

# 電子スピン共鳴法の基礎と応用例

— 卓上型の装置でもここまでできる！ —

原 英 之

## 1 はじめに

電子スピン共鳴 (ESR=Electron Spin Resonance) 法とは、ラジカル (不対電子) を持つ試料に磁場中でマイクロ波放射し、マイクロ波とラジカルの間で起こる吸収共鳴の現象を示す。この現象は強磁性体においても観測されるが、ESR の多くの対象物が常磁性体であるため電子常磁性共鳴 (EPR = Electron Paramagnetic Resonance) とも呼ばれる。不対電子を非破壊で直接観測する唯一の装置である ESR の最初の信号は 1945 年にロシアの科学者 Zavoisky によって観測された<sup>1)</sup>。これは核磁気共鳴 (NMR=Nuclear Magnetic Resonance) 現象の発見とほぼ同時期である。同じ磁気共鳴現象を利用している核磁気共鳴 (NMR) とは観測対象が異なるものの、基本的な原理は同じである。ESR 分光は図 1 で示される波長領域を用いており、この波長領域は赤外分光と核磁気共鳴の間の周波数である。様々な周波数の ESR 装置があるが、最も一般的に使用されている ESR 分光計はマイクロ波の周波数が約 9 GHz (X-バンド) であり、この時の共鳴磁場は約 0.35 T となる。最近では卓上型 ESR でも研究用途に用いることのできる性能をもつ装置も販売されており、ESR のすそ野も広がってきている。本稿では ESR の基礎と応用例について述べる。応用例については卓上型の装置でも測定可能と思われる事例について紹介する。

## 2 ESR 法の原理<sup>2)~4)</sup>

### 2・1 ゼーマン分裂

スピンをもつ電子に磁場を与えるとエネルギーが 2 つに分かれる現象をゼーマン分裂と呼ぶ。例えば  $S=1/2$  をもつ電子スピンの場合、スピンの磁場に対して平行 ( $-1/2$ ) 及び反平行 ( $+1/2$ ) の二つの状態を取り得る (図 2)。この分裂の大きさは磁場の大きさに比例し、その比例定数を  $g$  値と呼ぶ。このときエネルギー差は式 (1) の様に記載される。

$$h\nu = g\beta H \dots\dots\dots(1)$$

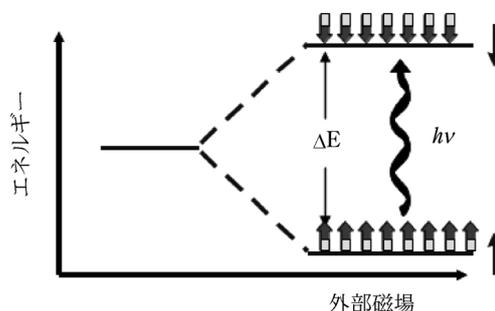


図 2 電子スピンのエネルギー状態  
磁場中での電子スピンのエネルギー状態。ゼーマン分裂によるエネルギー差  $\Delta E$  に相当するマイクロ波の照射によって電子スピンの安定な状態 (下の準位) から不安定な状態 (上の準位) に反転する。

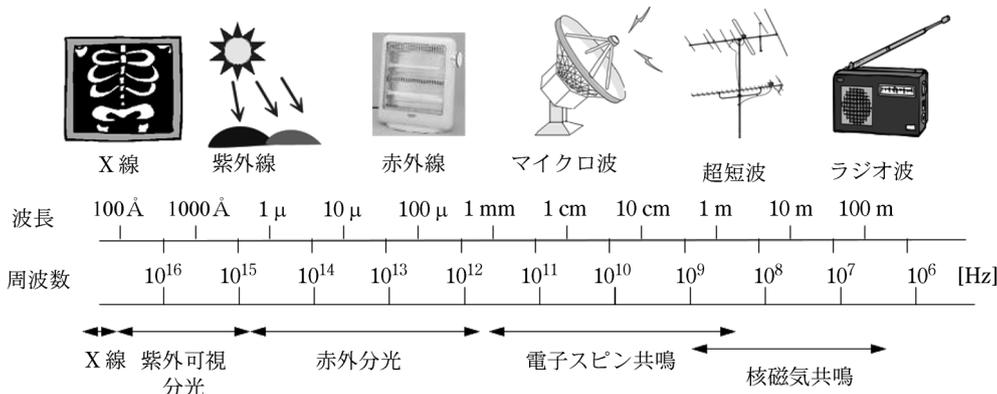


図 1 電磁波の種類と分光法

$h$  はプランク定数,  $\nu$  はマイクロ波周波数,  $\beta$  はボーア磁子,  $H$  は磁場である。磁場  $H$  に対して式(1)を満たすマイクロ波 ( $\nu$ ) を印加したときに「共鳴」の現象が起き ESR 信号が観測される。電子スピン周辺の核スピンにも同様の核のゼーマン分裂がおこる。しかしこの大きさは電子のゼーマン分裂に比べて小さく通常は無視できる。 $g$  値とはおよそ 2 の値をとる定数であり, この値はラジカル種や電子配列によって変化する。完全な自由電子であればこの値は  $g=2.0023$  となる。有機ラジカルなどでは  $g$  値はほぼ 2 に近い値で等方的な値となるが金属イオンや金属錯体, 原子番号の大きな N, O, S などのラジカルではスピン軌道相互作用が大きくなるために  $g$  値は 2 からずれた値となりまた, 異方的な値となることもある。

