

領域略称名：動的エキシトン
領域番号：20A201

令和5年度
科学研究費助成事業「学術変革領域研究（A）」
に係る中間評価報告書

「動的エキシトンの学理構築と機能開拓」

領域設定期間

令和2年度～令和6年度

令和5年6月

領域代表者 京都大学・大学院工学研究科・教授・今堀 博

目 次

研究組織

1	総括班・総括班以外の計画研究	2
2	総括班・総括班以外の計画研究の研究代表者・研究分担者	4
3	公募研究	8

研究領域全体に係る事項

4	研究領域の目的及び概要	12
5	審査結果の所見で指摘を受けた事項への対応状況	14
6	研究の進展状況及び主な成果	15
7	研究発表の状況	39
8	研究組織の連携体制	44
9	若手研究者の育成に係る取組状況	45
10	アウトリーチ活動に係る取組状況	46
11	研究費の使用状況・計画	47
12	今後の研究領域の推進方策	48
13	総括班評価者による評価	50

研究組織

(令和5年6月末現在。ただし完了又は廃止した研究課題は完了・廃止時現在。)

1 総括班及び総括班以外の計画研究

研究項目[1]	課題番号 研究課題名	研究代表者 氏名	所属研究機関・部局・職	人数[2]
X01 総	20H05831 動的エキシトンの学理構築と機能 開拓	今堀 博	京都大学・工学研究科・教 授	12
A01 計	20H05832 架橋構造を利用した動的エキシト ン相互作用の学理構築	今堀 博	京都大学・工学研究科・教 授	2
A01 計	20H05833 動的エキシトン制御を志向した有 機ドナー・アクセプター材料創成	山田 容子	京都大学・化学研究所・教 授	2
A01 計	20H05834 動的エキシトン制御を志向した有 機無機ドナー・アクセプター材料創 成	作田 絵里	長崎大学・工学研究科・教 授	1
A02 計	20H05835 電子スピン分極の空間映像化によ る光誘起動的エキシトン相互作用 の解析	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	2
A02 計	20H05836 マイクロ波過渡分光法による動的 エキシトンのナノ空間評価	佐伯 昭紀	大阪大学・工学研究科・教 授	1
A02 計	20H05837 固体 NMR による動的エキシトン構 造体の時空間解析	鈴木 克明	京都大学・化学研究所・助 教	1
A02 計	20H05838 広帯域時間分解分光による動的エ キシトン時間発展の追跡	山方 啓	岡山大学・学術研究院・環 境生命自然科学学域・教授	2
A02 計	20H05839 動的エキシトンの理論	東 雅大	京都大学・工学研究科・准 教授	2
A03 計	20H05840 動的エキシトン解析に基づく材料 設計とその応用	梶 弘典	京都大学・化学研究所・教 授	1
A03 計	20H05841 動的エキシトン利用を志向した機 能性有機半導体材料開発と太陽電 池応用	家 裕隆	大阪大学・産業科学研究所・教授	5

A03 計	20H05842 動的エキシトンを利用した細胞膜 機能の光制御	村上 達也	富山県立大学・工学研究 科・教授	2
A03 計	20H05843 動的エキシトン光増感分子触媒に よるアルカンの sp^3C-H 結合変換反 応の開発	三ツ沼 治信	東京大学・薬学系研究科・ 助教	1
総括班及び総括班以外の計画研究 計 13 件 (廃止を含む)				

[1] 総：総括班、計：総括班以外の計画研究

[2] 研究代表者及び研究分担者の人数（辞退又は削除した者を除く。）

2 総括班及び総括班以外の計画研究の研究代表者・研究分担者

研究項目：X01

研究課題名：動的エキシトンの学理構築と機能開拓

代表／ 分担	研究者氏名	所属研究機関・部局・職	役割分担
代表	今堀 博	京都大学・工学研究科・教授	全体の総括、動的エキシトン創成研究の取りまとめ、ドナー・アクセプターモデル系の学理構築研究の取りまとめ
分担	山田 容子	京都大学・化学研究所・教授	動的エキシトンに関する事務取りまとめ
分担	作田 絵里	長崎大学・工学研究科・教授	動的エキシトンに関連した女性研究者育成支援と動的エキシトンに関する共同研究
分担	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	動的エキシトン解析の取りまとめ及び国際活動支援
分担	佐伯 昭紀	大阪大学・工学研究科・教授	動的エキシトン解析共通機器整備と動的エキシトンに関する広報
分担	鈴木 克明	京都大学・化学研究所・助教	動的エキシトンに関連した女性研究者育成支援
分担	山方 啓	岡山大学・学術研究院・環境生命自然科学学域・教授	動的エキシトンに関する広報
分担	東 雅大	京都大学・工学研究科・准教授	動的エキシトンに関連した若手研究者育成支援
分担	梶 弘典	京都大学・化学研究所・教授	動的エキシトン機能研究の取りまとめ、産学連携支援、及び有機発光素子の学理構築と機能向上研究の取りまとめ
分担	家 裕隆	大阪大学・産業科学研究所・教授	産学連携支援及び有機太陽電池の学理構築と機能向上研究の取りまとめ
分担	村上 達也	富山県立大学・工学研究科・教授	動的エキシトンに関する広報及び合成・生命機能開拓研究の取りまとめ
分担	三ツ沼 治信	東京大学・大学院薬学系研究科・助教	動的エキシトンに関連した若手研究者育成支援
合計 12 名			

