



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	常磁性共鳴吸収スペクトルの分解能向上とその応用
Author(s)	大野, 桂一; Ohno, Keiichi; 竹村, 勲 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 60, 83-93
Issue Date	1971-03-27
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41041
Type	departmental bulletin paper
File Information	60_83-94.pdf



常磁性共鳴吸収スペクトルの 分解能向上とその応用

大野 桂一* 竹村 勲* 相馬 純吉*

(昭和45年9月30日受理)

Resolution Enhancement of Electron Paramagnetic Resonance Spectra and Its Applications

Keiichi OHNO Isao TAKEMURA Junkichi SOHMA

Abstract

A resolution enhancement technique of ESR spectrum was developed by using digital computer on line. The theory of enhancement, on which the present experiments were based, is described in detail. The enhancement was applied to the ESR spectra obtained from the magnetic centers trapped in amorphous matrices, such as trapped electrons in alkaline ice, γ -irradiated polymers etc. The spectra treated by this technique had such a high resolution that the magnetic centers were clearly identified from the ESR spectra.

1. 序

通常の常磁性共鳴吸収 (ESR) のスペクトルは homogeneous broadening か inhomogeneous broadening を起こし精度の良い超微細構造が得られない場合が多い。最悪の場合、まったく構造がかくれてしまいあたかも一本線の如くに観測される場合がある。homogeneous broadening の原因としては

- a) 同種のスピン間の双極子相互作用
- b) スピン格子緩和
- c) 放射場との相互作用
- d) マイクロ波場におけるキャリアの運動
- e) サンプル中の励起の拡散

等が考えられ、ローレンツ型の線型を与える。一方、inhomogeneous broadening の原因は

- a) 電子と核のスピン間相互作用
- b) 異方性による broadening
- c) 異なるラーモア周波数を持つスピン間の双極子相互作用
- d) かける静磁場の不均一性

等があげられる。異方性がなくスピン束が inhomogeneous broadening によって重なっていると考えられる場合にはその線型はガウス曲線で近似出来る¹⁾。上記のような broadening によって明確な構造の得られないスペクトルとしては高分子に生ずるラジカルやアルカリ水溶液ガラスに

* 合成化学工学科 化学工業材料講座

生成される捕捉電子 (e^-) のスペクトル等枚挙にいとまがない。ことに、固体状態で観測する場合多かれ少なかれ broadening を起こすことになる。したがって、ESR スペクトルの分解能を上げることが出来ればもっと多くの新しい知見が得られるわけである。

第2章で現在まで行われてきた分解能向上法を、特にこの論文で採用している測定の原理について詳しく述べ、第3章では実際の測定法を、第4章で結果を報告する。

2. 分解能向上法

Silsbee²⁾ はデジタル計算機で ESR スペクトルの数値的フィルタを作ると分解能が上がることを示した。すなわち、実験で得られたスペクトルがガウス曲線からなるとし、その曲線のフーリエ変換を求め、それに線幅を狭くする関数をかけてもう一度フーリエ逆変換を行えば分解能が向上したスペクトルが得られる。同様にフーリエ変換を利用した例としては、Hedberg³⁾ や Hedberg and Ehrenberg⁴⁾ があり彼等の得た結果の一つを Fig.1 に示した。フーリエ変換には、スペクトルの標本点を 1000 点近く取るとすると電子計算機の記憶容量がかなり必要で、しかも時間もかかり、大型電子計算機が必要であった。したがって、オンラインで分解能向上処理するには不便である。最近、FFT (fast Fowier transformation) として知られている高速フーリエ変換の算法が Cooley と Tukey⁵⁾ によって発表されて以来その応用と算法改善がなされ、特殊な装置を用いると 1024 標本点に対する変換がわずか 60~90 msec で行なえるようになったが、まだ手軽に用いるというところまでには至っていない⁶⁾。最近 NMR スペクトルの速い磁場掃引に対してフーリエ変換を行ない、CAT (time-averaging computer) を行なって S/N を改善する装置が市販されているようであるが、この場合でも 8 K 語を必要としているようである。

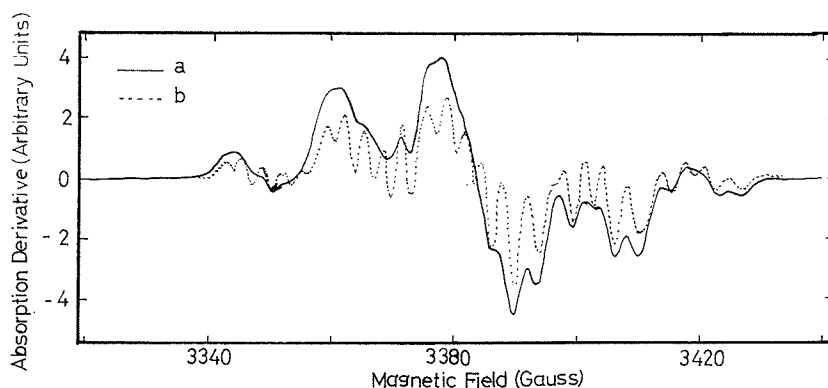


Fig. 1. (a) 625 Sweeps of Original ESR Spectrum. (b) Result of Resolution Enhancement with $P_{\max}=0.41$, $B=3.3$ G, and $A=2.4$ G applied to Spectrum of Fig. 1(a)