## 2.2 超微細相互作用

$g$  値の決定は有力な情報であるが試料の分子構造についての情報は含まれない。しかし, ESR スペクトルを示す不対電子は, 電子の周囲の状況に非常に敏感である。分子, 錯体中の原子の核は, しばしば磁気モーメントをもっており電子に局所磁場を与える。この電子と核との間の相互作用は超微細相互作用と呼ばれ, この相互作用を観測することによって試料の分子や錯体を構成する原子の数や, 原子の同定, また不対電子からの距離などの情報が得られる。核の磁気モーメント (電子よりも弱い磁気を示す) は電子に局所磁場  $B_1$  を発生させる。この磁場は核の磁気モーメントの方向に依存し, 実験室系の電子の磁場に加算あるいは減算される。もし  $B_1$  が電子の磁場に加算されれば実験室系の磁場は少し弱くてもいいことになり, 観測される共鳴磁場が  $B_1$  だけ小さくなる。逆になれば, 共鳴磁場が  $B_1$  だけ大きく観測される。水素核のようなスピン数が  $1/2$  の核では一本の ESR の吸収線は 2 本に分裂して観測され, それぞれ ESR の吸収線から  $B_1$  の分裂幅を示す (図 3)。もし,

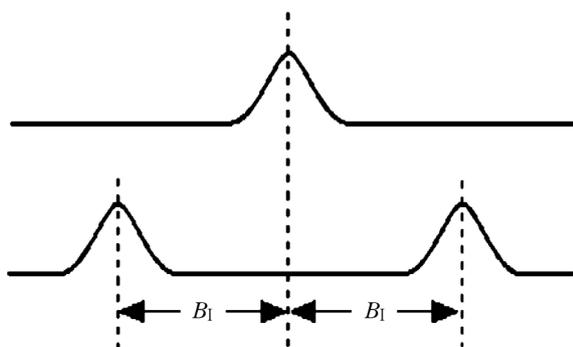


図 3 超微細相互作用による分裂  
電子スピンの共鳴磁場に近接核 ( $I=1/2$ ) による局所磁場  $B_1$  の影響がある場合のスペクトル。局所磁場  $B_1$  は電子の磁場に加算あるいは減算され, 二つのスペクトルに分裂する。

さらにもうひとつ核 (等価でない) があれば, 各々の吸収線はさらに分裂し, 結果として 4 本の吸収線が観測される。N 個のスピン  $1/2$  の核が存在すると,  $2N$  の信号が観測される。さらに多くの核が存在すると信号は指数関数的に増加する。そのため, 多くの信号が存在するときには一つの幅の広い吸収線として観測されることもある。

## 2.3 ゼロ磁場分離

二つ以上の電子スピンがある場合, それらのスピン間の距離が近いと式(2)で示されるような双極子相互作用が働く。

$$H_D = D(S_z^2 - 1/3 S^2) + E(S_x^2 - S_y^2) \dots\dots(2)$$

この相互作用による分裂は微細構造と呼ばれ, 定数  $D$ ,  $E$  で表される。またこの相互作用は外部磁場には無関係であるためゼロ磁場分裂とも呼ばれる。この状態は光励起状態や遷移金属など, 電子スピンの  $1$  以上の時にみられる。

## 3 装置の構成<sup>5)</sup>

X-band (9 GHz) の ESR 装置の概略図を図 4(a) に示す。電磁石, 分光器, マイクロ波ブリッジ, 共振器ユニットから構成されている。図 4(b) は一般的な据え置き型の ESR 装置の外観図を示す。図 4(c) は卓上型の ESR 装置の外観図を示す。卓上型の場合は, これらに示すユニットがすべて一つのコンポーネントに収められている。

### 3.1 磁石

ESR ではマイクロ波の周波数は固定して磁場を掃引することによって信号の観測を行う。一般的な X-band の ESR では 0.35 T の磁場を中心に信号が観測される。金属を含む試料の場合は広い範囲での磁場掃引が必要のため, 電磁石を用いて 0~0.6 T 程度以上まで磁場を掃引できるようになっている。卓上型の ESR では永久磁石と電磁石のハイブリッド磁石が用いられているものもある。

### 3.2 マイクロ波ブリッジ

マイクロ波は周波数が高いために通常の電子回路とは異なりマイクロ波専用の回路 (立体回路) を用いている場合が多い。マイクロ波の発信から検出までをつかさどっているのがマイクロ波ブリッジと呼ばれる装置である。マイクロ波は通常ガンダイオードによって発信を行う。共振器でマイクロ波は吸収現象を起こし, その後検波ダイオードで検出される。ここで検波された後信号は分光器で処理される。

