

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 9 月 30 日現在

機関番号：82401

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2013～2014

課題番号：25887054

研究課題名(和文) 光励起電子スピンをを用いた動的核偏極による希少天然存在核の検出

研究課題名(英文) Detection of rare nuclear spins with dynamic nuclear polarization using photoexcited triplet electron

研究代表者

立石 健一郎 (Tateishi, Kenichiro)

独立行政法人理化学研究所・仁科加速器研究センター・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) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、NMR(核磁気共鳴)の感度改善に関する研究である。スピン偏極率の低さが原因で観測が困難な核スピンを、光励起三重項電子スピンをを用いた動的核偏極という手法で1000倍以上の感度改善を目指すものである。この手法を用いて、ペンタセンをドーブしたp-ターフェニル単結晶中で<sup>1</sup>Hスピンの信号強度を18万倍高めることに成功した。さらに、ペンタセンとフルオロ安息香酸をドーブしたo-ターフェニルのガラス媒質中で<sup>19</sup>Fスピンの信号強度を1000倍以上に高めることにも成功した。<sup>13</sup>Cなどの核スピンのについても研究を進めている。

研究成果の概要(英文)：Improvement of the sensitivity of NMR by enhancing spin polarization is proposed. Protons in samples were polarized by dynamic nuclear polarization using photoexcited triplet electron. We have realized 1) 18,000 times signal enhancement of <sup>1</sup>H spin in the single crystal of p-terphenyl doped with pentacene, and 2) more than 1,000 times signal enhancement of <sup>19</sup>F spin in the glass of o-terphenyl doubly doped with pentacene and trifluoro-benzoic acid. We also tried to enhance the signal intensity of <sup>13</sup>C spin.

研究分野：分析化学

キーワード：核磁気共鳴

## 1. 研究開始当初の背景

NMR 分光法はほぼ全て核種に対して有効であるが、感度の問題から実際に適用されている核種は 20 種程度である。天然存在比の小さい炭素( $^{13}\text{C}$ )・窒素( $^{15}\text{N}$ )などは数時間～数日の測定時間を必要とし、酸素( $^{17}\text{O}$ )・硫黄( $^{33}\text{S}$ )などは、ハイ спин・低磁気回転比・希少天然存在比という三重苦のため、多くの試料で現実的な測定時間での検出が不可能であった。

この感度の問題を打破すべく、動的核偏極(Dynamic Nuclear Polarization: DNP)という手法が精力的に研究されている。これは通常の実験環境では $10^{-4}$ ~ $10^{-6}$ %に過ぎないスピン偏極率を向上させる手法で、電子スピンの偏極状態を電磁波照射によって目的の核スピンと交換する。DNP の鍵となるのは、いかに偏極した電子スピンを用意できるかであるが、ラジカル中の熱平衡状態の電子スピンを用いる従来の DNP は、偏極率 10%以上の電子スピンを用意するためには、原理的に極低温( $< 77\text{ K}$ )・高磁場( $> 3\text{ T}$ )の環境に電子スピンを置く必要がある。さらに、サブミリ波( $> 50\text{ GHz}$ )の照射など DNP を行うには、非常に高価で特殊な装置を必要とするという問題があった。

## 2. 研究の目的

我々は、上記のスピン偏極率の環境による制約の問題を打破すべく、光励起三重項電子スピンを偏極限に用いる DNP (トリプレット DNP) の研究を行ってきた。この手法は非平衡状態の電子スピンを偏極源に用いるため、従来法のような実験環境の制約を受けない。特に、ペンタセンの励起電子は 70%を超えるスピン偏極状態を持つので、従来法の信号強度増大比の理論限界値を容易に突破することができる。また、電子スピんに照射する電磁波の周波数は磁場に比例するので、低磁場を選択することによって、比較的安価なマイクロ波帯( $< 20\text{ GHz}$ )の機器を使用することができるようになる。

これまでトリプレット DNP の応用は、ペンタセンをドーブした単結晶を用いて、原子核実験や量子情報処理などであった。しかし、電子スピン偏極率が環境の制約を受けないトリプレット DNP は NMR 分光法への応用こそが、その利点を最大限に発揮できると考え、これらの融合を図るための基礎研究を行った。

