

九州大学中央分析センター

センター ニュース

27

平成 2 年 1 月

目 次

分析機器解説シリーズ (27)	1
時間分解 E S R	
トピックス	9
低真空観察 S E M	
お 知 ら せ	12
(A) 新設装置について	
(B) 登録装置について	
(C) 4 軸型自動 X 線回折計の利用について	

分析機器解説シリーズ(27)
時間分解 ESR

工学部 臼井 聡・松田 義尚

1. はじめに¹⁾

常磁性化学種の検出、同定には ESR が有力な手段として用いられてきた。これによって化学反応の機構、物性などの解明がおおいに進展した。しかし、従来用いられてきた磁場変調法による cw - ESR では、時間分解能が数マイクロ秒以下であり、反応中に生成する短寿命の中間体の同定や電荷、エネルギー移動過程の追跡のような問題に対応できない。この問題を解決するために、変調周波数の増大、磁場変調を行なわない直接検出法の採用、マイクロ波のパルス化などの手法が開発された。これらの手法のうちでは磁場変調の高周波化が最初に試みられたが、時間分解能の向上に比して技術的困難さが格段に増大するため、一部で利用されるにとどまっている。またパルスマイクロ波を用いるスペクトルの記録はフーリエ変換によっているため、信号検出系の時間分解能によって記録できるスペクトル幅が制限される。また装置が高価であることもあって、一般化にはまだ時間がかかると思われる。しかし、パルス法は、緩和過程などスピン系の動的挙動を直接観察する手法であり、パルス系列の開発が進むにしたがってスペクトルの記録以外の分野でも多用されると思われる。現段階では、時間依存現象の検討に最も適していると思われる手法は直接検出法であろう。

工学部合成化学教室には直接検出法およびマイクロ波パルス法の両方法が可能な分光計が設置され、これらによる光化学過程の研究が進行している。今回は直接検出時間分解 ESR について記す。

2. 装置及び測定法

ESR は試料を磁場の中におき、分裂した Zeeman 準位の間の変位による電磁波(マイクロ波)の吸収を観測する方法である。従来の方法は cw - ESR と言われるもので、一定強度、振動数のマイクロ波で試料を連続的に照射する。共鳴遷移を起こす準位間のエネルギーは単調に増加あるいは減少する掃引磁場と小さな振幅で振動する変調磁場の重ね合わせによって、高い振動数で振動しながら増加あるいは減少する。その結果、共鳴点付近では変調振動数と同一の振動数を持つ吸収信号が観測されることになる。同調増幅器を用いて増幅、検波を行なえば、格段に s/n 比の大きな信号を得ることができる。しかし、信号を得るためには変調磁場の数周期分の時間を要することになり、この時間が分解能の限界となる。通常の分光計では 100kHz で磁場変調を行なうから、少なくとも数 10 μ s が時間分解能の上限となる。磁場変調をかけない場合には、試料の応答信号は共鳴吸収あるいは発光のみであるから、時間分解能はマイクロ波の検出に要する時間となる。マイクロ波ブリッジの時定数などハードウェアの制限から現在のところ上限は 10ns の桁である。

