

技術報告

電子スピン共鳴法の精度向上のための位相検波器の改造と試料アダプターの設置及び数種の銅化合物シグナル強度測定への応用

中埜 邦夫[®]， 只 埜 宏， 三 橋 忍， 鈴木 均*

(1982 年 8 月 20 日受理)

電子スピン共鳴吸収 (ESR) の定量的測定には二段積分法が優れていることは既に報告したが、装置からの出力信号が浮動しているため、積分を行う際困難を伴うことが多い。この点を改善するため位相検波器 (PSD) の改良を行い、良好な結果を得た。又試料管の空洞共鳴器への差し換えの際、シグナル強度が変化する。これを抑えるため、試料管を入れるアダプターを設置したところ、差し換えによる変動を小さくすることができた。このようにした装置で数種の銅化合物のシグナル強度を定量的に測定し比較したところ、複核錯体の銅-銅間の相互作用の大小によると思われるシグナル強度の差が観測された。

1 緒 言

電子スピン共鳴吸収 (ESR) のシグナル強度を測定するには、以前は微分形のシグナルの両頂点間の高さ (peak-to-peak) を測定するのが普通であった^{1)~5)}。しかしこの方法はシグナルが対称的で鋭い形状のとき以外は適していない。著者らはアナログ積分器によるシグナルの二段積分法が、形状のいかにかわらず使用でき、精度もよく検量線の直線性も優れていることを報告した⁶⁾⁷⁾。又この方法は積分中に雑音を相殺するため、通常の方法では検出できない弱いシグナルを検出することが可能となった⁸⁾。しかし積分に際し、信号の規準線を 0 V に合わせなくてはならないが、装置からの出力信号は、ゆっくりと不規則に浮動しているので、精度の低下が考えられると同時に積分が行いにくく、良好な積分曲線を得るのに時間がかかった。従って本実験ではこの出力信号の浮動を小さくすることを試みた。

更に ESR を定量的に使用するためには、試料の差し換えによる強度の変化を抑えなくてはならない。このため、試料管を入れるアダプターを作り、空洞共鳴器に設置した。そして改良された装置を使用して、数種のタイプの銅化合物の ESR シグナル強度を測定し、比較を行った。

2 実験及び結果

2.1 出力電圧の浮動を抑える実験

前に、著者らは出力電圧が浮動するのを小さくするため、100 kHz の変調を断続して、変調のかかっているときとないときの差を常時測定することを考え、80 Hz で変調した 100 kHz によって磁場変調をすることを試みた⁹⁾。しかしこの結果は顕著な改善が見られず、浮動の原因は 100 kHz の増幅器以後にあることが推定された。今回はまず浮動の原因がどこにあるかを探すため、次の実験を行った。

本実験で使用した装置は日本電子製 ME3X であり、積分器は自作のもの⁶⁾を使用した。Fig. 1 にスペクトロメーターの 100 kHz 検出系の模式図を示したが、この Fig. 1 中の A 点、B 点及び C 点を切断して出力信号を記録した。Fig. 1 の (1) は従来そのまま切断しないとき、(2) は A 点を、(3) は B 点を、(4) は C 点を切断したときのシグナルである。(1)~(3) は似かよった浮動をしているのに対し、(4) はほとんど浮動を示していない。このことから 100 kHz 位相検波器 (PSD) に浮動の主因があることが分かった。

100 kHz PSD を改善するため、これまで Fig. 2 (a) のようであった回路のうち、75 k Ω の抵抗を温度係数 2 ppm 以下の Beckman の集積抵抗に替え、50 k Ω の可変抵抗を 2 k Ω のものに取り替え、(b) のような回路

* 立教大学理学部化学教室：東京都豊島区西池袋 3-34

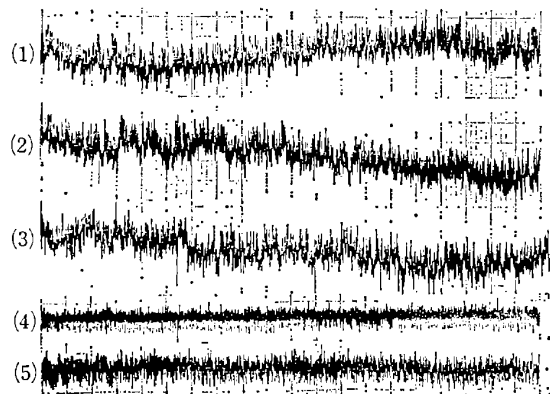
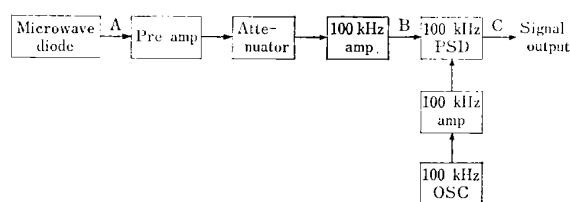