NMR 分光法にトリプレット DNP を応用するためには、(1) 試料はガラス媒質中に研究対象物と偏極源となる分子(ペンタセン等)が均一に溶けていること、(2) 電子  $^1\text{H}$  測定対象核へと高偏極状態を移すことのできる装置の作成、が必要である。

## 3. 研究の方法

研究内容は以下の 3 点である。

(1) トリプレット DNP による  $^1\text{H}$  スピンの最大到達偏極率の向上  
信号強度はスピン偏極率に比例するため、最大偏極率の向上は本研究の基礎であり、最重要課題でもある。

(2) ガラス媒質中でのトリプレット DNP  
これまで、ペンタセンをドーブした単結晶が用いられることがほとんどであったが、様々な種類の研究対象分子を単結晶中にドーブすることは難しく、隙間の大きなガラス媒質をホスト媒質に採用する。

(3) ( $^1\text{H}$  スピン以外の) 偏極核スピン信号の観測  
 $^1\text{H}$  スピンは磁気回転比が高く、存在量も豊富なためトリプレット DNP で偏極させることは容易い。一方 NMR 分光法では、 $^{13}\text{C}$  や  $^{15}\text{N}$  スピンを観測する場合もある。そこで、まずトリプレット DNP で電子から  $^1\text{H}$  に偏極状態を移し、さらにそこから交差分極法で  $^1\text{H}$  から他の核スピン( $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  等)へ偏極を移す、というプロセスで望みの核スピンを偏極させる。

#### 4. 研究成果

まず、(1)トリプレット DNP による  $^1\text{H}$  スピンの最大到達偏極率の向上では、 $^1\text{H}$  スピン偏極率 40%を 0.65 T、室温で達成した。(図 1)これは信号強度増大比 18 万倍に相当する。なお本研究では、重水素化ペンタセンをドープした部分重水素化 *p*-ターフェニルの単結晶を用いた。

トリプレット DNP による最大到達偏極率は、電子スピンからの高偏極状態の供給速度と核スピン系の偏極状態保持時間(スピン-格子緩和時間)とのバランスで決まる。前者を向上させるために、トリプレット DNP 用のペンタセン励起に特化したレーザーを開発した。波長、パルス幅、繰返周波数、出力はそれぞれ 589 nm, 126 ns, 3 kHz, 1 W である。また、後者を延ばすために、レーザー照射中の  $^1\text{H}$  スピンのスピン-格子緩和時間の磁場強度依存性を測定した。その結果から、既存の 0.4 T から 0.65 T に変更し、実験装置を作成した。さらに高磁場でスピン-格子緩和時間が延びる結果を得たが、マイクロ波等の装置の性能を考慮し、この磁場を選択した。

この結果は原子核実験や量子情報処理にもフィードバックすることができ、室温下での固体試料の核スピン偏極率としては世界最高の結果を得ることに成功した。

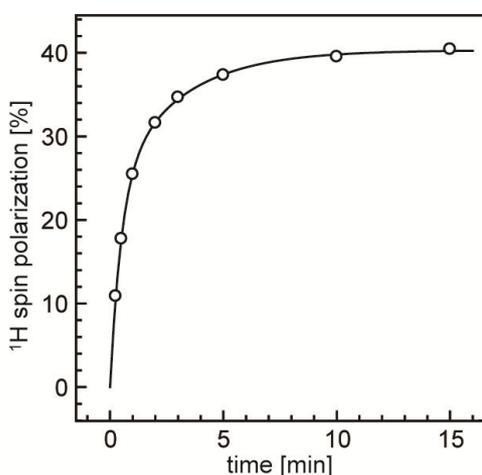


図 1 トリプレット DNP による  $^1\text{H}$  スピン偏極率のビルドアップカーブ。実験は 0.65 T、室温下で行った。

次に、(2)ガラス媒質中でのトリプレット DNP では、ペンタセンをドープした *o*-ターフェニルとベンゾフェノン急冷し、ガラス化させた試料でトリプレット DNP を行い、 $^1\text{H}$  スピン偏極率 1.5、0.7%をそれぞれ達成した。これは信号強度増大比 4250、1900 万倍に相当する。実験は、0.4 T、120 K で行った。この結果は、ガラス媒質でトリプレット DNP を行った初めての実験であり、NMR 分光法応用に向けた重要な成果である。