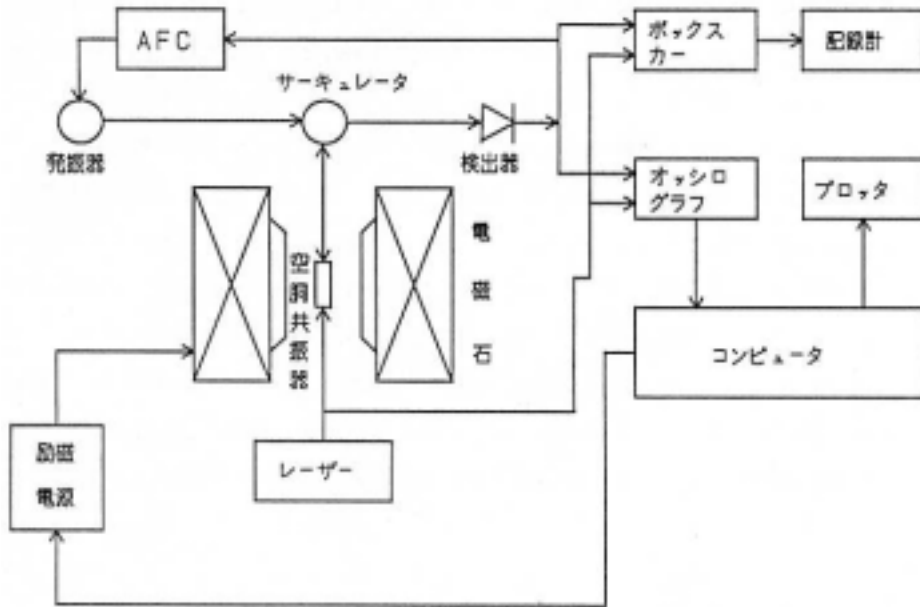


図1. ブロックダイアグラム

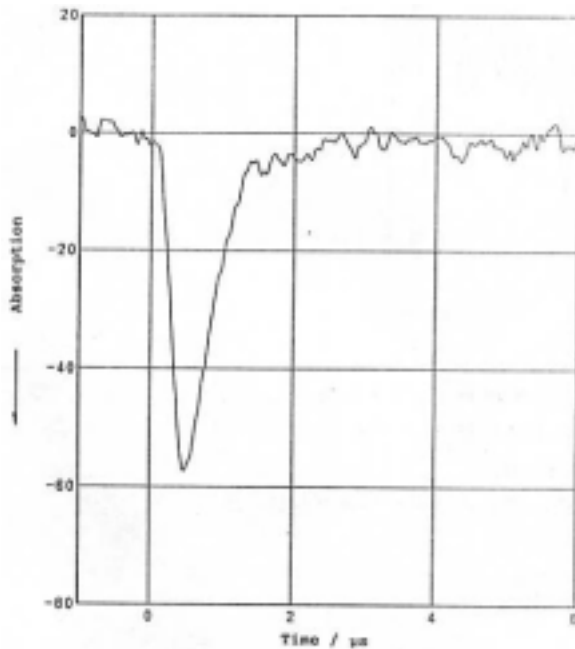


図2. テトラフェニルポルフィナトニオブの可視照射後 50 ~ 550ns の時間分解 ESR スペクトル (嫌気条件、フェノール - ベンゼン中、25)

図1に装置のブロック図を示す。マイクロ波はガン発振器で発振され、サーキュレーターを経て空洞共振器に供給される。空洞共振器の中におかれた試料により吸収（あるいは放射）されて強度の変化したマイクロ波は、導波管を逆に進んでサーキュレーターから検出器へ進む。検出信号はAFC（自動振動数制御）回路、ボックスカー積分器、デジタルオシロスコープに送られる。ボックスカー積分器、デジタルオシロスコープにはレーザーからタイミングパルスが与えられていて、照射と同期するようになっている。ボックスカーでは照射から一定時間範囲の検出信号のみを積算平均し記

録計に出力するから、磁場をゆっくり掃引しながら記録すれば、図2に示すようなスペクトルが得られる。デジタルオシロスコープでは、検出信号を時間の関数として積算し、図3に示すような過渡曲線として出力する。磁場を変えて測定を繰り返し、コンピュータによってデータの編集を行えば、信号強度は図4に示すような2変数の関数として得られる。ボックスカー積分器を用いると比較的短時間で光照射後一定時間のスペクトルを得ることができる。しかし、時間変化を追跡するためには同様の測定を繰り返さなければならぬためかえって測定時間が長くなる。一方デジタルオシロスコープを用いる方法では、変化の全容を明らかにすることが可能であるが、測定には長時間を要する。

測定法は、cw - ESR と同様であり、気体、液体、固体を試料とすることが可能であるが、光励起時のスピン分極密度の点から実用的には液体、固体に限られるようである。液体試料の測定に際しては、損失を避けるため、誘電率の高い試料の場合には毛細管あるいは偏平試料管を用いなければならない。また、光照射によって不可逆変化が進行するような系では試料を流通させて測定を行なう。

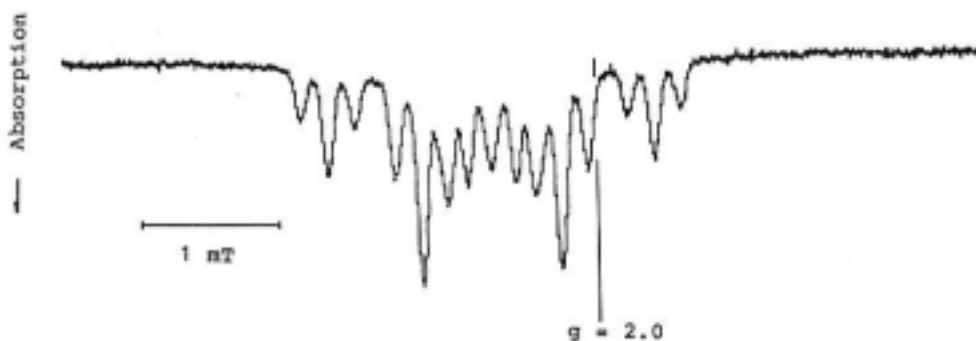


図3. テトラフェニルポルフィナトニオブの可視
光照射後の過渡 ESR シグナル
 $H / \text{mT} = 335.61$
(嫌気条件、フェノール - ベンゼン中、25
)

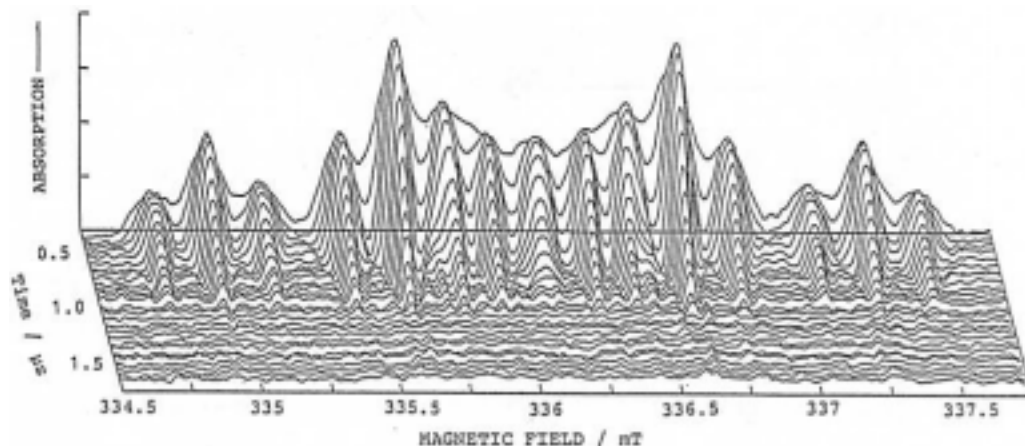


図4. テトラフェニルポルフィナトニオブの可視
光照射後の時間分解 ESR スペクトル (嫌気
条件、フェノール - ベンゼン中、25)

