The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	光励起三重項電子を用いた室温での核スピン高偏極化とガラス中分子の高感度NMR分光
Author(s)	立石, 健一郎
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/26271
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

様式3

論　文　内　容　の　要　旨

〔　題　　名　〕　光励起三重項電子を用いた室温での核スピン高偏極化とガラス中分子の高感度NMR分光

学位申請者　立石　健一郎

本論文では「光励起三重項電子スピンを用いた動的核偏極（triplet-DNP）」を用いた，核スピンの高偏極化に関する研究について述べる．Triplet-DNPは偏極率が温度，磁場に依存しないペンタセン分子の励起電子スピンを偏極源に用いることで，高温(> 77 K)，低磁場(< 1 T)下でも10% を超える高偏極核スピンを作り出すことができる手法である．本論文では，室温下での最大到達偏極率の向上と，不安定核散乱実験，NMR分光応用に関する研究を行った．

DNPの研究において偏極率の向上は最も基礎となる研究であり，この研究の上に様々な分野への応用が成り立つ．本研究では位置選択的重水素置換を行い，^{1}Hスピンのスピン格子緩和時間の延長を図ることで最大到達偏極率の向上を目指した．ホスト分子（*p*-ターフェニル）の分子振動に起因する緩和を抑制するため部分重水素化*p*-ターフェニルを合成し，重水素化ペンタセンを用いることで励起電子スピンに起因する緩和を抑制することに成功した．これら用いて，室温，0.4 T下で^{1}Hスピン偏極率34% を達成した．

不安定核散乱実験応用で，より低エネルギーの不安定核ビームを照射するためにセル法を導入し，偏極薄膜標的の試作を行った．厚さ7 μmのペンタセンをドープした*p*-ターフェニル薄膜を用いて，室温下で^{1}Hスピン偏極率12.9% を達成した．また*trans*-スチルベンのペンタセンドープ単結晶の作製にセル法を用いることで初めて成功し，150 Kで^{1}Hスピン偏極率3.9% を達成した．

NMR分光への応用のためには，任意の分子を高偏極化する汎用性が求められる．本研究では，*o*-ターフェニル，ベンゾフェノンをガラスホストに用いて高偏極化実験を行った．ペンタセンをドープした90 wt%重水素化*o*-ターフェニルガラス，90 wt%重水素化ベンゾフェノンガラスを用いて，120 K， 0.4 T下でそれぞれ^{1}Hスピン偏極率1.5%，0.7% を達成した．さらにこれらに第三分子として2,3,4-トリフルオロ安息香酸，5-フルオロウラシルをドープし，高偏極^{19}Fスピン信号の観測に成功した．

様式7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　立石　健一郎　）		
論文審査担当者	（職）	氏　名
	主 査　教 授	北 川 勝 浩
	副 査　教 授	占 部 伸 二
	副 査　教 授	糸 崎 秀 夫

論文審査の結果の要旨

本論文は、光励起三重項状態を用いた動的核偏極による核スピンの高偏極化とそれが実現可能な環境の多様化の研究に関して述べている。まず、核スピンの到達偏極率が、電子スピンから核スピンへの偏極移動の速度と核スピンの緩和との平衡で決まることから、核スピンの緩和を抑制して到達偏極率を高める研究について述べている。ホスト結晶の*p*-ターフェニル分子の中央のベンゼン環の運動による緩和を部分重水素化によって抑制し、三重項電子スピンに由来する緩和をゲストのペンタセン分子を重水素化することによって抑制した。この二つによって、室温、低磁場（0.4T）環境下で陽子スピン偏極率34%を達成しているが、これは従来の記録を一桁上回る顕著な結果である。光励起三重項状態を用いた動的核偏極は室温で高い核スピン偏極が得られるため様々な応用が期待されるが、不安定核の低エネルギー散乱実験では薄膜状の高偏極標的が、核磁気共鳴分光では被測定分子をドープできるガラス状ホストが求められている。本論文では、前者のためにペンタセンをドープした*p*-ターフェニル単結晶薄膜をセル法によって作製し、室温下で偏極率12.9%を達成しているが、これは薄膜で初めての結果である。さらに、*trans*-スチルベンのペンタセンドープ単結晶薄膜をセル法で作製し、150Kで偏極率3.9%を達成しているが、このドープ単結晶はバルクでは報告がない。後者のためにペンタセンをドープした90%wt重水素化*o*-ターフェニルと90%wt重水素化ベンゾフェノンのガラスをそれぞれ作製し、120K、0.4 T下でそれぞれ偏極率1.5%、0.7%を達成している。これらのガラスに被測定分子として2,3,4-トリフルオロ安息香酸、5-フルオロウラシルをドープし、^{19}Fスピンの高感度分光に成功している。以上のとおり、本論文は核スピンの室温における高偏極化と薄膜およびガラスでの高偏極化について顕著な結果を述べており、博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。