Allen, Gladney and Glarum⁷⁾ は Fig.2 に定性的な原理を示すような方法を用いて分解能向上を行なった。この方法は従来原子核データ処理に用いられており⁸⁾、この他にも多くの測定に応用出来るものである。図からわかるようにスペクトルがガウス曲線かローレンツ曲線の場合にその二次微分したものをもとのスペクトルから差引くと両翼はけずられ、中央が強調されて線幅が狭くなる。より線幅の狭い、したがって極限ではデルタ関数まで近似を強めるにはより高次の微分成分の寄与を加えねばならない。しかし実際のデータ処理では二次微分成分においてもかなり雑音が大きくなりそれ以上の高次微分成分を加えることは実際上不可能である。

まず、理想的な線型を持ったスペクトルについて定量的な議論を行なってみよう。基本的手法はフーリエ変換であり、用いる空間を時間空間と周波数空間とし、時間を実験の変数とする。(ESR では、磁場掃引を時間に対応させる。) 実験で得られるスペクトルを時間空間で $F(t)$ 、周波数空間で $F(\omega)$ とし、分解能を上げたスペクトルを両空間でそれぞれ $G(t)$ 、 $G(\omega)$ とする。目的は演算子としてのフィルタでもって、 $G(t)$ を $F(t)$ に作用する演算子として表わすことである。

$$F(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} F(t) dt \quad (1 a)$$

$$G(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} G(t) dt \quad (1 b)$$

$$G(t) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} G(\omega) d\omega \quad (1 c)$$

積分変換の核 $K(t, t')$ で表わされる積分で $G(t)$ と $F(t)$ の間の関係が定義される。

$$F(t) = \int_{-\infty}^{\infty} K(t, t') G(t') dt' \quad (2 a)$$

同様の関係は周波数空間でも得られる筈で

$$G(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} K(\omega, \omega') G(\omega') d\omega' \quad (2 b)$$

重ね合わせが許される一般的な条件は

$$K(t, t') = K(t - t')$$

フィルタの出力はデルタ関数の和で表わされる

$$\sum_j A_j \delta(t - t_j) \quad (4 a)$$

ここで、 t_j と A_j は j 番目の線の位置と相対的強度である。一方、観測スペクトルは線型 $f(t)$ をもった線の和として表わせる

$$F(t) = \sum_j A_j f(t - t_j). \quad (4 b)$$

(4 b) を (2 a) に代入し、 $G(t)$ として (4 a) を仮定すると

$$K(t, t') = f(t - t_j) = K(t - t_j) \quad (5)$$

周波数空間における核 K と G との関係は

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} F(t) dt$$

を (2 b) に等しくし、(2 a) を用いて $\tau = t' - t$ を代入することによって得られる。

$$K(\omega, \omega') = k(\omega) \delta(\omega - \omega') \quad (6 a)$$

ここで、

$$k(\omega) \equiv \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega \tau} K(\tau) d\tau. \quad (6 b)$$

(6 a) を (2 b) に代入すると一般的線型フィルタに対する関係として、

$$F(\omega) = k(\omega) G(\omega)$$

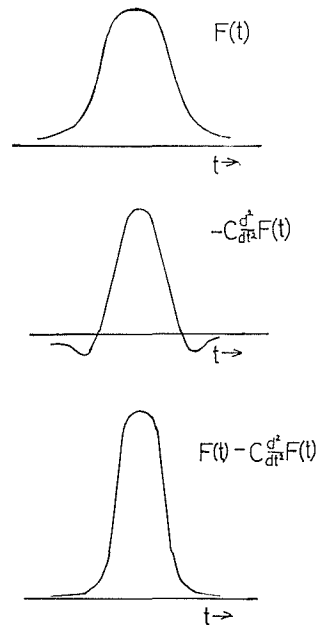


Fig. 2. Qualitative Principle of Resolution Enhancement
 $F(t)$ = Line Shape Function
 $C = A$ Constant

あるいは,

$$G(\omega) = [F(\omega)/k(\omega)]. \quad (7)$$

観測変数の型に表わすと変換されたスペクトルは(1c)から

$$G(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \frac{F(\omega)}{k(\omega)} d\omega. \quad (8)$$