3. 測定例

1) ニオブのポルフィリン錯体は、配位可能な分子が存在しない場合には酸素原子3個によって3重に加橋された2量体、1として存在する。1のベンゼン溶液に対して、嫌気条件下で可視光を照射

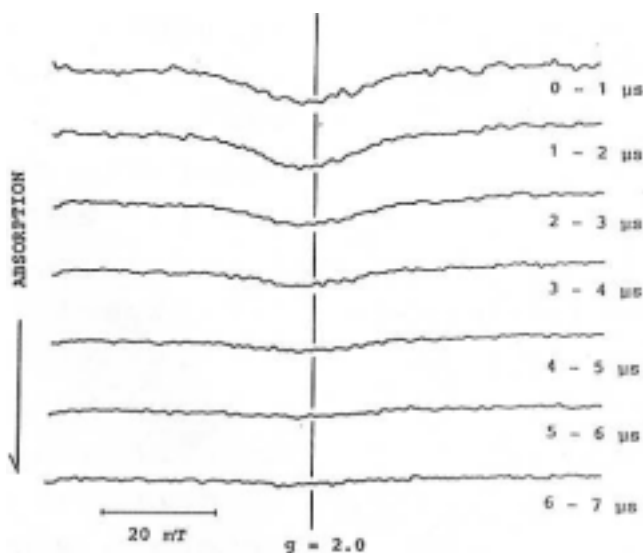
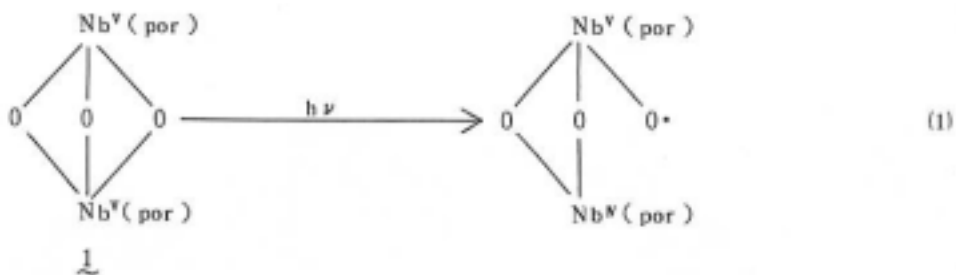


図5. テトラフェニルポルフィナトニオブのトリ
- μ - オキシ 2 量体の時間分解 ESR スペ
クトル (嫌気条件、ベンゼン中、25)

すると、図5に示すような時間分解スペクトルが得られる。持続時間が4~5 μ sの全吸収スペクトルである。一方、嫌気条件下でのcw - ESR測定ではまったく変化が認められない。この系においては、式1に示す架橋結合の光解離が進行する式1の反応で生成する種はNb (d¹)及び酸素原子上に不対電子をもったラジカル種あるいはラジカル対と考えられる。図5のスペクトルはNb - 0およびNb とは異なる。線幅が著しく広いこと及び全吸収であることからこのシグナルは三重項ラジカル対



に帰属するのが妥当である。このラジカル対において、2個の不对電子は、開裂していない架橋結合によって最近接位置に固定されている。その結果一重項~三重項のエネルギー差が著しく大きくなり、再結合による分極が認められない。