この研究から、ペンタセンの有機溶媒への難溶性が NMR 分光法への応用の上で大きな問題となっていることが分かった。そこで、市販されているペンタセン誘導体を新たな偏極源として使用することを試みた。これはペンタセンの有機溶媒への溶解量を改善すべく設計された分子で、トリプレット DNP を行うことのできるペンタセン誘導体を発見することができた。しかしペンタセンに比べて信号増大比が小さく、試料の最適化は今後の課題である。

最後に、(3) ( $^1\text{H}$  スピン以外の)偏極核スピン信号の観測では、上記 *o*-ターフェニルとベンゾフェノンガラス中にペンタセンと共にトリフルオロ安息香酸、フルオロウラシルをドープし、これらに含まれている  $^{19}\text{F}$  スピンの高偏極化に成功した。 $^1\text{H}$  スピンから  $^{19}\text{F}$  スピンへの偏極移動には磁場循環法を用いた。これは本来の目的である交差分極法による偏極移動ではないが、 $^{19}\text{F}$  への偏極移動には非常に有効な方法である。

また、2重共鳴回路を作成し交差分極法で  $^{13}\text{C}$  スピンの観測を試みたが、偏極信号を得ることはできなかった。2重共鳴回路の感度や  $^1\text{H}$  スピンの偏極率などで改良の余地があり、十分な強度の信号が得られなかったことが原因であると考えている。

本研究は、 $^1\text{H}$  スピンを偏極させることに關して特に大きな成果を得た。その他の核スピンについても早期に成功させ、NMR 分光法応用に関する研究を進めていきたい。

## 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1件)

— Kenichiro Tateishi, Makoto Negoro, Akinori Kagawa, and Masahiro Kitagawa, Dynamic Nuclear Polarization with Photoexcited Triplet Electrons in a Glassy Matrix, Angewandte Chemie International Edition, 査読有, Vol. 52, 2013, pp.13307-13310, DOI: 10.1002/ange.201305674

[学会発表](計6件)

立石 健一郎, 月花 智博, 浦田 佳治, 西田 辰介, 森田 靖, 和田 智之, 上坂友洋, 光励起三重項電子スピンをういたDNPによる室温下での偏極率40%の達成, 第53回NMR討論会, 2014年11月4-6日 大阪大学(大阪府吹田市).

立石 健一郎, 根来 誠, 香川 晃徳, 北川 勝浩, ガラス媒質中での光励起三重項電子スピンをういた動的核偏極, 第55回固体NMR・材料フォーラム, 2014年5月14-15日 防衛大学校(神奈川県横須賀市).

立石 健一郎, 月花 智博, 浦田 佳治, 和田 智之, 上坂友洋, 光励起三重項電子スピンをういた動的核偏極による固体陽子スピン偏極, 日本物理学会 春: 第69回年次大会, 2014年3月27-30日 東海大学(神奈川県平塚市)

立石 健一郎, 根来 誠, 西田 辰介, 香川 晃徳, 森田 靖, 北川 勝浩, 光励起三重項電子スピンをういたDNPによる室温下での偏極率34%の達成, 第52回NMR討論会, 2013年11月12-14日, 石川県立音楽堂(石川県石川市).

立石 健一郎, 根来 誠, 西田 辰介, 香川 晃徳, 森田 靖, 北川 勝浩, 光励起三重項電子スピンをういた動的核偏極による室温下での<sup>1</sup>Hスピン偏極率34%の達

成, 第52回電子スピンサイエンス学会年会, 2013年10月24-26日, 大宮ソニック市民ホール(埼玉県さいたま市).

立石 健一郎, 根来 誠, 西田 辰介, 香川 晃徳, 森田 靖, 北川 勝浩, 室温下での30%を超える固体陽子スピン偏極, 日本物理学会2013年秋季大会, 2013年9月20-23日, 高知大学(高知県高知市).

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計1件)

名称: 可溶性ペンタセンを用いた動的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

取得状況(計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

取得年月日:

国内外の別:

[その他]

ホームページ等

## 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・特別研究員

研究者番号: 80709220