研究項目 : A01**研究課題名 : 架橋構造を利用した動的エキシトン相互作用の学理構築**

代表／ 分担	研究者氏名	所属研究機関・部局・職	役割分担
代表	今堀 博	京都大学・工学研究科・教授	架橋構造を持つドナー・アクセプター分子の合成、物性及び太陽電池特性評価の実施と総括
分担	梅山 有和	兵庫県立大学・工学研究科・教授	架橋構造を持つドナー・アクセプター分子の合成、物性及び太陽電池特性評価
合計 2 名			

研究項目 : A01**研究課題名 : 動的エキシトン制御を志向した有機ドナー・アクセプター材料創成**

代表／ 分担	研究者氏名	所属研究機関・部局・職	役割分担
代表	山田 容子	京都大学・化学研究所・教授	動的エキシトン制御を志向した有機ドナー・アクセプター材料合成、物性評価と総括
分担	松尾 恭平	京都大学・化学研究所・助教	動的エキシトン制御を志向した有機ドナー・アクセプター材料合成、デバイス特性評価
合計 2 名			

研究項目 : A01**研究課題名 : 動的エキシトン制御を志向した有機無機ドナー・アクセプター材料創成**

代表／ 分担	研究者氏名	所属研究機関・部局・職	役割分担
代表	作田 絵里	長崎大学大学院・工学研究科・教授	動的エキシトン制御を志向した有機無機ドナー・アクセプター材料の合成と物性評価と総括
合計 1 名			

研究項目 : A02**研究課題名 : 電子スピン分極の空間映像化による光誘起動的エキシトン相互作用の解析**

代表／ 分担	研究者氏名	所属研究機関・部局・職	役割分担
代表	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	電子スピン分極計測と解析
合計 1 名			

研究項目：A02

研究課題名：マイクロ波過渡分光法による動的エキシトンのナノ空間評価

代表／ 分担	研究者氏名	所属研究機関・部局・職	役割分担
代表	佐伯 昭紀	大阪大学大学院・工学研究 科・教授	マイクロ波過渡分光法による動的エキシトンのナノ空間評価の実施と総括
合計 1 名			

研究項目：A02

研究課題名：固体 NMR による動的エキシトン構造体の時空間解析

代表／ 分担	研究者氏名	所属研究機関・部局・職	役割分担
代表	鈴木 克明	京都大学・化学研究所・助教	固体 NMR による動的エキシトン構造体の時空間解析
合計 1 名			

研究項目：A02

研究課題名：広帯域時間分解分光による動的エキシトン時間発展の追跡

代表／ 分担	研究者氏名	所属研究機関・部局・職	役割分担
代表	山方 啓	岡山大学・学術研究院・ 環境生命自然科学学域・ 教授	可視から中赤外域の過渡吸収分光計測を用いたドナー・アクセプター分子の電荷分離評価の実施と総括
合計 1 名			

研究項目：A02

研究課題名：動的エキシトンの理論

代表／ 分担	研究者氏名	所属研究機関・部局・職	役割分担
代表	東 雅大	京都大学大学院・工学研究 科・准教授	動的エキシトンを解析可能な理論手法の開発および動的エキシトンによる機能発現機構の理論解析
合計 1 名			

研究項目：A03

研究課題名：動的エキシトン解析に基づく材料設計とその応用

代表／ 分担	研究者氏名	所属研究機関・部局・職	役割分担
代表	梶 弘典	京都大学・化学研究所・教授	動的エキシトン解析に基づく材料設計・合成、物性評価とデバイス応用
合計 1 名			

研究項目：A03

研究課題名：動的エキシトン利用を志向した機能性有機半導体材料開発と太陽電池応用

代表／ 分担	研究者氏名	所属研究機関・部局・職	役割分担
代表	家 裕隆	大阪大学・産業科学研究所・教授	動的エキシトン制御を志向した有機太陽電池の材料合成、物性評価と総括
分担	東野 智洋	京都大学大学院・工学研究科・准教授	動的エキシトン制御を志向した色素増感太陽電池の材料合成、物性評価
合計 2 名			

研究項目：A03

研究課題名：動的エキシトンを利用した細胞膜機能の光制御

代表／ 分担	研究者氏名	所属研究機関・部局・職	役割分担
代表	村上 達也	富山県立大学大学院・工学研究科・教授	動的エキシトンの生物医学応用のためのドラッグデリバリーシステムの開発
分担	沼田 朋大	秋田大学大学院・医学系研究科・教授	動的エキシトンの細胞・動物における電気生理学的機能解析
合計 2 名			