2) 1のベンゼン溶液にフェノール類を共存させると式2で示される配位子交換反応が進行し単

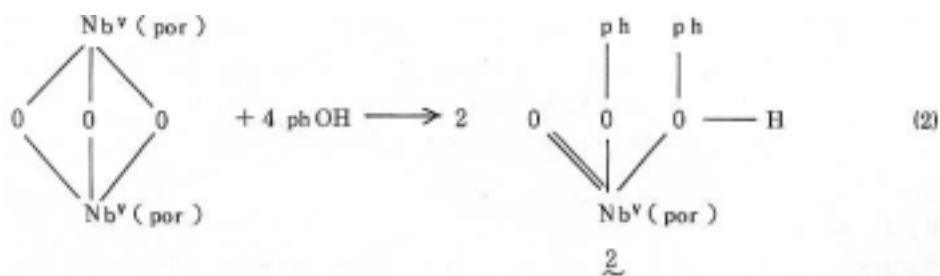
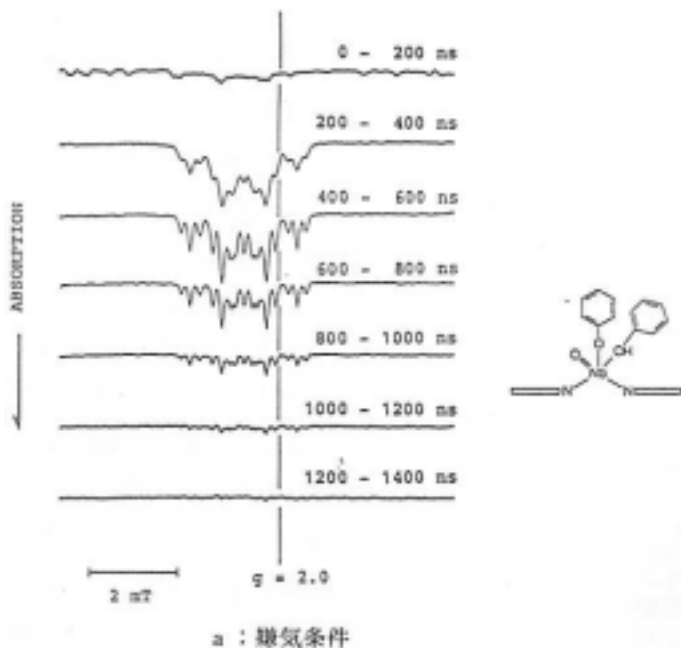
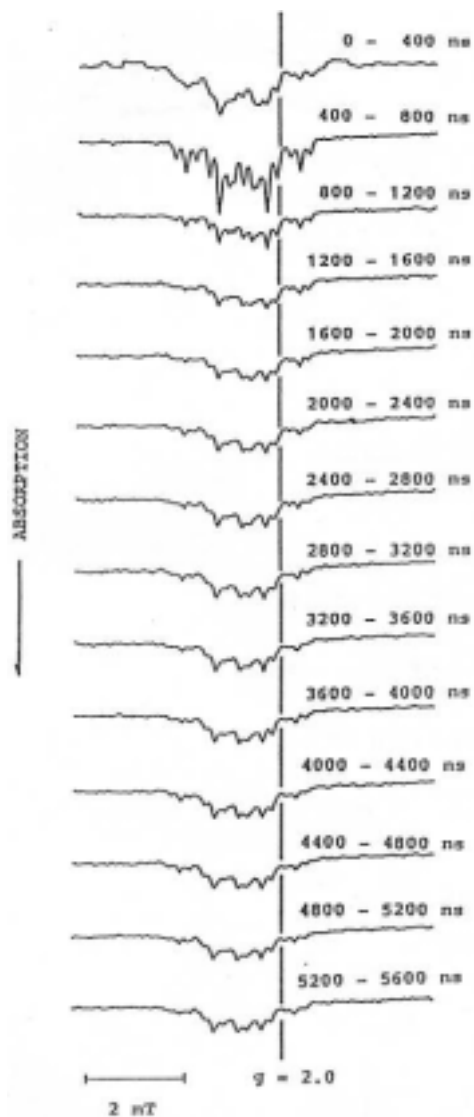


図6. テトラフェニルボルフィナトニオブの可視光照射後時間分解ESRスペクトル(フェノール-ベンゼン中、25℃)



核種が生成する。フェノールを含む単核錯体のベンゼン溶液に嫌気条件下可視光を照射すると図6aに示す時間分解ESRが得られる。鋭い構造を持つ全吸収が1.6 μs程度持続する。このシグナルは超微細構造から、フェノキシルラジカルに帰属される。吸収の持続時間はフェノール類の構造を変えても変化しないことから、持続時間はラジカル種の寿命を観測しているのではなく、熱平衡への脱分極を観



b : 好気条件

測していることになる。緩和時間、ラジカルの寿命はマイクロ波強度依存性、濃度依存性の検討から得られるが、この系では遊離のフェノキシルラジカルの緩和時間よりかなり短くなっている。ここで観察しているラジカルが、ニオブ-酸素結合の三重項からの開裂によって生成し、ニオブの近傍に存在していることを示している。好気条件下同様の測定を行えば、図 7b のようなスペクトルが得られる。初期の挙動は嫌気条件下での挙動と同一であるが、 $1.5 \mu\text{s}$ 以降数 μs にわたって酸素との反応によって生成する 2 次ラジカルが認められる。この結果は、上記のようにして生成させるフェノキシルラジカルが、分極ラベルラジカル種として、化学反応の追跡に用いることができることを示している。

3) 亜鉛ポルフィリン錯体 (D) とピオロゲン (A) の連結化合物 3 は光照射により $^3D^*$ から A への分子内電子移動反応をおこしスピン相関ラジカル対²⁾を生成する。このラジカル対の寿命は ESR の磁場下では約 $10 \mu\text{s}$ であり、CIDEP シグナルは 200ns から $5 \mu\text{s}$ の時間に観測される。図 7a に示された光励起後 $2 \mu\text{s}$ 後の CIDEP シグナルは、ポルフィリン カチオンラジカル (図 7b)、ピオロゲン還元体 (図 7c) いずれの ESR スペクトルとも

異なり、低磁場側から E/A/E/A を示すスペクトルを与えた。このスペクトルは次のようにして説明される。亜鉛ポルフィリン励起三重項状態のスピン緩和は約 20ns 程度であるので、光励起後 20 ns 以降の電子移動反応により生成したラジカル対のスピン分極は熱分布による分極を無視すれば $0, +, -$ の三つの副準位に等しく分布している。ラジカル対の一重項 - 三重項エネルギー差 $2|J|$ が小さい場合、S - To 間の mixing により新しいスピン状態 2、3 が生じる。この mixing によ