Fig. 1 Block diagram of the 100 kHz unit and its output of zero signal

(1) Showing the output voltage change in ordinary use; (2) When the circuit was cut-off at point A; (3) When the circuit was cut-off at point B; (4) When the circuit was cut-off at point C; (5) With the improved PSD; These records show the signals for 12.5 min. Modulation : 100 kHz; Field : 700 G; Gain : 10; Response : 0.3 s; Mod. width : 6.3 G; Chart speed : 20 cm/10 min

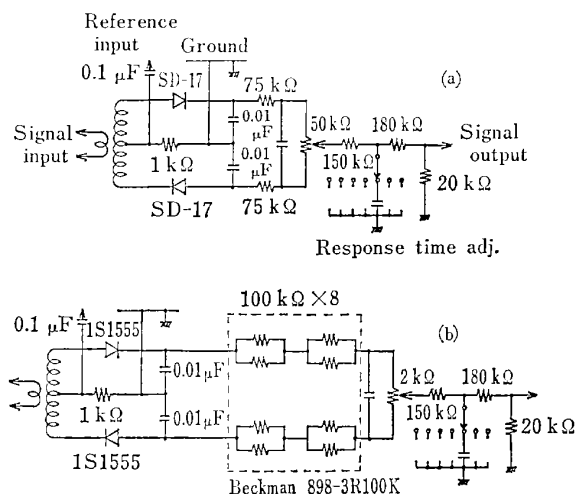


Fig. 2 Circuit of the 100 kHz phase sensitive detector

a : Original; b : Improved

2.2 試料管アダプターの設置

ESR 信号により定量分析を行う際、試料の空洞共鳴

器への差し換えによる変動を小さくしなくてはならない。これを改善するためには、試料の空洞共鳴器内の位置が変動しないようにすれば良いと考え、Fig. 3 (a) に示すような、5 mm 試料管がちょうど入る石英製の保持管（アダプター）を作り、これを Fig. 3 (b) のように共鳴器に設置した。設置後マイクロ波の共鳴周波数は約 0.03 GHz (0~0.3 %) 下がったが、Q 値の低下はほとんど見られず、測定に支障は生じなかった。

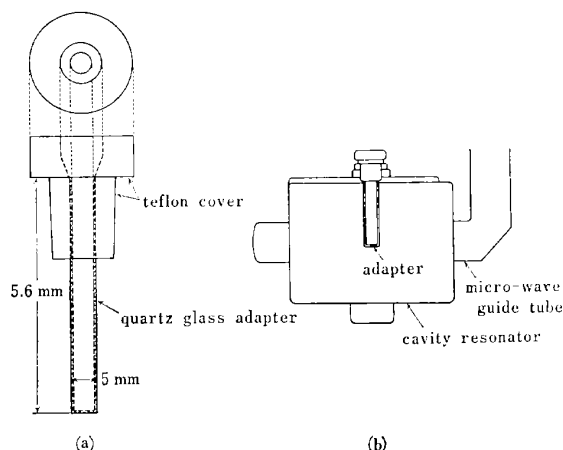


Fig. 3 Sample adapter (a) and its position in the cavity resonator (b)

この効果を調べるため、種々の量の硫酸銅(II)粉末を Wilmad 社製の 5 mm の石英管に入れ、シグナルの二段積分値を 1 試料につき 10 回差し換えて測定した。この結果、Table 1 に示すように peak-to-peak、一段積分値及び二段積分値の変動係数は大差ないが、いずれもアダプター付きの場合のほうが変動が小さかった。

このうちの二段積分値で検量線を作ると Fig. 4 となる. Fig. 4 中の矢印の大きさは標準偏差の 10 倍の大きさを示している. この検量線はかなり良い直線性を示す.