研究項目：A03

研究課題名：動的エキシトン光増感分子触媒によるアルカンの sp^3C-H 結合変換反応の開発

代表／ 分担	研究者氏名	所属研究機関・部局・職	役割分担
代表	三ツ沼 治信	東京大学大学院・薬学研究科・助教	動的エキシトン光増感分子触媒の合成、物性評価及び有機合成反応の評価と総括
合計 1 名			

3 公募研究

研究項目[1]	課題番号 研究課題名	研究期間	研究代表者 氏名	所属研究機関・部局・職	人数 [2]
A01 公	21H05385 動的エキシトン制御を志向した新奇箱型電子受容体の開発	令和3年度 ～ 令和4年度	秋山 みどり	京都大学・工学研究科・助教	1
A01 公	21H05397 分子軌道を制御した新規有機半導体材料の開発	令和3年度 ～ 令和4年度	斎藤 慎彦	広島大学・先進理工系科学研究科・助教	1
A01 公	21H05399 塗布デバイスを志向した動的二重項エキシトン材料創生	令和3年度 ～ 令和4年度	アルブレヒト 建	九州大学・先導物質化学研究所・准教授	1
A01 公	21H05400 動的エキシトンを実現する軸不斉発光錯体の創製	令和3年度 ～ 令和4年度	小野 利和	九州大学・工学研究院・准教授	1
A01 公	21H05404 CT 相互作用を環状配列した動的エキシトンの創成	令和3年度 ～ 令和4年度	湯浅 順平	東京理科大学・理学部・准教授	1
A01 公	21H05408 動的エキシトン制御による高色純度青色 TADF 材料の開発	令和3年度 ～ 令和4年度	小田 晋	関西学院大学・理学部・助教	1
A02 公	21H05384 有機太陽電池の動的エキシトン解離過程への非フラウンアクセプター分子四重極の影響	令和3年度 ～ 令和4年度	吉田 弘幸	千葉大学・工学研究院・教授	1
A02 公	21H05394 ドナー/アクセプター界面における動的エキシトンの高速電荷分離メカニズムの解明	令和3年度 ～ 令和4年度	玉井 康成	京都大学・工学研究科・助教	1
A02 公	21H05395 多重励起技術による動的エキシトンの対間距離ダイナミクスの可視化	令和3年度 ～ 令和4年度	五月女 光	大阪大学・基礎工学研究科・助教	1
A02 公	21H05396 テラヘルツ分光法による有機太陽電池の動的エキシトンと電荷キャリアの計測と解析	令和3年度 ～ 令和4年度	太田 薫	神戸大学・分子フォトサイエンス研究センター・研究員	1
A02 公	21H05403 一重項分裂における動的エキシトン解析	令和3年度 ～ 令和4年度	羽曾部 卓	慶應義塾大学・理工学部・教授	1
A02 公	21H05405 バンド伝導性単結晶有機半導体 D・A 界面における非局在フレンケル励起子の物性探索	令和3年度 ～ 令和4年度	中山 泰生	東京理科大学・理工学部・准教授	1

A02 公	21H05407 分子集合体の動的エキシトン現象 に対する実時間シミュレーション 手法の開発と応用	令和3年度 ～ 令和4年度	浦谷 浩輝	早稲田大学 先進理工学部 化学・助教	1
A02 公	21H05412 コヒーレント分子振動誘起による 電荷分離エキシトンの時空間制御	令和3年度 ～ 令和4年度	木村 謙介	理化学研究所・開拓研究本 部・基礎科学特別研究員	1
A03 公	21H05388 動的エキシトンを利用した硫黄カ チオンラジカルの触媒的発生と結 合形成反応への応用	令和3年度 ～ 令和4年度	長尾 一哲	京都大学・化学研究所・助教	1
A03 公	21H05390 動的エキシトンを利用する可視光 駆動型ラジカル発生法の開発	令和3年度 ～ 令和4年度	南保 正和	名古屋大学・トランスフォ ーマティブ生命分子研究 所・特任准教授	1
A03 公	21H05401 有機発光材料の動的エキシトン過 程の理解と機能開拓	令和3年度 ～ 令和4年度	儘田 正史	九州大学・工学研究院・助教	1
A03 公	21H05406 有機薄膜太陽電池界面における電 荷移動型エキシトンの解離と動的 過程	令和3年度 ～ 令和4年度	村岡 梓	日本女子大学・理学部・准教 授	1
A03 公	21H05411 動的エキシトンを利用した新原理 フォトンアップコンバージョン	令和3年度 ～ 令和4年度	伊澤 誠一郎	東京工業大学・科学技術創 成研究院・准教授	1
A03 公	21H05413 動的エキシトンの仮想スクリー ニングによる有機 EL 材料の探索と 実用	令和3年度 ～ 令和4年度	相澤 直矢	大阪大学・工学研究科・助教	1
A01 公	23H03937 ジピリンナノアレイにおける動的 エキシトンの発現および解析	令和5年度 ～ 令和6年度	坂本 良太	東北大学・理学研究科・教授	1
A01 公	23H03941 遷移金属錯体を内包した複合体結 晶の動的エキシトンの解明	令和5年度 ～ 令和6年度	堀内 新之介	東京大学・総合文化研究科・ 講師	1
A01 公	23H03944 キラリティとドナー・アクセプタ ー構造の融合による超高効率円偏 光発光材料の創製	令和5年度 ～ 令和6年度	中野 幸司	東京農工大学・工学(系)研 究科(研究院)・准教授	1
A01 公	23H03947 硫黄挿入型ペリレンビスイミドの 活用による動的エキシトン界面の 創製	令和5年度 ～ 令和6年度	福井 識人	名古屋大学・工学研究科・講 師	1