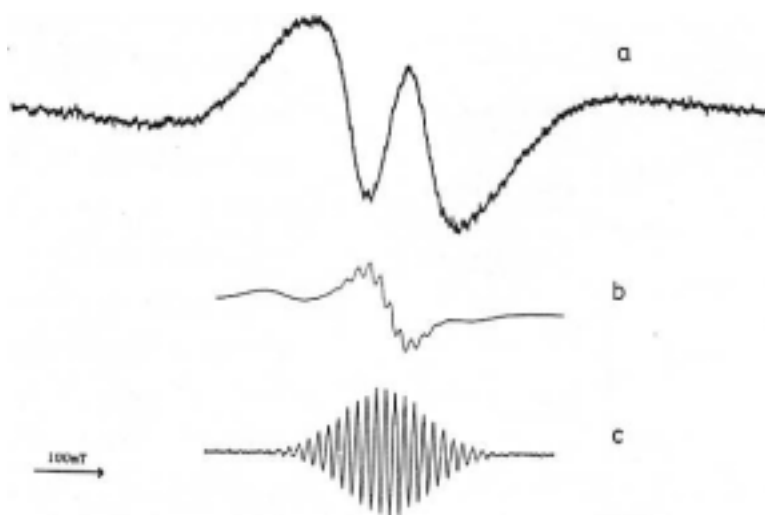


図7. a: 亜鉛ポルフィリン - ビオロゲン連結体のCIDEPスペクトル
 b: 亜鉛ポルフィリンカチオンラジカルのESRスペクトル
 c: ビオロゲン還元体のESRスペクトル

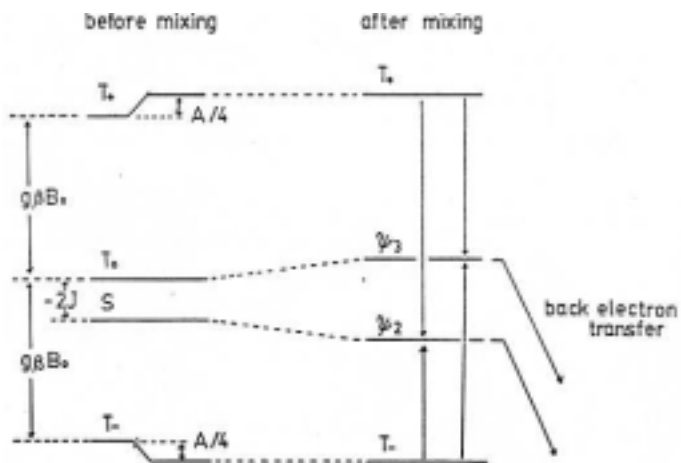
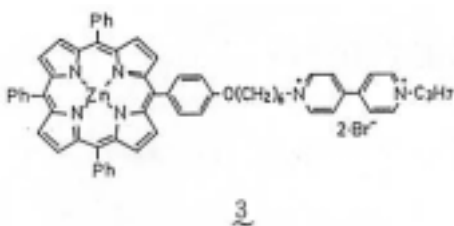


図8. 亜鉛ポルフィリン - ビオロゲン連結体のCIDEP機構



りToの電子スピンは 2、3に分配され、さらに一重項性を有するこれらのラジカル対は速い逆電子移動反応により消滅するためT⁺, - との間大きなスピンスピン分極を生じ、T⁺, - と 2、3間の4つのCIDEP遷移が観測される。(図8) またこのD-A連結化合物で生成するラジカル対の

CIDEP スペクトルは連結鎖長依存性を示し、メチレン鎖長の短い化合物においては図5に類似したスペクトルが観測されるのみであった。このCIDEP スペクトルの連結鎖長依存性はラジカル間距離の増大に伴うJの減少により、ラジカル対内のS-To mixing が起こっていることを示すものである。

参考文献

- 1) 時間分解 ESR または CIDEP (chemically induced dynamic electron polarization) に関する総説は、吉田 宏、広田 襄、“時間分解 ESR”、日本化学会編、“化学総説、No.49”、1986 など。
- 2) 手老省三、化学と工業、11, 749 (1988)

トピックス

低真空観察走査型電子顕微鏡

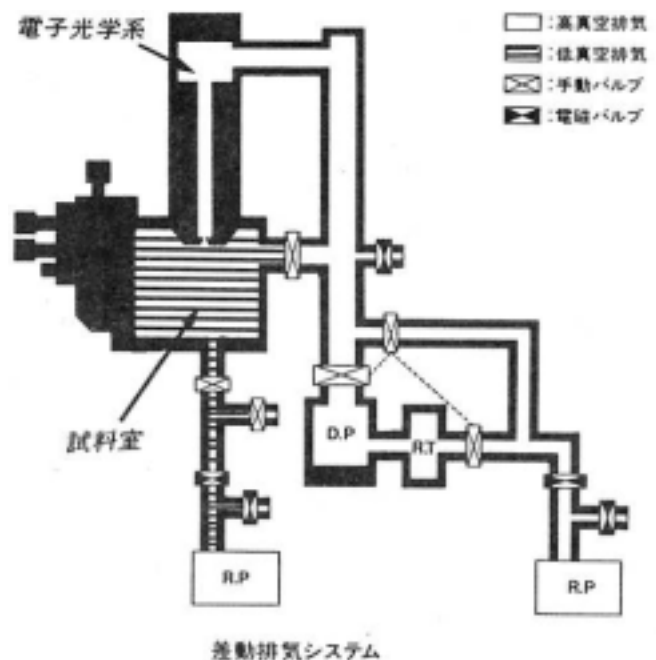
中央分析センター工学分室 渡辺 美登里

従来の走査型電子顕微鏡（ Scanning Electron Microscope = SEM ）観察での試料に対する制限を大幅に解除することを可能にしたのが低真空観察 SEM である。

