

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 6 日現在

機関番号：82401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13733

研究課題名(和文) 光励起三重項電子スピンを用いた動的核偏極のNMR分光法への適用

研究課題名(英文) NMR spectroscopy with dynamic nuclear polarization using photo-excited triplet electron spins

研究代表者

立石 健一郎 (Tateishi, Kenichiro)

国立研究開発法人理化学研究所・仁科加速器研究センター・基礎科学特別研究員

研究者番号：80709220

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：ペンタセンの光励起三重項電子スピンを用いた動的核偏極(トリプレットDNP)を化学分析に応用する研究を行った。新規偏極源として見出した6,13-ジフェニルペンタセンを用いて、重エタノールと水の混合液中の<sup>1</sup>HのNMR信号強度を約100倍高偏極化することに成功した。また、トリプレットDNPに適用することができる偏極源を増やすために、ペンタセン誘導体の時間分解ESR測定を用いた特性評価を行った。ペンタセンに置換基を導入し、可視吸収スペクトルやスピン-軌道相互作用をコントロールすることによって、ISE効率や寿命をコントロールできることを示した。

研究成果の概要(英文)：We have demonstrated the <sup>1</sup>H NMR signal enhancement of ~80. The sample, the mixture of ethanol-d<sub>6</sub> and water doped with 6,13-diphenylpentacene, was polarized with Dynamic Nuclear Polarization using photo-excited triplet electron spins (Triplet-DNP). We also carried out time-resolved ESR measurement to explore new polarizing agent for Triplet-DNP. Intersystem crossing yield and lifetime of the triplet state of pentacene can be controlled by changing visible absorption and spin-orbit coupling strength.

研究分野：分析化学

キーワード：核磁気共鳴 動的核偏極 時間分解ESR 光励起三重項 ペンタセン

## 1. 研究開始当初の背景

核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance: NMR) 分光法は、他の分析手法 (質量分析, UV, IR など) に比べて、感度の悪い分析法である。その低感度は測定試料の「スピン偏極率」の低さに起因し、まだ 1,000 倍以上の感度改善の余地を残している。

この問題に、スピン偏極率を飛躍的に向上させることができる動的核偏極法 (Dynamic Nuclear Polarization: DNP) で取り組んだ。DNP とは測定物に ESR アクティブな分子を測定試料に添加し、その電子スピンの偏極状態をマイクロ波照射を用いて測定対象の核スピンへ移す手法である。従来法では、ラジカル中の熱平衡状態にある電子スピンを用いて DNP を行っているが、測定環境 (温度・磁場) への原理的な制約が厳しく、大きな偏極状態を作り出すには液体ヘリウムで実現される低温が不可欠であった。

本研究では、「高偏極電子スピン」をレーザー照射で作成し、光励起三重項電子スピンを用いた DNP (トリプレット DNP) に注目し、研究を行った。これは、特に高温下 (100-300 K) で、従来法では達成不可能な核スピンの高偏極状態を生成することができる次世代核スピン偏極法である。しかしながら、トリプレット DNP の偏極源として使用することができるのは、ペンタセンの光励起三重項電子スピンに限られていた。しかし、ペンタセンの有機溶媒に対する難溶性から、限られた物質しか高偏極化することができなかった。本研究の目的は、NMR 溶媒に偏極源となる分子を溶かし、トリプレット DNP で 1H の NMR 信号強度を増大させることである。

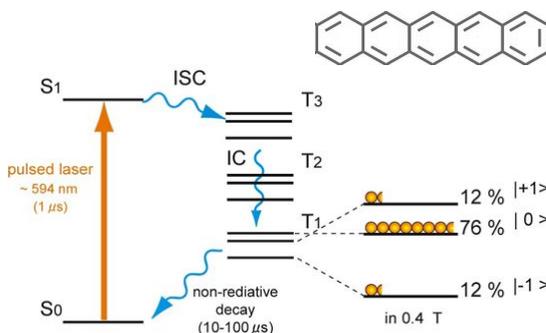


図 1 : ペンタセンの光励起三重項状態。

## 2. 研究の目的

ペンタセンの難溶性の問題は、様々な置換基を修飾したペンタセン誘導体を新たに偏

極源として使用することで解決できると考えた。そこで、三重項状態への置換基の影響を時間分解 ESR (Electron Spin Resonance: 電子スピン共鳴) を用いて調べた。(研究の方法、研究成果 (1) - (3))

6,13-ジフェニルペンタセンを新規偏極源として見出した。この誘導体を溶かした重水素化エタノールと水の混合液を 90 K・0.67 T でトリプレット DNP を行い、水中の 1H を高偏極化することに成功した。より大きな偏極率向上を達成するため、実験条件の最適化を行った。(研究の方法、研究成果 (4))