A01 公	23H03950 新奇箱型電子受容性分子を用いた動的エキシトンの学理構築	令和5年度 ～ 令和6年度	秋山 みどり	京都大学・工学研究科・助教	1
A01 公	23H03955 動的エキシトンに基づく高効率有機りん光材料の開発	令和5年度 ～ 令和6年度	谷 洋介	大阪大学・理学研究科・助教	1
A01 公	23H03964 動的エキシトン解析に資する環状集積型 π 電子系の創成	令和5年度 ～ 令和6年度	高瀬 雅祥	愛媛大学・理工学研究科(理学系)・准教授	1
A01 公	23H03966 キラルな塗布型動的二重項エキシトン材料創製	令和5年度 ～ 令和6年度	山下 建 (アルブレヒト建)	九州大学・先端物質化学研究所・准教授	1
A01 公	23H03973 環状動的エキシトンをテンプレートとする電子ドナー・アクセプターのオリゴマー配列	令和5年度 ～ 令和6年度	湯浅 順平	東京理科大学・理学部・教授	1
A02 公	23H03939 有機太陽電池のバルクヘテロ接合界面構造と分子四重極のエキシトン解離過程への影響	令和5年度 ～ 令和6年度	吉田 弘幸	千葉大学・工学研究院・教授	1
A02 公	23H03942 光エネルギー変換における動的エキシトンの基礎機構の理論的解明	令和5年度 ～ 令和6年度	田村 宏之	東京大学・先端科学技術研究センター・特任准教授	1
A02 公	23H03945 三重項エキシトンのスピン副準位ダイナミクスの解明	令和5年度 ～ 令和6年度	生駒 忠昭	新潟大学・自然科学系・教授	1
A02 公	23H03951 動的エキシトンのオフセットレス電荷分離メカニズムの解明	令和5年度 ～ 令和6年度	玉井 康成	京都大学・工学研究科・助教	1
A02 公	23H03956 超高速イメージングによる不均一ナノ環境を駆ける動的エキシトンの拡散解析	令和5年度 ～ 令和6年度	五月女 光	大阪大学・基礎工学研究科・助教	1
A02 公	23H03976 仮想空間における高解像度実時間観察を通じた動的エキシトン現象の理解と制御	令和5年度 ～ 令和6年度	浦谷 浩輝	京都大学・工学研究科・特定助教	1
A02 公	23H03979 ドナー・アクセプターモデル二次元系における動的エキシトンの極限時空間計測	令和5年度 ～ 令和6年度	木村 謙介	国立研究開発法人理化学研究所・開拓研究本部・基礎科学特別研究員	1

A03 公	23H03958 動的エキシトンの仮想スクリーニングによる有機 EL 材料の開発	令和 5 年度 ～ 令和 6 年度	相澤 直矢	大阪大学・工学研究科・助教	1
A03 公	23H03961 ベタイン型ラジカルの動的エキシトン効果の解明と酸化反応連結型 CO ₂ 光還元への応用	令和 5 年度 ～ 令和 6 年度	松原 亮介	神戸大学・理学研究科・准教授	1
A03 公	23H03975 非フラーレン型有機薄膜太陽電池の創電過程におけるエキシトン・ダイナミクス	令和 5 年度 ～ 令和 6 年度	村岡 梓	日本女子大学・理学部・准教授	1
A03 公	23H03978 動的エキシトンを利用した青色発光の光アップコンバージョン法の開発	令和 5 年度 ～ 令和 6 年度	伊澤 誠一郎	東京工業大学・科学技術創成研究院・准教授	1
公募研究 計 40 件 (廃止を含む)					

[1] 公：公募研究

[2] 公募研究は研究代表者が 1 名で実施

研究領域全体に係る事項

4 研究領域の目的及び概要

研究領域全体を通じ、本研究領域の研究目的及び全体構想について、応募時の領域計画書を基に、具体的かつ簡潔に2頁以内で記述すること。なお、記述に当たっては、どのような点が「これまでの学術の体系や方向を大きく変革・転換させる」ものであるか、研究の学術的背景や領域設定期間終了後に期待される成果等を明確にすること。

