

# 光励起三重項電子スピンを用いた DNP のための部分的重水素化によるプロトン密度の最適化

阪大院基<sup>1</sup>, 京大院理<sup>2</sup>

CREST, Japan Science and Technology Agency<sup>3</sup>

○香川 晃徳<sup>1,3</sup>, 室川 遊<sup>1</sup>, 北川 勝浩<sup>1</sup>, 武田 和行<sup>2</sup>

## Optimization of <sup>1</sup>H spin density for DNP using photo-excited triplet electron spins

○Akinori Kagawa<sup>1,3</sup>, Yu Murokawa<sup>1</sup>, Masahiro Kitagawa<sup>1</sup>, Kazuyuki Takeda<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Japan

<sup>2</sup>Graduate School of Science, Kyoto University, Japan

<sup>3</sup>CREST, Japan Science and Technology Agency

**Abstract:** In dynamic nuclear polarization (DNP) using photo-excited triplet electron spins, the attainable <sup>1</sup>H polarization is determined by the ratio of the buildup rate and the spin-lattice relaxation rate, in turn depend on the <sup>1</sup>H spin density. It is shown that the final <sup>1</sup>H polarization can be enhanced by diluting the <sup>1</sup>H spins with partial deuteration. The DNP experiments are demonstrated in 0.05 mol% pentacene-doped p-terphenyl for various <sup>1</sup>H abundances. It is also shown that the <sup>1</sup>H spin diffusion coefficient can be determined by examining the initial buildup rate of <sup>1</sup>H polarization for various repetition rates of the DNP sequence .

NMR の感度向上のために電子スピンを用いた動的核偏極 (DNP: Dynamic Nuclear Polarization) が利用されている。DNP では、ホスト分子中に不対電子スピンをもった偏極用分子と観測対象である生体高分子などをドーブした試料を用いる [1]。NMR 信号の大きさは偏極率に比例するため、いかに偏極率を大きくするかが重要である。その1つの手段として本研究ではホスト分子の部分的重水素化を行った。DNP 実験は、p-ターフェニルに光励起三重項電子スピンをもつペンタセンを 0.05 mol% ドーブした単結晶を用いた。その結果、得られる最大の偏極率と偏極のビルドアップレートがホスト分子の重水素化率に大きく依存することが明らかになった。また、偏極率を決定する要因であるスピン-格子緩和時間、スピン拡散定数について考察した。

Henstra らによって Hartmann-Hahn マッチングに基づいた DNP の手法である ICP (Integrated Cross Polarization) 法が提案され、光励起三重項電子スピンを用いた DNP に利用されている [2, 3, 4]。ICP 法では、実験室座標系の核スピンと回転座標系の電子スピンの間で Hartmann-Hahn マッチングを満たすようにマイクロ波の照射強度を最適化し、電子スピンから核スピンへ偏極移動を起こす。また、そのマイクロ波照射と同時に静磁場を掃引し、inhomogeneous に広がった全ての電子スピンパッケージを DNP に参加させることで効率を向上す

---

Key Words : DNP, photo-excited triplet electron spins, deuteration, spin diffusion

著者ふりがな かがわ あきのり、むろかわ ゆう、きたがわ まさひろ、たけだ かずゆき

ることができる。このICPシーケンスを繰り返し行うことで、ホスト分子全体の偏極がスピン拡散によって大きくなっていく。

ペンタセンを用いたICP実験では様々なパラメータが最適化され、ナフタレンをホストとした単結晶の偏極率が $0.7 \pm 0.07$ まで高偏極化されている[3]。また、同様の実験が99.2%-重水素化されたナフタレンを用いて行われており、その偏極のビルドアップの時定数が全て $^1\text{H}$ のナフタレンに対して20倍程短くなったという実験結果が報告されている[4]。その2つの実験結果からホスト分子の重水素化が偏極率増大メカニズムに大きく関与していると考えられる。

一般的に、偏極率 $P$ の時間変化は下記の式で表される[5]。

$$P(t) = P_{\text{final}} \left[ 1 - \exp \left\{ - \left( B + \frac{1}{T_1} \right) t \right\} \right] \quad (1)$$

$$P_{\text{final}} = \frac{B}{B + \frac{1}{T_1}} \bar{P}_e \quad (2)$$

ここで、 $\bar{P}_e$ 、 $B$ 、 $T_1$ は、電子スピンの偏極率、ビルドアップレート、ICP中の $^1\text{H}$ スピンのスピン-格子緩和時間を表す。最終偏極率 $P_{\text{final}}$ は、ビルドアップレート $B$ とスピン-格子緩和時間の逆数 $1/T_1$ の比で決定される。重水素化率の異なるサンプルに対してそれぞれの $P_{\text{final}}$ と $B + 1/T_1$ を実験から求めた。