## 3. 研究の方法

(1) 時間分解 ESR システムの構築 : ペンタセン誘導体の測定をおこなうために、新たに測定系の構築を行った。

(2) デジタルフィルターの設計 : ESR 測定のノイズ除去し、トリプレット状態の寿命などを精度よく決定するためにウェーブレット変換を用いたハイパスフィルターを実装した。

(3) ペンタセン誘導体の ESR 測定 : 関西大学理工学部羽村グループ・東京大学工学部山東グループとの共同研究として試料提供を受け、15 種類のペンタセン誘導体の測定を行った。(図 1)

(4) トリプレット DNP の最適化 : 実験装置の改良・試料調整・偏極移行シーケンスのパラメータ最適化を行った。

## 4. 研究成果

(1) 9 GHz の誘電体共振器を設計し、一般的な空洞共振器を用いたものより約 5 倍高感度な時間分解 ESR システムを構築した。冷却窒素ガスを吹き付けることで、90 K-室温で測定を行うことができる。ペンタセンの吸収波長を考慮し、589 nm のパルスレーザーを整備した。

ペンタセン以外の偏極源候補分子の測定を可能にするため、フラッシュランプを導入した。適当な光学フィルターを通すことで、400-500 nm や 600-700 nm に吸収ピークを持つ分子の測定を行うことができるようになった。

(2) トリプレット状態の ESR 測定は、レーザー照射によって、非常に急峻な信号の立ち上がりを示す (~ 100 ns)。一方、ペンタセンの寿命はこの立ち上がり比べて非常に長い (> 10  $\mu$ s)。そのため、ノイズ除去のためのデジタルフィルターは慎重に帯域設定を行わなければならない。デジタルフィルターにはフーリエ変換を基に設計されることが多いが、この方法では、ローカルな信号の高周波成分を高周波ノイズからフィルタリングすることができない。この問題を解決するために、ウェーブレット変換を基にしたデジタルフィルターの実装を行った。これにより、信号の立ち上がり部分のフィルターによる歪みが低減され、より高精度にトリプレット状態の寿命等を決定することが可能となった。

(3) 図2に示す 15 種類のペンタセン誘導体の時間分解 ESR 測定を行った。この内、9 種類からは ESR 信号が観測され、6 種類からは観測されなかった。この信号取得の有無は、ペンタセンと比べた時の、可視吸収スペクトルのシフト量と相関があることを見出した。これは、励起一重項状態( $S_1$ )と、励起三重項状態( $T_n$ )間の相対的な位置関係がスペクトルシフトによって逆転したものであると考え、量子科学計算を用いた考察を行っている。

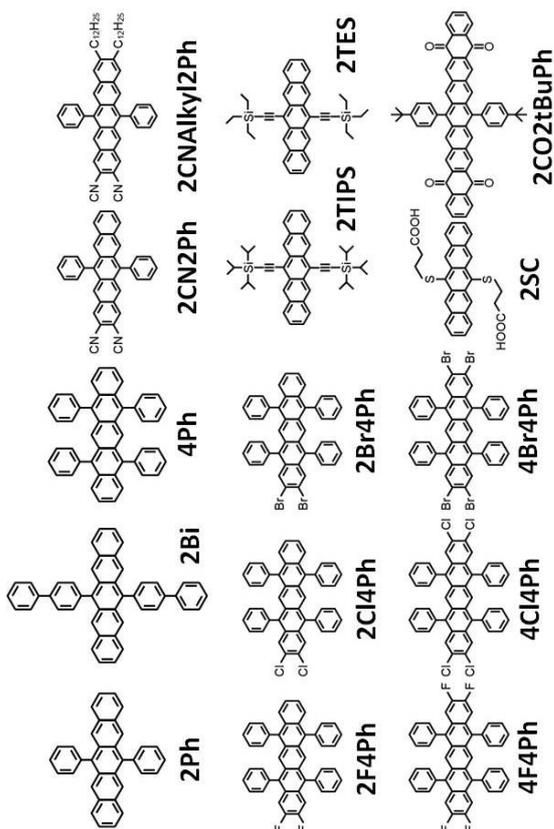


図2：時間分解 ESR 測定を行った 15 種類のペンタセン誘導体。

また、信号が観測された 9 種類のペンタセン誘導体に対して、トリプレット状態の寿命の決定を行った。置換基を変えることによって 20  $\mu$ s ~ 0.1  $\mu$ s まで変化し、スピン-軌道相互作用による ISE (項間交差) 効率の変化が見られた。