(2)の定義と線幅 broadening の考えから $K(\tau)=f(\tau)$ としてもよからう。これは(5)からも証明される。ほとんどの線型関数はその中心から単調減少しているのでフーリエ変換された線型の逆数は級数に展開出来て,

$$\frac{1}{k(\omega)} = \sum_{n=0}^{\infty} A_n |\omega|^n \quad (9)$$

(9)を(8)に代入すると,

n ; 偶数に対して

$$\begin{aligned} G(t) &= \sum_n^{\text{偶}} A_n \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \omega^n F(\omega) d\omega \\ &= \sum_n^{\text{偶}} A_n (-1)^n \frac{d^n}{dt^n} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} F(\omega) d\omega \\ &= \sum_n^{\text{偶}} A_n (-1)^n \frac{d^n}{dt^n} F(t). \end{aligned} \quad (10a)$$

n ; 奇数に対しては, $\pm\omega$ に対応して積分が分けられ, $L(t)=\int_0^{\infty} e^{-i\omega t} F(\omega) d\omega$ と定義すると,

$$\begin{aligned} F(t) &= 2R_e[L(t)]; \quad H(t) = 2I_m[L(t)] \\ G(t) &= 2 \sum_n^{\text{奇}} A_n (i)^{n+1} \frac{d^n}{dt^n} H(t). \end{aligned} \quad (11b)$$

(9)の左辺は線型関数が与えられれば求められる。残るは A_n を求めることであるが, これには Taylor 展開を用いるか最小二乗法を用いる。Taylor 展開を用いてガウス線型関数とローレンツ線型関数に対して求めると, 前者に対しては

$$f(\tau) = \frac{1}{W} \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left(\frac{-\tau^2}{W^2/\ln 2} \right)$$

$W = \text{線幅}$

$$G(t) \approx F(t) - \frac{W^2}{4 \ln 2} \cdot \frac{d^2}{dt^2} F(t) + \frac{W^4}{32 (\ln 2)^2} \cdot \frac{d^4}{dt^4} F(t) + \dots \quad (11a)$$

後者に対しては,

$$\begin{aligned} f(\tau) &= \frac{W}{\pi} \left[\frac{1}{(W^2 + \tau^2)} \right] \\ G(t) &\approx F(t) - \frac{W^2}{2} \cdot \frac{d^2}{dt^2} F(t) + \frac{W^4}{24} \cdot \frac{d^4}{dt^4} F(t) + \dots \\ &\quad - W \frac{d}{dt} H(t) + \frac{W^3}{6} \cdot \frac{d^3}{dt^3} H(t) + \dots \end{aligned} \quad (11b)$$

Allen, Gladney and Glarum⁷⁾は理論的に合成した ESR スペクトルに四次微分まで用いて行なったが, その例を Fig. 3 に示してある。また, Fig. 4 のアナログ・フィルタを用いて Fig. 5 の結果を得ている。Glarum⁹⁾は直接微分することにより加えるべき成分を得ることをせずに分能

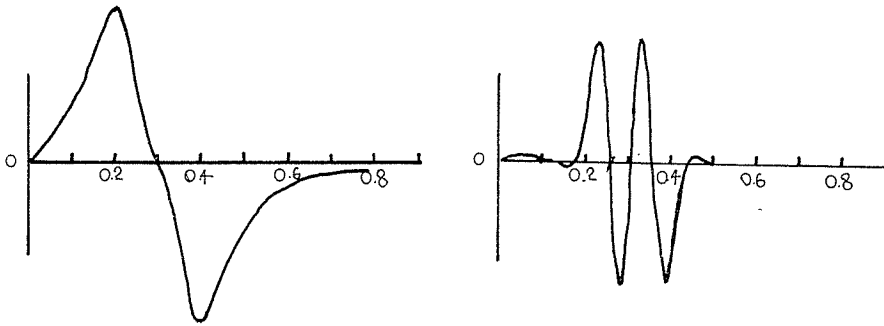


Fig. 3. Top: Synthetic ESR Spectrum with Line-width 0.10, Line Position 0.25 and 0.35 Bottom: Spectrum Filtered to Fourth Derivative

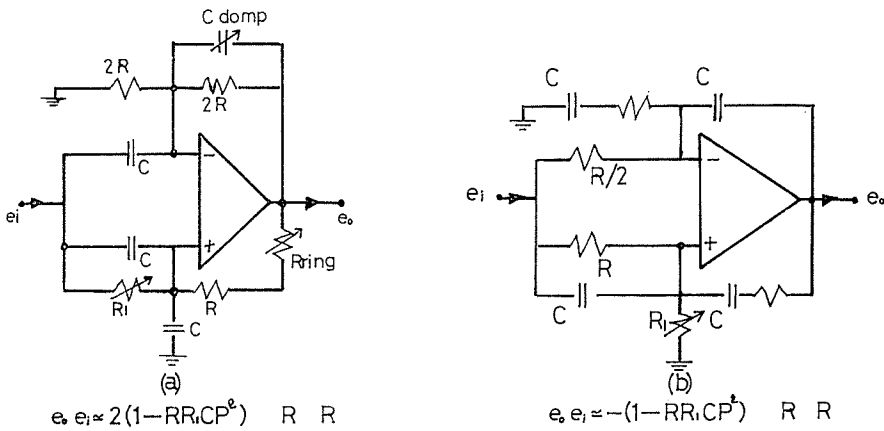


Fig. 4. (a) Schematic Diagram to Analog Resolution Enhancement Filter (b) Schematic Diagram to Analog Filter for Producing The Sharpened Integral of Spectra

