータ
マイクロ波検波ダイオードに流れている電流をモニタします。
- ③ AFC BALANCEインジケータ
AFCの動作状態をモニタします。AFC ON後、中心のLEDが点灯するようにマイクロ波発振周波数を合わせます。プログラムで管理されているので、データシステムのディスプレイにも表示されます。実際の操作をこの表示で行う必要はありません。
- ④ ESRパラメータ表示
マイクロ波周波数 (FREQUENCY)、マイクロ波出力 (POWER)、中心磁場 (CENTER FIELD)、掃引幅 (SWEEP WIDTH)、磁場変調 (MOD WIDTH)、増幅 (AMPLITUDE)のESR装置の主な測定条件を表示します。プログラムで管理されているので、データシステムのディスプレイにも表示されます。実際の操作をこの表示で行う必要はありません。

装置が何らかの原因で止まってしまったときに、制御プログラムの表示以外に、このパネルで各パラメータの値を確認することができます。

2. 各部説明

■ 分光計後面

すでに標準構成として接続されているコネクタの説明は省略します。

⑤ 10Aブレーカ

分光計すべてに供給されるAC100Vのブレーカです。

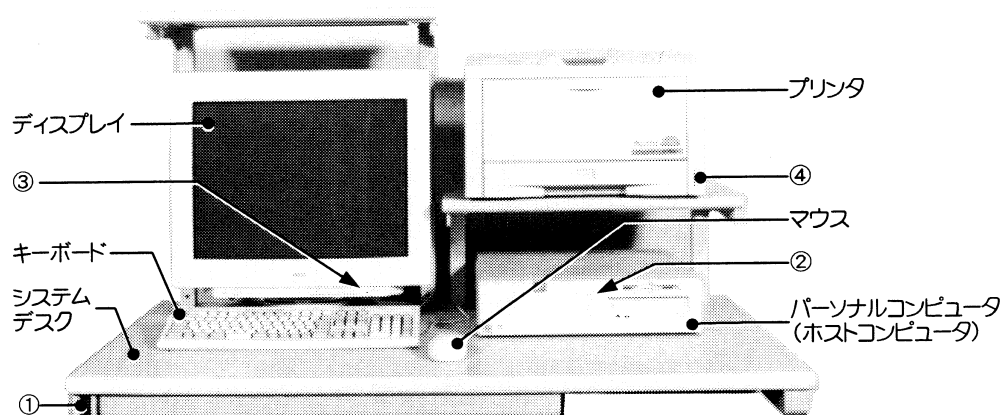
⚠ 警告

カバーは取り外さないでください。

内部には高電圧を発生する箇所があり、感電するおそれがあります。

2.2 データシステム

データシステムは、パーソナルコンピュータ(ホストコンピュータ)、ディスプレイ、キーボード、マウス、プリンタ、デスクおよび分光計制御プログラム、データ処理プログラムより構成されています。



注：外観、仕様は改良のため予告なく変更することがあります。

■ コンピュータ前面

① データシステムの電源スイッチ

パーソナルコンピュータ(ホストコンピュータ)、ディスプレイ、プリンタに電源を供給するテーブルトップのスイッチです。ONにすると、電源が入り、ランプが点灯します。

② パーソナルコンピュータの電源スイッチ

ONにすると、電源が入り、ランプが点灯します。

③ ディスプレイの電源スイッチ

④ プリンタの電源スイッチ

⇒ パーソナルコンピュータの詳細、および周辺機器の取り扱いに関しては、各マニュアルを参照ください。

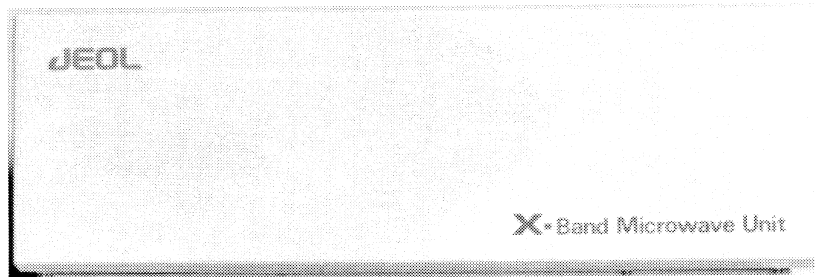
⇒ 分光計制御プログラム、データ処理プログラムについては、別冊のソフトウェアマニュアルを参照してください。

2.3 マイクロ波ユニット

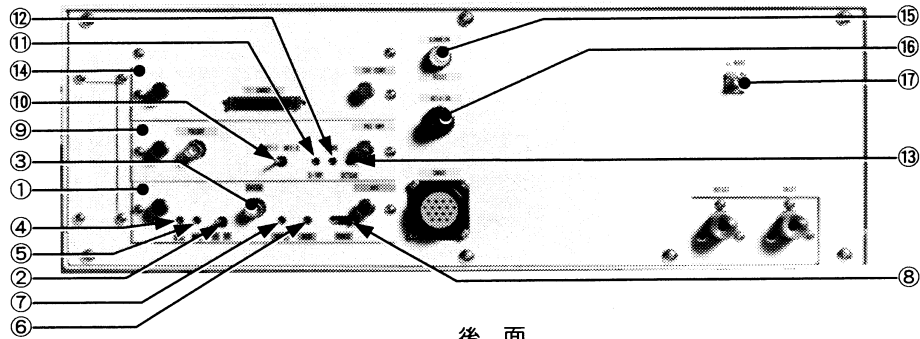
⚠ 注意

マイクロ波ユニットの各ボリュームは、すべて調整済です。手を触れないでください。

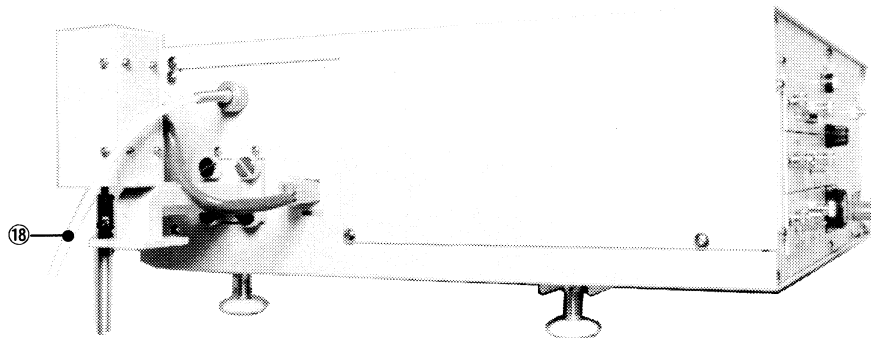
注：すでに標準構成として接続されているコネクタの説明は省略します。



前面



後面



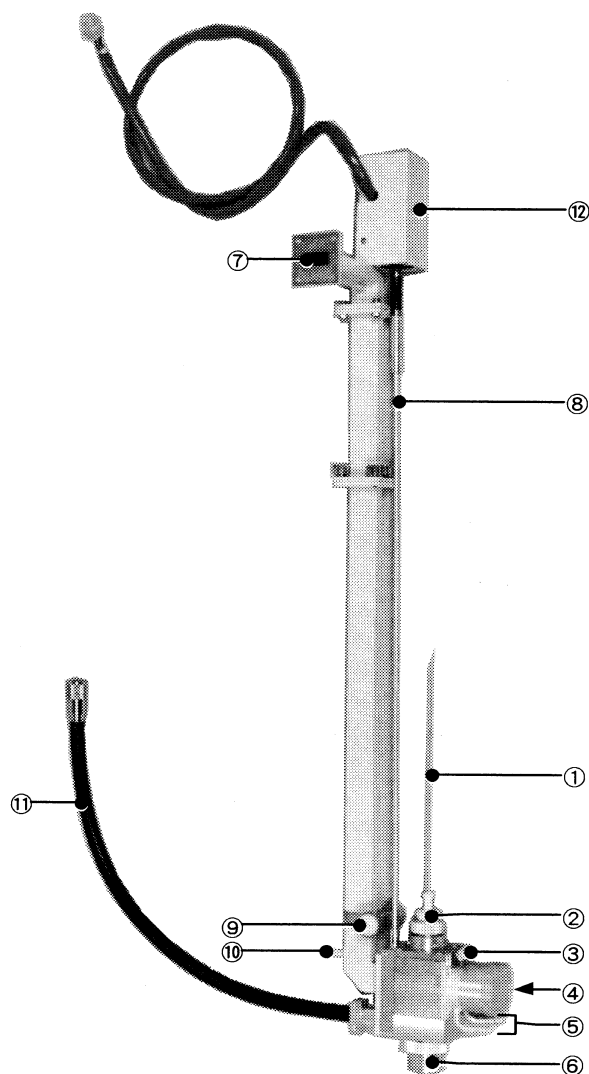
側面

- ① AFCプリント板
AFCをかけるための発振器, 増幅器, 検波回路が入っています。
- ② VT/RTスイッチ
AFCの応答速度を切り換えます。
VT: ES-UCD2X型, UCD3X型などの挿入デュワを使用して液体窒素温度で測定をするときに使用します。
RT: 上記以外の測定を行うときに使用します。通常は, 「RT」にしておきます。
- ③ CHECKコネクタ
AFCアンプの出力をチェックするためのコネクタです。
- ④ BALボリューム
AFC回路のAFC BALANCE表示レベルを調整するボリュームです。
- ⑤ PHSボリューム
AFC回路のAFC PHASE表示レベルを調整するボリュームです。
- ⑥ MODボリューム
AFC回路の70kHz FMLレベルを調整するボリュームです。
- ⑦ GAINボリューム
AFC回路のループゲインを調整するボリュームです。
- ⑧ PHASEボリューム/スイッチ
AFC回路のAFC PSDの位相を変えるボリューム/スイッチです。
- ⑨ PRE AMPプリント板
プリアンプが内蔵されています。
- ⑩ DET1/DET2スイッチ
マイクロ波の検波部分はバランスドミキサになっており, 2個の検波ダイオードを使っています。この2個のバランスをチェックするためのスイッチです。通常は「DET1」にしておきます。
- ⑪ Q-DIPボリューム
Q-DIP波形の表示レベルを調整するボリュームです。
- ⑫ ZEROボリューム
DETECTOR CURRENTのZERO位置の表示レベルを調整するボリュームです。
- ⑬ DETCURRボリューム
DETECTOR CURRENTの表示レベルを調整するボリュームです。
- ⑭ SHF CONTプリント板
分光計とのインターフェイス回路が入っています。
- ⑮ GUNNスイッチ
ガン発振器電源スイッチです。通常はONにしておき, LEDが点灯しています。
何らかの原因でガン電源の保護回路が働いたとき, 電源がOFFになり, LEDが消灯します。保護回路を解除するには, スイッチを押してください。

2. 各部説明

- ⑩ AC1φ:3Aヒューズ
マイクロ波ユニット用のAC100Vヒューズです。
- ⑪ μ-waveコネクタ
マイクロ波が約1mW出力されます。
- ⑫ ESRマーカ駆動機構
ESRマーカをモータで制御するための機構です。

2.4 空洞共振器



- ① 試料管
石英試料管です。試料管の挿入位置は試料管設定治具で設定します。
- ② 試料管ホルダ
試料管を垂直に固定します。
- ③ ESRマーカ挿入口
ここからESRマーカを挿入します。
- ④ 照射窓
紫外線照射用の窓です(レンズはオプション)。
- ⑤ 冷却水ノズル
温度可変アダプタを接続した場合に使用します。

2. 各部説明

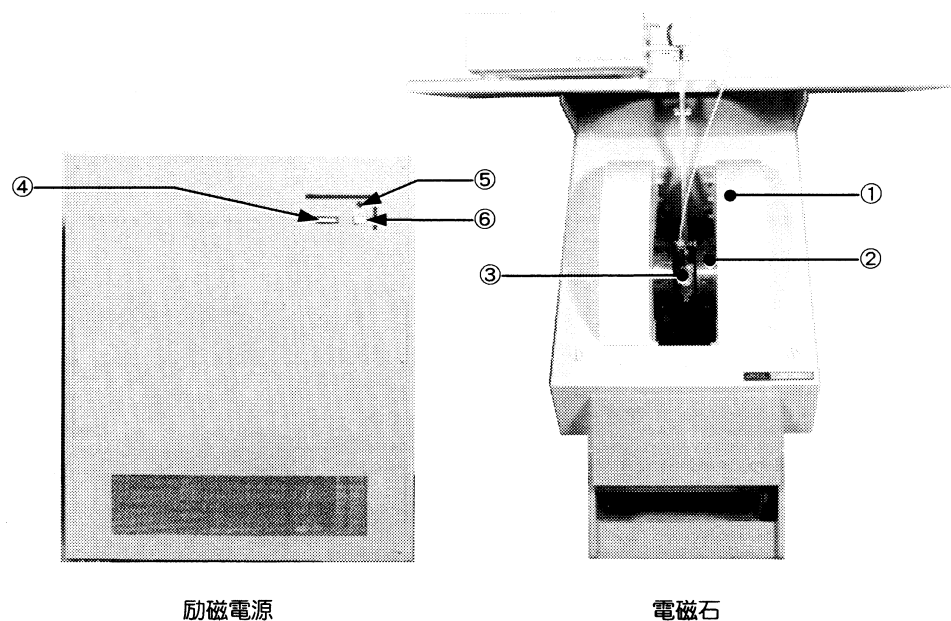
- ⑥ 底蓋
ES-UCT2AX型温度可変アダプタを接続する際、底蓋を取って二重管を挿入します。
- ⑦ 導波管
マイクロ波を伝搬します。空洞共振器の取り付けおよび取り外しは、ビスとナットで行います。
- ⑧ 結合度調整棒
空洞共振器の結合度を調整するためのシャフトです。
- ⑨ 空洞共振器固定具
左右のポールピース面を突っ張るようにして固定します。
- ⑩ 窒素ガス用ノズル
低温測定の場合、ここから窒素ガスを送り込み空洞内を窒素ガスに置換して、結露によるQの低下を防ぎます。
- ⑪ 100kHz/50kHz/25kHz磁場変調ケーブル
磁場変調の信号を供給します。
- ⑫ 結合度調整用モータおよびケーブル
分光計からの指令に基づいて結合度調整棒を回転させます。