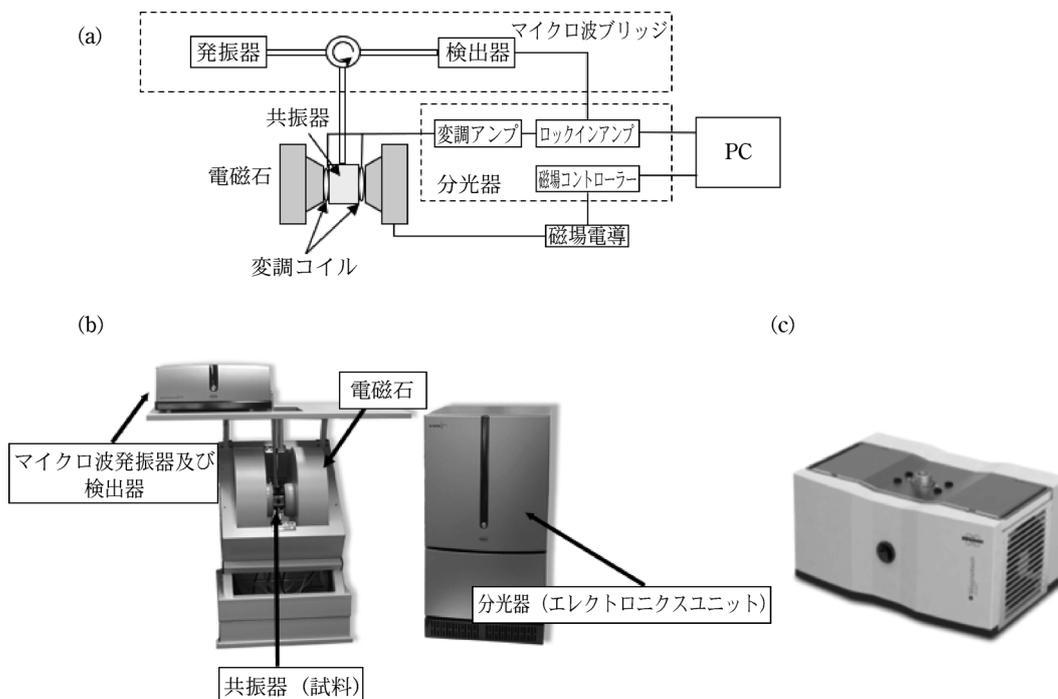


図4 ESR装置の概略図及びBruker社製ESRスペクトロメーターの外観図

(a) ESR装置の概略図。(b) 一般的な据え置き型 ESR 装置 (Bruker 社製 EMX-plus)。電磁石、マイクロ波ユニット、共振器、分光器から構成される。(c) 卓上型 ESR 装置 (Bruker 社製 Magnettech ESR5000)。すべての関連ユニットが1ユニットに収められている。

### 3.3 空洞共振器

ESR の試料は空洞共振器内に挿入され観測する。よって空洞共振器は測定感度を決定する最も重要な部分である。空洞共振器には用途によって様々な形のもが用意されており、マイクロ波の定在波のモードによって TE (Transverse Electric Wave: 伝播方向に磁界成分がある), TM (Transverse Magnetic Wave: 伝播方向に電界成分がある) などの名称がつけられている。最も一般的なのは円筒型共振器 (TE011) であり、高感度測定に優れている。水などの誘電率の高い試料を測定する場合や卓上の装置では誘電損失に強く、共振器サイズを小さくできる TM 型共振器が有利である。

### 3.4 分光器

分光器ではマイクロ波ブリッジで検波された後のラジオ波成分の信号の処理を行うロックインアンプや磁場制御ユニット、変調ユニットからなる。磁場変調法は ESR 法特有の信号の観測方法であり共振器内に取り付けられた変調コイルによって静磁場と平行に振動磁場を加える方法である (図 5)。変調法を用いることによって交流成分を選択的に増幅し、他のノイズ成分を取り除くことによって、マイクロ波の吸収信号を高感度で観測することが可能となる。磁場変調法によって検出される信号の形は吸収型ではなく微分型の波形となる。

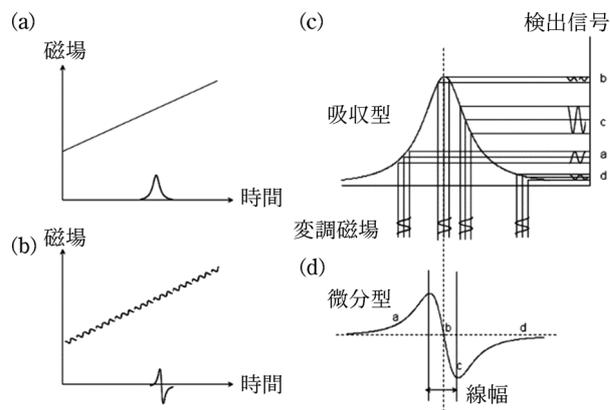


図5 変調磁場による吸収線の変化

変調法を用いずに外部磁場を掃引させたときのスペクトルは吸収型 (a)、になるのに対し変調法を用いると得られる波形は微分型 (b) となる。吸収型のスペクトル (c) に変調磁場を加えることによって検出信号は交流信号 (c)、点 a-d) となる。この交流信号を位相検波することによって (d) の様な微分型のスペクトルを得る。

## 4 試料<sup>6)</sup>

ESR では試料は気体、液体、固体を問わず観測可能である。最新の X バンドの装置ではスピン数で 10 の 9 乗程度、溶液の場合濃度で pM のオーダーから観測可能である。わずかな常磁性物の混合でも信号に影響があるので注意が必要である。空気中の酸素ラジカルも信号発生源となる場合があるので、特に溶液試料では脱気な

どの操作が必要である場合もある。金属、導電性物質、水など誘電率の高い物質は Q 値 (quality factor) を著しく低下させ、検出感度を低下させる。

#### 4・1 液体試料

溶液の測定では溶存酸素の影響によってスペクトルの分解能が悪くなることがあるので、真空脱気や不活性ガスで試料管内の空気の置換 (He, N<sub>2</sub> や Ar など) をする必要がある場合がある。溶液では濃度によって相互作用の影響が異なりスペクトルの形状を大きく変化させる。おおよそ mM 以上の濃度でラジカル間の相互作用のため線幅の広幅化が起こる。室温測定において、水などの極性の高い溶媒を使用する場合は、フラットセルやキャピラリーを用いて Q 値の低下を抑え測定を行う。あるいは、低温処理により液体を固体状態として測定を行う。特に、不安定ラジカルが多く存在する溶液試料においては、反応時間、溶存酸素、および光によるラジカル化合物の分解が与える定量性への影響に注意する必要がある。

#### 4・2 固体試料

固体試料では結晶と粉末で信号の形や得られる情報が異なってくる。結晶では磁場依存性があるので結晶が試料管内で動かない様に固定する。角度依存性などを調べるときにはゴニオメーターなど用いる。スピン濃度が非常に高い場合は信号強度が非常に強くなり正しいデータを取れなくなる。この場合は試料を少なくするか、KCl, MgO など ESR 信号のでない反磁性マトリックスで希釈する必要がある。

## 5 測定手法

ESR で観測されるラジカルは化学反応、光反応など反応途中で生じる場合が多い。よって ESR では温度調節下、光照射下などで測定を行うためのオプション類が用意されている。しかしながらこれらの反応途中で観測されるラジカルの中には、反応性が高く極めて短寿命なものも多い。その場合はスピントラップ法が有用な測定法となる。またタンパク質の構造解析などでは、観測試料にラジカルが存在しない場合も多い。その場合 ESR 信号は観測されないため、スピンラベル法を用いて ESR 信号を観測可能としている。