向上を行なった。ESR 装置で Ω なる周波数の磁場変調をかけて位相検波を行なうと、周波数 $n\Omega$ をリファレンス信号とすると n 次微分スペクトルが得られる。すなわち、 3Ω の周波数で位相検波を行なえば、 Ω で位相検波したスペクトルの二次微分したスペクトルが得られることになる。アナログ・フィルタは電子素子の温度依存性が安定度に大きく影響し、調整もかなり面倒である。倍周波數位相検波の方法は磁場変調その他に装置を追加せねばならない欠点がある。

筆者らは、小型電子計算機を用いたデジタル・フィルタにより分解能向上を行なったが、その方法と結果について述べる。

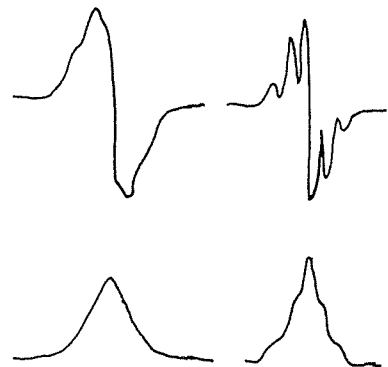


Fig. 5. Unfiltered and Filtered ESR Line Patterns For Absorption and Derivative Traces Using The Analog Circuit

3. 測 定

使用した測定原理は (11 a) であり, もとのスペクトルに適正な割合で二次微分スペクトルを差し引くことによって線幅の減少を得る。データ処理は, プログラムとしてシンプソンの公式を用いた, 二次微分を行ない, しかもスムージングを行なう式

$$\left(\frac{d^2y}{dx^2}\right)_i = \left[48(\Delta x)^2\right]^{-1} (-y_{i-3} + 14y_{i-2} + y_{i-1} - 28y_i + y_{i+1} + 14y_{i+2} - y_{i+3})$$

を用いる。ESR 装置は日本電子製 (JEOL-3BX), 小型電子計算機も日本電子製 (JEOL-EC-5) で語憶容量は 4 K 語, AD, DA 変換は内蔵である。ESR 装置からのアナログ出力信号は, あらかじめ指定された時間だけ AD 変換され, その後計算機のデータメモリ (DM-1) に記憶される。標本点は 1500 点である。いったん DM-1 に記憶されたスペクトルについて二次微分を行ない, その結果はデータメモリ (DM-2) に記憶する。最後に, DM-1 の内容から DM-2 の内容の定数倍したものを引いて DA 変換を行ないレコーダに描かせる。ここで注意することは, シンプソンの公式を用いる場合に, $i-3, i-2, \dots, i+3$ を標本番号そのままに間隔を 1 標本点にしてプログラムを組むと, 信号と雑音は comparable order になってしまう。そこで信号を大きくするために, 間隔を 10 標本点となるように工夫する必要がある。上記のプログラムのフロー・チャートを Fig. 6 に示す。プログラミングはすべて機械語で行なっており, 使用語数は約 460 語, データメモリとし