昨年 12 月に中央分析センター工学分室（箱崎地区）に新設されたこの低真空観察 SEM（明石ビームテクノロジー（株）製 ABT - 32、以下低真空 SEM と呼ぶ）が実現する特長としては、水分・油分を含むアウトガスの多い試料をそのまま観察できる 非導電性試料をはじめ、殆どの試料が蒸着・コーティング処理なしに観察できる 反射電子像により、立体画像と共に組成コントラスト効果がえられる、などである。（注：通常の SEM についての一般的原理、試料の調製などはセンターニュース 19 号で述べられているのでここでは略する。また、ABT - 32 についての性能等は「お知らせ」の頁を参照。）

低真空 SEM では試料室内だけを 0.1 ~ 0.5 Torr の低真空状態に保ち、この環境内にセットした試料に電子線走査を行うと、試料周辺に低真空電離空間が形成され、この電離空間の作用で非導電性試料にみられるチャージ現象はすべての試料上で自然に中和される。また、電子ビームによって破壊される有機分子は試料室内のガスイオンと結びつき排気され、試料室内のコンタミネーションを防いでいる。この結果、先に述べたような含水、含油試料の直接観察が可能となるのである。

上記のような観察を実現するのが 2 系統の差動排気システムである。低真空 SEM では電子銃を含む電子光学系は通常の SEM と同様、オイル拡散ポンプにより $10^{-5} \sim 10^{-8}$ Torr の高真空に保たれ、対物レンズ絞りが差動排気のオリフィスとして働くので、試料室は低真空観



察装置に接続したロータリーポンプによって別系統で排気するだけでリークバルブにより試料室の真空度を 0.1Torr ~ 1Torr まで調整できる。(図参照) また本装置は、簡単なバルブ操作で試料室、電子光学系の全系を高真空状態にできるため、通常の SEM としては、5nm の分解能で観察することが可能となる。

このように低真空 SEM 観察と通常の SEM 観察の両機能をもつ本装置は、二種の検出器を装着している。それは、低真空観察時に使用する高感度ロビンソン反射電子検出器と高真空観察時の二次電子検出器である。また、低真空 SEM の機能を十分に活用できる大形試料ステージ (5 インチサイズ) 仕様のため試料を細断せずに観察できる。

以上のような特長を有す低真空観察 SEM の応用分野は非常に多彩である。一例として表に示す。含水サンプルの場合、試料室に入れて排気すると、たとえ低真空であっても水分の蒸発は免れない。この点については本装置では各種オート機能によりサンプルのセットから画像観察・撮影までの時間が短縮されることから観察する上で問題は少ないと思われる。水分の蒸発を抑えるために凍結して観察する方法もある。

WET - SEM の主な応用例

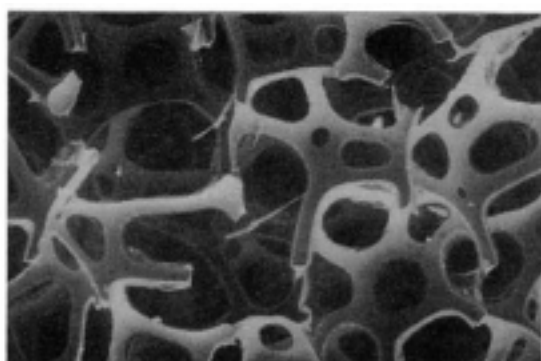
- 工業材料・・・サビ(防錆)、機械部品、電気部品、プリント基板、I.C、半導体、切削工具、光ファイバー、写真フィルム、ポリエチレンセルロース、人工ダイヤモンド、ガラス繊維、印刷機器、印刷物、フィルター、ゴム製品、紙製品、繊維製品、粘着テープ、接着剤、セラミックス製品、樹脂製品、研磨材、セメント、コンクリート
 - 食品・・・カビ、インスタント食品、食品容器、粉末食品、ペースト状食品、食品材料、包装用品、菌糸
 - 生物・・・昆虫、害虫、微生物、バクテリア、生物硬組織、生物軟組織
 - 農業・・・病害虫、病原菌、土壌中の微生物、種子
 - 植物・・・花粉、組織観察、種子、葉、茎、導管、気孔、孢子、菌糸
 - 公書・・・大気汚染物、自動車などの排気物、粉じん、環境分析
 - 医学・・・組織、病原菌、寄生虫
 - 製薬・・・各種錠剤、顆粒薬
 - 化学・・・化粧品、顔料、高分子材料、塗料(経年変化)、洗剤
 - 鉱物・・・石炭、コークス、鉱石、宝石、化石
 - 文化財・・・考古学出土品、工芸品、歴史的保存物、骨董品
-