#### 5・1 スピントラップ法<sup>7)</sup>

スピントラップ法とは、ヒドロキシルラジカル (OH $\cdot$ ) やスーパーオキシド (O $^{2-\cdot}$ ) など非常に反応性が高く、ラジカルの寿命が短いために、そのままでは ESR で観測することが困難なラジカルをスピントラップ剤に補足させて、間接的に ESR 信号を観測する方法である。トラップされたラジカルは比較的安定であり

ESR 観測が容易になる。またトラップされたラジカルに特有の線形を示すために、ラジカルの同定も可能である。この手法は、医学、薬学分野で活性酸素 (ROS) や活性窒素 (RNS) の評価、ラジカル反応追跡などに用いられる。最近では高分子中の反応検出にスピントラップ法を用いている例もある<sup>8)</sup>。

#### 5・2 スピンラベル法<sup>9)</sup>

スピンラベル法とは、ラジカルを含む化合物 (スピンラベル剤) を高分子もしくは膜中や膜内に取り込ませたり溶液内に混在させたりして、その運動性や濃度などの情報を ESR スペクトルで観測する方法である。タンパク質など本来ラジカル種を持たない試料中の構造や運動性の情報を観測することが可能である。特定のスピンラベル剤はシステインに特異的に結合する性質を持つため、タンパク質の任意の 2 か所をシステインに変異させ、ここにスピンラベル剤を結合させることでスピンラベル間の距離を見積もることができる。

#### 5・3 スピン定量

ESR 信号は定性的だけでなく定量的な議論も可能である。観測された ESR 信号の強度を測定することで観測されたラジカル量 (電子スピン量) を見積もることが可能である。一般にスピン定量を行うには、あらかじめスピン数の分かっている試料 (例えば硫酸銅の結晶 (CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O) の場合 Cu<sup>2+</sup> が S=1/2 のスピンを持つため、試料に含まれる Cu の数そのままスピン数となる。例: 1 mg で 2.4 × 10<sup>18</sup> スピン) を測定し、その積分強度と、実試料の積分強度を比較する。より正確にスピン定量を行うために、内部標準試料を用いて標準試料と測定試料を同時に測定したり、ダブル共振器を用いて二つの試料を同時に挿入したりして、別々に ESR 信号を測定して比較する方法などが考案されている。また電子スピン量子数が異なる場合も注意が必要である。電子スピン量子数 S に対して積分強度は S (S+1) に比例して大きくなる。有機ラジカルでは通常 S=1/2 であるが金属ラジカルでは S の値は価数により変化する。最近では Q 値を正確に読み込み、共振器内のマイクロ波の充填率や感度分布をあらかじめ入力しておくことで標準試料なしで絶対スピン定量の可能な装置も市販されている<sup>10)</sup>。

## 6 ESR の応用例

ESR 法は現在様々な分野で用いられている。ここでは各分野における応用例を紹介する。

#### 6・1 材料分野

材料分野では、ダイヤモンド、光ファイバーの欠陥、半導体の不純物および欠陥の検出、触媒反応、セラミッ

ク中の金属の観測など様々な用途で用いられている。特にシリコン基板中の欠陥の定測定は古くからなされてきた。最近ではリチウムイオン電池中のリチウムの評価や高分子の重合、劣化反応解析などに多く用いられている。

図6はリチウムイオン電池の正極で観測されるリチウムの電析を観測した例である。リチウムイオン電池中のリチウムイオンはLiの0価のためESRで観測されないが、電析したリチウムはLiの1価となりESR観測される。よって電析したリチウムのみ選択的に観測されることとなる。また、リチウムの線幅は非常に狭く、その分ESR信号強度は強くなるため微量の検出も可能である。図6に示されているように電析初期のdendriticな状態では非常にシャープな線形で観測されるが、mossyな状態になるとややブロードとなり、bulkの状態だと表皮効果の影響でマイクロ波が試料内部まで到達

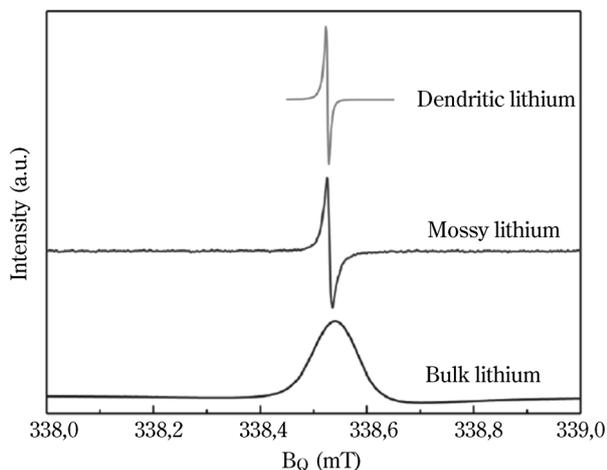


図6 リチウムのESR信号  
(a)Dendricのリチウムでは、ピークからピークまでの線幅が約0.005 mTと最小でありローレンツ型の線型を示している。Mossyなりチウムでは0.03 mTまで増加している。Bulkリチウムでは約0.15 mTで最大となり、ダイソニアン型の形状を示す。

できないため左右非対称の線形となる<sup>11)</sup>。このように線形からリチウムの凝集状態も評価可能である。

図7(a)はポリマーに含まれる光安定剤(HALS=Hindered Amine Light Stabilizers)の評価を行った例である。ポリスチレンにHALSを0, 0.5, 1, 2, 4%加えて光照射を行った時のESR信号強度を示す。HALSが0%の試料ではポリスチレンの光劣化による信号が若干観測されている。HALSの入った試料では、HALS量に応じてHALS内の窒素の信号が観測された。その信号強度はHALSの量に比例して大きくなっていることが解る。図7(b)はHALSの量とESR信号強度で検量線を引いたグラフである。HALSの入った試料からはHALSのみの信号が観測され、ポリスチレン由来の信号は観測されなかった。このことは光照射によって生じるラジカルがHALSにトラップされ、ポリマーの劣化を抑えていることを示唆する。このようにESRはポリマーの劣化やHALSの定量にも用いることが可能である。