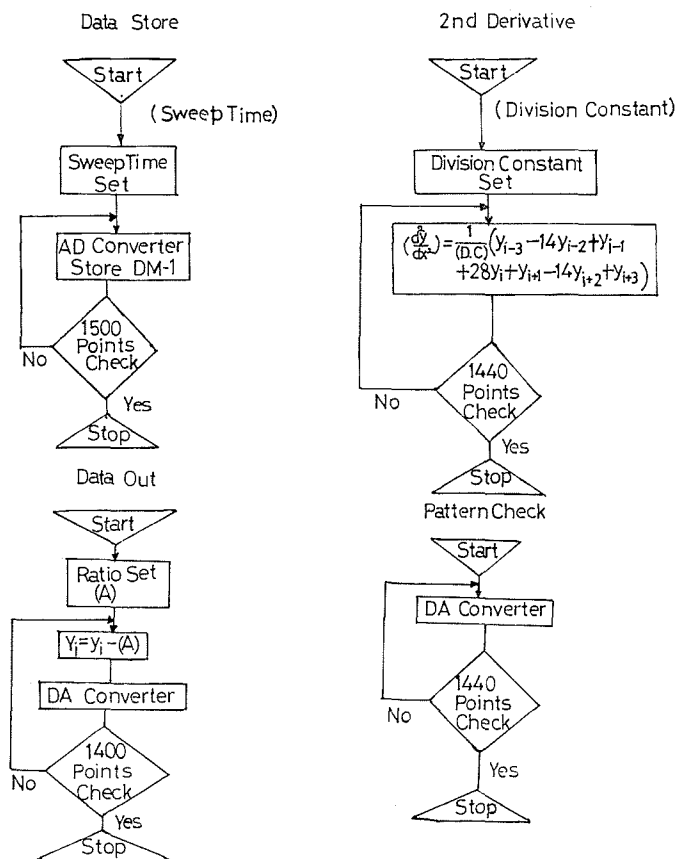


Fig. 6. Flow Chart of Resolution Enhancement

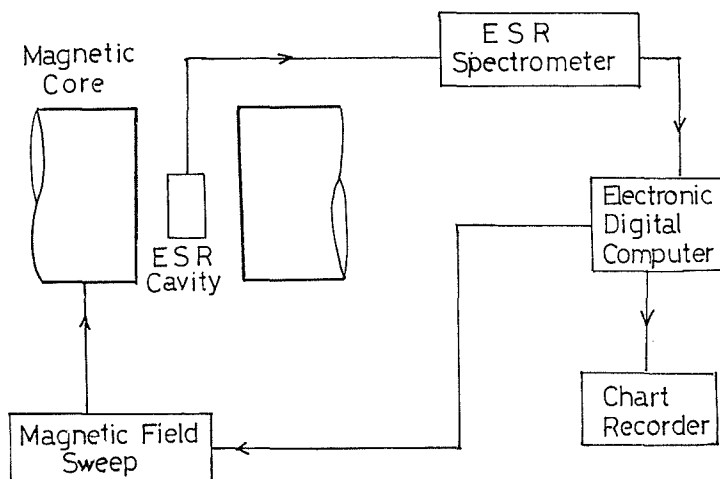
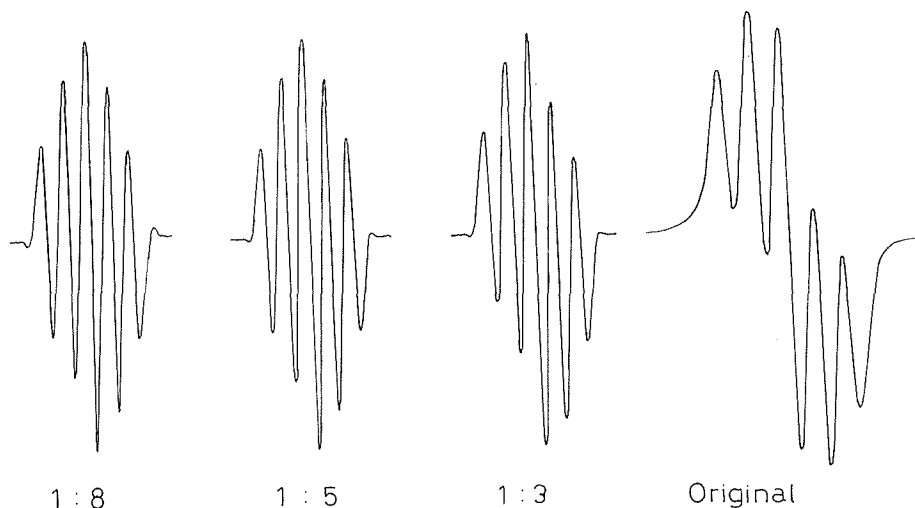


Fig. 7. Diagram of Resolution Enhanced ESR System

Fig. 8. Patterns of Resolution Enhanced EPR of 10^{-3} M DPPH (diphenylpicrylhydrazyl) Ratio (original: 2nd derivative)

て3000語であった。また、測定全体のブロック・ダイアグラムはFig.7に示してある。測定系の分解能向上の度合を調べるためにベンゼン中に 10^{-3} M DPPH (diphenyl-picrylhydrazyl) を溶解した標準試料を用い、二次微分の差引の割合をいろいろの割合に変えて差引いて観測した。その結果はFig.8に示す如くであり、あまり二次微分スペクトルの割合を大きくすると両翼のはねかえり部分が現われてくる。最適な割合としては(二次微分成分)/(もとの成分)が5位が良い結果を得る。なお、 $S/N \sim 10$ のスペクトルを得るにはもとのものを $S/N \sim 100$ 以上が必要である。

