

# 高分子に対する能動核偏極

### 日本原子力研究開発機構 関西光科学研究所

## 熊田高之

kumada.takayuki@jaea.go.jp

目次



## 2. 様々な高分子を偏極する

- 3. 電子線照射試料の核スピン偏極機構
- 4. 中性子散乱法による電子スピンの空間分布の研究



## 中性子小角散乱法 (<u>S</u>mall-<u>A</u>ngle <u>N</u>eutron <u>S</u>cattering)



1. 1nm-0.3µmのメソスケール構造を決定する
 2. 水素を見るのが得意



原子力機構にスピンコントラスト法を導入しよう











予備実験用		JRR-3中性子実験用	PSI
≤ 2 %	到達偏極度	≤ <b>37</b> %	≤ <b>40</b> %
5 min	試料交換	1 h	2 h
3 l/day	液体He消費	50-100 l/day	50 l/day
φ3	試料サイズ	<b>φ25</b>	<b>φ15</b>
_			

PSIと同程度の性能と使い勝手を実現 Phys. B, 404, 2637-2639 (2009).

目次



## 2. 様々な高分子を偏極する

- 3. 電子線照射試料の核スピン偏極機構
- 4. 中性子散乱法による電子スピンの空間分布の研究



目次



- 2. 様々な高分子を偏極する
- 3. 電子線照射試料の核スピン偏極機構
- 4. 中性子散乱法による電子スピンの空間分布の研究







- ・ TEMPO-PSは2x10<sup>19</sup>cm<sup>-3</sup>に極大
- 電子線照射試料(EB-PE)は
  濃度に依存しない











## **Cross Effect**





- 電子スピンx1+核スピンx1
- 禁制遷移
- FrR線幅 << 核ゼーマン
  - ー部の単結晶試料、 トリチルラジカルによる軽水素偏極など



- 電子スピン<mark>x2</mark>+ 核スピンx1
- 許容遷移
- ESR線幅 ≈ 核ゼーマン
  - ・ほとんどはこちら ・緩和(脱偏極)はこの逆順







(a) TEMPO doping (b) e-beam irradiation (b) e-beam irradiation (c) (c) = -beam irradiation(c) (c) = -beam irradiation

TEMPO-doping (均一分布)  $\propto N_e^2$ : 核の近傍に2つの電子スピンが来る確率 EB-irradiation (ペア形成)  $\propto N_e^1$ : 核の近傍に1つのペアが来る確率

0.6 nn at 5 K irr. 3.4 nm at 77K irr.

#### High-frequency dynamic nuclear polarization using biradicals: A multifrequency EPR lineshape analysis

Kan-Nian Hu,<sup>1,2</sup> Changsik Song,<sup>2</sup> Hsiao-hua Yu,<sup>2</sup> Timothy M. Swager,<sup>2</sup> and Robert G. Griffin<sup>1,2,a)</sup>





1.電子線照射試料も"対"で偏極

Biradical [c <sup>-</sup> ]=10 mM	Enhancement at 1.5 $W^a$ $\varepsilon_0$	$e^ e^-$ distance R (Å)
TOTAPOL	$190 \pm 20$	13.1±0.6
BT2E	$175 \pm 20$	$13.3 \pm 0.8$
BT3E	$115 \pm 10$	$15.0 \pm 0.8$
BT4E	$80 \pm 10$	$16.5 \pm 0.9$
TEMPO	$40 \pm 5$	56 <sup>°</sup>

2. 均一分布より"対"のほうが高偏極
 3. e<sup>-</sup>-e<sup>-</sup>間距離に応じて偏極度変化

## 電子線照射試料を偏極する人達への提言





偏極度の照射温度依存性

従来: ラジカルの捕捉サイトが変化?

新提案: ラジカル間距離が変化



- 1. 0.6 nn at 5 K irr. は近すぎ、3.4 nm at 77K irr.は遠すぎだろう。
- 2. D原子のトンネル引き抜き反応は遅い → D化物のほうがラジカル間距離大?

目次



## 2. 様々な高分子を偏極する

## 3. 電子線照射試料の核スピン偏極機構

4. 中性子散乱法による偏極の空間分布の研究

偏極の空間均一性を検証

J. Appl. Cryst. 44, 503 (2011)





片方のみにTEMPOを添加しても、試料全体は均一に偏極



重水素置換不要の多成分複合体の構造決定法として確立



時間分解核スピン偏極法を用いた 電子スピンの空間分布の研究



## 高結晶性ポリエチレン中に蒸気浸透した TEMPOの空間分布決定



J. Chem. Phys. 133, 054504-1-7 (2010).





時分割偏極法の意義と将来展望



<u>J-PARC高強度パルス中性子源</u>

時分割測定と好相性





### 共同研究

- 能田洋平氏、小泉智氏、橋本竹治氏 (原子力機構)

## DNP装置開発、TEMPO導入、電子線照射などへの助言 – 堀川直顕教授(名古屋大)

- Dr. B. van den Brandt and Dr. P. Hautle (PSI)
- 清水裕彦教授、石本茂氏 (KEK)

### 偏極中性子発生

- 鈴木淳市氏、奥隆之氏 (JAEA)

まとめ



- 原子力機構に中性子散乱実験用DNP装置を導入した。
- 酸素分子を吸着させない工夫をした結果、
  ポリエチレン以外の高分子も偏極できるようになった。
- 電子線照射試料では、ラジカル"対"の偏極への寄与を見出した。
  照射温度を変えてペア内電子間距離を最適化→高い偏極度?
- スピンコントラスト法を実用・汎用・信頼性ある構造決定手法として確立。
  時間分解核スピン偏極を用いた構造研究は高度化の余地。