光化学は、エレクトロニクス、エネルギー、医薬・医療、機能性材料など現代社会において多様な貢献を期待されている。その根幹を司る分子系ドナー・アクセプター(D・A)相互作用では、今まで電荷移動(CT)を、クーロン相互作用によるマーカス型の電子移動理論で解釈してきた。しかし、D・A分子系では(ここで局所励起(LE)状態、CT状態、電荷分離(CS)状態の総称として「エキシトン」を定義する)それ以外にも、原子核運動(振動・回転・ゆらぎ)・集団運動(格子振動・フォノン)と電子・スピンの振る舞いが時間発展的に相互にからみあって働くために(これを「動的効果」と定義する)、従来の捉え方では破綻をきたしている(図1)。例えば近年、有機太陽電池(OPV)の発展が目覚ましいが、この光電流生成の仕組みを従来の枠組みで理解するには限界があり、高効率OPV実現の足かせになっている。さらに、光反応初期におけるこの動的効果を正しく理解するための、精密計測や理論体系は未開拓である。従って人類がD・A相互作用を自在に操るにはほど遠い状況にあり、OPV、有機発光素子(OLED)の高性能化のみならず、光を使った医薬・医療、有機材料の新規機能実現の深刻なボトルネックになっている。本研究では、動的エキシトン効果を利用する精緻な分子設計と、本研究メンバーが独自に構築してきた、世界を先導する高分解能計測・理論的精密解析による分野融合により上記課題を解決し、D・A相互作用の学術の体系を大きく変革・転換させる。また動的エキシトンにおけるスピン状態を含めた、電子状態間の変換による多様な光機能開拓を、動的相互作用の深い理解に基づく、分子構造と運動性の巧妙な時空間制御で実現する。

従来の電子移動反応理論(マーカス理論)では、D・A間のCTは軌道の重なり(電子的相互作用)、自由エネルギー差などのパラメーターにより記述され、これによりD・A相互作用の理解が多方面に進展したことでノーベル化学賞(1992年)につながった。しかし、一方で硬直的な研究が主流となる結果を招いており、動的効果を活用する阻害要因になっている。それに関連して、第一原理計算、ハイブリッド量子力学/分子力学(QM/MM)法、分子動力学法などにおいて、原子核あるいは電子スピンの動的挙動も考慮する理論的解析法が発展してきている。一方、原子核や格子の運動性が電子-正孔間の静電引力を上回るなどの動的効果が、複雑・不均一系において発揮する様子を時空間領域で選別し、観測する計測は進んでいない。さらに、スピン変換を含む反応速度に関する、動的効果の理論的評価においては計測との乖離が著しく大きく、計算化学は発達途上にあると言わざるを得ない。そのため、動的効果を積極的に活用し自在に操作する光機能分子の開発には至っていない。図2は、マーカス理論から導かれる反応速度の自由エネルギー差依存性(線形型効果)が、動的効果の導入によって操作可能であることを模式的に示している。このような非線形に働く動的効果を計測・理論の両面から正しく理解し、さらにそれら知見を有効活用する物質開発を行うことで、電荷分離などの反応効率を促進させ、逆にエネルギー損失をもたらす反応性を抑制させるなど、自在に反応性を操ることができる。本領域では、D・A系の創製とD・Aモデル系の学理構築(研究課題1)、

従来の電子移動反応理論(マーカス理論)では、D・A間のCTは軌道の重なり(電子的相互作用)、自由エネルギー差などのパラメーターにより記述され、これによりD・A相互作用の理解が多方面に進展したことでノーベル化学賞(1992年)につながった。しかし、一方で硬直的な研究が主流となる結果を招いており、動的効果を活用する阻害要因になっている。それに関連して、第一原理計算、ハイブリッド量子力学/分子力学(QM/MM)法、分子動力学法などにおいて、原子核あるいは電子スピンの動的挙動も考慮する理論的解析法が発展してきている。一方、原子核や格子の運動性が電子-正孔間の静電引力を上回るなどの動的効果が、複雑・不均一系において発揮する様子を時空間領域で選別し、観測する計測は進んでいない。さらに、スピン変換を含む反応速度に関する、動的効果の理論的評価においては計測との乖離が著しく大きく、計算化学は発達途上にあると言わざるを得ない。そのため、動的効果を積極的に活用し自在に操作する光機能分子の開発には至っていない。図2は、マーカス理論から導かれる反応速度の自由エネルギー差依存性(線形型効果)が、動的効果の導入によって操作可能であることを模式的に示している。このような非線形に働く動的効果を計測・理論の両面から正しく理解し、さらにそれら知見を有効活用する物質開発を行うことで、電荷分離などの反応効率を促進させ、逆にエネルギー損失をもたらす反応性を抑制させるなど、自在に反応性を操ることができる。本領域では、D・A系の創製とD・Aモデル系の学理構築(研究課題1)、

