

固液界面における光誘起偏極電子スピン生成

(九大院工¹・理化学研究所²・JST 創発³) ○矢吹 怜也¹・西村 亘生¹・立石 健一郎²・上坂 友洋²・楊井 伸浩^{1,3}

Generation of photo-induced polarized electron spins at solid-liquid interfaces (¹*Grad. Sch. Eng., Kyushu Univ.*, ²*RIKEN Nishina Center for Accelerator-Based Science*, ³*FOREST, JST*), Reiya Yabuki¹, Koki Nishimura¹, Kenichiro Tateishi², Tomohiro Uesaka², Nobuhiro Yanai^{1,3}

Triplet-DNP can enhance NMR sensitivity by using spin-polarized triplet state. However, triplet-DNP for the solution NMR signal has been difficult, because the polarized triplet state is immediately relaxed by the dynamics of polarizing agents. In this study, we aimed to extend the polarization lifetime of triplet state by using solid-liquid interface. A porphyrin derivative TCPP was adsorbed onto aminopropyl silica gel (ASG). ESR spectrum derived from TCPP was observed in toluene and polarization lifetime was as long as 2.7 μ s. Furthermore, in the presence of TEMPO in toluene, electron spin polarization transfer (ESPT) from TCPP to TEMPO was observed. This result indicates that photo-excited triplet electron spins generated at the solid-liquid interface can interact with spins in solution.

Keywords : DEP, Photo-excited triplet state, ESR

Triplet-DNP は光励起三重項状態のスピン偏極を利用することで、室温で NMR の高感度化を実現する機構である^{1,2}。しかし、三重項状態の電子スピン偏極は偏極源の分子運動により即座に緩和されるため、溶液中において高偏極化させることは困難であった。そこで本研究では固液界面に着目し、担体上に偏極源を吸着させて分子運動を抑制することで、偏極三重項状態の長寿命化を目指した。

偏極源である TCPP を ASG に吸着させ (Fig. 1a,b)、時間分解 ESR 測定を行ったところ、トルエン中において TCPP の光励起三重項電子スピン由来の ESR スペクトルが観測された (Fig. 2a)。偏極寿命は 2.7 μ s であり、溶液中の偏極状態の長寿命化に成功した。さらに、TEMPO (Fig.1c) のトルエン溶液を用いて同様の測定を行ったところ、新たに TEMPO 由来の ESR スペクトルが観測され (Fig.2b)、ESPT が起こったことが示唆された。この結果は、固液界面上において生成された光励起三重項電子スピンが溶液中のスピンの相互作用したことを意味している。

1. W. T. Wenckebach et al., *Chem. Phys. Lett.*, **1990**, 165, 6
2. N. Yanai et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2021**, 10, 2645

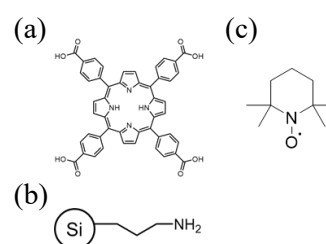


Fig.1 Chemical structures
(a)TCPP, (b)ASG, (c)TEMPO

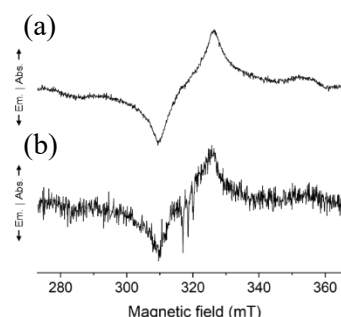


Fig.2 ESR spectra of
TCPP@ASG in (a)toluene,
(b)TEMPO toluene solution