このアダプターの効果は 5mm 試料管を使用する限り、液体試料でも同じであるが、Q値の低い試料の場合は毛細管に入れ、これを 5mm 試料管に入れて測定する。

2.3 銅化合物のシグナル強度の測定

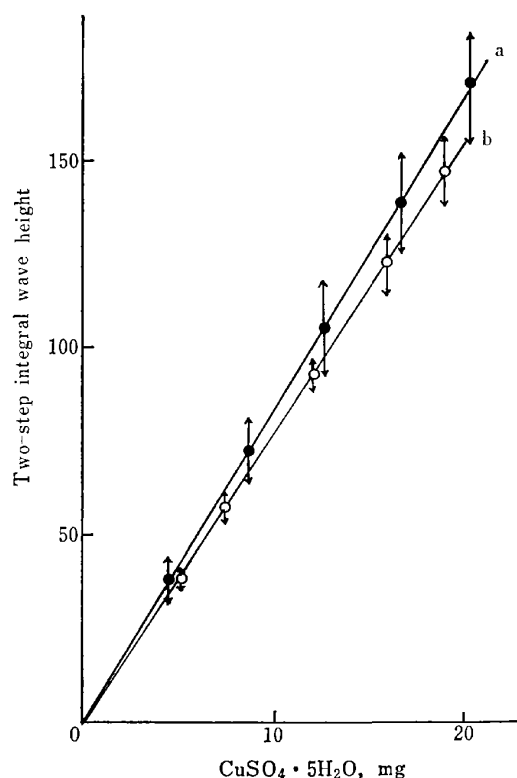
ESR シグナル強度の化合物間の比較はこれまであまり行われていないので、上述の改良した装置により、数種のタイプの銅化合物のシグナル強度を測定し、比較を試みた。

二段積分曲線の波高 h_{obs} は ESR 装置の “Gain” (増幅率), 磁場変調幅 (Mod. width) にそれぞれ比例する.

Table 1 Comparison of precision of measurements with and without adapter

CuSO ₄ ·5H ₂ O (mg)	Peak-to-peak		Wave height			
	h (mm)†	σ (%)††	One-step integral		Two-step integral	
			h (mm)†	σ (%)††	h (mm)†	σ (%)††
(a) 4.78	33.5	3.8	22.0	3.4	38.1	3.6
(b) 5.29	31.8	1.2	21.9	0.7	40.0	1.8
(a) 8.91	63.7	2.0	42.6	2.3	73.4	2.6
(b) 7.61	47.9	1.2	32.4	1.4	58.4	1.9
(a) 12.77	92.3	3.1	61.0	3.1	105.9	2.6
(b) 12.32	75.7	1.2	52.0	1.1	94.4	1.1
(a) 16.87	119.5	1.8	80.3	2.3	139.1	2.0
(b) 16.04	97.3	1.8	68.0	1.3	123.9	1.5
(a) 20.43	147.3	1.6	98.5	2.0	171.7	1.8
(b) 19.08	118.0	1.2	81.2	1.4	147.9	1.4

(a) : Without adapter; (b) : With adapter; † Mean value of ten measurements; †† Coefficient of variance; ESR settings—
Field : (3100±1000) G, Gain : 2.5, Response : 0.03 s, Modulation width : 2.5 G, Microwave power : 2 mW

Fig. 4 Calibration curves for CuSO₄·5H₂O

a : Without adapter; b : With adapter; † : Standard deviation of each sample, ×10

又二段積分器の入力抵抗値 R_1 と R_2 及び積分コンデンサー容量 C_1 と C_2 に反比例し, 一段目及び二段目積分器の出力減衰器の減衰率 r_1 と r_2 に比例することは既に報告した⁷⁾. ゆえにこれら測定条件を規格化 (normalize) した波高 h は,

$$h = \frac{h_{\text{obs}} R_1 C_1 R_2 C_2}{\text{Gain} \times \text{Mod. wid.} \times r_1 r_2} \quad (1)$$

となるが, 積分する際の磁場掃引速度 v に関する.

掃引速度を考慮して規格化された二段積分値 h_n は, 磁場強度を H としてシグナル曲線を $f(H)$ で表すと,

$$h_n = \int_{H_1}^{H_2} \int_{H_1}^{H'} f(H) dH dH' \quad (2)$$

しかし実際には時間の関数として積分しており (従って掃引速度に関する), その二段積分値 h は次式となる.

$$h = \int_0^{t_2} \int_0^{t'} g(t) dt dt' \quad (3)$$

ただし, $dH/dt = dH'/dt = v = \text{const.}$

$$H = vt + H_1$$

$$f(H) = f(vt + H_1) = g(t)$$

$$\begin{aligned} \therefore h_n &= \int_0^{t_2} \int_0^{t'} g(t) \left(\frac{dH}{dt} \right) dt \left(\frac{dH'}{dt} \right) dt' \\ &= v^2 \int_0^{t_2} \int_0^{t'} g(t) dt dt' = v^2 h \quad (4) \end{aligned}$$

従って式 (1) で求めた h に磁場掃引速度の 2 乗 v^2 を掛ければ, すべての条件を規格化した二段積分値 (シグナル強度) h_n を得ることができる. Table 2 に示した h_n はこのようにして求めたものである. なお式 (4) の関係は硫酸銅(II) を用いて, 磁場掃引幅と掃引時間を変化して検討したが, 変動率 2.4% 以内で成立した¹⁰⁾. 又 12 ビットのシグナルアベレージャーによる積分も試みたが, 変動が大きく本実験での使用は断念した.