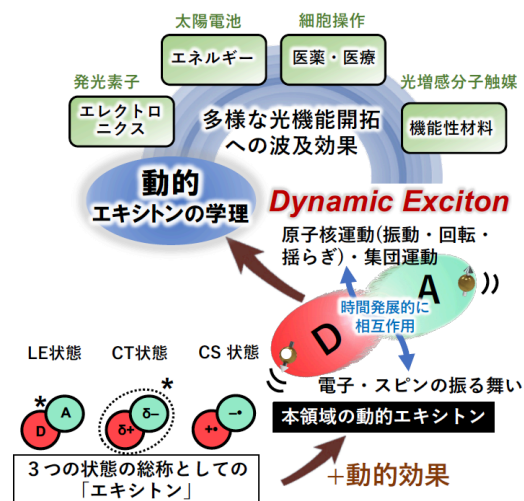


図1. 本研究の目的

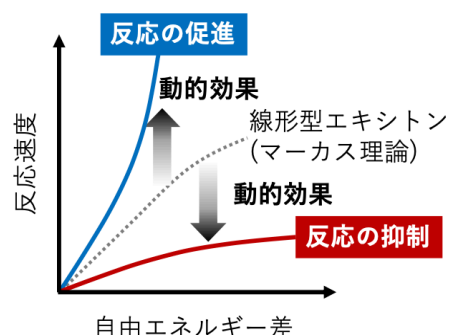


図2. 動的エキシトンの利用で反応性を自在に操る

OLED、OPV の学理構築と機能向上(研究課題 2,3)、合成・生命機能開拓 (光細胞操作、光レドックス触媒) (研究課題 4)に着目する。分野融合を基盤とする枠組みにより、図 2 の非線形な動的エキシトン効果を後述する動的エキシトン創成(A01)、解析(A02)、機能(A03)の 3 班で評価・解析する。D・A 分子の動的相互作用を有効に引き出す A01 班の精緻設計・合成、A02 班による先端的磁気共鳴法、時間分解分光計測、計算化学手法を用いた、スピンや分子・格子振動による相互作用機構の解明を経て、A03 班の実在系では D・A 相互作用が階層構造を有する多様な複雑系の光機能開拓に直結させる(図 3)。動的エキシトンの統一的学理構築と多方面への展開により、既存の光化学の枠から飛躍した新興・融合領域分野としての「動的エキシトン学」を興す(「強い先端的部分の発展・飛躍的展開などが期待できる基礎的研究」に該当)。



図 3. 研究構想の模式図

本提案では「動的エキシトン」の視点に立ち、LE 状態、CT 状態、CS 状態について、D・A 相互作用をスピンと分子運動効果の観点より解明する。概念的には、スピン状態を含めた上記の電子状態間の変換を、軌道の重なりや分子のコンフォメーション、運動性の巧妙な時空間制御で実現する。これにより OLED では、電流注入により 75%の統計的確率で生じる励起三重項を、スピン軌道相互作用(SOC)で一重項へと変換させる効率的電界発光に直結させ、OPV では、一重項再結合による損失をゼロに抑える、超高効率な光電流生成に直結させる。電子雲による軌道の重なりを核の運動と連動させる振電相互作用(電子状態と分子振動との相互作用)を理解し適切に活用すれば、電荷や励起状態の生成とそれらの時空間的位置も自在に操ることができる)。このように各種の動的相互作用を操る精巧な分子設計で、電荷解離、再結合、発光を合理的に制御する研究は世界的にも行われていない。本領域は関連分野融合により、これら学理構築および機能開拓を世界に先駆け一貫した戦略により系統的に行う極めて独創性の高いものである。本領域が取り組む上記の研究課題 1-4 と終了後に期待できる成果は以下のとおりである。

1. D・A 系創製と D・A モデル系の学理構築：今堀、小堀らは、分子内光電荷分離において初期に生成する一重項電荷分離状態では、基底状態へ電荷再結合失活する過程と三重項 CT 状態を経由する三重項電荷分離過程が競争することを、明らかにしている。これは電子的相互作用に強く依存するが、励起状態の寄与を含んだ一重項電荷分離状態と中間体である三重項 CT 状態との SOC による動的混合により、三重項電荷分離過程が加速化されている。本知見のバルクヘテロ接合 OPV への有用性実証により、高効率な電荷生成の指針を提供できる。また、これらに資する D・A 分子を開発していく。

2. 有機発光素子の学理構築と機能向上：TADF による電界発光では、1 分子中、または分子間に D・A 相互作用を組み込むことで、CT 性を帯びかつ有効な軌道の重なりをもつ励起状態生成が発光特性に重要な鍵を握る。特に、三重項・一重項変換制御のために、励起三重項・一重項状態のエネルギー差を小さくし、同時に SOC を大きくする設計が、梶らにより進められてきた。この CT 性電子状態やスピン変換を決める SOC 機構と核の運動効果の理解は基礎・応用面で極めて重要であり、高効率化の優位性を示す今後の展開が可能である。

3. 有機太陽電池の学理構築と機能向上：OPV に用いられる薄膜材料は、結晶性非晶性を併せ持つ不均一な分子集合体で構成されている。OLED もデバイス是非晶薄膜によって形成され、分子のコンフォメーション、凝集構造は不均一であり、D・A 相互作用の立体構造や運動性の不均一性を解析することは極めて困難であった。小堀らはこの問題を打開するため、異なる時空間領域で生成する中間体の立体構造を非破壊的に調べる映像化解析技術を開発した。これは、オングストローム領域の分解能を持ったナノ秒時間分解構造解析を可能にする優位性を持ち、今後の展開が望まれる。この知見を今堀、家らが先端的に進めている非フラーレンアクセプターの分子開発に還元することで、飛躍的な高効率化に結びつける。