## 6・2 化学分野

化学分野では、化学反応、有機金属錯体、分子の3重項状態の観測などに用いられている。化学反応系ではラジカルの移動が関与しているため、ESR測定の対象となる事項が多い。また、ESRは様々な反応系を組み合わせることが得意な装置であり、光、オゾン、超音波、プラズマ照射や電圧、応力を加えながらの観測事例も多い。

図8は電解セルを用いて-1.4 V印加した際に観測された2,6ベンゾキノンのアニオンラジカルのESRスペクトルである。電解セルを用いることでサイクリックボルタンメトリー(CV)観測を行いながらESR測定を行うことが可能である。二つのメチル基の六つの等価なプロトンおよびベンゼン環上の2個の等価なプロトンにより合計 $7 \times 3 = 21$ 本のESR信号が観測されている。

図9は水に超音波照射を加えたときのラジカル発生

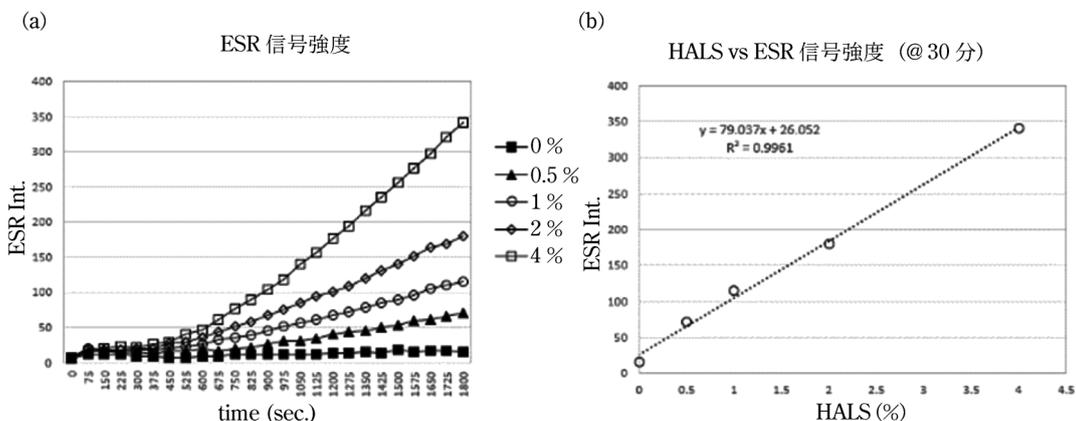


図7 光安定剤(HALS)のESR信号強度  
(a)HALSを0, 0.5, 1, 2, 4%含むポリスチレンにUVを照射したときのESR信号強度。(b)HALS量とUV照射後30分のESR信号強度のHALS濃度依存性

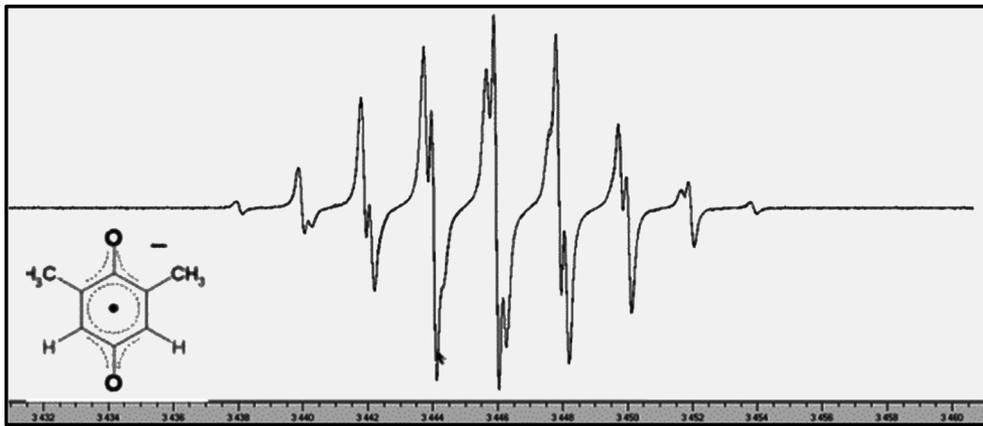


図8 電解セルで測定された2,6-ベンゾキノンアニオンのESRスペクトル(電圧=-1.4 V)