△ 注意

測定終了後は、必ずふたをするように心がけてください。測定部に埃が入ると、ESRスペクトルのベースラインに、ノイズを生じるおそれがあります。
空洞共振器は、むやみに分解はしないでください。感度の再現性を著しく損なうおそれがあります。

2.5 電磁石および励磁電源

2.5.1 前 面



注：FA100の場合は、電磁石と励磁電源が一体の筐体になります。

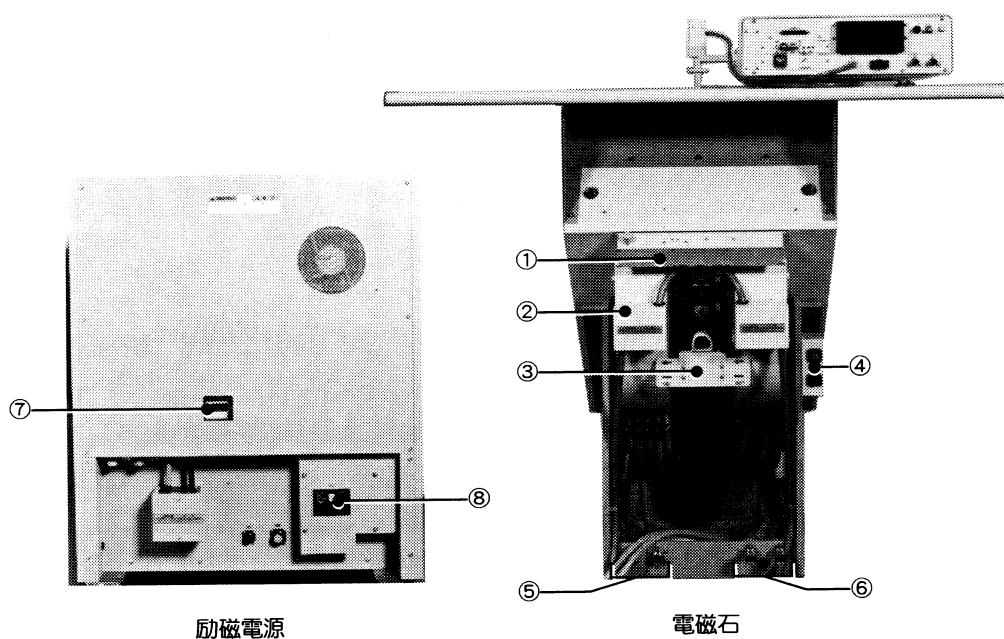
- ① 励磁コイル
左右の励磁コイルが、冷却板、冷却パイプと一緒に接続されていて、強い磁力を発生させます。
- ② ポールピース
表面仕上げおよび材質の選定により高い磁場均一度を作り出しています。
- ③ ホール素子
磁場直線掃引回路に使用しています。
- ④ MAGNET CURRENTメータ
電磁石に流れている電流を指示します。
- ⑤ POWERランプ
電磁石に電源が入っているときに点灯します。
- ⑥ ON/OFFスイッチ
電磁石の電源をオン/オフします。通常はオンのままにしておきます。電磁石のオンは、分光計から行います。このスイッチのみでオンにすることはできません。

2. 各部説明

⚠ 注意

- ・ ホール素子に強い衝撃を与えないようにしてください。衝撃を与えると、希望の磁場の値に設定できないことがあります。
- ・ 湿度の高い部屋での測定では、電磁石に水滴が生じることがありますが、異常ではありません。電磁石の錆の原因になりますので、布で拭くか、部屋の湿度を下げるか、あるいは、電磁石に風を当て水を蒸発させるなどして、水滴をつけないようにしてください。

2.5.2 後面



注：FA100の場合は、電磁石と励磁電源が一体の筐体になります。

⚠ 警告

カバーは取り外さないでください。
内部には高電圧を発生する箇所があり、感電するおそれがあります。

- ① 100kHzパワーアンプ
100kHz磁場変調用の電力増幅器です。
- ② 温度リレー
左右1ケずつ取り付けられていて、過熱した場合に励磁電流を遮断します。

- ③ UCT固定具
温度可変装置を使用する際、加熱送風管を保持します。
- ④ コントロールボックス
磁場コントロール用ホール素子の制御回路です。
- ⑤ 冷却水用ノズル
- ⑥ 給排水コック
温度可変装置を使用する際、空洞共振器、加熱送風管などに冷却水を供給、排水するコックです。
- ⑦ 水圧リレー
冷却水の水圧をモニタします。
- ⑧ AC200Vブレーカ
電磁石電源が異常のときオフになります。通常はオンにしておきます。

 注意

- 電磁石用冷却水の水圧が低いと、電磁石の過熱による破損をさけるため、自動的に電磁石の電源がきれます。その場合は、速やかに、原因を究明するとともに、電磁石に流す水量を増やしてください。また、ハードウェアマニュアルの項目6. 保守点検を参照ください。
- 電磁石用冷却水の水温が上昇すると、ESRスペクトルを測れないことがあります。直ちに測定を中止して、水量を増やすか、水温の低い水をお使いください。

3

ESR測定前の準備と知識

3.1	サンプリングの実際.....	3-2
3.1.1	試料について.....	3-2
3.1.2	試料管の選定から空洞共振器への挿入まで.....	3-4
3.2	測定条件の決め方.....	3-7
3.2.1	マイクロ波出力の調整方法.....	3-7
3.2.2	観測磁場範囲と観測時間の設定方法.....	3-9
3.2.3	磁場変調幅の選択方法.....	3-11
3.2.4	時定数(TIME CONSTANT応答度)の選択.....	3-12
3.3	ESRマーカの使用法.....	3-13
3.3.1	ESRマーカを使用するにあたって.....	3-13
3.4	セカンドハーモニック(二次微分)信号.....	3-16
3.4.1	セカンドハーモニック(二次微分)信号の検出方法.....	3-16
3.4.2	90°OUT OF PHASEの取り方.....	3-16
3.5	50kHz, 25kHz変調ESR信号の検出.....	3-19
3.6	80Hz, ENDORの測定法.....	3-20
3.6.1	80HZ ESR ESR測定の場合.....	3-20
3.6.2	ENDOR測定の場合.....	3-20

ESR測定では、試料管に入れた試料のマイクロ波吸収を観測しています。試料を空胴共振器中に置き、波長3cmのマイクロ波を使って測定します。試料の形状(固体、液体、気体)に影響されることなく、試料を傷めずに測定することができます。

この章では、良いESRスペクトルを得るために必要な事項を記述しています。測定を始める前に一読されて、良い条件のもとESR測定をすることをお勧めします。ここで説明している内容は以下の通りです。

- 3.1 サンプリングの実際 (⇒ P3-2)
 - 3.1.1 試料について (⇒ P3-2)
 - ここでは、試料の形状別にその試料の特徴や対処法を説明しています。
 - ・気体試料
 - ・固体試料
 - ・溶液試料
 - 3.1.2 試料管の選定から空胴共振器への挿入まで (⇒ P3-4)
 - ・試料管の選定
 - ・試料の試料管への挿入方法
 - ・試料管の長さ設定方法
 - ・試料管の空胴共振器への挿入方法
- 3.2 測定条件の決め方 (⇒ P3-7)
 - ・マイクロ波出力
 - ・観測磁場範囲と観測時間
 - ・変調幅
 - ・時定数
- 3.3 ESRマーカの使用方法 (⇒ P3-13)
- 3.4 セカンドハーモニック(二次微分)信号 (⇒ P3-16)
- 3.5 50kHz, 25kHz変調ESR信号の検出 (⇒ P3-19)
- 3.6 80Hz, ENDORの測定方法 (⇒ P3-20)

3.1 サンプルングの実際

試料を試料管に入れて、空洞共振器に試料管を固定するまでの過程を、「サンプルング」といいます。ESR測定 of 操作の中でサンプルングは、良いスペクトルを得るためのポイントとして大きな比重を占めています。ここでは、測定を始める前に、試料の形状やマイクロ波特性* (以下、誘電損失と称します)を配慮したサンプルング方法を説明します。

3.1.1 試料について

■ 気体試料 (酸素： O_2 、一酸化窒素： $\cdot NO$ 、二酸化窒素： $\cdot NO_2$ など)

気体試料は誘電損失が少ないのでサンプルングは容易です。標準試料管は外径5mmφ、内径4mmφですが、この場合は外径11mm、内径10mmのものまで使用可能です。一般的には外径11mmφの試料管にガス状試料 (約3.4mL:測定有効体積)を入れて測定します。標準キャビティの測定空間は外径が11mm、高さが43.5mmなので、代表的な気体試料である O_2 、 $\cdot NO$ 、 $\cdot NO_2$ が、常圧、減圧いずれの条件でも測定することができます。ただし、空気中の酸素はフリーラジカルなので、試料管の外の空洞共振器中に空気があると、バックグラウンド信号となってしまいます。酸素以外の気体を測定するときは、酸素を排気した後、試料を充填する必要があります。

■ 固体試料

素材評価の分野でESRの測定対象とされている試料はおもに固体ですが、硝子素材、シリコン、GaAs、セラミック、無機顔料、高分子フィルム、電導高分子、石炭、活性炭、炭素繊維などがあります。一方、生体関連の分野では、加工食品 (インスタントコーヒー、コナミルク、ポテトチップ、お茶)や、酵素、蛋白、生体組織などが対象になります。このように同じ固体試料でも、形状、誘電損失が違いますので、対象試料に応じて、試料量の調整が必要です。

● 通常の固体試料

上記のような無機素材では、比較的誘電損失がなく、多結晶、単結晶など試料の形状に関係なくESR用の標準試料管 (内径4mm、高さ43.5mm)に均一に入れることで測定することができます。

● 誘電損失の大きな固体試料

電導高分子、炭素繊維、酸化膜半導体など誘電損失の大きな試料の場合には、誘電損失を最小限にするため、試料量を少なくする工夫が必要です。試料量を少なくすると測定感度が低下するので、最適に調整することが必要になります。特にフリーラジカルが微量の試料では注意が必要です。

*誘電損失と呼ばれるもので、マイクロ波の電波エネルギーを吸収して、共鳴に必要な磁界エネルギーを失わせる性質をいう。

● 水分を含む固体試料

加工食品のように水分を含む試料の場合も水による誘電損失が影響するため、水分含量10%を目安としてサンプリングの方法が異なってきます。水分量が10%以下の場合は約200mgの試料を、10%以上の場合は水分量に応じて試料量を少なくしてESR用標準試料管に挿入します。

● 生体組織のように水分含量が多い固体試料

生体組織のように水分含量が多い場合の室温測定は、必ず特殊試料管(組織測定セル)を用いることが必要です。

生体組織の測定で誘電損失から逃れる方法として、低温にして固体にする方法が用いられます。水による誘電損失は、加えられたマイクロ波が水を振動させ、熱エネルギーに変換されることに起因しているため、低温(0℃以下)で固体化すると、振動エネルギーによるマイクロ波の放散を妨げ、誘電損失はなくなります。低温測定では試料を少なくする必要がなくなり、560 μ Lの試料をESR用標準試料管に入れて測定することが可能です。

● 電導特性を持つ固体試料

電導特性を持つ試料の場合は、試料にマイクロ波電流が流れてマイクロ波電力を損失させます。そのため、電導特性が減少する極低温(4K)にするか、試料の量を減らすことで対処します。

■ 溶液試料

溶液試料では使われる溶媒が固有の誘電損失を示すため、溶媒に応じた試料管の選択が必要となります。そのため測定できる試料量も異なってきます。

溶液用試料管は数多く市販されていますが、各々の溶液に応じた試料管を使います。水溶液では、キャピティが一定の誘電損失を受けても測定できるように、次のような3種類の水溶液用試料管が用意されています。それぞれの試料管は目的に応じて使い分けます。

- LC-01: 温度可変装置を用いる場合(試料量20 μ L)
- LC-11: 室温の測定(試料量90 μ L)
- LC-12: 室温の測定(試料量130 μ L)

水以外のメタノール、エタノール、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、テトラクロロエタン、テトラヒドロフラン、ベンゼン、トルエンなどの溶媒の場合は、それぞれ誘電損失の割合が異なるため、内径1.5~10mm ϕ の試料管を選択し、使い分けます(詳細は専門書を参考にしてください)。

3.1.2 試料管の選定から空洞共振器への挿入まで

■ 試料管の選定(材質)

試料管は Fe^{3+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{5+} , V^{4+} , Cu^{2+} などの遷移金属元素またはその化合物を含まないものを使用します。試料中の信号成分が十分大きい場合は、パイレックスガラス製の試料管(不純物として、 Fe^{3+} を含む)の使用も可能ですが、試料から観測される信号が小さいときには、高感度測定が必要となり、試料管自体の信号も同時に記録されてしまいます。当社規格石英試料管を用いることをお勧めします。