4. 二・三の応用例

4.1 捕捉電子

有機溶媒やアルカリ水溶液のガラス状マトリックスに γ 線照射を行なうと e^- が生じるが、

e_i^- は放射線化学反応におよぼす役割は大きい。濃アルカリ水溶液は 77°K で急冷すると、ガラス状になるが、 γ 線照射すると、これは青く着色し、約 13000 cm^{-1} の附近をピークに幅広い電子スペクトルを与える。その ESR スペクトルは $g \approx 2.06$ の 1 本線と半値幅 $\approx 15\text{ G}$, $g \approx 2.001$ の 1 本線の重なったものである。前者は O^- に、後者は e_i^- に帰属されている。アルカリ水溶液ガラス中の e_i^- のスペクトルの特徴として、 H_2O を D_2O にすると線幅が半減し、カチオン (Li^+ , Na^+ , K^+ など) にほとんどよらない、ほぼガウス曲線であり、Saturation を起こす。これらの結果からある程度不均一な広がりを持つが、 e_i^- まわりのプロトンとの相互作用により、ESR 超微細構造を持つことが予想される。従来から、我々は高速度磁場掃引 ESR を用いて e_i^- の消滅機構を解明してきたが^{(10),(11)}、電子の周囲を ESR の超微細構造を通して究明できれば、正確な情報が得られる。ところが、前述したように通常の ESR 装置により観測される e_i^- のスペクトルは構造のない 1 本線を示す。Fig. 9 は試料を 77°K にして γ 線を 3M Rad 照射した 2M NaOH 水溶液ガラスに生じたラジカルによる ESR スペクトルである。この一見構造を示さないスペクトルに分解能向上を適用して構造についての知見を得るために実験を行なった。試料は数回イオン交換を通した蒸留水を用いて NaOH 水溶液を作り、円柱状試料棒を得る。 77°K において 3M Rad 照射した後、冷却窒素ガスの吹き付け⁽¹¹⁾ により、約 120°K で ESR 測定を行

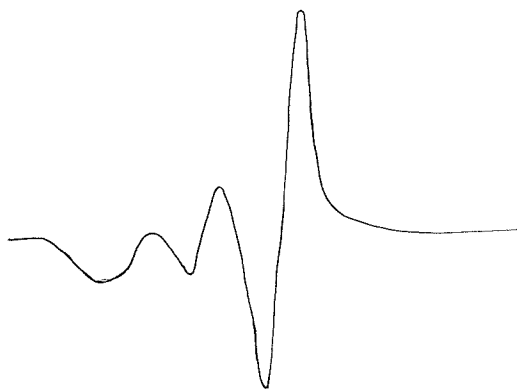


Fig. 9. ESR Spectra of γ -Irradiated 3M NaOH at 77°K



Fig. 10. EPR Spectrum of Trapped Electrons in 2M NaOH Solution 3M rad γ -ray Irradiation



Fig. 11. Resolution Enhanced EPR Spectrum of Trapped Electrons in 2M NaOH Solution 3M Rad γ -ray Irradiation

なった。Fig. 10 は通常の測定法によった 1 本線のスペクトルであるが、内側にわずかな肩が見られる。このスペクトルに分解能向上をかけると Fig. 11 のような構造をもったスペクトルが得られた。それから得られた超微細構造の分離幅は $4.7 \pm 0.5 \text{ G}$ である。

4.2 エタノールラジカル

精製し、真空 (10^{-3} mmHg) に封入したエタノールを急冷固化すると透明なガラス状マトリックスができる。この試料を 77°K にした状態で $3\text{M Rad } \gamma$ 線照射を行なうと濃紺に着色する。この着色も e_i^- による吸収であることが帰属されている。この e_i^- も ESR スペクトルに 1 本線を与えるが、分解能向上をかけても分離しない。Fig. 12 に分解能向上操作以前のスペクトル (a) と以後のスペクトルを示す。図から明らかな様に、この操作により著しく分解能が向上し、細いスペクトル線の構造が観測される様になった。この分解能向上操作を受けたスペクトルは、明らかに無定形媒質中に捕捉されている遊離基独特のスペクトルを示し、このことは α 位の水素が存在していることを意味している。又、bleaching により、中央のピークが消失するので (Fig. 12 b, d) 中央のピークは捕捉電子 e_i^- のスペクトルであることがわかる。又、スペクトルは 5 本線であり、 α 位水素があることから考えてこのスペクトルは $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{HC}-\dot{\text{C}}-\text{OH} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ 遊離基によるものと思われる。しかし、二種以上の遊離基が混在している可能性もあり、詳細については現在解析中である。

