

多周波/高温 ESR 装置によるラジカル及び金属イオンの評価

— フッ素系樹脂、ダイヤモンド粉末、シリカガラス、発光体粉末への適用 —

山口 陽司、沢井 隆利、熊沢 亮一
構造化学研究部

要 旨 最も一般的な X バンド (9.5 GHz) のマイクロ波を用いた ESR 測定に比べ、高周波数のマイクロ波を用いた ESR 測定は、ESR スペクトルの分解能向上やスペクトル解析に有効である。本稿では、新規導入した X バンド及び Q バンド (34 GHz) ESR 装置を用いたフッ素系樹脂、ダイヤモンド粉末、シリカガラス、発光体粉末の分析事例を紹介する。

1. はじめに

電子スピン共鳴法 (Electron Spin Resonance : ESR) は、不対電子 (ラジカル、欠陥、遷移金属イオンなど) を観測する分析法で、物質に静磁場を印加してマイクロ波を照射し、ゼーマン準位 (ゼーマン分裂によって生じる電子スピン準位) 間の共鳴遷移を観測する。不対電子は様々な物質中に存在し、不対電子を観測することで、物質の構造、化学状態、性質、反応、分子運動性などを評価することができる。

ESR スペクトルは、しばしば複数の信号が重なって観測される場合や、様々な相互作用により複雑な構造を示す場合があり、解析が困難になることから、様々な検出方法を用いて目的の信号を得る工夫が必要となる。

ESR で一般的に用いられているマイクロ波周波数は、L (1 GHz)、S (3.6 GHz)、X (9.5 GHz)、K (24 GHz)、Q (34 GHz)、W (95 GHz) バンドであるが、Q バンド及び W バンドの高周波 ESR 測定は、スペクトル解析に有効である。

現在 TRC では、通常使用される X バンド ESR 装置に加え、Q バンド及び W バンド ESR 装置を用いた材料評価に取り組んでいる。本稿では、新規導入した ESR 装置を用いた X バンドによる高感度・高温 ESR 測定、及び Q バンド ESR 測定事例について紹介する。

2. 新規 ESR 装置の特徴

2.1 高感度・高温 ESR 測定

TRC では、現在 600℃までの高温測定が可能であるが、X バンド ESR 装置の高感度化により、400℃までは高感度測定が可能になり、これまで高温測定に使用していた旧装置に比べ、検出感度が約 10 倍以上向上した。また、400℃までであれば約 5 分以内で所定の温度に昇温して測定が可能になった。

2.2 Q バンド ESR 測定

ESR スペクトルの g 値の分解能は、マイクロ波の周波数に比例するため、Q バンド測定は、最も一般的な X バンド測定に比べ、分解能が約 4 倍向上する (図 1 参照)。また、遷移金属イオンや希土類イオンなど不対電子を複数持つ高スピン系の複雑なスペクトルの解析に有効である。高周波になると強磁場が必要になるため、W バンド測定では超電導磁石が必要になるが、近年、大学の設備の利用も可能になっている。

高周波測定の特徴を以下に示す。

□利点

- ・ g 値の分解能が向上
- ・ 高スピン系 ($S \geq 1$) の解析に有効
- ・ 微量試料 (mg 以下) に対しては高感度