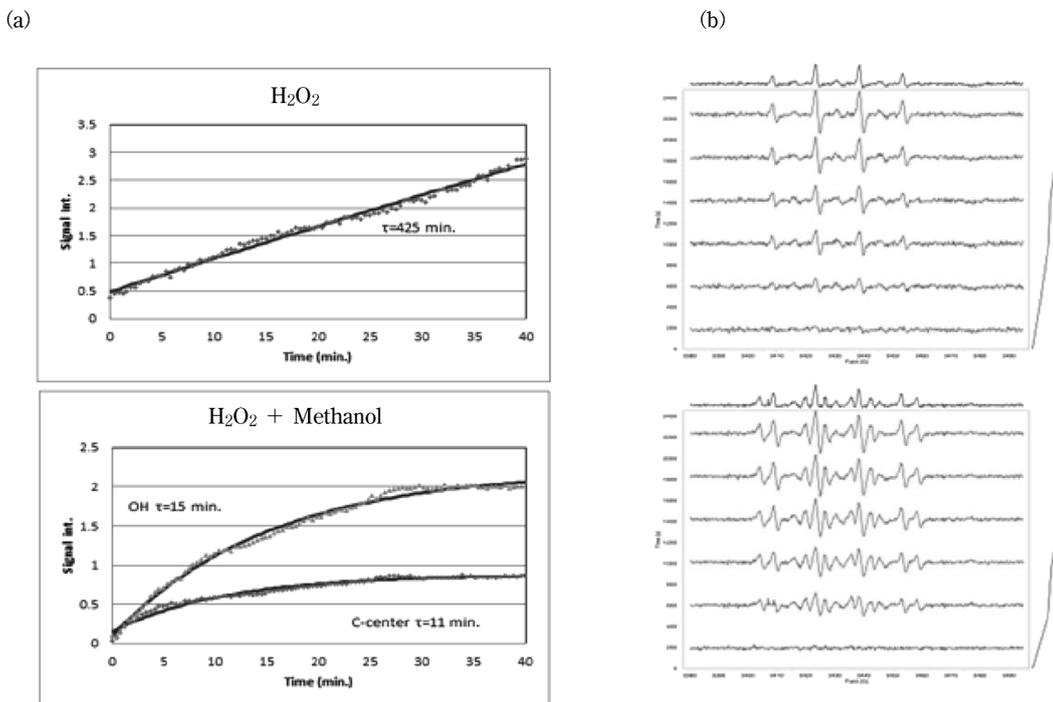


図9 超音波照射によるラジカル生成の観測  
(a) 過酸化水素(上段)及び過酸化水素+メタノール溶液に超音波照射したときに観測されるラジカルの時間変化(b) DMPOでトラップし観測されたESR信号の時間変化

を調べた例である。水に過酸化水素( $H_2O_2$ )を加えて超音波照射を行うとOHラジカルが発生する。OHラジカルはそのままでは反応が速くて消失してしまうので前述のスピントラップ法を用いて観測した。スピントラップ剤DMPOを用いて、DMPOの信号強度、信号線形をモニターした。超音波照射時間とともにOHラジカルがトラップされる様子が観測された。さらにメタノールを加えた溶液ではOHラジカルのほかに、カーボン中心のラジカルも観測された。ESRを用いるとこの様にラジカルの同定及び発生の時定数を求めることが可能である。

### 6.3 医学・薬学分野

活性酸素(ROS)や活性窒素(RNS)はヒトの老化や動脈硬化など様々な病気を引き起こす原因といわれており、ROSやRNSを消去させる抗酸化物質に注目が集まっており、ラジカル捕捉剤を主成分とする医薬品なども開発されている。ESRはこのROSやRNSの検出に多く用いられており、またSOD(superoxide dismutase)測定などにも用いられている。

図10はヒポキサンチン/キサンチンオキシダーゼの系での活性酸素の観測例を示す。図10(a)の反応スキームのようにヒポキサンチン/キサンチンオキシダーゼの系では3種類の活性酸素種が存在する。すなわち

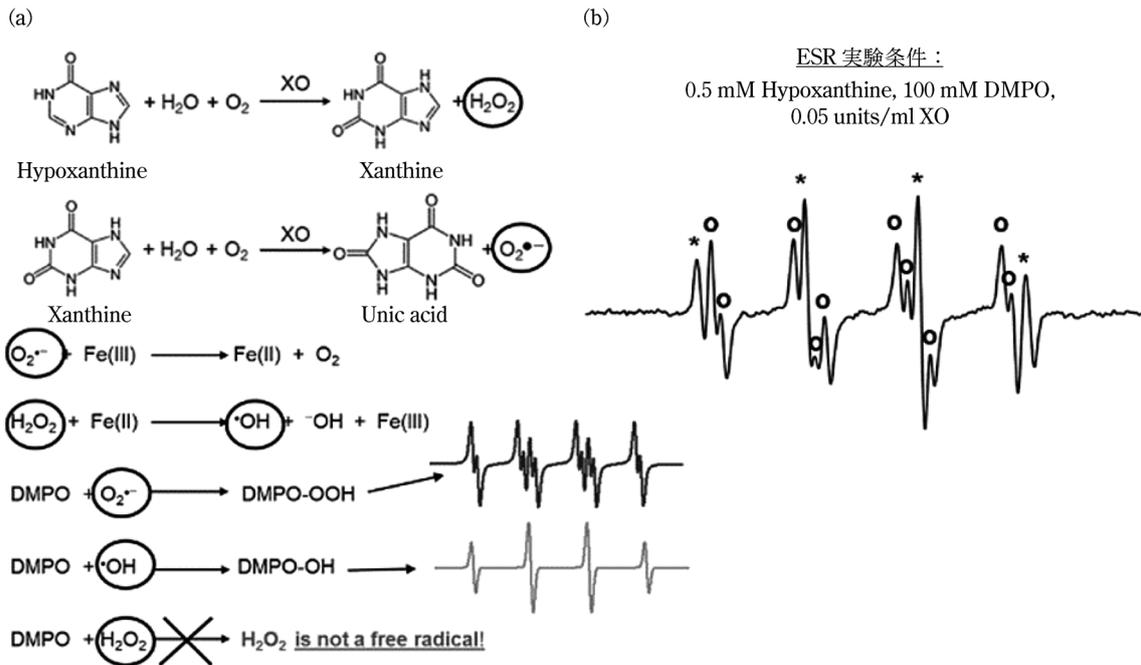


図 10 キサンチン/キサンチノキシターゼ系

(a)キサンチン/キサンチノキシターゼ系での活性酸素反応スキーム。(b) ESR スペクトルはスーパーオキシド、ヒドロキシラジカルの重ね合わせで観測される。

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, スーパーオキシド, ヒドロキシラジカルである。このうち H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> はフリーラジカルではないため ESR では観測されない。ヒドロキシラジカルは遷移金属と、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の間のフェントン反応によって生成される。DMPO がスーパーオキシドとヒドロキシラジカルと反応するときは ESR スペクトルが異なった形で観測される。実際に観測される ESR スペクトルは図 10 (b) の様に見え複雑に見えるが、これら二つのラジカルアダクトの足し合わせでしかない。このように活性酸素種と医薬品、生体関連物質との関係についてはスピントラップ剤を用いる方法が広く行われている。