■ 試料の試料管への挿入方法

● 気体や固体、誘電損失の少ない液体試料の場合

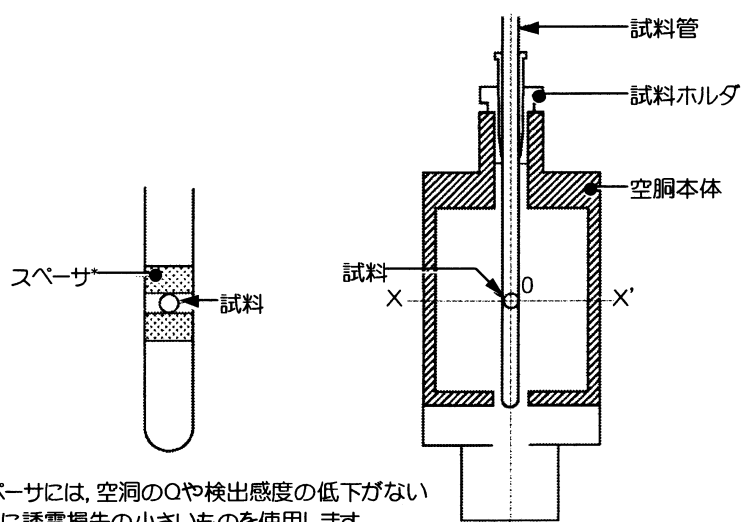
規格の試料管(5mm外径)に試料を入れ、試料管を試料管ホルダに差し込みます。試料管保持具で振動が入らないように空洞共振器にしっかり固定します。空洞共振器の有効測定部は43.5mmですので、このことを考慮にいれて設定してください。試料管の長さの設定は、次ページを参照してください。

● 誘電損失がある固体粉末で試料量が少量の場合

試料が図中のX-X'軸上0点を中心に上下等分になるように挿入します。

● 試料が小さい結晶の場合

試料管の中心に試料がくるように綿などのスペーサを詰めて、空洞共振器に挿入したとき試料が中心にくるように工夫します。このとき、装置の感度が向上し、スペーサから信号が観測される場合がありますので、スペーサには誘電損失の少ないものを使用してください。



*スペーサには、空洞のQや検出感度の低下がないように誘電損失の小さいものを使用します。

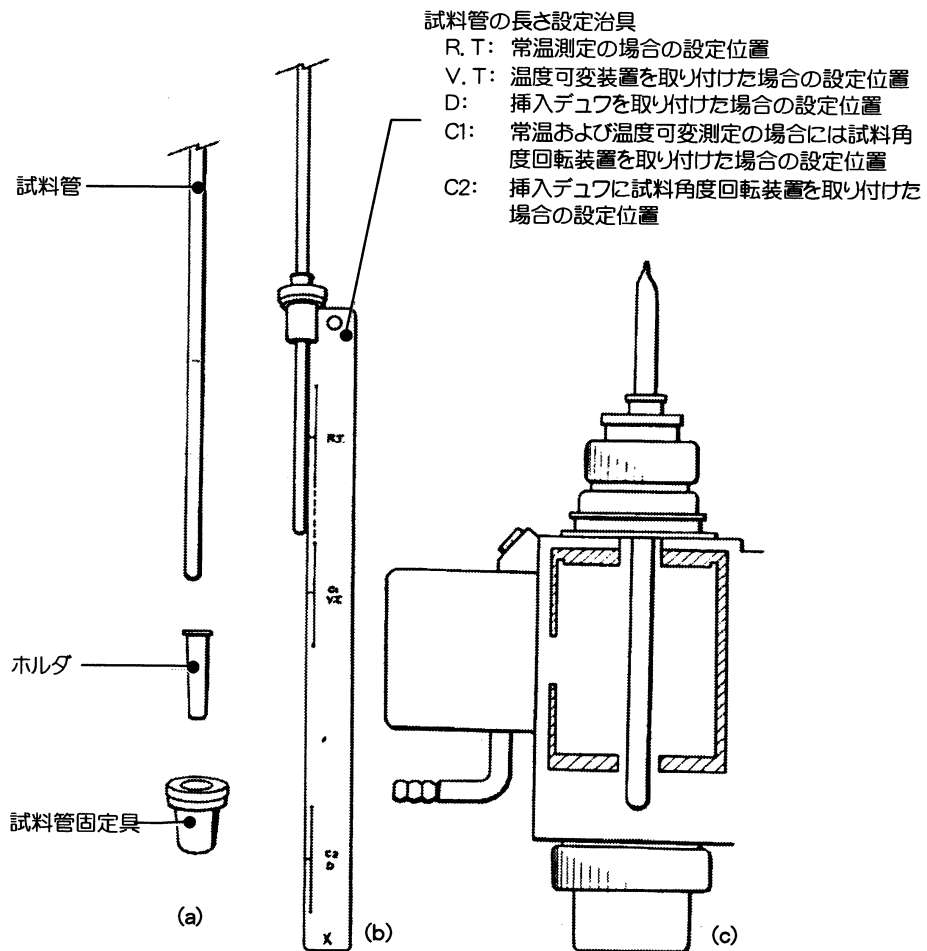
■ 試料管の長さ設定方法

空洞共振器に試料管をセットする場合、使用している付属装置（温度可変装置、77K測定挿入デュフ、角度回転装置）により試料管の長さ設定位置が変わります。長さ設定治具についている目盛りに合わせてください。

● 設定方法

1. 試料管をホルダに挿入し、さらに試料管固定具に入れて試料管が落ちない程度に軽く止める(⇒ 図(a))。
2. 試料管の長さ設定治具にステップ1で組み立てた試料管を合わせ、必要な長さに設定してからホルダを試料管固定具にしっかりとねじ込み固定する。

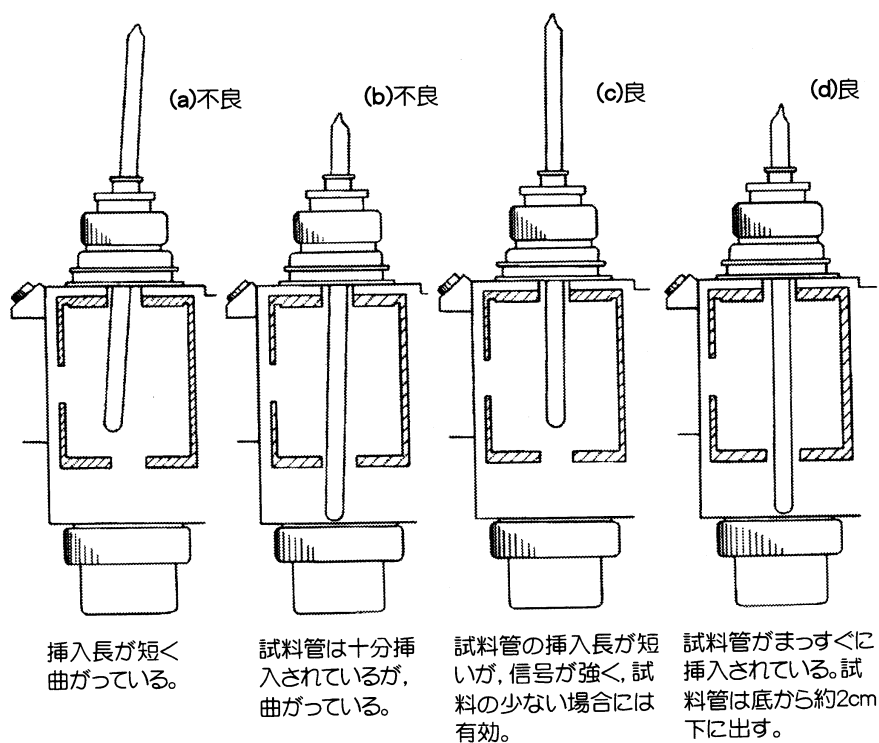
例えば、常温測定の場合は図 (b) のように、「R. T」の位置に試料の中心を合わせると、図 (c) のような位置に試料管が入るように設定されています。



■ 試料管の空洞共振器への挿入方法

● 試料管を空洞共振器の中心へセットする理由

ESRは電磁波を試料に照射し、外部から磁場変調されている静磁場を加えて測定しています。この電界と磁界は空洞共振器内で直交していますので、試料管が空洞共振器の中心にセットされていないと、空洞共振器内のマイクロ波の分布が乱れ、変調を変化させたときや増幅器の位相調整をしたときなど、信号のベースラインの位置が大きく動くという現象（以下、リークと呼ぶ）が起こります。リークの原因の一つに試料管の固定不良があります。試料管がホルダにきちんと締め付けられていないために、空洞共振器の中心線に対して曲って挿入され、電界と磁界が乱れてリークになります。下図にいくつかのセット例を示します。100kHz変調で常温測定の際には、図(d)のように正しく固定してください。



注：試料管を空洞共振器内に挿入するときは、試料管についているごみ、水分などをよく拭き取ってから挿入してください。空気中の浮遊塵中からは、 Cu^{2+} や Fe^{3+} のように遷移金属類の信号が観測され、空洞共振器が汚染される原因となります。また、水分をふきとらないで試料を挿入すると、Qの低下（誘電損失の指標）の原因となります。

3.2 測定条件の決め方

3.2.1 マイクロ波出力の調整方法

ESR測定は、原理的にフリーラジカルを含む試料が照射したマイクロ波エネルギーを吸収する過程を観測しています。ESR測定の手順は、次のようになります。

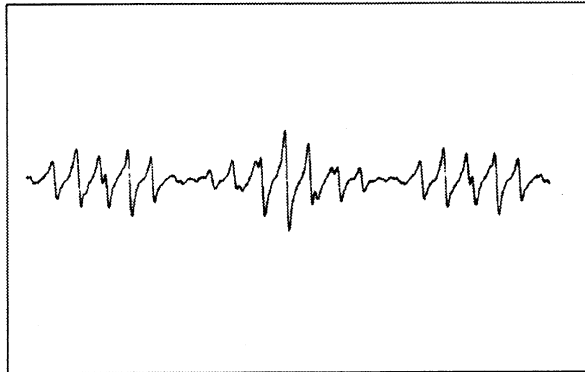
1. マイクロ波エネルギーを試料に効率よく照射するため、空洞共振器に試料を含む試料管をセットする。
2. 共振器の共鳴するマイクロ波の周波数は試料挿入時に決まるため、そこに周波数を固定する。
3. 測定に必要なマイクロ波出力を決定する。
4. 信号を増幅する。

各項目の中で、測定に必要なマイクロ波出力は試料によって変化しますので、調整が必要です。試料に照射するマイクロ波の出力を変えながらESR信号を観測する方法が行われています。ESRの信号強度(I)はマイクロ波出力(P)のルートに比例しますが、試料によっては、マイクロ波出力が高くなるにつれて、信号強度が飽和する現象が観測され、それに伴い波形に歪が生ずることがあります。飽和がなければ出力が大きいほど信号強度は大きくなります。飽和を起こす試料はもちろんのこと、飽和を起こすかどうか未知である試料については、かならず出力(POWER)を信号が観測可能である最小出力程度から最大出力までの数段階に分けて設定し、その各段階に観測される信号の大きさおよび波形の変化を調べることが必要です。

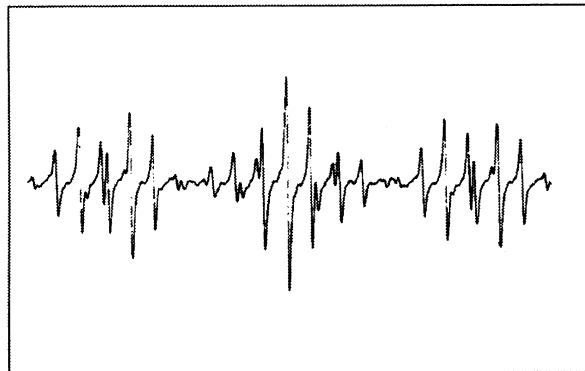
次ページに、室内温度におけるペリレンカチオンラジカルのスペクトルを測定例として示しています。ペリレンカチオンラジカル測定には、マイクロ波出力の過剰による信号波形の歪がなく、また、信号強度の最大となるマイクロ波出力に設定することが必要です。次ページの図はマイクロ波出力を(a)2mW, (b)0.2mW, (c)0.02mWに設定した結果です。結果から明らかなように(b)のマイクロ波出力0.2mW時に最も良い信号が得られています。

測定で得られたスペクトルが、飽和していないかどうかは常に確認が必要です。

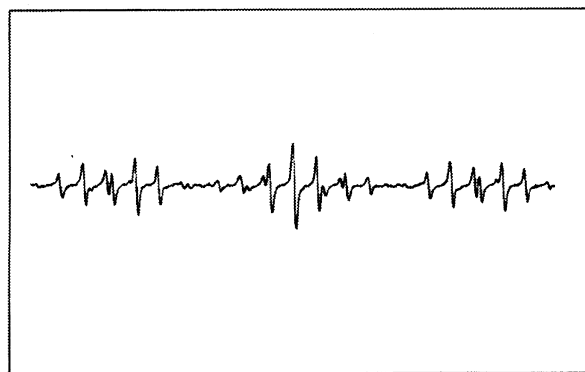
3 ESR 測定前の準備と知識



(a)2mW



(b)0.2mW



(c)0.02mW

3.2.2 観測磁場範囲と観測時間の設定方法

■ 観測磁場範囲について

ESRの共鳴条件は $h\nu=g\beta H$ であるので、式の左辺であるマイクロ波周波数を一定として出力を固定すると、実際の信号を観測するためには、磁場変調された静磁場(H)を変化させる必要があります。スペクトルを観測する磁場範囲、観測時間は歪のないスペクトルを得るのに重要な要素となります。観測磁場領域を正しく設定するには、スペクトルの吸収線幅、信号の複雑さ、遊離基の安定度、測定の精度などを考慮することが必要です。実際の測定磁場範囲の目安は信号の線形(ローレンツ形、ガウス形)により異なりますが、信号の線幅の5~10倍です。

実際の測定例を次ページに示します。試料はDPPH Benzen溶液で、観測磁場範囲を(a)~(e)と変えて記録したデータです。(a)は掃引幅が狭すぎて信号が入りきらず、また、(d)、(e)のように観測幅を広くし過ると信号が見にくいばかりでなく、信号が応答しきれなくなります。