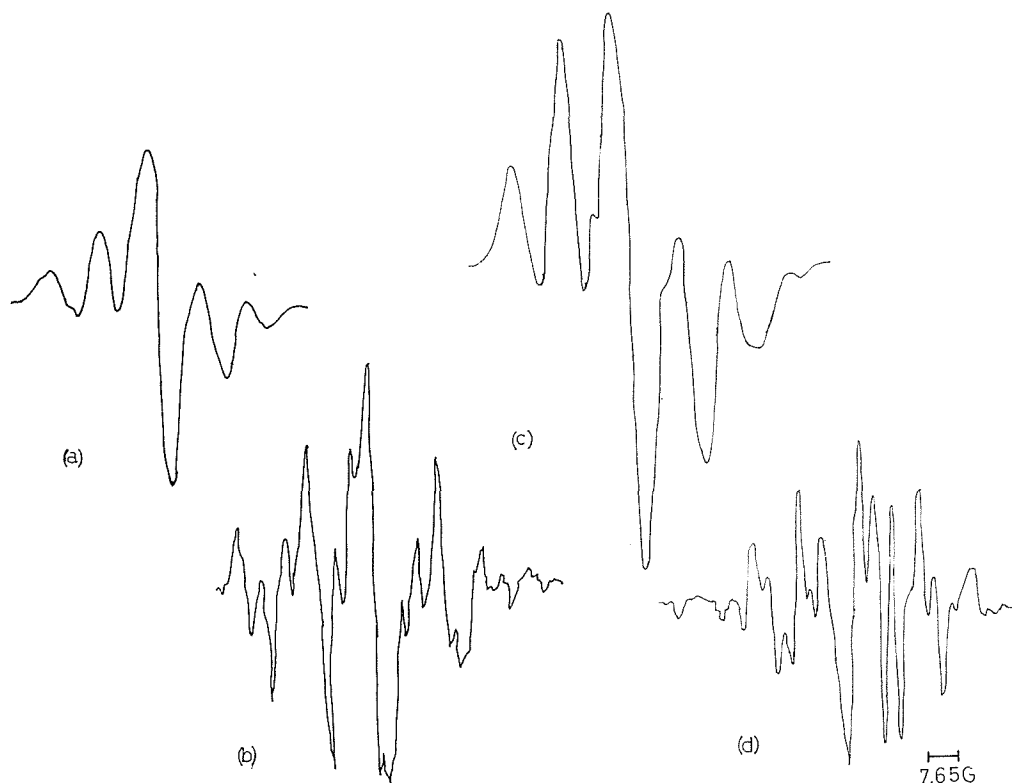


Fig. 12. ESR Spectra of ETOH Radicals Produced by γ -Irradiation (3M Rad)
(a), (b): Original and Resolution Enhanced Ones before Photo Bleaching, (c), (d): after Photobleaching

4・3 高分子ラジカル

4・3・1 ポリイソプレン

ポリイソプレンを棒状に切り出してそのまま液体窒素に浸し、 γ 線照射を行なうと、Fig. 13 (a)のような、ほとんど分離のない、1本線を与えるが、これに分解能向上操作を施すと、図 (b) に示す様に分解能が向上し、一見5本線の構造が現われ、その分離幅は16.3 Gと得られる。分解能向上する以前には、この様な分離幅は得られない。又、この分離幅の値、16.3 Gはアリル遊離基の分離幅17 Gに近いので、このスペクトルの原因となっている。遊離基はアリル型と推定される。又、このスペクトルは一見5本線に見える。しかし5本線ならば、その相対強度は1, 4, 6, 4, 1である。一方、この観測でのS/Nは約12であるので、5本線ならば、最小ピークは1/2の筈であるが、実測の最小ピークS/Nはこれより大きい。従ってこの一見5本線より現われていないスペクトルは5本線スペクトルでなく、7本線スペクトルの最外側の最小ピーク2本が雑音にかくされたものであると結論される。この7本線を示すアリル型スペクトルを与えるポリイソ

ブレン遊離基は $\begin{array}{ccccccc} & \text{H} & \beta & & & & \text{H} & \beta \\ & | & & & & & | & \\ -\text{C} & -\dot{\text{C}} & -\text{C} & = & \text{C} & -\text{C}- & & \\ & | & | & & | & | & & \\ & \text{H} & \beta & \text{H} & \alpha & & \text{H} & \alpha & \text{H} & \beta \\ & & & & & & & & \text{CH}_3 & \end{array}$ と推定される。

この遊離基は $\begin{array}{ccccccc} & | & & | & & | & \\ -\text{C} & -\text{C} & = & \text{C} & -\text{C} & = & \text{C} & -\text{C}- \\ & | & & | & & & | & \\ & \text{H} & & \text{H} & & & \text{H} & \\ & & & \text{CH}_3 & & & \text{CH}_3 & \end{array}$ の共鳴構造を持つアリル型で2個の α 位水

素を持ち、中央の炭素のスピン濃度は小さいのでメチル基水素との不對電子の相互作用は無視できる。この共鳴構造のため β 位水素は4個となり、計6個の α 位、 β 位水素と不對電子は同等