#### 6・4 生物分野

生物分野ではタンパク質の構造解析や運動性の観測などを前述のスピントラップ法を用いて観測されている。また生体中の常磁性金属イオン、錯体などの構造解析にも用いられている。

図 11 はタンパク質の 2 か所のシステインの場所にスピントラベル剤を結合させたときの ESR スペクトルを示す。ラベル間の距離が遠い場合は、線幅はシャープであるが (図 11 (a)), 近くなるとスピン間の相互作用が働きブロードとなる (図 11 (b))。この線幅の広がりからラベル間距離の測定が可能である。ESR では電子スピン間の相互作用を検出できるために NMR よりも長距離 (20 Å 程度) の影響を観測することが可能である。

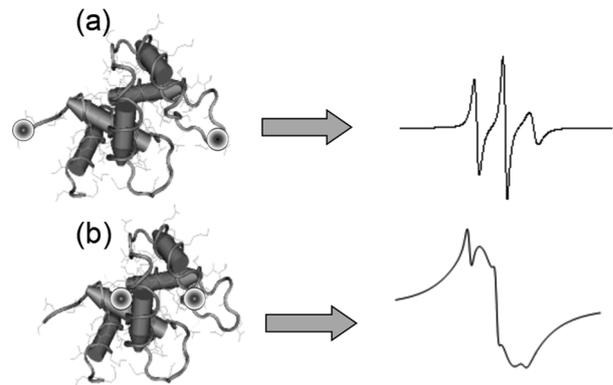


図 11 タンパク質にスピントラベルした時の ESR スペクトル  
 ラベルされた部分を○で示している。(a)2 点間距離が遠い時。(b)2 点間距離が近い時は線形はブロードになる

#### 6・5 食品分野

食品分野では食品の抗酸化や油脂の酸化劣化の測定、照射食品の評価などに用いられている。またビールの香味安定性評価にも用いられている<sup>12)</sup>。

図 12 はスピントラップ法を用いて油脂の酸化反応を観測した例である。5 種類のオリーブオイルについて酸化の度合いを過酸化価 (PV) 法と ESR 法と比較した図である。オリーブオイルにスピントラップ剤 PBN を加え 70 度で強制酸化させ、60 分後に ESR 信号強度を観測した。PV 法ではほとんど差が出ない試料でも ESR 法では明確に差が観測されている。これは ESR 法では過酸化ラジカルだけではなく、すべての酸化ラジカルに

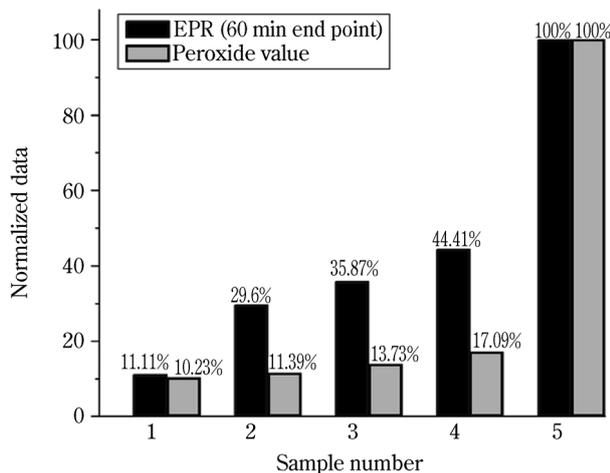


図 12 過酸化価 (PV) 法と ESR 法の酸化評価の比較  
グラフは sample 5 をそれぞれ 100 % として規格化している

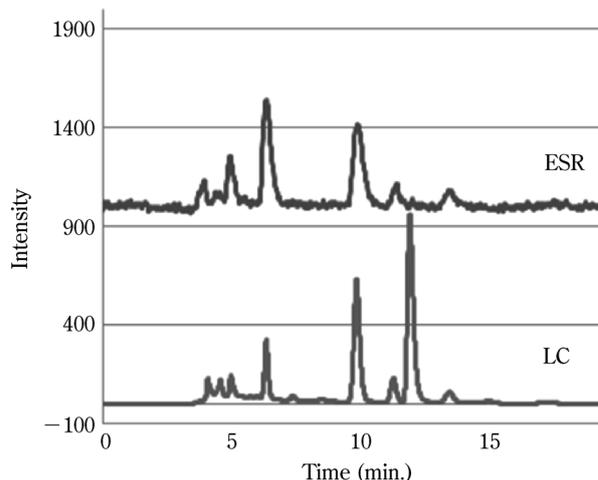


図 14 緑茶の LC-ESR 測定結果  
上段に ESR の信号強度, 下段に LC のクロマトグラムを示す。

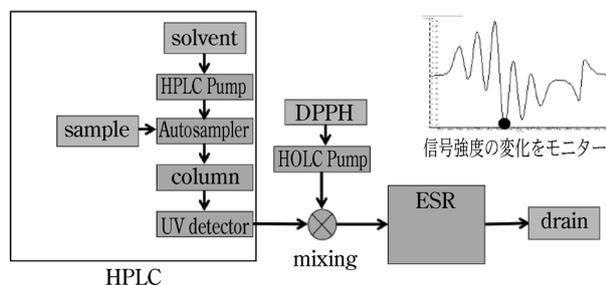


図 13 LC-ESR システム概略図  
HPLC を通過した試料は DPPH 溶液と混合した後, ESR 装置へと導入される。DPPH 信号強度の最小の場所に磁場を固定することで, 抗酸化力があるときには信号が大きくなるように観測できる。