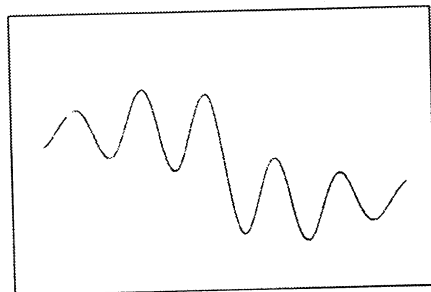
■ 観測時間について

観測時間は信号の分離の仕方によって異なりますが、特に超微細結合が観測される場合は、測定時間を遅くしなければ信号が応答せず、波形に歪が生じてしまうため、注意して決めなくてはなりません。また、雑音を消去するための機能である時定数(TIME CONSTANT)を長くすると、信号応答が遅くなるので、遅い観測時間を選定する必要があります。このように掃引時間の設定は、信号の複雑さとTIME CONSTANTにより各々異なるため、その測定に応じて選ぶ必要があります。

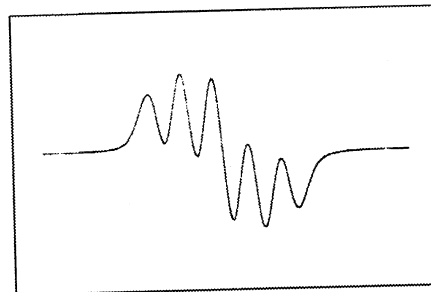
次ページのデータは、次の条件で測定したものです。

試料:DPPHベンゼン溶液:	1×10^{-4} mol/L
FIELD MODULATION WIDTH:	0.32 mT
SWEEP TIME:	2 min
TIME CONSTANT:	0.1 sec

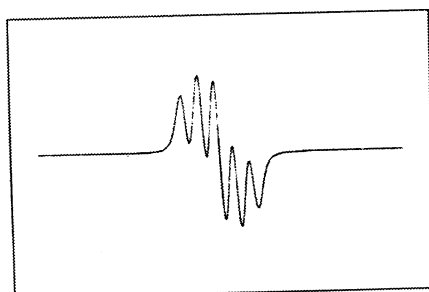
3 ESR測定前の準備と知識



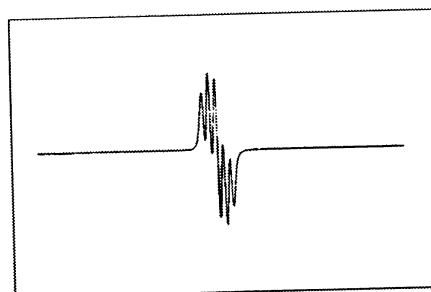
(a)SWEEP WIDTH : $\pm 2.5\text{mT}$



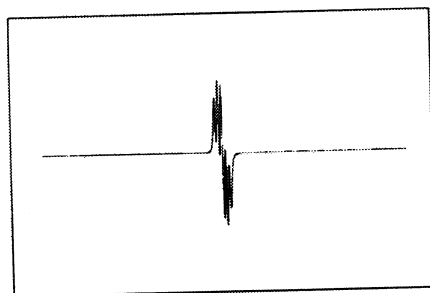
(b)SWEEP WIDTH : $\pm 5\text{mT}$



(c)SWEEP WIDTH : $\pm 10\text{mT}$



(d)SWEEP WIDTH : $\pm 25\text{mT}$



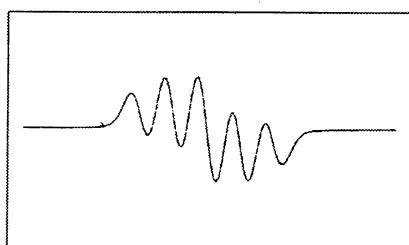
(e)SWEEP WIDTH : $\pm 50\text{mT}$

3.2.3 磁場変調幅の選択方法

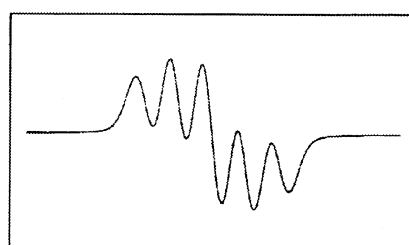
磁場変調はESRスペクトルを高感度に測定する機能で、装置にとって不可欠です。観測する磁場変調の強さや、磁場変調幅は S/N に関係し、変調幅を増加させると信号強度も比例して増加するため感度が向上します。しかし、観測するスペクトルに過剰な変調磁場を加えると波形が歪む原因になりますので、試料によって最適の変調幅を設定することが必要です。信号が観測できたら、最適の幅を調べ、その最適変調幅で測定に入ります。例えば、下図 (a) のようにDPPHの1つの分裂の幅に比べて小さい幅の磁場変調を加えます。そのときの信号としては、吸収線の勾配に比較した高さで変調周波数と同じ周波数の信号が得られます。これを検波して主磁場をゆっくり掃引すると忠実に吸収線の微分曲線を記録できます。変調幅を次第に増加していくと下図 (b) のように得られる信号は、ほぼ変調幅に比例して大きくなりますが、吸収線の半値幅 ΔH より大きくすると波形の忠実性を悪くし、下図 (c) のような波形になります。

オリジナルの波形に忠実にスペクトルを描くためには、吸収線の半値幅 ΔH の $1/3$ 程度の変調幅にFIELD MODULATION WIDTHを設定するのがよいと言われています。しかし、感度に余裕のない場合は、最大(信号の線幅と同じ大きさ)の磁場変調をかけて測定します。

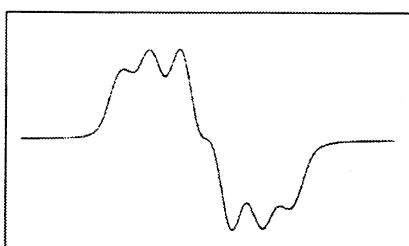
● 試料:DPPHのベンゼン溶液



(a)FIELD MODULATION WIDTH : 0.32mT



(b)FIELD MODULATION WIDTH : 0.63mT



(c)FIELD MODULATION WIDTH : 1.25mT

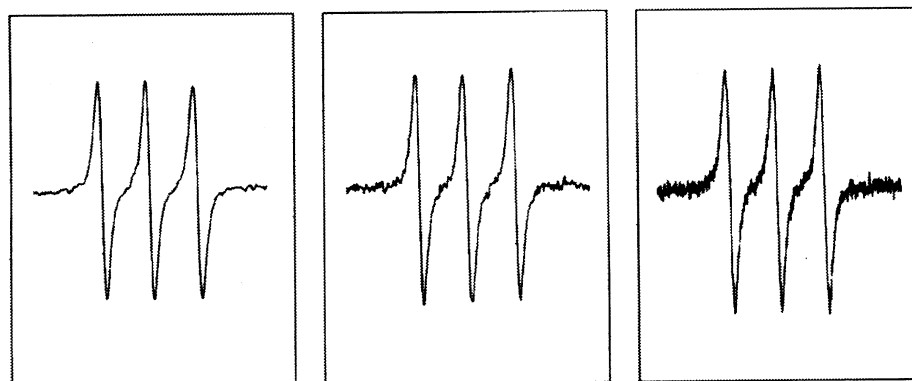
3.2.4 時定数 (TIME CONSTANT 応答度) の選択

時定数 (応答度) は雑音を平均化し、スペクトルの S/N を向上させる大切な機能です。応答度を遅くすると S/N は良くなりますが、あまり遅くしすぎると観測時間が不足して波形の忠実性を悪くします。同じ波形の信号を応答度を遅くして記録するためには、掃引速度を遅くしなければなりません。

- S/N の点からは、TIME CONSTANT は大きいほど良い。
- 信号の応答性からは、TIME CONSTANT は小さい方が良い。

以上のことを考慮して、磁場掃引速度の選択と TIME CONSTANT (応答度) の選定を適切にすることによって、波形を忠実に描くことができます。

● 試料: TEMPOL BENZENE SOLUTION



(a) TIME CONSTANT : 1 sec (b) TIME CONSTANT : 0.1 sec (c) TIME CONSTANT : 0.01 sec

3.3 ESRマーカの使用法

一般に使用されている現在のESRマーカ試料は、MgOにMn²⁺熱拡散して作られたもので、Mn²⁺($1=5/2$)の鋭い超微細構造が観測されます。測定試料と同時測定を行った場合、6本の信号を利用して、磁場校正、g値、線幅などの正確な測定を行うことができ、大変便利です。

また、マーカの長さを調整することによって、任意の強度にすることができます。ESRマーカの利用方法は次の種類がありますが、これらの方法は「4章応用操作」で説明します。ここではESRマーカについての概要と注意事項を説明します。

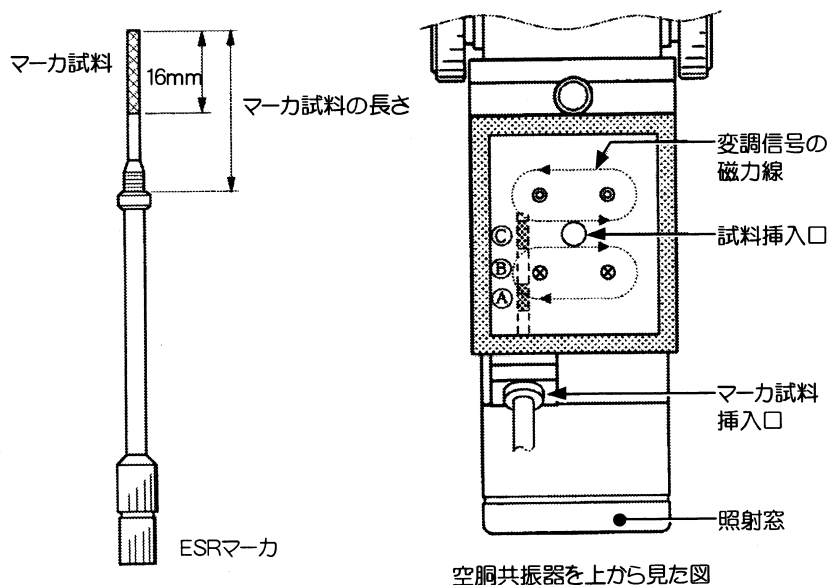
- 簡易型g値の測定方法 (⇒ 4.2.1)
- 信号強度の校正 (⇒ 4.2.2)

3.3.1 ESRマーカを使用するにあたって

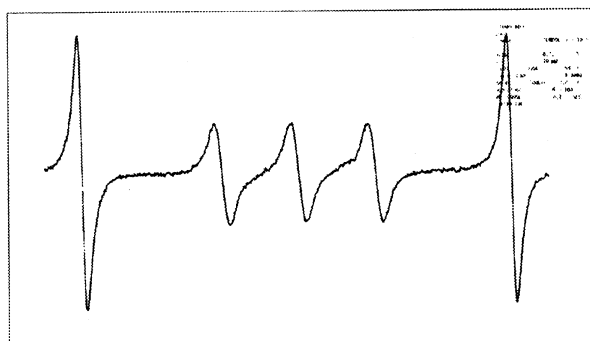
■ マーカ信号の強度と吸収波形

下図はESRマーカの略図です。試料管(長さ:16mm, 内径:1mm)および、ESRマーカの長さを示しています。

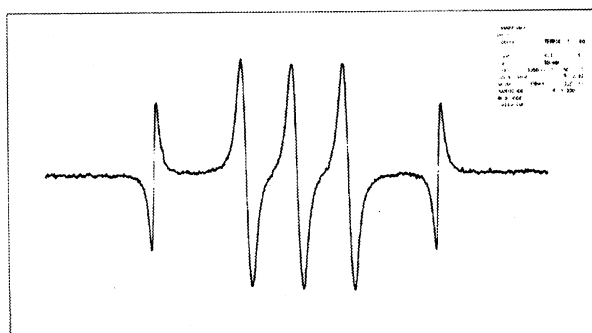
ESR信号(微分波形)の位相は、下図に示す変調の磁力線分布の方向(点線で示される)の相異により、マーカ試料が空洞内A点に挿入された時は、次ページのAのスペクトルに示されるようになります。なお、B点では打ち消し合ってマーカ信号は観測されず、C点では測定試料の信号と同位相になるため、次ページのCのスペクトルで示されるようになります。