測定に用いた銅化合物は, 無機塩としては硫酸銅(II) と塩化銅(II) 二水和物を, 単核錯体としては銅 EDTA 錯体と銅アセチルアセトン錯体を取り挙げた. これらはできるだけ純粋な市販品を使用した. 又複核銅錯体としては N, N' -ビス(アミノアルキルオキサミダト)ジ銅類 (ここでは A 型と略記する), 及びビス $\{N$ -(オキソプロピル)グリシンアミド $\}$ ジ銅類 (B 型と略記) を測定した. これら複核銅錯体の構造式を Fig. 5 に示す. 又測

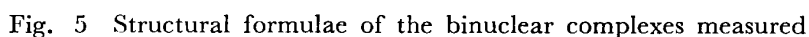


Table 2 Two-step integral values of signals of several types of copper compounds

Sample	Cu (mmol) in sample	h_{obs} (cm)	Gain	h_n	h_n/Cu (mmol)
CuSO ₄ ·5 H ₂ O	38.7	5.02	1.2	14600	382
CuCl·2 H ₂ O	28.1	3.50	1.2	10200	367
Na ₂ [Cu(edta)]·2 H ₂ O	15.5	3.90	2.5	5460	353
Cu(acac) ₂	44.5	7.20	1.6	15740	354
				Average	364
A-6	40.9	17.83	20	3120	76.2
A-7	129.7	7.09	1.6	15500	119.4
A-8	16.1	4.48	8.9	1760	109.3
A-9	3.1 ₅	14.79	200	258.6	82.2
A-10	12.7	16.70	63	927	72.9
				Average	92.0
A-11	23.1	6.60	6.3	3664	158.3
A-13	64.4	7.45	3.2	8142	126.4
A-15	23.1	6.21	5.6	3878	138.2
A-17	129.6	6.51	1.0	22770	175.7
A-18	117.5	6.35	1.0	22210	189.0
				Average	157.5
B-2	81.9	9.10	200	159.1	1.94
B-4	219.2	9.98	160	218.1	1.00
				Average	1.47

Experimental conditions—Field : (3100 ± 1000) G; Response : 0.03 s; Modulation width : 6.3 G; Microwave power : 6.0 mW; Crystal current : 0.5 mA; Sweep time : 67 s; Input resistances of the first and the second integrators : $R_1 = 19.95$ k Ω , $R_2 = 97.76$ k Ω ; Capacitances of the integrators : $C_1 = C_2 = 1$ μ F; Attenuation coefficients of the output attenuators of the integrators : $\tau_1 = 0.00882$, $\tau_2 = 0.00895$

定結果を Table 2 に示す. なお Table 2 中の “Gain” は増幅器ダイヤルの目盛で, 増幅率に比例した値である.

3 考察

ESR 装置の出力信号の規準電圧の浮動は、100 kHz の位相検波器の抵抗に主因があったことは、Fig. 1 の

(1) と (5) のシグナルを比較すれば容易に判断できる。交換した部分が最も大きく作用していたと思われるが、この程度の改善で二段積分法ははるかにやりやすくなり、測定精度も向上したので、全面的に回路素子を良いものに取り換えれば、更に測定精度の改善することも考えられる。

試料管のアダプターの設置は Table 1 に示したように, peak-to-peak, 一段積分値, 二段積分値ともいずれも変動係数がかかなり小さくなっている. 又各試料の平均値で作成した検量線は Fig. 4 に示したが, これを原点を通る直線の式で表すと, アダプターなしの場合は,

$$y=8.32x, \quad \text{標準偏差}=1.94$$

アダプター使用の場合は,

$$y=7.72x, \quad \text{標準偏差}=0.42$$

となり, アダプター使用の場合はやや傾斜は緩いが, ばらつきは少ない結果となっており, 測定精度の向上につながるものと考えられる.

種々銅化合物のシグナル強度は, 規格化した二段積分波高 h_n を試料中にある銅原子のモル数で割った h_n/Cu で比較した. Table 2 に示したように, 無機塩と単核錯体は似た値で平均 364 を示し, 今回測定した物質の中では最も大きい一団であった.

