

2024 年度年次報告書

量子・古典の異分野融合による共創型フロンティアの開拓

2023 年度採択研究代表者

楊井 伸浩

東京大学 大学院理学系研究科  
教授

スピン超偏極分子材料の創出に基づく量子医療診断

主たる共同研究者:

倉重 佑輝 (京都大学 大学院理学研究科 准教授)

小堀 康博 (神戸大学 分子フォトサイエンス研究センター 教授)

兵藤 文紀 (岐阜大学 大学院医学系研究科 教授)

## 研究成果の概要

核磁気共鳴を用いた分光法(NMR)や画像化法(MRI)は医療や化学の分野において不可欠な分析手法であるが、核スピンの偏極率が低いために感度が悪いという問題がある。そこで生体内において光励起により発生する電子スピン偏極を利用して核スピンの偏極率を向上させるため、新しい色素材料の開発により生体透過性の高い近赤外光を用いた Chemically-Induced Dynamic Nuclear Polarization (CIDNP) に初めて成功した。

更なる photo-CIDNP の偏極率向上に向け、115 種の消光剤と 4 種の色素の組合せを用いたスクリーニングを行い、36 種の新しい photo-CIDNP 活性な消光剤を同定し、複数の組み合わせにおいて 100 倍を超える大きな偏極率上昇も達成した。また、信号増強には単なる電子移動過程のみならず、ラジカル対の  $g$  値差( $\Delta g$ )の最適化とその拡散挙動が重要であることを明らかにし、究極的に高い photo-CIDNP 性能の達成に向けた設計指針が得られた。

ゲスト分子種に応じて構造を変化させる特徴を有する metal-organic framework (MOF) と室温下で利用可能な三重項量子ビットを組み合わせることで、導入するゲスト分子の種類に応じて量子ビットの量子重ね合わせ状態の保持時間を変化させる新たな量子センシング手法を開発した。

光誘起スピン超偏極は、量子センシングや動的核偏極法といった量子技術に重要である。色素で構成された MOF 骨格における励起子拡散を用いることで電子スピンを効果的に超偏極する「光捕集超偏極」というコンセプトを初めて実証した。

ノイズの多い流体環境において、いかにスピン量子コヒーレンスを制御しながら効率的なエネルギー変換を実現するかを有機分子の立体効果を利用し明らかにした。光誘起量子もつれの生成・移動をラジカル-クロモフォア結合系で起こす光励起四重項状態の電子スピン状態の分子運動活性化によるデコヒーレンス効果と電子スピン偏極機構の詳細を示した。

## 【代表的な原著論文情報】

- 1) Toshiteru Tada, Takuya Shimajiri,\* Koki Nishimura, Naoto Matsumoto, Nobuhiro Yanai\*  
"Dye-quencher pair screening for efficient photo-CIDNP: the role of molecular diffusion"  
*J. Chem. Phys.*, 2025, 162, 104302. (Selected as Editor's Pick)
- 2) Reiya Yabuki, Koki Nishimura, Yuta Sawada, Masaaki Fuki, Yasuhiro Kobori, Nobuhiro Yanai\*  
"Dynamic electron and nuclear spin polarization in solution using porphyrin and tris(2,4,6-trichlorophenyl)-methyl (TTM) radical derivatives"  
*J. Mag. Res. Open* 2025, 22, 100181.
- 3) Akio Yamauchi, Saiya Fujiwara, Nobuo Kimizuka, Mizue Asada, Motoyasu Fujiwara, Toshikazu Nakamura, Nobuhiro Yanai\*  
"Modulation of triplet quantum coherence by guest-induced structural changes in a flexible metal-organic framework"  
*Nature Commun.*, 2024, 15, 7622.
- 4) Tomoyuki Hamachi, Miku Inoue, Masaaki Fuki, Teruyuki Honda, Reiya Yabuki, Bhavesh Parmar, Kiyoshi Miyata, Ken Onda, Takuma Ito, Yuki Kurashige, Yasuhiro Kobori, Nobuhiro Yanai\*  
"Light-Harvesting Spin Hyperpolarization of Organic Radicals in a Metal–Organic Framework"

*J. Am. Chem. Soc.* 2025, 147, 4365–4374.

- 5) Akio Yamauchi, Nobuhiro Yanai\*

"Toward Quantum Noses: Quantum Chemosensing Based on Molecular Qubits in Metal–Organic Frameworks"

*Acc. Chem. Res.* 2024, 57, 20, 2963–2972.

- 6) Yasuhiro Kobori, Yuya Kokado, Kevin Kopp, Tsubasa Okamoto, Masaaki Fuki

"Anisotropic activations controlling doublet–quartet spin conversion of linked chromophore-radical molecular qubits in fluid"

*J. Chem. Phys.* 2025, 162, 054505.