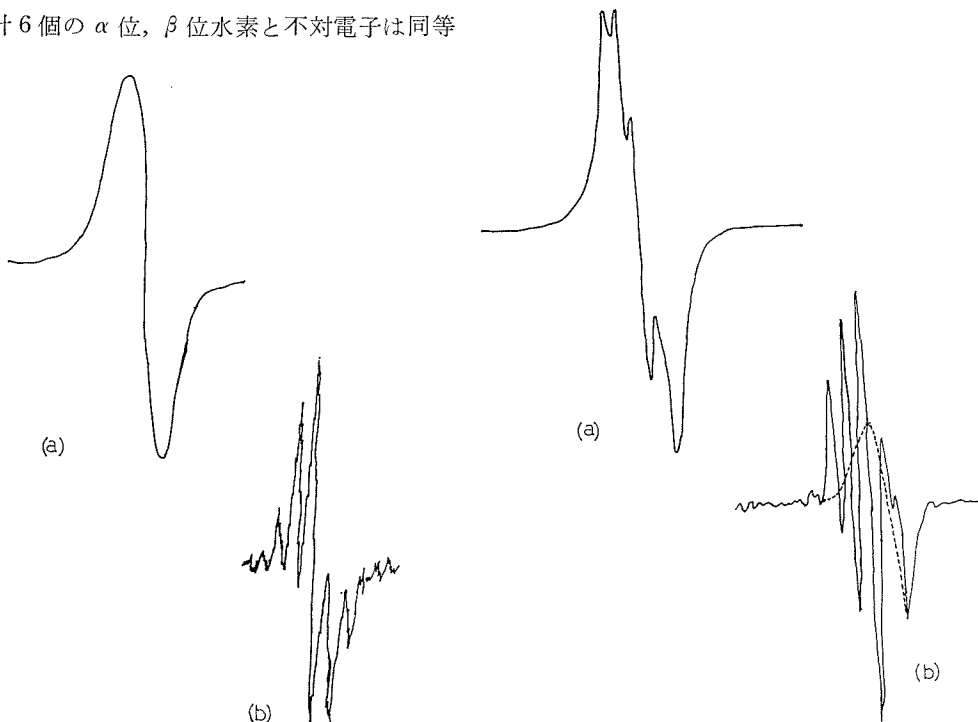


Fig. 13. ESR Spectra of Polyisoprene Radicals produced by irradiation (3M Rad)
(a) Original, (b) Resolution Enhanced

Fig. 14. ESR Spectra of Polyoxymethylene Radicals Produced by irradiation (3M Rad)
(a) Original, (b) Resolution Enhanced

に相互作用するので7本線スペクトルを与え観測と一致する。

4.3.2 ポリオキシメチレン (POM)

POM のペレットをサンプルチューブに真空封入し, 3M Rad γ 線照射すると Fig. 14 (a) の ESR スペクトルが得られるが, これに分解能向上をかけると Fig. 14 (b) のような, 一見5本の超微細構造をもつスペクトルが得られる。このスペクトルは図に示すように, 4本線のスペクトルと g 値の異なる1本線とに分離される。しかも, この4本線はほぼ等強度であり分離幅は 8.4 G

と比較的小さい。これらの点から考えて, この4本線は $\cdot\text{O}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{O}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\sim$ 遊離基で β 位の2個の水素との相互作用が異なるものと思われる。一方, 幅広い1本線の原因については不明である。

引用文献

- 1) Portis, A. M.: Phys. Rev. **91** (1953), 5, 1071.
- 2) Silsbee, R. H.: J. Chem. Phys., **45** (1966), 5, 1710.
- 3) Hedberg, A.: In Magnetic Resonance in Biological Systems, A. Ehrenberg, B. G. Molmström, and T. Vännngård, Eds. (Pergamon Press, Ltd., London, 1967), 389.
- 4) Hedberg, A. and Ehrenberg, A.: J. Chem. Phys., **48** (1968), 11, 4822.
- 5) Cooley, J. W. and Tukey, J. W.: Mathematics of Computation, **19** (1965), 297.
- 6) 総説として, 吉沢 正: 計測と制御, **8** (1969), 12, 857.
- 7) Allen, L. C. Gladney, H. M., and Glarum, S. H.: J. Chem. Phys., **40** (1964), 11, 3135.
- 8) Terrell, J.: Phys. Rev., **129** (1962), 882.
- 9) Glarum, S. H.: Rev. Sci. Instr., **36** (1965), 6, 771.
- 10) Ohno, K. and Sohma, J.: Chem. Instr., **2** (1969), 1, 121.
- 11) Ogasawara, M., Ohno, K., Hayashi, K., and Sohma, J.: J. Phys. Chem., **74** (1970), 3221.
- 12) Hasw, H. and Kevan, L.: J. Phys. Chem., **73** (1969), 3290.
- 13) Bennett, J. E., Mile, B. and Thomas, A.: J. Chem. Soc. (A), (1967), 1393.