次ページに低真空観察応用写実例を示す。

〔 低真空観察応用写真例 〕



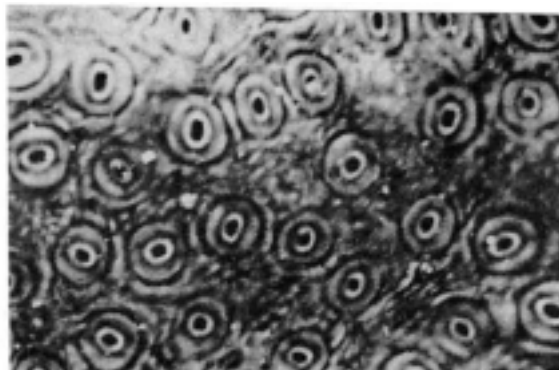
鉄サビ 20 kV 400 x



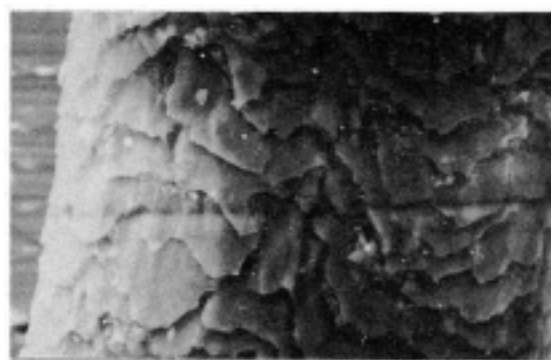
スポンジ 20 kV 50 x



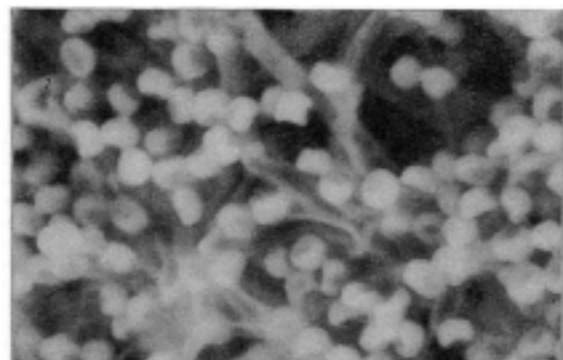
花粉 20 kV 500 x



葉(裏面) 20 kV 800 x



毛髪 20 kV 1000 x



食パンのカビ 20 kV 2000 x

お 知 ら せ

(A) 新設置装置の紹介

次の2装置が新たにセンターの所管装置となりました。

走査型電子顕微鏡(ABT-32)

(1) 装 置 構 成

本体 (大型ステージ仕様)	ABT32 / 5
6×9 ロールフィルムカメラフード	PC69
ポラロイド 100 シリーズ用アタッチメント	PC100
低真空観察装置	WET -
イオンコータ	IB - 3

(2) 主な性能・仕様

性 能

- 分 解 能 : 5nm (30kV WD8mm 二次電子像)
倍 率 : 15× ~ 300,00× 自動倍率表示 (作動距離倍率自動補正機構付)
観 察 像 : 二次電子像、反射電子像

電子光学系

- 加 速 電 圧 : 2、5、10、15、20、25、30kV (7ステップ)
電 子 銃 : プリセンタード・カートリッジ交換方式、バイアス可変機能、
オートエミッション付、エミッションメモリー付
電子銃軸合せ : オート・ガンアライメント組込、ガンアライメントメモリー付
レ ン ズ 系 : 3段縮小系、オートビームシステム組込
絞 り 装 置 : 固定絞り
非点収差補正 : オートスティグまたはマニュアル、スティグメモリー付
焦 点 合 せ : オートフォーカスまたはマニュアル、ダイナミックフォーカス組込
電磁式視野移動 : X、Y ±20 μm (WD8mm)

試料装置

- 試料ステージ : TXYZ ユーセントリックステージ
試料の大きさ : 最大 150mm 径
試 料 移 動 : X = 80mm、Y = 60mm
傾 斜 : T = -10 ~ 90 度連続
回 転 : R = 360 度連続
作 動 距 離 : Z = 8mm ~ 60mm

表 示 系

走 査 モード : 全画面走査 SLOW・・・ 10sec / フレーム

RAPID・・・ 1sec / フレーム

制限視野、視野移動機能組込 TV 走査 ; NTSC または PAL 方式

撮影走査 ; 40sec、80sec / 1 フレーム

スキャンローテーション、チルトコレクション

デ ー タ 表 示 : 中央パネルに表示、倍率、加速電圧、フィルム No. (4 桁)

ワーキングディスタンス、スポットサイズファクタ

ブ ラ ウ ン 管 : 観察撮影兼用 9 インチ CRT、フリーポジション方式

画像撮影系

画 像 調 整 : オートコントラスト / ブライツネス (ACB)

ワンショット ACB (撮影用) 、ダイナミック ACB (観察用)

適正露出モニタ : ウェーブフォーム表示

走査モード復帰 : ワンショット・オートサターン方式

データレコード : 加速電圧、フィルム No.、倍率、ミクロン値

排 気 系

方 式 : 全自動排気 スタートアップ / シャットダウン・シーケンス組込
自己診断機能付

真 空 ポ ン プ : 油拡散ポンプ (400l / sec) 、油回転ポンプ (160l / min)

(3) 利用について

利用料金 A : 2,000 円 / 件

B : 基本料金 2,000 円 (但し 60 分以内)