3 ESR 測定前の準備と知識



C ESRマーカ入れすぎ

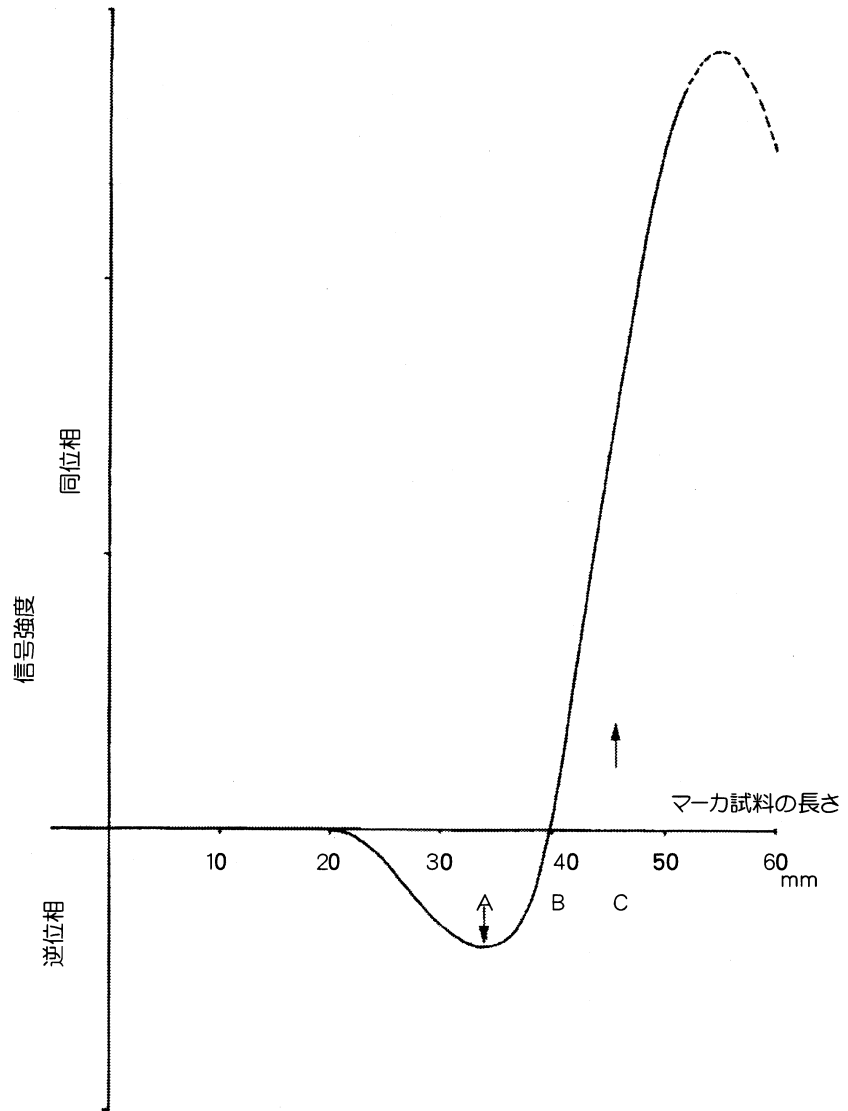


A ESRマーカ適性位置

マーカ信号の強度変化は、マーカ試料の量(空胴内に挿入されたマーカ試料の長さ)、変調幅、あるいは測定試料の大小によっても異なります。マーカ試料の長さに対する信号強度および微分波形の位相は、次ページに示すようにA点付近で使用するのが適当です。

注1: マンガン試料は固体ですから、他の試料に混合して測定するような場合は数値が変化します。ESRマーカ以外には、絶対に使用しないでください。

注2: マーカ試料管を非常に長く挿入すると、モードの乱れが生じ、測定上困難を生じることがありますので注意してください。



ESRマーカの長さとは信号強度

3.4 セカンドハーモニック(二次微分)信号

セカンドハーモニックの信号は、変調周波数の2倍の周波数でPSD(位相検波)し、変調された信号の二次の項を検出することにより得られます。信号は二次微分の形で得られますから、一次微分信号では判別できなかった微妙なスペクトルを強調することができ、複雑なスペクトルの解析に便利です。

セカンドハーモニック信号は、二次の項を検出しますから、磁場変調幅を下げると、変調幅の二乗に比例して信号強度は低下します(通常の一次微分信号は変調幅に比例して低下)。

3.4.1 セカンドハーモニック(二次微分)信号の検出方法

1. 「4.3測定方法」で述べた操作手順に従って、100kHz磁場変調の信号を画面に表示する。
2. 「RECEIVER MODE」を「2ND」に切り換える。
3. 必要であれば位相の微調整を行う。
位相の調整は内部調整されていますので、特に調整する必要はありませんが、微調を必要とする場合は「3.4.2 90°OUT OF PHASEの取り方」と同様に行います。
4. 「RECEIVER GAIN」、「TIME CONSTANT」を調整して、スペクトルを記録する。

3.4.2 90°OUT OF PHASEの取り方

注：この例はたいへん単純な試料系についての説明です。実際の試料においては必ずしも当てはまらない点もありますのでご了承ください。

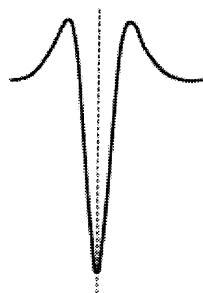
Saturation transfer法(飽和移動法)の実験の1つに、セカンドハーモニック信号を使う方法があります。この方法は試料が飽和していない状態において、PSD(位相検波)の位相を厳密に90°に合わせて信号を取り消し、マイクロ波電力を上げて試料が飽和することによって生ずる信号によりその試料の解析を行う方法です。この場合、測定の精度は、いかに飽和しない状態において90° OUT OF PHASEの信号を小さくするかという点が必要条件になります。

ここでは、標準試料のTEMPOL 1×10^{-3} mol/L in Benzeneを使って、その操作法を説明します。

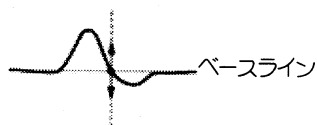
1. マイクロ波パワー、変調周波数、変調幅を次のように設定する。
 マイクロ波パワー： 0.1mW
 変調周波数： 50kHz
 変調幅： 0.32mT
2. RECEIVER MODEを「2ND」にし、さらにPHASEを0°にしてセカンドハーモニック信号をディスプレイ上に表示する。
 注：RECEIVER MODEを「2ND」にしたとき、内部回路が安定するまで2,3秒待つてください。

【波形を微調整する】

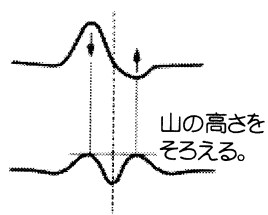
3. RECEIVER GAINを調整して、信号がディスプレイ上でフルスケールになるようにする。



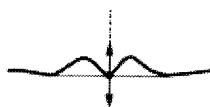
4. PHASEを 90° にして信号をディスプレイ上に表示させ、 0° のときのピーク位置がベースラインの位置にくるようにPHASEを微調整する。



5. μ phaseを調整して、山の高さをそろえる。
 μ phaseを回すと、左右の山が上下します。



6. PHASEを微調整して、 0° のときのピークをベースラインに合わせる。
この信号が、 90° OUT OF PHASEの信号になります。



3 ESR測定前の準備と知識

以上の操作により, 90° の信号を 0° のときに比べて2%以下にすることができます。

なお, 実際の飽和移動法の実験では試料系が複雑で, 上図のようにきれいに 90° OUT OF PHASEにすることができません。この 90° OUT OF PHASEを取ったあと, 試料が飽和するまでの間マイクロ波電力を入れて, 磁場を掃引し, 信号を出しますが, この部分の詳細については文献*を参考にしてください。実験を正確に行うため, FIELD MODULATION WIDTHおよびRECEIVER GAINを変えた場合は, 必ず 90° OUT OF PHASEの調整をやり直してください。

*David Thomas他

“Rotational diffusion studied by passage saturation transfer electron paramagnetic resonance”
The Journal of chemical physics Vol 65, No. 8, 15 Oct 1976

3.5 50kHz, 25kHz変調ESR信号の検出

基本的にESR信号は100kHz磁場変調法で測定を行いますが、試料の粘性が高く、運動性がゆっくりした試料の場合には、その相関時間に応じて変調周波数を下げて観測すると、特異な信号が得られます。

しかし、変調周波数を下げることは、次のような不利な点があります。

- 変調コイルが空洞共振器の中にある内部変調コイル方式のため変調磁界がかかりにくい。
 - 検波ダイオードの $1/f$ 雑音のため検出感度が若干低下する。
- この2点を考慮して、実際の測定に使用してください。

■ 操作方法

FREQUENCYを「50kHz」または「25kHz」にすることにより、100kHzと全く同一の操作で測定することができます。

上記で述べた2点の理由により、50kHz, 25kHzのそれぞれの最大磁場変調幅は下記のようになります。

50kHz:	1mT
25kHz:	0.5mT

変調幅、位相は内部で校正されていますので、飽和移動法などの測定を行わない限り位相の微調を行う必要はありません。

また、RECEIVERの利得は、同基板内に使用している同調コイルのQ値の違いにより必ずしも同じではありません。したがって、周波数を切り換えて生ずるESR信号強度の違いは、増幅器の絶対利得にその原因の1つがあることに注意してください。

3.6 80Hz, ENDORの測定法

80Hz変調とENDOR装置は、オプション扱いになっています。これらの付属装置を追加しない限り、FIELD MODULATION FREQUENCYの80HzおよびRECEIVER MODEのENDORを押しても無効となります。

3.6.1 80HZ ESR測定の場合

80HzでESRの測定を行う場合は、次の条件を満たす必要があります。

- 専用の変調コイルをポールピース面に取り付ける。
- 変調用パワーアンプを分光計に追加する。

これらを追加することにより80Hz測定が有効になります。

操作は通常の100kHz磁場変調と全く同じですが、マイクロ波検波ダイオードの $1/f$ 雑音のため、検出感度は数10倍悪化します。

3.6.2 ENDOR測定の場合

ENDOR測定には、次の2点を追加する必要があります。これらの追加によりENDOR機能が有効になります。

- 専用のコンソール
- 専用の空洞共振器

⇒ ENDORの操作については、別冊の取扱説明書を参照してください。

4

応用操作

4.1	ESRスペクトルから求められる情報	4-1
4.2	ESRマーカの利用方法	4-3
4.2.1	簡易型g値の測定方法	4-3
4.2.2	ESRマーカによる信号強度の校正	4-4
4.3	超微細構造をもつ試料の測定	4-5
4.4	誘電損失の大きい試料の測定	4-8
4.4.1	水溶液試料管を使用する方法	4-9
4.4.2	誘電損失物質を除去する方法	4-10
4.5	結晶角回転測定	4-11

4.1 ESRスペクトルから求められる情報

ESRスペクトルから求められる情報 (ESRパラメータ) は、 g 値、スピン数 (ラジカル数: S)、超微細結合定数 ($hfcc: a$ (mT), A (cm^{-1})), 2種の緩和時間 (縦緩和時間: T_1 , 横緩和時間: T_2) などがあります。

スペクトルが観測されると求められるのは、 g 値、スピン数、 $hfcc$ と T_2 に関する線幅 (ΔH : スペクトルのピークとピークの幅, 磁場単位で表示される) で、 T_1 は直接得ることができません。

この他にも、不対電子間に働く相互作用を表すパラメータとして、微細結合定数 (D と E)、交換相互作用定数 (J) などがありますが、ここでの説明は省略します (専門書をお読みください)。

以下に、各々のESRパラメータについて説明します。

■ g 値

磁場中でマイクロ波の共鳴吸収が起こる条件を満足する g 値とは、フリーラジカルが H の強さを持つ磁場において、 E のエネルギーを共鳴して吸収を起こすときの関係、 $E = g\beta H$ を決定する数値で、この共鳴エネルギーを吸収するフリーラジカルを特徴づける値です。外部から拘束を受けない自由電子のESR吸収の g 値は、 $g = 2.00232$ であり、この値からの開きが大きいほどフリーラジカルに対する拘束力が大きいことを示します。

■ スピン数

フリーラジカル中の不対電子の数は、ESR共鳴吸収を起こしたとき、その数に応じたマイクロ波のエネルギーを吸収するので、その量から求められます。マイクロ波の吸収量は、得られたスペクトルの強度 (面積) ですので、スペクトルの強度 (積分値) を求めることによりスピン数を求めることができます。

■ 超微細結合定数 (hfcc)

自由電子のESRスペクトルは単純な一本の吸収を示しますが、実際に測定するフリーラジカルの多くは、自由電子ではなく把捉されている化学種を構成している周りの原子の極性磁場の影響を受けています。そのため、数本から数千本に分裂した信号が観測されます。この分裂した信号を超微細分裂と呼んでいます。この分裂の数、間隔は影響を受けている核種および化学結合の様子に依存します。

このようなESRスペクトルの分裂は、不対電子の磁気モーメントによる原子核の示す核磁気モーメントとの磁氣的相互作用に基づくもので、超微細構造 (hyperfine structure: hfs) といいます。分裂する吸収信号間の大きさを超微細結合定数 (hyperfine coupling constant: hfcc, a) といい、磁場の単位 (mT) で表示します。

■ 緩和時間 (縦緩和時間: T_1 , 横緩和時間: T_2)

ESRスペクトルは、不対電子の作り出すエネルギー場 (E) にマイクロ波エネルギー (電磁波として磁気エネルギー) を加え、その吸収を観測しています。実際にはE1 (基底状態) にある不対電子にマイクロ波エネルギーを与え、E2 (励起状態) にエネルギーが移るとき、マイクロ波のエネルギーが吸収され、この吸収量が観測されます。

持続的にスペクトルを得るためには、E2状態の電子がエネルギーを放出して、E1状態に戻ることが必要です。このE2からE1へのエネルギー放出の機構には2種あります。E2からE1へ直接放出することを横緩和 (T_2)、不対電子の存在する場、溶液、固体媒体に放出することを縦緩和 (T_1) とそれぞれ呼んでいます。緩和時間はこのエネルギーの放出時間のことを示します。

4.2 ESRマーカの利用方法

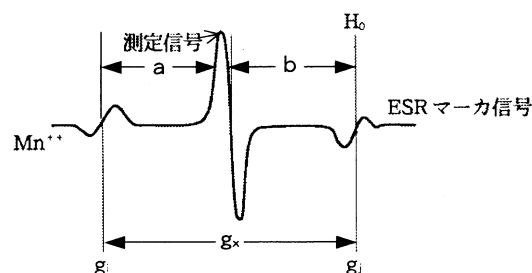
4.2.1 簡易型g値の測定方法

g値の測定には、マイクロ波周波数カウンタと磁場測定器の読みを共鳴条件式に代入して算出する直接測定法と標準試料の信号位置を元に算出する間接測定法があります。求められるg値の精度において直接測定法からはマイクロ波周波数の読取精度(最大7桁)と磁場測定器の読取精度(最大6桁)から、最大6桁までの精度が期待できるのに対し、Mnマーカを標準とした間接測定法ではMnスペクトル位置の精度(最大5桁)を元に4~5桁目までのg値を簡易に測定することができます。