4. 合成・生命機能開拓：今堀・村上らは、生きた細胞の細胞膜に D-A 連結分子を導入すると、光照射下で生じた電荷分離状態により、細胞膜電位が変化し、イオンチャンネルが不活性化することを見出している。しかし、膜電位変化速度が遅いなど機構は不明な点が多い。合理的な D-A 連結分子の開発、計算化学・物理化学・生物化学的手法を通じて機構解明を行い、神経系疾患の治療に寄与する優位性が期待される。また、光レドックス触媒を用いた有機合成反応機構の解明を通じて、有機反応の多様化を図る。

5 審査結果の所見で指摘を受けた事項への対応状況

研究領域全体を通じ、審査結果の所見において指摘を受けた事項があった場合には、当該指摘及びその対応状況等について、具体的かつ簡潔に2頁以内で記述すること。

審査意見の所見で、「全体的にバランスが取れた構成にはなっているものの、理論化学・生物化学・有機光化学分野がやや手薄であるとも思えるので、公募研究でカバーするなどの工夫が望まれる。また、動的エキシトンという概念がやや不明確であり、マーカス理論を下敷きとしつつそれでは扱えないスピン軌道相互作用、分子のコンフォメーション変化などの効果を検討することで、より精密で定量的な議論を可能にする学理を構築するとした方が理解しやすいこと、あまり“動的”という言葉で研究を縛らないこと、にも留意することが望まれる。」との指摘をいただいた。

1点目に関しては、一期公募研究で理論化学を専門とする、浦谷、村岡、光有機化学（光レドックス触媒反応）を専門とする長尾、南保が参画した。また、二期公募研究では理論化学を専門とする、浦谷、村岡、田村、光有機化学（光レドックス触媒反応）を専門とする松原が加わった。残念ながら、一期、二期とも生物化学分野からの公募研究への応募が非常に少なく、同分野からの採択に至らなかった。そこで、計画研究代表者である村上の研究分担者として、生物化学を専門とする、沼田（秋田大学大学院医学系研究科・教授）に加わってもらった。

2点目に関しては、「エキシトン」をドナー・アクセプター分子系における局在励起状態、電荷移動状態、電荷分離状態の電子とホール対に着目した総称とすること、「動的エキシトン」は原子核運動（振動、回転、揺らぎ）とそれらの集団運動（格子振動・フォノン、特にエントロピー効果）が電子とスピンの振る舞いに時間発展的に相互に与える効果を基礎的に解明し、実際のイノベーションにつなげる学問体系、とよりわかりやすく定義した。このコンセプトを普及させるために、A01-03 班長である今堀、小堀、梶が共著で総説を米国化学会学術誌に執筆した（Manipulation of Charge-Transfer States by Molecular Design: Perspective from “Dynamic Exciton”, *H. Imahori, *Y. Kobori, and *H. Kaji, *Acc. Mater. Res.* **2021**, *2*, 501）。この総説は ACS Editor Choice に選出された。また、日本語でも今堀が総説を執筆した（電荷移動光化学と「動的エキシトン」, 光化学 (*Koukagaku*) **2021**, *52*, 131)。さらに領域代表である今堀が 2022 年度日本化学会賞を受賞した際に Award Account を執筆し、そのコンセプトを紹介した（Molecular Photoinduced Charge Separation: Fundamental and Application, *H. Imahori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (Award Account) **2023**, *96*, 339)。

審査意見の留意事項で、「研究項目 A03 のうち計画研究「動的エキシトン光増感分子触媒によるアルカンの $\text{sp}^3\text{C-H}$ 結合変換反応の開発」については、計両研究代表者の研究実績から判断される研究遂行能力及び研究計画から判断される実現可能性について、他の計画研究に比べて見劣りするとの意見が複数の委員から出された。このため、充足率を他の課題より下げている。当該計画研究の推進について、更なる検討が求められる。また、研究計画調書に誤った記述が散見され、研究者として未熟であるとの指摘があった。領域代表者は同計画研究代表者について格別の指導が求められる。」との指摘をいただいた。

留意事項に関しては、2020 年 12 月 26 日に本人と班長 3 名を交えた Zoom 面談を実施し、2020 年 2 月 24 日、4 月 20 日、6 月 22 日、10 月 14 日には研究課題 4 報告会、11 月 5 日にはサイトビジットで研究の進捗状況を討議した。また、時間分解過渡吸収分光測定（山方）、時間分解電子スピン共鳴分光測定（小堀）、理論解析（東）を駆使した領域内共同研究で、光レドックス触媒反応の詳細な反応機構の解明に初めて成功するなど（H. Fuse, Y. Irie, M. Fuki, Y. Kobori, K. Kato, A. Yamakata, M. Higashi, *H. Mitsunuma, *M. Kanai, Identification of a Self-Photosensitizing Hydrogen Atom Transfer Organocatalyst System, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 6566）、顕著な研究成果も上がってきている。また、2022 年にさきがけ「調和物質変換」にも採択されている。