ICP実験は、室温、約0.3 Tの磁場中で行った。光励起には、Cynosure製の色素レーザー(LFDL-3)を用いた。レーザー波長、パルス幅、パルスパワーは、それぞれ590 nm、 $1 \mu\text{s}$ 、8 mJ/pulseで単結晶中のペンタセンを効率よく励起できる。静磁場掃印は、 $\pm 5 \text{ mT}$ の大きさを $15 \mu\text{s}$ で行った。マイクロ波のパワーは40 Wを使用した。これらの値は、信号強度が最大となるように最適化している。サンプルの重水素化率は、非重水素化p-ターフェニルと98.3%-重水素化p-ターフェニルの混合する割合によって調節した。

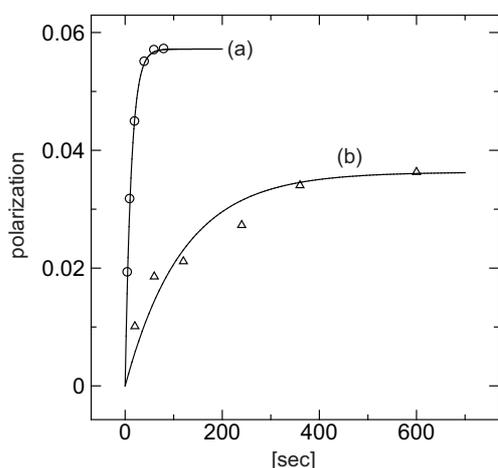


Fig. 1: Buildup curves of the  $^1\text{H}$  polarization of (a) 98.3%-deuterated p-terphenyl and (b) undeuterated p-terphenyl doped with 0.05 mol% pentacene.

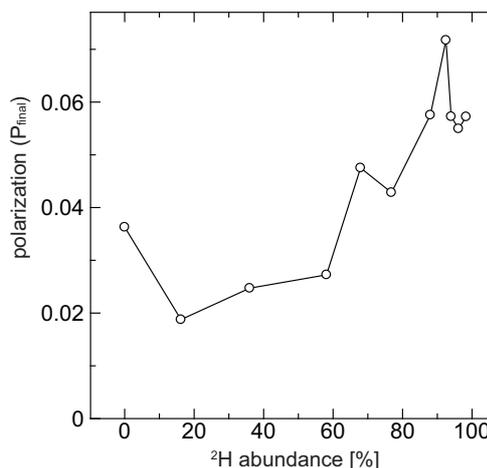


Fig. 2: Finally attained  $^1\text{H}$  polarization ( $P_{\text{final}}$ ) as a function of  $^2\text{H}$  abundance.

図1に、ICPを繰り返し周波数50Hzで行ったときのビルドアップカーブの例を示す。98.3%-重水素化サンプル(a)の方が、全く重水素化していないサンプル(b)よりビルドアップ

ブが速く、最終的に得られる偏極率も大きくなっていることが分かる。図2、図3に、実験から得られた  $P_{\text{final}}$  と緩和も含んだ実効的なビルドアップレート  $B + 1/T_1$  の重水素化率依存性を示す。その結果、我々の実験系では重水素化率が約 92.5 % で偏極率が最も高く、非重水素化サンプルに対して約 2 倍の 7.1 % であった。  $B + 1/T_1$  は重水素化率を高くするにつれて速くなる傾向を示した。

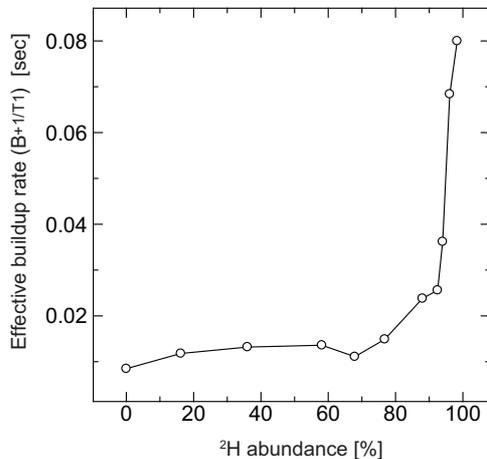


Fig. 3:  $^2\text{H}$  concentration dependence of the rate ( $B + 1/T_1$ ) of the buildup obtained by least square fitting.

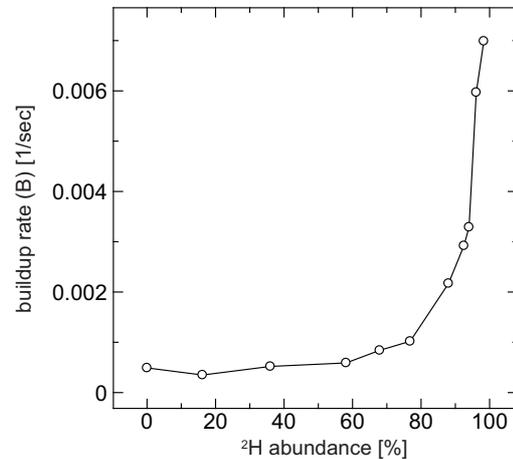


Fig. 4:  $^2\text{H}$  concentration dependence of the buildup rate ( $B$ ) calculated from experimental data in Fig. 2 and Fig. 3 using Eq. (1) and (2).  $\bar{P}_e = 0.63$  was used[6].