ここでは、ESRマーカに使用しているMgO中に含まれる、 Mn^{++} の信号を元にg値を算出する原理を示します。Mn核によるESR信号はMn核スピン($I=5/2$)により6本の超微細構造を示しますが、これらすべての信号位置はMn上の不対電子が示す真のg値(g_0)と超微細結合定数(A_0)から定義できます。Mnの示す6本線は超微細結合による分裂であるため、各吸収線における見かけのg値は測定時のマイクロ波周波数に依存して変化します。またXバンドの測定においては、Mnの A_0 はゼーマン相互作用に比べ無視できない大きさであるため高次の摂導が現われ、6本線の間隔は少しずつ異なります。

JES-FAシリーズでは、測定時の周波数をファイルから読み取ることですべてのMn吸収線のg値($g_1 \sim g_6$)を自動的に算出するため、これらを未知信号に対するg値の基準とすることが可能です。

今、測定試料とESRマーカの信号を同時に記録して下図のようなデータが得られたとします。



未知の信号が、Mn吸収線のうちi番目(g_i)とj番目(g_j)に対し、 $a:b$ で内分される位置に現われた場合、以下の式が成立します。

$$g_x = \frac{(a+b)g_i g_j}{a g_i + b g_j}$$

未知信号が6本線の外側に現われた場合には、Mn核の示す6本の吸収線のうちの任意の2本を用いてg値を外挿することができますが、未知信号がMn領域から遠ざかるにつれてg値の精度は低下します。

4.2.2 ESRマーカによる信号強度の校正

ESR信号から、そのスピン数を定量する場合は、以下の各々の値からスピン数を計算するのが一般的です。

- スピン数が予め既知の試料(標準)を測定して、スペクトルを2回積分する。(このときの積分面積を I_0 とします)
- スピン数を求めたい試料を既知試料と同一条件で測定して、スペクトルを2回積分する。(このときの積分面積を I_x とします)

未知試料に含まれるスピン量(S_x)は、既知試料に含まれるスピン量(S_0)と上で求められた積分値を元に以下の式により計算されます。

$$S_x = \frac{I_x}{I_0} S_0$$

また、試料によっては誘電吸収などの影響で損失を招いている場合があります。このような場合でもESRマーカの示す信号強度(積分面積)を用いることで測定ごとの感度のばらつきを補正することが可能で、一層の定量再現性を確保することができます。

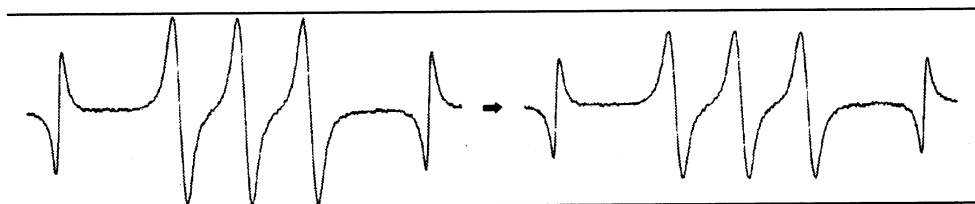
- スピン数が予め既知の試料(標準)を測定して、スペクトルを2回積分する。(積分面積; I_0)また、この信号の左(または右)側のMnスペクトルも同様に2回積分する(積分面積; J_0)
- スピン数を求めたい試料を測定して、スペクトルを2回積分する。(積分面積; I_x)また、この信号の左(または右)側のMnスペクトルも同様に2回積分する(積分面積; J_x)

未知試料に含まれるスピン量(S_x)は、既知試料に含まれるスピン量(S_0)、上で求められた種々の積分値を元に以下の式により計算されます。

$$S_x = \frac{I_x J_0}{I_0 J_x} S_0$$

Mnマーカ信号を元に感度校正を行う場合には、未知試料と既知試料の測定条件が異なっても、その相違がMn信号の積分面積に反映されるため、必ずしも測定条件を同一にする必要はありません。

誘電損失の大きい試料を入れて空胴共振器のQ値が低下した場合は、誘電損失の大きい試料と同じスピン数の試料を測定しても空胴共振器のQ値の低下分だけESR信号が小さくなってしまいますが、同様にESRマーカの信号も小さくなります(⇒下図)。したがって、ESRマーカ信号の大きさを比較して校正すれば、空胴共振器のQ値の変化に関係なく、測定精度を上げることができます。



4.3 超微細構造をもつ試料の測定

一般に不対電子が、N個の核(核スピンI)と等価な相互作用をもつとき、超微細構造(hfs)線は $2NI+1$ 本となります。

例えば、ペリレン陽イオンラジカル(1×10^{-3} mol/L Perylene in H_2SO_4)のスペクトルは、下図の構造に示すように、まず、(1)位にある等価な4個の水素核($I=1/2$)と、不対電子の相互作用により強度比1:4:6:4:1の5本のスペクトル線に分かれ、さらに、その各々が(2)位にある4個の水素核、さらに、(3)位の4個の水素核により、それぞれ1:4:6:4:1の5本のスペクトル線に分かれます。

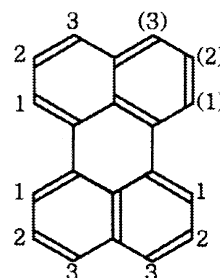
すなわち、 $5 \times 5 \times 5 = 125$ 本のスペクトルの重なりとなります。

このペリレン陽イオンラジカルの実測スペクトルが次ページの図(a)です。また、図(b)は図(a)の中心の3グループを拡大記録したものです。この測定結果から、下記の組み合わせで実測スペクトルが構成されていることが分かります。この各結合定数の値は、分子の上に分布する不対電子の存在確率(密度)を示しています。

3 位のプロトンの結合定数を 0.402mT

2 位のプロトンの結合定数を 0.045mT

1 位のプロトンの結合定数を 0.303mT



■ 測定条件の設定

普通、これらの複雑な構造線の線幅は数0.01ミリテスラ以下で、しかも、これらのスペクトルは数ミリテスラの範囲にわたって現れます。したがって、これらのスペクトルを観測するには、(1)溶液の濃度、(2)マイクロ波パワー[POWER]、(3)変調幅[MODULATION WIDTH]、(4)掃引時間[SWEEP TIME]、(5)応答時間[TIME CONSTANT(sec)]などの測定条件を特に注意して選ぶ必要があります。すなわち、溶液の濃度が大きくなるとDipolar broadeningなどにより超微細構造の消失がおり、また、マイクロ波パワーが大きすぎると、飽和により形がくずれたり、S/N比が悪くなったりします。変調幅は、数1~数10 μ Tになるように設定します。

駆動率(mT/s)は駆動幅(SWEEP WIDTH)、駆動の速さ(SWEEP TIME)の2つのパラメータの組み合わせにより適当な値に決めることができますが、早すぎる駆動率ではスペクトルの忠実な記録が困難になります。

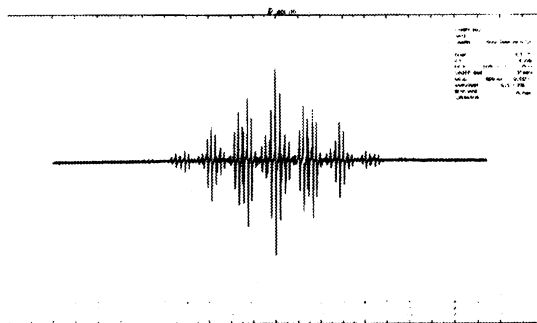
ペリレン陽イオンラジカルを例にとって、よく用いられる測定条件を次に記します。

● 図(a)の場合の測定条件

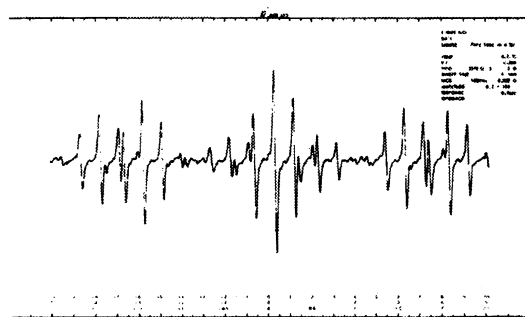
POWER:	0.2mW
MODULATION WIDTH:	$0.32 \times 0.01 = 0.0032\text{mT}$
TIME CONSTANT:	0.1s
SWEEP WIDTH:	$\pm 2.5 \times 1\text{mT}$
SWEEP TIME:	32min

上記の条件はペリレン陽イオンラジカルの例であって、試料によって測定条件は変わってきます。

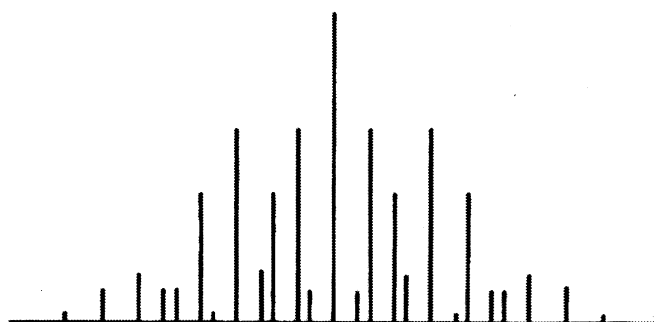
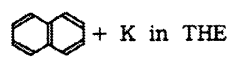
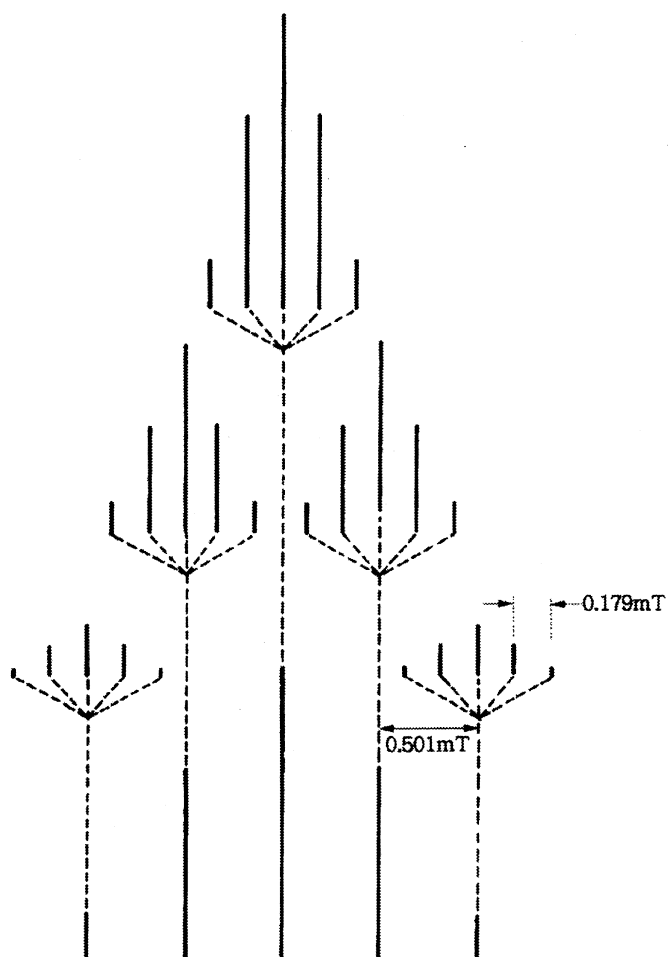
一般に、最初はFIELD MODULATION WIDTHを大きくとり(数ミリテスラ)、信号を中心にくるようにCENTER FIELDで設定したあと、上記測定条件を決めます。



図(a)



図(b)



4.4 誘電損失の大きい試料の測定

生物体組織のような水分含有量の多い試料、水溶液試料、または水、硫酸を溶媒とする試料の測定を行う場合は、水、硫酸の誘電損失が大きいため、空洞共振器のQ値が低下して、測定ができなくなります。したがって、これらの試料の測定には次のような方法がとられます。

- 水溶液試料管 (ES-LC01, ES-LC02, ES-LC11型水溶液試料管:オプション) を使用する方法 (⇒ 4.4.1)
- 誘電損失物質を除去する方法 (⇒ 4.4.2)

低温凍結法

凍結乾燥法

上記の方法により誘電損失の影響を少なくします。このうち低温凍結法と凍結乾燥法は試料によって性質が変わる可能性がありますので注意が必要です。

また、誘電損失の大きい試料の場合、下記の点が検出感度を大きく左右します。

- 試料管が曲がったりしていないこと
- 空洞共振器の結合をよくとること

このためには、試料の挿入を十分注意して行うことが必要ですが、それでも多少曲がって挿入されることが考えられます。

試料をセットして、Q-Dip画面にQ-ディップを出したら、試料管を回してディップ点が最も左の位置になるように試料管を固定します。これは、最も左の位置が空洞共振器の共振周波数が高くなったことを意味し、したがってQ値も最も高くなったことを意味し、また、結合も取りやすくなります。

結合度調整棒は、Q値の低下に伴って反時計方向に回すようになっています。したがって、時計方向一杯の状態から反時計方向に回しながらマイクロ波電力を入れて合わせていくと、容易に結合を取ることができます。

4.4.1 水溶液試料管を使用する方法

この方法は、細い毛細管状の試料管や偏平の試料管を用いて、Qの低下をできるだけ少なくして測定します。次のような条件の場合に適当な方法です。

- 常温で測定する必要がある場合
- 低温または、凍結乾燥によって性質が変わる場合

この方法は、測定試料のスピン濃度が低い場合には測定が難しいことがあります。しかし、試料状態を変化させることなくそのままの状態での測定できるという大きな長所をもっています。