次に大きいのは A 型 (オキサミダト系列) の複核錯体で, 単核のもの $1/4 \sim 1/2$ 程度であった. しかし更に細かく見ると, 窒素-銅-窒素の環が 5 員環のもの (A-6 ~ A-10) は, 6 員環のもの (A-11, A-13, A-15, A-17, A-18) よりもシグナル強度が小さい傾向を示した. 更に B 型 (オキソプロピル系列) は極めて小さく, 単核錯体に比較して $1/100$ 以下であった. このことは B 型の 2 個の銅は相互作用が強く, 各々の不対電子が酸素原子を通して対を形成していることの現れであると考えられる. これに対し A 型は銅-銅間の相互作用は小さいが, 単核よりはシグナル強度が小さいことから, ある程度の相互作用が考えられ, 更に窒素-銅-窒素の環が 5 員環のものの方が 6 員環のものよりも, 相互作用が幾らか強いと言ってよいかもしれない.

4 結 語

ESR を定量的に測定するには二段積分法が優れているが, これを実施する場合, 装置からの出力信号の規準電位が浮動するため, 積分を行いにくいことが多い. これを位相検波器 (PSD) の抵抗を温度係数の小さい集積抵抗に取り替えるなど, 比較的簡単な改造で大幅に改善できた. 又試料管の差し換えによる測定値の変動を, 石英製の試料管アダプターを空洞共鳴器に設置することで抑制することができた. このような改良装置によれば, 良好な検量線が得られるのみならず, 各種の化合物のシグナル強度の比較が可能となった. 本実験では銅化合物について測定し, 複核銅錯体の銅-銅間の相互作用の大きさを比べることができた.

本報で述べた改良法は比較的容易にかつ安価に行える

ので, 類似の装置を使用されているところで実施すれば, 定量的測定が便利になると考えて報告した.

最後に, 複核銅錯体の試料を提供して下さった愛知教育大学の尾嶋平次郎教授に深甚の感謝の意を表します.

本研究の費用の一部は文部省科学研究費を使用した.

文 献

- 1) A. J. Saraceno, D. T. Fanale, N. D. Coggeshall: *Anal. Chem.*, **33**, 500 (1961).
- 2) S. Fujiwara, H. Tadano: 第 6 回 ESR 討論会講演要旨集, p. 16 (1967).
- 3) G. G. Guilbault, T. Meisel: *Anal. Chem.*, **41**, 1100 (1969).
- 4) G. G. Guilbault, E. S. Moyer: *Anal. Chem.*, **42**, 441 (1970).
- 5) D. Yamamoto, T. Fukumoto, N. Ikawa: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*: **45**, 1403, 1405, 1408 (1972).
- 6) 中埜邦夫, 只埜 宏, 大島正子: 日化, **1972**, 2453.
- 7) 中埜邦夫, 只埜 宏, 杉本重行: 日化, **1979**, 885.
- 8) 中埜邦夫, 只埜 宏, 杉本重行: 分化, **27**, 256 (1978).
- 9) 中埜邦夫, 只埜 宏, 三橋 忍: 第 17 回 ESR 討論会講演要旨集, p. 39 (1978).
- 10) 中埜邦夫, 只埜 宏, 鈴木 均: 第 41 回分析化学討論会講演要旨集, p. 136 (1980).

☆

Improved phase sensitive detector circuit and use of sample adapter for obtaining better precision in measurements of electron spin resonance and signal intensities of copper compounds. Kunio NAKANO, Hiroshi TADANO, Shinobu MITSUHASHI, and Hitoshi SUZUKI (College of Science, Rikkyo University, 3-34, Nishi-Ikebukuro, Toshima-ku, Tokyo)

Though ESR signal intensity can be measured quantitatively by the two-step integral method, floating of the 0-level of the output signal from the ESR apparatus makes the measurement difficult. The intensity variation caused by reinsertion of the sample into the cavity resonator also reduces the precision of the measurements. To improve these two faults, the PSD circuit was refashioned and a sample adapter was constructed for inserting the sample at a fixed position in the cavity. With these improvements fairly good results were obtained. The signal intensities of several types of copper compounds were measured with the reconstructed apparatus and compared with each other. The results revealed that binuclear complexes which had the stronger interaction between the two copper atoms showed the weaker signal intensities.

(Received Aug. 20, 1982)

Keyword phrases

quantitative measurements in ESR; reformation of PSD of ESR apparatus; sample adapter in ESR measurements; ESR signal intensities of copper compounds; binuclear copper complex.