ついて観測しているためであり, PV 法よりも感度のよい測定法といえる。

さらに, 最近では小型の ESR を用いた LC-ESR などの研究も行われている。これは LC で食品の成分を分離し, その直後に ESR を測定することで, 食品の各成分の抗酸化力を求める手法である。図 13 に LC-ESR の概略図を示す。LC で分離された試料は DPPH 溶液と混合され ESR へと導入される。DPPH は溶液状態で安定なラジカルである。この溶液に試料 (飲料) などを混合すると飲料の持つ抗酸化性で信号強度の減少を示す。DPPH の信号強度をモニターすることで LC で分離された成分のどこに抗酸化力があるかを明らかにすることができる。図 14 は緑茶について調べて結果である。DPPH の信号強度の最も低い部分に磁場を固定させ, 観測される ESR 信号強度の強い部分は抗酸化力があり, 弱い部分は抗酸化力がないことを示す。LC で最大ピークを示している成分はカフェインであり, この場所では ESR 信号強度がなく, つまり抗酸化力がないことがわかる。ESR ピークを示している部分は緑茶に含ま

れるカテキン成分である。

## 7 おわりに

本稿では ESR の基礎から応用例について述べてきた。ESR の測定法のうち最もよく使われる CW (Continuous Wave) 法での磁場掃引測定法について, 述べてきた。また応用例についても卓上型の ESR 装置でも観測できる事例について紹介を行った。大型の ESR 装置では, このほかに  $\mu\text{s}$  から  $\text{ns}$  の反応追跡を行う時間分解 ESR や核スピンの相互作用を検出する ENDOR (Electron Nuclear Double Resonance) 法, ラジカルの空間分布を観測する ESR イメージング, さらに超伝導磁石, パルス磁場を用いた強磁場 ESR が観測できるものもある。さらに, NMR と同様にパルス ESR を用いた FT (Fourier Transform)-ESR 装置もあり, これを用いると分子内外の相互作用や緩和時間など, より構造的な情報を得られる観測が可能である。FT-ESR でタンパク質の構造解析を行うと  $80 \text{ \AA}$  程度までの長距離解析が可能である。

これまで ESR の測定は装置が比較的大きく, また操作も容易ではなかったため主に研究用として用いられてきた。しかしながら昨今ハードウェア, ソフトウェアの向上によって卓上型の装置も販売されており, また専用のオートサンプラーなども開発されている。食品分野などの品質管理や医薬品の評価などでも多く用いられており, 分析ツールの一つとして用いられる機会も多くなった。一方で物理, 化学の極限現象を観測するような高分解能, 高感度のハードウェアも開発されている。今後様々な分野, 場所で ESR が用いられることを期待する。

## 文 献

- 1) E. Zavoisky : *Fizicheskii Zhurnal.*, 9, 211 (1945).

- 2) J. E. Bolton, J. R. Bolton: “*Electron Spin Resonance Elementary Theory and Applications*”, Chap. 1, (1972), (McGraw-Hill, New York).
- 3) 大矢博昭, 山内淳著: “電子スピン共鳴”, p.55 (1989), (講談社).
- 4) A. キャリントン, A. D マクラクラン共著, 山本修, 早水紀久子, 山梨総一郎共訳: “化学者のための磁気共鳴”, p10 (1970), (培風館).
- 5) アルガー著, 磯部太郎監訳: “電子スピン共鳴”, p.344 (1973), (吉岡書店).
- 6) 中村洋監修: “分析試料前処理ハンドブック”, p.267 (2003). (丸善).
- 7) F. A. Villamena: “*Reactive Species Detection in Biology*”, p163 (2017), (Elsevier).
- 8) P. G. Mekarbane, B. J. Tabner: *Magn. Reson. Chem.*, **36**, 826 (1998).
- 9) P. G. Fajer: “*Electron Spin Resonance Spectroscopy Labeling in Peptide and Protein Analysis*”, *Encyclopedia of Analytical Chemistry* R. A. Meyers (Ed.) p.5725 (2000), (John Wiley & Sons Ltd, Chichester).
- 10) G. R. Eaton, S. S. Eaton, D. P. Barr, R. T. Weber: “*Quantitative EPR*”, P109 (2010), (Springer, Vienna).
- 11) A. Niemöller, P. Jakes, Rüdiger-A. Eichel, J. Granwehr: *Scientific REPORTS*, **8**, 14331 (2018).
- 12) *American Society of Brewing Chemists*: **65**, 244 (2007).



原 英之 (Hideyuki HARA)

ブルカージャパン株式会社バイオスピン事業部 (〒221-0022 神奈川県横浜市神奈川区守屋町 3-9)。関西学院大学大学院理学研究科。博士 (理学)。《現在の研究テーマ》高分子, 材料系の ESR 及び TDNMR による評価。《主な著書》中村洋 監修, 分担著者: “分析試料前処理ハンドブック”, p.267 (2003), (丸善)。《趣味》ガーデニング・DIY。

E-mail: hideyuki.hara@bruker.com

会社ホームページ URL:

[www.Bruker.com](http://www.Bruker.com)

関連製品ページ URL:

<https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/mr/epr-instruments/magnettechesr5000.html>

## 原稿募集

「技術紹介」の原稿を募集しています

対象: 以下のような分析機器, 分析手法に関する紹介・解説記事

- 1) 分析機器の特徴や性能および機器開発に関わる技術,
- 2) 分析手法の特徴および手法開発に関わる技術,
- 3) 分析機器および分析手法の応用例,
- 4) 分析に必要な試薬や水および雰囲気などに関する情報・解説,
- 5) 前処理や試料の取扱い等に関する情報・解説・注意事項,
- 6) その他, 分析機器の性能を十分に引き出すために有用な

情報など

新規性: 本記事の内容に関しては, 新規性は一切問いません。新規の装置や技術である必要はなく, 既存の装置や技術に関わるもので構いません。また, 社会的要求が高いテーマや関連技術については, データや知見の追加などにより繰り返し紹介していただいても構いません。

お問い合わせ先:

日本分析化学会『ぶんせき』編集委員会

[E-mail: bunseki@jsac.or.jp]