以後 30 分を超過する毎に 1,000 円追加

(A : 担当オペレーターが測定、B : 依頼者が測定)

但しこれは本年 3 月までの暫定料金とします。

ロールフィルムはセンターに備えてありますが (利用料金に含まれる) 、
ポラロイドカメラを御利用の方は原則としてフィルムは各自御用意下さい。
(Polaroid611、日本ポラロイド株)

画像処理システム

平成元年度の教育研究学内特別経費で工学分室より申請していましたが「画像処理システム」が認められ、本年1月末に搬入されることになりました。詳細は追ってお知らせします。

〔画像処理システムの概要〕

顕微鏡で観察した画像をTVカメラで取り込み、画像処理装置でデジタル化した後、種々の高速演算処理を行い、その情報に基づき種々の材料の高次構造の解析を行う。本システムは画像入力のための顕微鏡とカメラ、画像のデジタル化のための画像処理装置、画像の出力のためのハードコピー装置、及び画像データの演算処理のためのパーソナルコンピューターから構成されている。

(B) 登録装置について

以下の装置が登録取消となりましたのでお知らせします。

核酸気共鳴吸収装置

型 式：日立ばーキンエルマー社製 R - 20

管理講座：工学部合成化学科第二講座

核磁気共鳴吸収装置

型 式：日立製 R - 600

管理講座：工学部合成化学科第一講座

NOx 標準ガス発生装置

型 式：スタンダードテクノロジー社製 SGGU - 72LN 型

管理講座：工学部合成化学科第五講座

ゼーマン水銀分析計

型 式：日立製 501 型

管理講座：工学部合成化学科第五講座

デバイシェーラカメラ

型 式：理学電機製

管理講座：工学部応用化学科第一講座

示差熱分析装置

型 式：理学電機製

管理講座：工学部応用化学科第一講座

熱 天 秤

型 式：カーン社製 RG 型

管理講座：工学部応用化学科第一講座

(C) 4 軸型自動 X 線回折計の利用について

装置責任者 岡崎 篤

この装置は、現在 3 人のオペレーター、すなわら西山宣昭氏 (センター助手)、児玉雅弘氏 (工・高見沢研院生、M2) および池田宏隆氏 (理・岡崎研院生、M1) によって動いており、センターとしては理想的とも云える状態です。しかし利用者側からみると待時間が長いという不満があるようですので、実情を説明し、センター運営委員会で承認された対策を提案したいと思います。

待時間が長くなっている理由は、勿論利用申し込みが多いからですが、その 1 件当たり所要時間を短くして、待時間を短縮しようというのがこの提案の主旨です。仮に、結晶構造解析を既に実行したことがあったとして、同じ試料を用いて、測定と解析を再度行ったとします。普通の有機結晶ですと測定に約 3 日、結果の解析に数日、全体で 10 日あれば、国際誌への投稿に必要なすべてのデータが揃います。ところが、現実には 1 件当たり約 1 ヶ月の期間を要しています。その理由の 1 つは、当然ながら結晶構造が未知であることであり、他の 1 つは試料単結晶が充分良質でないことであります。そこで対策ですが、

- i) 試料の check を申し込み者で行って頂きます。少なくとも Laue 写実を頻って下さい。その際自分で判断できなければセンターのスタッフか、装置責任者に判断して貰って下さい。Laue 写真からは OK と判断されても最終的には NO の場合もあり得ます。一方使用料金は、現在のところ、解析に直接役に立つデータを得るために要した時間のみを対象としています。今後の申し込みに対しては、回折計の全運転時間を対象とします。従って試料 check が不十分であると、一般に利用料金が高くなります。
- ii) 解析時間の短縮のために、次の形での協力を要請します。すなわら「可能な限り、類似物質の結晶構造のデータを添えて利用申し込みを行う」ことを条件とします。これはデータベースの検索は利用者でやって頂きたいということの意味をしています。申し込み毎に全く異なる構造を、その分野とは縁のないオペレーターが解くこと自体、相当の労力を要します。解析時間の短縮は利用料金の低下も意味しますので、御協力をお願いします。

本装置の利用に関する不満は、関係者の耳に直接には余り入って来ませんので、若干ピント外れの面があるかも知れませんが、私を含めたセンター関係者の間では、これら不満の源は、オペレーターの仕事の内容について正しい理解がなされていないことにあると考えています。繰り返しますが、本装置での構造解析の結果は、専門の国際誌に直ちに投稿できる内容のものであります。利用者の研究全体から見ると、構造解析はほんの一部に過ぎないかも知れませんが、結晶学の立場からすると、それは報告に値するものであります。従って、その結果をなるべく早急にしかるべき journal、例えば Acta Crystallographica C に投稿して下さい。かつ別刷をセンターに届けて下さるようお願い致します。投稿要領については、センターにお尋ね下さい。既にかんりの研究グループは、オペレーターを共著者に加えて下さって論文にしておられまして、責任者として大変感謝しておりますが、そうで

ないグループもかなりありますので宜しくお願い致します。(待時間短縮の次のステップとしては、前回申し込みの研究結果の発表を条件とすることも考えられます。)

多数の方からのご意見を期待しております。なお計算機の grade up も、1 件当りの解析時間の短縮に有効ですが、これには約 1000 万円が必要です。