次に実験結果の考察を行う。  $P_{\text{final}}$  と  $B + 1/T_1$  の実験結果 (図2、図3) を、式(1)、(2)に代入するとビルドアップレート  $B$  と ICP 中のスピン-格子緩和時間  $T_1$  が得られる (図4、図5)。図4より、重水素化率を上げるほどビルドアップが速くなっていることが分かる。この結果、重水素化率が 0~98.3%の間では、重水素化率を上げたことによるスピン拡散速度の低下よりも、高偏極化させなければならない  $^1\text{H}$  スピンの容量が小さくなる効果の方が偏極のビルドアップに支配的であると考えられる。次に、スピン-格子緩和時間の重水素化率依存性について考察する。図6に、ICPを行っていない場合(光励起による不對電子スピンの存在しない時)の  $T_1$  の測定結果を示す。図5、図6の結果から、光励起によって作り出された不對電子スピンにより  $T_1$  が大幅に短くなっていることが分かる。また、重水素化率が高いサンプルの方がより  $T_1$  の減少が顕著である。これは、 $^1\text{H}$  スピンの量が多い方が、電子スピンの緩和の影響が平均化されるためであると考えられる。  $P_{\text{final}}$  は  $B$  と  $1/T_1$  の比によって決定されるので、ICP 中の  $T_1$  の重水素化率依存性が偏極率の最も高くなる最適な濃度が現れる一因となっている。

さらに、初期ビルドアップレートの周波数依存性から 98.3 % 重水素化サンプルのスピン拡散定数を求めた。初期ビルドアップレートとは、  $t = 0$  s 付近でのビルドアップカーブの傾きで  $T_1$  に依存しない量である。その実験結果とスピン拡散定数を変化させた数値シミュレーション結果からスピン拡散定数が約  $4.5 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$  であると推定した。この値は、全て  $^1\text{H}$  スピンのサンプルの  $10^{-16}$  オーダーに比べてかなり小さい。この推定値から、重水素化率を変えることでスピン拡散速度を大きく変化できることを確認した。

偏極率が最も高くなる最適点は、重水素化率だけではなく、偏極用分子のドーブ量、ホスト分子の  $T_1$ 、ICP シーケンスの繰り返し周波数など様々なパラメータにより決定される

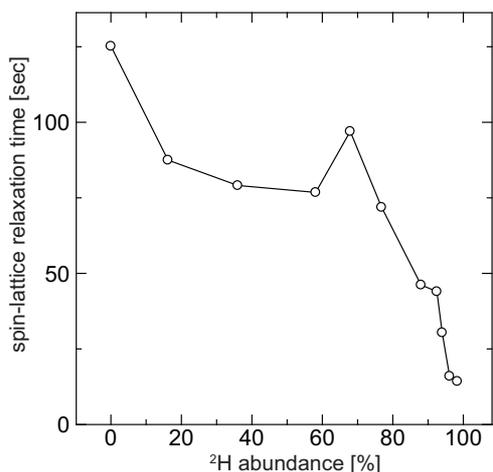


Fig. 5:  $^2\text{H}$  concentration dependence of  $T_1$  during the repetition of the ICP sequence at 50 Hz as calculated by substituting experimental data of Fig.1 and Fig. 2 into equation (1) and (2).

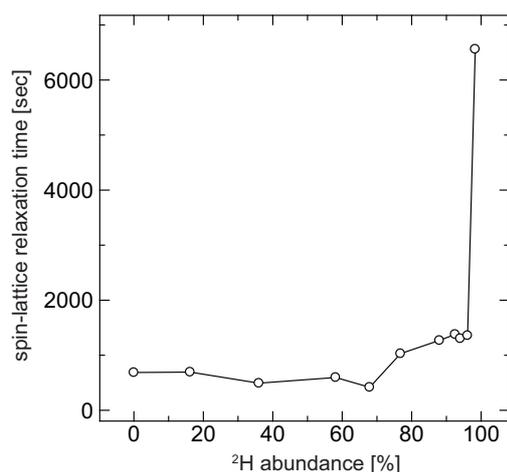


Fig. 6:  $^2\text{H}$  concentration dependence of  $T_1$  without ICP sequences.

ため、この実験から得られた約 92.5 % という重水素化率は一般的に適用できるものではない。しかし、この実験結果から単純に  $^1\text{H}$  スピンの量を減らして熱浴の容量 ( $^1\text{H}$  スピンの数) を下げるだけではなく、スピン拡散速度、ICP 中のスピン-格子緩和時間を考慮して重水素化率を決定することにより効率よく偏極を高めることができると考えられる。

本研究は日本科学技術振興機構の戦略的創造研究推進事業の援助を受けて行われた。

## References

- [1] T. Maly et al., J. Chem. Phys. **128**, 052211 (2008).
- [2] A. Henstra et al., Chem. Phys. Lett. **165**, 6 (1990).
- [3] K. Takeda et al., J. Phys. Soc. Japan **73**, 2313 (2004).
- [4] K. Takeda et al., J. Phys. Soc. Japan **73**, 2319 (2004).
- [5] M. Inuma et al., Phys. Rev. Lett. **84**, 171 (2000).
- [6] M. Inuma et al., J. Phys. Soc. Japan, **74** 2622 (2005).