

はじめに

電子スピンは物質の磁性の主要な原因である。多くの化合物で磁性が微弱なのは、電子が全て対を作っていて、スピンの打ち消し合っているためである。スピンの現れるのは、フリーラジカルや遷移金属イオンなどの不対電子を持つ化合物または励起状態だけである。不対電子は物質の性質を決定する原子価軌道に存在するから周囲からの影響に鋭敏である。これが、電子スピン共鳴 (ESR: Electron Spin Resonance) が物質の種類やそれが置かれた環境で大きく変化する理由であり、ESR の化学における有用性の基礎である。

磁性にはいくつかの種類があるが、本書では常磁性と呼ばれる、個々の分子が独立に振舞っている系を中心に述べた。常磁性では分子間の相互作用が小さく、分子自身の性質が ESR スペクトルによく反映する。しかし、例えば、液体溶液のスペクトルは多数の共鳴線があって一見とても複雑であり、一方、固体のスペクトルは広幅で取り留めがないように見える。そのために、スペクトルから何らかの有用な情報を得るためには、難しい理論を用いて複雑な式を用いなければならないと思われるようである。さらに、電子スピンの量子力学的存在であり、その振る舞いから得られる情報にも量子力学的な解釈が含まれているため、日常の経験の範囲内では即座にその内容を理解しにくい。ESR 法によってどんな情報が得られるのかについても、理解が容易ではないようである。こういった理由で、ESR を使えるのは ESR の専門家に限られるという一般的な先入観があり、筆者ら ESR 研究者もそれに甘んじてきた感が少なからずあった。これは ESR の有用性を考えると大変残念なことである。そこで、本書では、ESR がどんな原理に基づいており、これを使えばどんなことがわかるのかを読者が容易に理解できることを目指し、やさしい解説を心がけた。

この目的のために、数式の使用は最小限にし、できるだけ図などを用いて化学的な意味をわかりやすく説明するようにした。直感的な記述が多くなることから、理論的な解釈に多少厳密さを欠く部分が出てくるが、その点はご容赦願いたい。この点について、より具体的な理解を助けるために各章末に演習問題を付した。これらの解答には式の誘導や計算が多く、必ずしもやさしくはないが、途中経過を詳しく示したので、実際に自分で計算過程を辿ったり、作図してみることによって、より基本的かつ定量的な理解を得ることができであろう。さらに厳密な数式の誘導や量子力学的解釈については他の成書に譲る [1]。

もう一つ最初に指摘しておきたいのは、核スピンを扱う核磁気共鳴 (NMR) は、磁気共鳴としての原理が ESR とまったく同じであることである。本書でも特に原理について述べた部分では NMR との比較を挙げて理解の助けになるよう努めた。

現在、パルスやデジタル技術によって、多くの物理的測定法において装置の精度や速度が大幅に改善し、高性能化している。NMR のパルス化による飛躍的な進歩はその良い例である。同様に、ESR もパルス化によって測定法と適用範囲が広がっている。例えば、NMR より 3 桁高い ESR の時間分解能を生かしたりリアルタイムの化学反応や電子移動反応の追跡は、反応機構の電子論についての詳細な情報を与える。本書では、このような最新の測定技術および測定データの解釈の例をできるだけ多数取り上げて解説した。したがって、本書では定常測定から動的測定までの測定原理と測定例をコンパクトにまとめることに努め、最新の動的測定の研究例を数多く紹介したので、途中で挫折することなく最後まで読破していただければ幸いである。

最後になりますが、本書の執筆に当たって大変お世話になった編

集委員および出版社の方々、特に詳細に下読みをしていただき、多数の有益な助言をいただいた伊藤攻東北大学名誉教授と岩泉正基東北大学名誉教授、およびコラム欄をご執筆いただいた佐藤和信氏（大阪市立大学大学院）、平田拓氏（北海道大学大学院）、熊田高之氏（日本原子力研究開発機構）、生駒忠昭氏（新潟大学大学院）、前田公憲氏（埼玉大学大学院）、小堀康博氏（神戸大学大学院）、河合明雄氏（神奈川大学）、原英之氏（ブルカー・パイオスピン（株））に感謝の意を述べたいと思います。

大庭裕範
山内清語

本書は共著者の山内清語教授が執筆半ばで急逝されたため、大庭がこれを引き継ぎ、最終的にまとめたものです。できるだけ読みやすくわかりやすいESRの入門書にして、ESRを利用する若い世代を育てたいという山内先生の目的を少しでも実現できていれば幸いです。

2017年4月

大庭裕範