■ 試料挿入方法

● 水溶液の場合

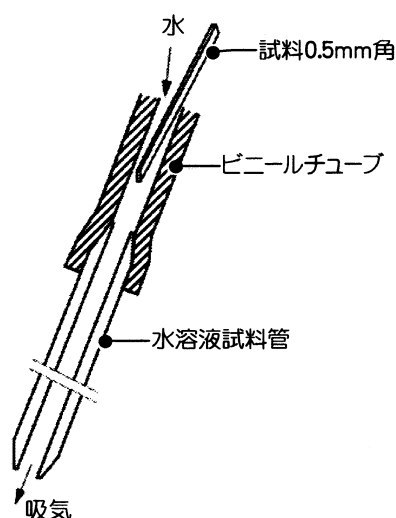
毛細管現象を利用して試料を吸上げるか注射器などにより注入します。

● 固体または生物体組織

試料を鋭い刃物で約0.5mm角のスリップ状に切りとり、これを水溶液セルに入れて測定します。

下図のように水溶液試料管の一端にビニールチューブをかぶせ、チューブの上からスリップ状に切った試料と水を入れ、試料管の他端より吸気して試料を水溶液試料管内に入れます。

水は、細い水溶液試料管の管内に試料を入れるとき、ひっかからないように媒体として使用しています。



試料挿入後、管内の水分はできるだけ除去します。除去方法としては水溶液試料管の口の部分に吸収紙をあてて水分を吸いとります。

水分がセル中央部分にある場合は、セルを垂直に立てて指で栓をし振動を与えて出してください。

4.4.2 誘電損失物質を除去する方法

常温測定の場合、水溶液試料管では試料が少なく、スピン濃度も低いときは、次のような方法で水分を除去、またはQ低下の影響を少なくすることによって、試料の量を多くして測定することもできます。

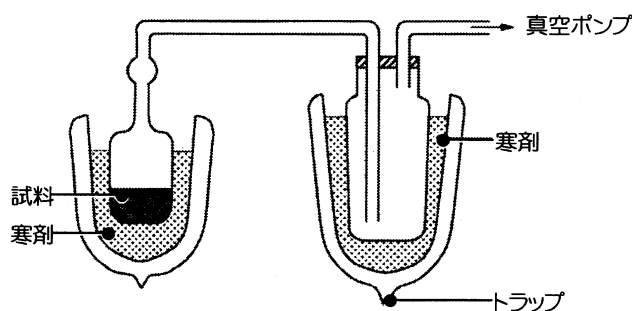
■ 低温凍結法

水分が凍結した場合、試料による空洞共振器のQ値は低下しません。試料をあらかじめ規定の試料管(普通の太さ)に入れ、温度可変アダプタを使用して試料を0℃以下に冷却し測定します。

■ 凍結乾燥法

この方法は、試料を冷却し凍結した状態で、水分を昇華させて脱水する方法です。組織を破壊することなく水分を除くことができます。したがって、普通の太さの試料管を用いてもQが低下することなく測定することができます。

下図のように、共栓付の試料管に測管をつけたもの、またはナス型スリ合わせフラスコ、および真空ポンプ、トラップ、寒剤(ドライアイスとアセトンの混合物または、液体窒素)を準備します。



最初に試料を入れた容器を寒剤に入れて凍結させた後、容器を寒剤から取り出して、直ちにポンプで真空に引き始めます。このとき、試料内の水分が昇華して乾燥が始まりますが、水分の気化に伴って潜熱が奪われるため、試料は凍結したまま乾燥されます。

また、乾燥にともない容器の表面が冷えて水滴ができますが、その水滴をふきとり、その後水滴がつかなくなったら乾燥は終了です。乾燥が終わり、空気を導入した後できるだけ早く試料管に封入します。

注1: 乾燥させる試料の表面を大きくするため、容器をゆるやかに回転させると早く乾燥します。

注2: 温度が下がりすぎて乾燥時間が長くなりすぎる時は、外側から少し暖めます。

注3: 試料が融解しようとする傾向にある時は、少し冷却する必要があります。

注4: 真空ポンプは普通ロータリポンプで十分です。1Pa程度の真空度で十分乾燥することができます。

4.5 結晶角回転測定

単結晶試料では、一般に結晶軸方向と静磁場 H_0 とのなす角度により、そのスペクトルは顕著な変化を示します。

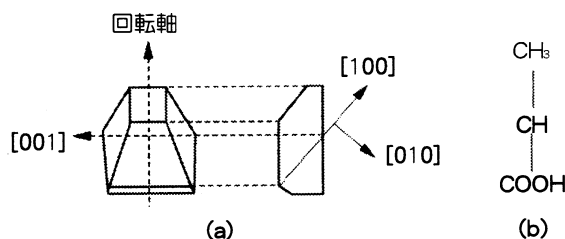
したがって、結晶軸と静磁場 H_0 とのなす角を色々変えたときのスペクトルをとり、それを解析することによってユニットセル内の等価でないイオンの数や、それらがおかれている結晶物の対称性や磁気異方性から主軸の方向を決めることができます。

本装置では、試料回転装置(オプション)が空胴共振器の上部に取り付けられます。これにより回転角はバーニア方式により $\theta=1^\circ$ の精度で測定できます。

回転角度目盛盤の外径は50mm、試料管外径は5mmで、試料を取り付けてから空胴共振器に挿入します。

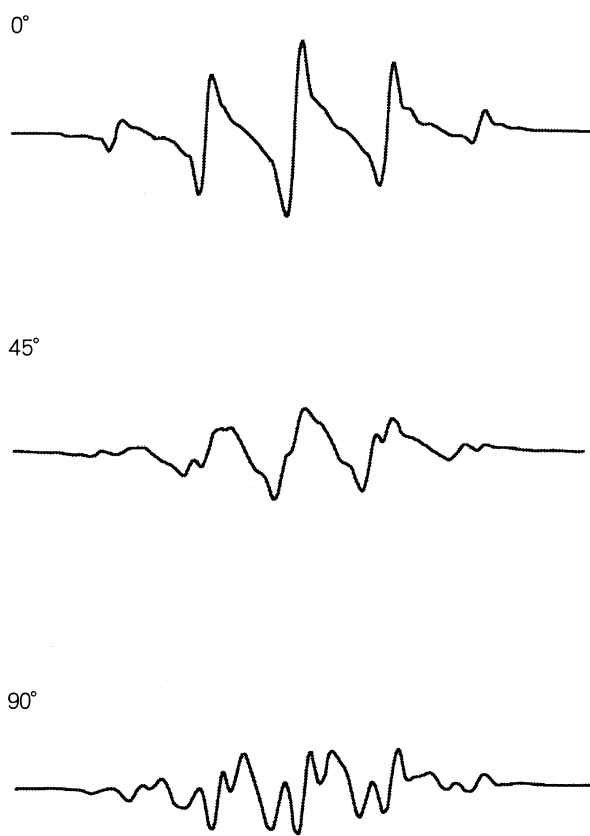
結晶角測定データ例としてアラニンを示します。

最初に[001]軸を主磁場方向に合わせ、下図(a)に示された回転軸を中心として試料を回転し、ESRスペクトルを測定しました。アラニンに γ 線が照射されると(b)のようなフリーラジカルが生ずると考えられます。



スペクトルの測定結果は次ページに見られるように 0° において5本の分離した線が観測され、これはメチル基の水素核の超微細結合によるものと考えられます。また、軸に対して 45° 、 90° と回転すると、メチル基の水素核とCHの水素核との角度の変化により図のようにスペクトルは変化します。

4 応用操作



γ線照射したL-アラニン単結晶のESRスペクトル。

5

保守点検

5.1	点 検	5-1
5.1.1	日常の点検	5-1
5.1.2	1ヶ月ごとの点検	5-1
5.1.3	3ヶ月ごとの点検	5-1
5.1.4	1年ごとの点検	5-2
5.2	装置の校正方法	5-3
5.3	冷却水路の洗浄	5-4
5.3.1	洗浄剤取り扱い上の注意	5-4
5.3.2	洗浄方法と洗浄剤	5-4
5.3.3	洗浄方法	5-5
5.4	ポールピースの防錆方法	5-7
5.5	消耗品請求方法	5-7

5.1 点検

5.1.1 日常の点検

■ 空洞共振器

周囲は常に清潔に保ち、使用しないときはキャップをかぶせて、ほこりが入らないようにします。

■ MAGNET CURRENT

CENTER FIELDを336 (mT)に設定したとき、下のような値を指示すれば正常です。

TE100—約12A

TE200—約20A

TE300—約30A

■ 電磁石

励磁していないときは、必ず冷却水を止め、水滴が付着した場合は、速やかに拭き取ります。

5.1.2 1ヶ月ごとの点検

■ コンピュータの制御, フロッピーディスクドライバ

フロッピーディスクドライバにクリーニングディスクを挿入して、ドライバを清掃します。コンピュータのマニュアルを見て、チェックしてください。

5.1.3 3ヶ月ごとの点検

■ 空洞共振器

空洞共振器に試料を挿入しない状態で異常信号をチェックします。この操作は、空洞共振器が汚れたと思われるときは随時行ってください。

<測定条件>

試料	なし
SWEEP	測定バンドの共鳴
	磁場±100mT

その他の条件は、STANDARD DATAの100kHzと同条件。
空気中の酸素信号以外の異常信号がS/N<3であれば正常です。

5. 保守点検

5.1.4 1年ごとの点検

■ 電磁石

冷却パイプが汚れている場合は、5.3節の冷却水路の掃除方法を参照して汚れを除去します。

■ ポールピース

ポールピースに錆がついていたら、5.4節のポールピースの防錆方法を参照して、ポールピース面をベンジンまたはリグロインできれいにふきます。

5.2 装置の校正方法

装置は、出荷する前に工場では校正を行っております。

長期間使用していると、これらが多少狂ってくるおそれがありますが、装置の校正方法については、日本電子データム(株)までお問い合わせください。

5.3 冷却水路の洗浄方法

5.3.1 洗浄剤取り扱い上の注意

冷却水路の洗浄方法を説明する前に、洗浄剤を取り扱う上での注意事項を記します。洗浄剤(原液)は強酸性なので下記の点に注意してください。

- 洗浄作業をする時は、ゴム手袋、保護眼鏡をつけて作業してください。
- 洗浄剤が衣服、床面、顔や手などに付いた場合は、すぐに石けんで洗うか、水で洗ってください。
- 使用する容器はプラスチック製(ポリエチレン、尿素、ビニール、スチロール樹脂)、またはガラス製のものを使用してください。
垂鉛引きおよびアルミ製の容器を使用すると容器が腐蝕されます。
- 誤って飲むことのないよう、保管方法に注意してください。
- 洗浄剤を排出するときは、石灰かソーダ灰で規定値(都道府県で規定されている)以下に中和してから下水に排出してください。

注：ソーダ灰で中和するときは、多量の炭酸ガスが発生して液があふれる恐れがありますから、徐々に加えると共に換気に注意してください。

5.3.2 洗浄方法と洗浄剤

冷却水路の洗浄方法には、静置法と循環法の2種類があります。それぞれの洗浄方法に使用する洗浄剤および所要時間などは次の通りです。

洗浄方法	洗浄剤	洗浄剤濃度	洗浄剤所要量	温度(液)	所要時間
静置法	SS-2	25%水溶液	ホース容積+ 約1L	常温	約3時間
循環法	SS-2	2%水溶液	ホース容積+ タンク容量	常温	約1時間
	ネオラックスF(粉末)				

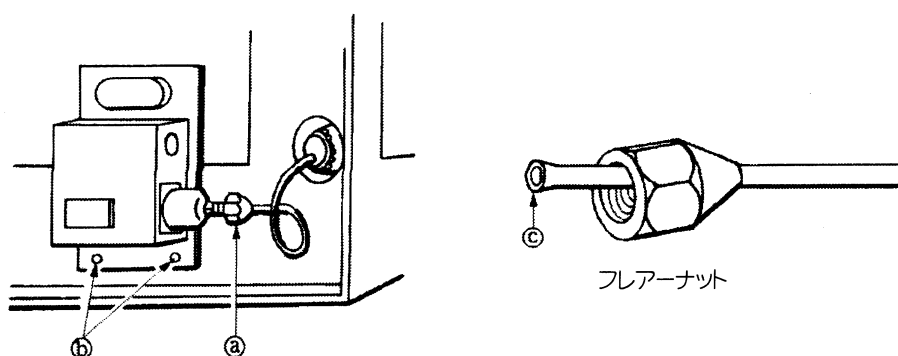
ネオラックスFを使用して循環法にて洗浄することをお勧めします。

洗浄剤は当社サービス係へ御注文ください。他メーカーのものを使用する場合は、同品質のものを使用してください。

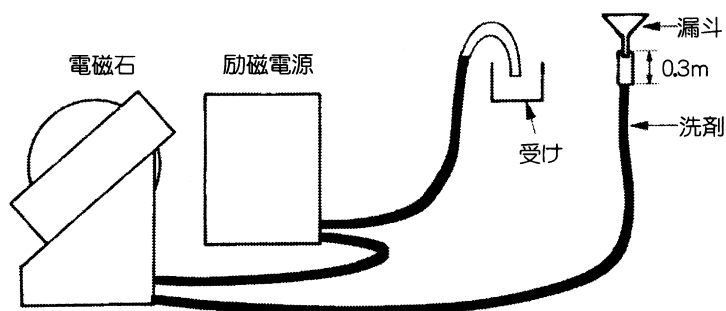
5.3.3 洗浄方法

■ 静置法

1. 冷却ホースを水道水金具の所で外し、水路中の水をぬく。
2. 電磁石架台または励磁電源に取り付いている水圧リレーのフレアーナット^㉑を外し、水圧リレー取り付けネジ^㉒を外す。
3. 水圧リレーを取り外した後の銅パイプの穴^㉓を適当なゴム栓でふさぐ。
注：洗浄時にこの穴から洗浄剤がもれないように確実にふさいでください。