これらの結果は、今後溶解性だけでなく様々な特性を付与する際に、重要な指針となる。

(4) トリプレット DNP によって、より大きな偏極状態を生成するために、実験装置の改良を行った。これまで、偏極信号の取得には成功していたが、偏極増大比は小さく、信号の再現性もあまり良くなかった。その原因は、レーザー照射によって試料が溶けかけていることであると特定し、クーリング能力の向上を図った。まず、試料管をパイレックス製のものからサファイヤ製に変更した。また冷却システムを見直し、最低実験温度を 100 K から 90 K へ改善した。

実験の再現性を高めるために、手動で行っていたトリプレット DNP を行う装置と信号観測を行う NMR システム間のサンプルシャトルを、ステッピングモーターを用いて自動化した。

重エタノールと水の混合比の最適値を調べた。水 (中の  $^1\text{H}$ ) が少ない方が短時間で高偏極化することができるが、少なすぎると 1 シーケンス当たりの偏極効率が低下する。重エタノール : 水 = 80 : 20wt% が両者のバランスが取れた最適な混合比であることを実験的に示した。

上記の結果、90 K  $\cdot$  0.67 T でトリプレット DNP を行い、水中の  $^1\text{H}$  の NMR 信号強度を約 80 倍向上させることに成功した。(図3)

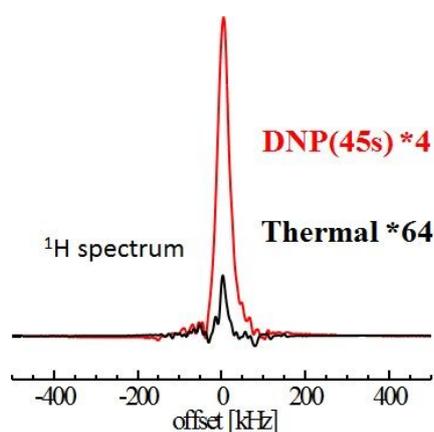


図3：トリプレット DNP による  $^1\text{H}$  NMR 信号の増大。試料は重エタノール : 水 = 80 : 20wt% に 6,13-ジフェニルペンタセンを ~0.1 mM 溶かしたものの。実験は、90 K、0.67 T で行った。トリプレット DNP を 45 秒行った時の信号 (赤、4 回積算)、熱平衡時の信号 (黒、64 回積算)

5. 主な発表論文等  
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 0件)

[学会発表](計 6件)

立石健一郎：“光励起三重項電子を用いた動的核偏極 -660 倍を超える偏極増大”，日本物理学会 第 72 回(2017)年次大会 (20170320)，大阪大学 (招待講演)

立石健一郎：“信号増大比 660 倍を超える光励起三重項電子を用いた DNP” 第 44 回 日本磁気共鳴医学会大会スタディグループ (超偏極による他核 MRSI の高感度計測) (20160910)，大宮ソニックシティ (招待講演)

立石健一郎、野中 洋、根来 誠、香川 晃徳、北川 勝浩、和田 智之、山東 信介、上坂 友洋：“可溶性ペンタセンを用いた光励起三重項電子スピンによる動的核偏極” 第 54 回 NMR 討論会 (20151108)。千葉工業大学 (口頭発表)

K. Tateishi, T. Tsukihana, S. Nishida, M. Negoro, A. Kagawa, Y. Morita, M. Kitagawa, S. Wada, and T. Uesaka: "Realization of  $^1\text{H}$  spin polarization of 40% at room temperature" Hyperpolarized Magnetic Resonance 2015 (20150901). Egmond ann Zee, Netherlands (poster)

[産業財産権]

出願状況 (計 2件)

名称：可溶性ペンタセンを用いた動的核偏極による核スピン高偏極化方法  
発明者：立石 健一郎、上坂 友洋、根来 誠、北川 勝浩  
権利者：理化学研究所、大阪大学  
種類：特許  
番号：特願 2015-129912  
出願年月日：2015 年 6 月 29 日  
国内外の別：国内

名称：可溶性ペンタセンを用いた動的核偏極による核スピン高偏極化方法  
発明者：立石 健一郎、上坂 友洋、根来 誠、北川 勝浩  
権利者：理化学研究所、大阪大学  
種類：特許  
番号：PCT/JP2016/069007  
出願年月日：2016 年 6 月 27 日  
国内外の別：PCT

[その他]  
ホームページ等

知的財産情報 (ペンタセン誘導体を用いた NMR の高感度化技術 - 光励起三重項電子を用いた動的核偏極 - )  
<http://www.riken.jp/outreach/ip/08404/>

6. 研究組織  
(1)研究代表者

立石 健一郎 (TATEISHI Kenichiro)  
理化学研究所・仁科加速器研究センター・  
基礎科学特別研究員  
研究者番号：80709220