

## 分析事例の紹介

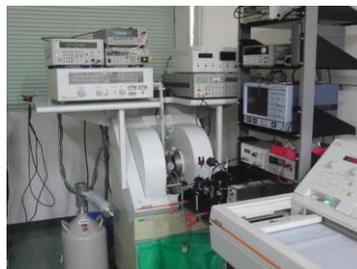
### 硫酸銅五水和物単結晶における g 因子の主値と主軸

#### キーワード

- ✓ 電子スピン共鳴
- ✓ g テンソル
- ✓ 硫酸銅五水和物
- ✓ 単結晶

#### 装置

JES-RE1X (日本電子)



#### はじめに

電子スピン共鳴(Electron Spin Resonance, ESR)は、不対電子をもった分子を検出し、その量や構造を決定する分光学的方法である。g 因子は、ESR から得られる最も重要な情報の一つである。g 因子から、不対電子の構造および電子状態に関する情報を得ることができ、特に単結晶を用いた ESR 測定では、ラジカルの配向を知ることができる。本稿では、硫酸銅五水和物単結晶の g 因子の角度依存性から、g 因子の主値と主軸を決定した事例を紹介する。

#### 実験

**単結晶作成** 硫酸銅五水和物(和光)の粉末を純水に溶かし、常温で 24 時間静置した。生じた結晶の中から、図 1a に示した結晶を選定し、後述の ESR 測定に用いた。

**ESR 測定** 結晶の長軸、短軸および長短軸の面外軸をそれぞれ軸 1, 2, 3 とした(図 1b)。硫酸銅五水和物単結晶を角度依存性測定治具に取り付け、軸 123 座標系の 12 面、23 面、13 面における ESR スペクトルの角度依存性を測定した。

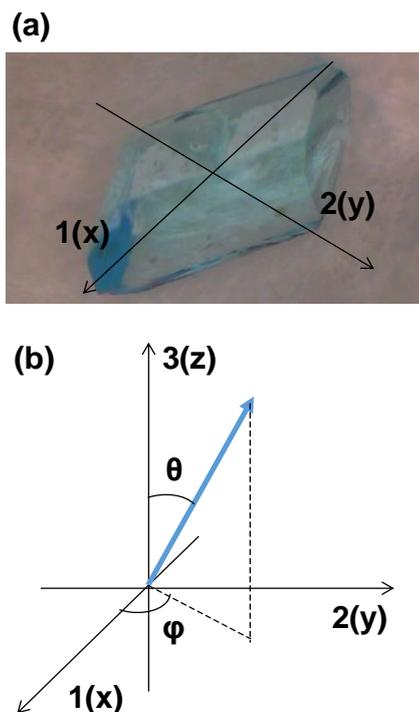


図 1 (a)作成した硫酸銅五水和物単結晶と(b)軸 123 座標系

**結果**

図2に、硫酸銅五水和物の ESR スペクトルと 23 面における g 因子の角度依存性を示した。観測された g 因子の角度依存性から、g 因子の主値および主軸方向を決定することができる。軸 123 座標系における g 因子の角度依存性は、(1)式で表すことができる[1]。

$$g^2(\theta, \varphi) = G_{11} \sin^2 \theta + 2G_{12} \sin^2 \varphi \cos \theta \sin \theta + G_{22} \sin^2 \varphi \sin^2 \theta + 2G_{23} \sin \varphi \sin \theta \cos \varphi + G_{33} \cos^2 \varphi + 2G_{13} \cos \varphi \sin \varphi \cos \theta, \quad (1)$$

(1)式を用いて、観測された g 因子の角度依存性をフィッティングし(図2実線)、 $G_{ij}(i,j=1,2,3)$ を求めた。 $G_{ij}(i,j=1,2,3)$ の対角化から得た g 因子の主値を以下にまとめる。

実測値 :  $g_x, g_y, g_z = 2.27, 2.22, 2.16$

文献値 :  $g_x, g_y, g_z = 2.32, 2.19, 2.15$  [2]

固有ベクトルから、 $g_x$ の主軸方向は長軸方向と一致しており、硫酸銅五水和物における Cu-OSO<sub>3</sub>結合軸に対応する。

**まとめ**

単結晶を用いた ESR の角度依存性測定は、g 因子の異方性から不対電子の構造、すなわち軌道方向を議論することができる。

**参考文献**

[1] 実験化学講座続 13, 丸善, 1967. [2] B. N. Figgis, et. al., Aust. J. Chem., 34, 2019, 1981.

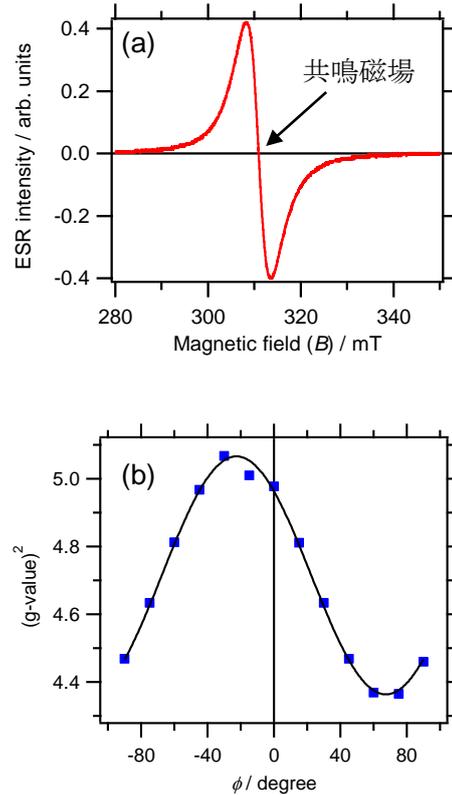


図2 (a)硫酸銅五水和物単結晶の ESR スペクトル (b)23 面における g 因子の角度依存性。R 信号。黒線は、(1)式( $\theta=0$ )を用いた理論曲線。

静岡理科大学 先端機器分析センター [www.sist.ac.jp/kiki/](http://www.sist.ac.jp/kiki/)

Advanced Instrumental Analysis Center,  
Shizuoka Institute of Science and Technology



〒437-8555  
静岡県袋井市豊沢2200-2  
TEL : 0538-45-0175  
E-mail : kiki@ob.sist.ac.jp