4. 下図のように接続する。



漏斗の受けは電磁石より高い位置に設定します。

5. 上図に示すように、電磁石より高い位置に漏斗、および受けを設置する。
6. 洗浄剤をホースの口より30cm近くまで入れる。
7. 約3時間静置しておく。

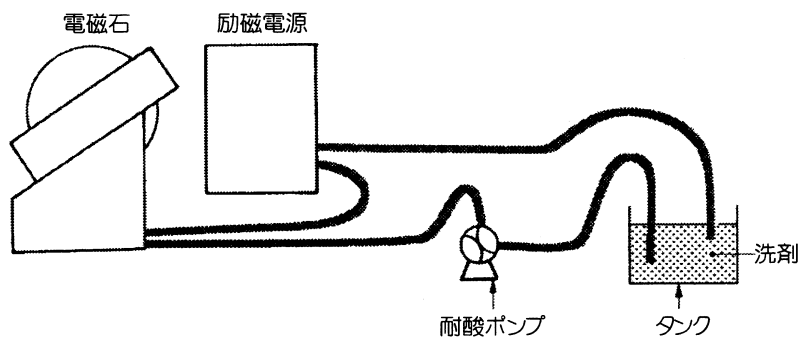
洗浄が終了したら、水路に水を流して十分に洗います。また、洗浄のために外した水圧リレー、フレアーナットを元に戻します。

5. 保守点検

■ 循環法

循環法は短時間で洗浄できますが、タンクおよびポンプを必要とします。

1. 冷却ホースを水道水金具の所で外し、水路中の水をぬく。
2. 下図のように接続します。
3. 下図に示すように接続した後、ポンプにて洗浄剤を約1時間循環させる。



洗浄が終了したら、水路に水を流して十分に洗います。また、洗浄のために外した水圧リレー、フレアーナットを元に戻します。

5.4 ポールピースの防錆方法

ポールピースは防錆のメッキをしておりますので、特にシリコングレースなどの油類を塗る必要はありませんが、定期的にベンジン、リブロインなどで表面をきれいにふいてください。

5.5 消耗品請求方法

消耗品を注文の際は、本表の規格を連絡してください。

品名	規格
試料管 (X-バンド)	5mmφ×270mm
試料管 (K-バンド)	3mmφ×100mm
試料管 (Q-バンド)	2.0mmφ×100mm
温度可変用 コンプレッサオイル	自動車エンジンオイル No. 20

6

故障と対策

6.1	故障発見の第1段階.....	6-1
6.2	故障発見の方法.....	6-2
6.3	故障点検.....	6-3

本装置は非常に精度の高い装置です。自己流の改造または修理によって一時的には直ったようにみえても、セット固有の機能を低下させたりして、後日の故障の原因となることがありますので注意してください。難解な故障や疑問を生じた場合は、日本電子データム(株)に連絡または相談をしてください。

6.1 故障発見の第1段階

NGが発生したり、故障を生じた場合に、すぐに測定器類を取り出すのではなく、下記のような箇所に原因がないかどうか確認してください。

- 電源コード、各接続コネクタのゆるみおよびコード、ヒューズ類の断線の有無を点検する。
- 配電盤および励磁電源の各電源端子の電圧を点検する。
- 各つまみがゆるんでいないかどうかを確認する。
- 各パイロットランプの断線の有無を確認する。

以上の事項を測定器具類を用いてチェックする以前に行わないと、例えば、ごく簡単な故障として接続コネクタが離れていたり、ヒューズの断線などの場合は、無駄な努力をしてしまいます。

故障には、上記のような故障というよりむしろ保守点検の不十分、または操作不良などのごく簡単なものから、普通に言われている故障まで種々様々で、その現象から簡単にどこが故障か一般には区別できません。

6.2 故障発見の方法

故障が起こった場合には、以下の項目を確認してください。

■ 装置の制御ができない場合

- 分光計：パラメータ表示部に数字が表示されているか

■ 装置の制御はできるが、信号に異常がある場合

- 試料
 - 試料の位置は適当か
 - 試料に誘電損失はないか
- マイクロ波系
 - Q-DIP画面に波形が出ているか
 - DETECTOR CURRENTインジケータの値は適当か
 - AFC BALANCEインジケータは中央にあるか
 - AFC PHASEインジケータの値は適当か
- 磁場系
 - 磁場の設定位置とMAGNET CURRENTは適当か
 - 掃引時間は適当か
- 変調・信号系
 - 変調周波数は適当か
 - 変調幅は適当か
 - AMPLITUDEは適当か
 - TIME CONSTANTは適当か
 - PHASEは“0”付近にあるか

6.3 故障点検

この装置は、マイクロ波と磁場、変調、さらに、試料により信号が得られます。

信号に異常がある場合には、これらの測定条件を変更することで、症状が変わることがあります。

- 例えば、
1. マイクロ波パワーを0mWにする。
 2. 変調幅をx0.001mTレンジにする。
 3. 中心磁場を0mTにする。
 4. AMPLITUDEをx1000レンジにする。 等々

どの測定条件により、症状が変化したかにより、何の系統が不良かを知ることが判り、その原因に適応した処置が行えます。

次表は、故障の症状とセルフチェックの結果から、何の系統が不良かを知り、その原因に適応した処置を行う方法について述べたものです。

■ 変調・信号系の故障

現象	点検項目	不良箇所
信号が出ない	AMPLITUDE Coarseをx 1000にしても雑音が増えない	AMP PBのPHASEあるいは受信回路の不良
	AMPLITUDE Coarseをx 1000にすると雑音が増える(磁場・マイクロ波とも正常)	パワーアンプの不良
信号は出るが弱い	Mn++で0.5mTの変調幅にしても、オーバー変調にならない	パワーアンプ、AMP PBの不良
	雑音も少ない	AMP PBの受信回路の不良
雑音が多い	マイクロ波POWERを絞り、REF=OFFにしても変わらない	AMP PBの受信回路の不良
	マイクロ波POWERを絞り、REF=OFFにすると、大幅に減る	マイクロ波系の故障
	信号のところのみ雑音が多い	磁場系の故障

6. 故障と対策

■ マイクロ波系の故障

現象	点検項目	不良箇所
マイクロ波周波数表示が“0”	Q-DIPが出ない	ガン発振器・ガン発振器電源の不良, 冷却水の水量の不足
	Q-DIPは正常である	周波数カウンタ回路の不良
Q-DIPが出ない	マイクロ波周波数表示が, “0”である	ガン発振器・ガン発振器電源の不良, 冷却水の水量の不足
	REF=ONの状態ではPREAMPのDET1/DET2スイッチを切換えると, 一方でQ-DIPが出る	Xtalダイオードの不良, PREAMP内部のスイッチの不良
	AFC=ONの状態では, REF=ONにすると, DETECTOR CURRENTが表示される	PREAMP内部の増幅器の不良
AFC BALANCEメータがハンチングする	磁場をずらすと, ハンチングが収まる	試料濃度が濃すぎる: 測定条件の変更
		AFC AMPの利得が不適當
AFCが掛からない(AFC=ONで, 周波数を変えると, 周波数表示も変化する)	AFC BALANCEメータが振れない	AFC AMPの不良
	AFC BALANCEメータが振り切れる	AFC PSDの位相が不適當
Frequency, Power, Phase, Coupling, Markerの数値が動かない	移動範囲の上下限になっている	リミッタ回路の設定が不適當
	途中で止ってしまう	リミッタ回路の不良, ギアの噛み合わせ不良など

■ 磁場系の故障

現象	点検項目	不良箇所
励磁電源POWERランプが点灯しない	冷却水を流したり, 止めたりしても, 水圧リレーが動作しない	冷却水の水圧不足
MAGNET CURRENTメータが全く振れない	励磁電源のAC200VブレーカをONにする	AC200Vが供給されていない
		LFS PBプリント基板あるいはホール素子の不良
MAGNET CURRENTメータが振り切れる	ホール素子の固定を確認する	ホール素子の取付け不良
	励磁電源のゲート入力(TM525)を抜くと, “0”になる	ホール素子の不良
	励磁電源のゲート入力(TM525)を抜いても, 振り切れる	ゲートトランジスタの不良
MAGNET CURRENTメータがハンチングする		LFS PBプリント基板内の直流増幅器の周波数特性が不適當

△ 警告

装置の内部を調べる必要があります。感電等の恐れがありますので、電気知識のある方以外は行わないでください。

7

標準試料の作成方法

7.1	標準試料 (TEMPOL) の作成.....	7-1
7.2	超微細構造を持つ試料の作成.....	7-3

6.3 故障点検

この装置は、マイクロ波と磁場、変調、さらに、試料により信号が得られます。

信号に異常がある場合には、これらの測定条件を変更することで、症状が変わることがあります。

- 例えば、
1. マイクロ波パワーを0mWにする。
 2. 変調幅をx0.001mTレンジにする。
 3. 中心磁場を0mTにする。
 4. AMPLITUDEをx1000レンジにする。 等々

どの測定条件により、症状が変化したかにより、何の系統が不良かを知ることが判り、その原因に適応した処置が行えます。

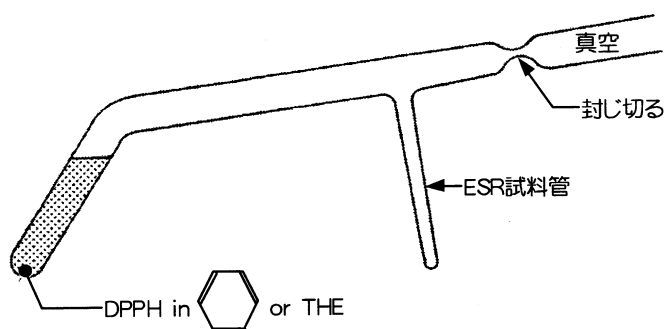
次表は、故障の症状とセルフチェックの結果から、何の系統が不良かを知り、その原因に適応した処置を行う方法について述べたものです。

■ 変調・信号系の故障

現象	点検項目	不良箇所
信号が出ない	AMPLITUDE Coarseをx 1000にしても雑音が増えない	AMP PBのPHASEあるいは受信回路の不良
	AMPLITUDE Coarseをx 1000にすると雑音が増える(磁場・マイクロ波とも正常)	パワーアンプの不良
信号は出るが弱い	Mn++で0.5mTの変調幅にしても、オーバー変調にならない	パワーアンプ, AMP PBの不良
	雑音も少ない	AMP PBの受信回路の不良
雑音が多い	マイクロ波POWERを絞り, REF=OFFにしても変わらない	AMP PBの受信回路の不良
	マイクロ波POWERを絞り, REF=OFFにすると, 大幅に減る	マイクロ波系の故障
	信号のところのみ雑音が多い	磁場系の故障

7.2 超微細構造を持つ試料の作成

2つのN14の結合の他にRing Protonとの相互作用による超微細構造を観測するためには、溶媒中にとけているO₂ガスを十分に除かなければなりません。下図のように真空系に連結した試料管を用いてO₂ガスを除きます。



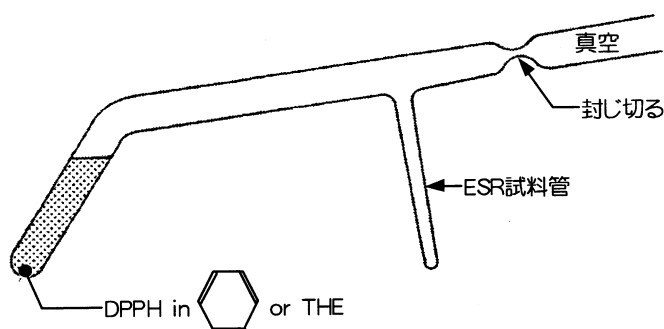
● O₂ガスの除去方法

1. 液体窒素(またはドライアイス+アセトン)で溶媒を固化させ、真空に引き(約 10^{-4} order以上)真空系との連結部のコックをしめ、溶媒をあたためて溶かす。これにより、溶媒に溶けていたO₂ガスが出ます。溶媒をあたためて溶かすときは、試料部分をアセトンの入った液の中につけるとよいでしょう。
2. O₂ガスが出なくなるまで1の操作を繰り返す(4~5回)。
3. 封じ切り部を熔封する。

超微細構造を測定するためには、濃度を適当にしなければなりません。このためには、微量の液をESR試料管部にとり、ESR試料管部を液体窒素(またはドライアイス+アセトン)で冷却すると溶媒のみ真空蒸溜されて、ESR試料管部にたまります。このようにして適当な濃度にうすめることができます。

7.2 超微細構造を持つ試料の作成

2つのN14の結合の他にRing Protonとの相互作用による超微細構造を観測するためには、溶媒中にとけているO₂ガスを十分に除かなければなりません。下図のように真空系に連結した試料管を用いてO₂ガスを除きます。



● O₂ガスの除去方法

1. 液体窒素(またはドライアイス+アセトン)で溶媒を固化させ、真空に引き(約 10^{-4} order以上)真空系との連結部のコックをしめ、溶媒をあたためて溶かす。
これにより、溶媒に溶けていたO₂ガスが出ます。溶媒をあたためて溶かすときは、試料部分をアセトンの入った液の中につけるとよいでしょう。
2. O₂ガスが出なくなるまで1の操作を繰り返す(4~5回)。
3. 封じ切り部を熔封する。

超微細構造を測定するためには、濃度を適当にしなければなりません。このためには、微量の液をESR試料管部にとり、ESR試料管部を液体窒素(またはドライアイス+アセトン)で冷却すると溶媒のみ真空蒸溜されて、ESR試料管部にたまります。このようにして適当な濃度にうすめることができます。