その後の審査意見の所見では、問題となるような指摘は受けておらず、順調に領域の研究は進捗していると言える。

6 研究の進展状況及び主な成果

(1) 及び (2) について、計画研究及びそれと連携している公募研究ごとに、具体的かつ簡潔に記述すること。
(一つの計画研究及び連携する公募研究で2頁以内)

(1) 領域設定期間内及び中間評価実施時までには何をどこまで明らかにしようとし、中間評価実施時までにはどこまで研究が進展しているのか

(2) 各計画研究で得られた成果、及びそれぞれの計画研究と連携している公募研究で得られた成果について、(計画研究・連携する公募研究の順で記載すること。なお、本研究領域内の共同研究等による成果の場合はその旨を明確にすること。)

A01 計画班 研究課題名：架橋構造を利用した動的エキシトン相互作用の学理構築

研究代表：今堀 博 京都大学大学院・工学研究科・教授

研究分担：梅山 有和 兵庫県立大学・工学研究科・教授

(1) 本研究では、D・A を、共有結合や配位結合により架橋することで、孤立系または凝集系における光電荷分離モデル系を創出する。それらを用いて、光電荷分離過程において D・A 分子の動的相互作用を有効に引き出すための学理を構築し、OPV の高効率化に向けた材料設計指針を得る。①共有結合を用いる系では、D・A 分子間の距離や配向が明確であり、架橋子を介した D・A 間の軌道の

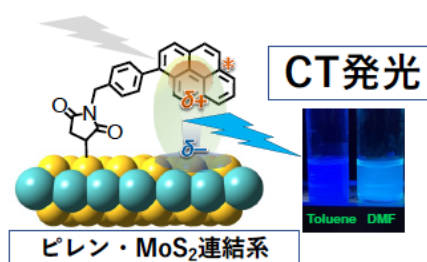


図1 無機有機 D-A 連結分子モデル

重なりが精密に制御され、選択的な振動励起が可能な D-A 連結モデル系を系統的に創出する(以下、化学結合で連結された場合を-で示す)。これにより架橋子を含めた D・A 分子の核の配置や運動性が、SOC によるスピン変換や CT 状態・CS 状態に与える影響を詳細に調べる。また、②A 分子会合体と D-A 連結モデル系を同時集積する、③有機/無機ヘテロ光電荷分離界面を作製する、④配位結合を利用して基板上に金属有機構造体を構築(SURMOF)することで、D・A 分子をより精密に配列制御し、凝集系 D/A 界面構造のモデル系を構築する(以下、界面を/で示す)。振動励起の有無や、集積構造・配位・細孔構造の違いに起因する分子運動性の違いが、光電荷分離挙動に与える影響を調べる。さらに上記の知見を踏まえて、⑤新規な A-D-A 連結型非フラーレンアクセプター(NFA)を設計し、膜構造、光物性、および太陽電池特性の相関を解明、⑥全フッ素化キュバン(*Science* **2022**, 377, 756)の電子移動特性の解明、を検討している。

(2) ①~④に関して、目的分子を合成しており、構造、光物性、理論的評価に関して、計画班山方、東、鈴木、公募班五月女、玉井、伊澤、秋山らと研究を進めている。③において、**有機分子と原子層無機二次元材料の連結系合成に成功し、特異な CT 発光を見出した**(図1,山方、東との共同研究：投稿中)。また、⑤において、NFA の D 部位にナフタレンを用いた分子、A 部位に位置選択的に臭素原子を導入した NFA 異性体を合成し、膜構造、光物性、および太陽電池特性の相関を解明した(山方、佐伯、玉井との共同研究：*Polymer J.* **2023**, 55, 463; *Sus. Energy Fuels* **2021**, 5, 2028; *ACS Appl. Energy Mater.* **2021**, 4, 14022)。

A01 計画班 研究課題名：動的エキシトン制御を志向した有機ドナー・アクセプター材料創成

研究代表：山田 容子 京都大学・化学研究所・教授

研究分担：松尾 恭平 京都大学・化学研究所・助教

(1) 歪んだ曲面 π 構造を有する化合物は、多彩な方向に向いた p 軌道をもちながらも分子全体に非局在化した分子軌道をもつことができ、広い π 平面と曲面構造により、高い電荷キャリア移動度などの優れた有機半導体特性と SOC の増大の両立できるのではないかと。また結晶性に適度な非晶性を導入する新しい D/A 界面や BHJ 層のナノ構造制御により、分子構造の熱的ゆらぎを巧みに利用して、動的エキシトンのダイナミクス解明に貢献できるのではないかと。これらの問いに対し本研究では、動的エキシトン制御を志向した有機ドナー・アクセプター(D・A)材料の創成と精密な薄膜構造制御により、本領域に貢献する。特に、前駆体法による①スピン軌道相互作用(SOC)の制御に着目した曲面 π が導入された新規 D・A 材料の創成；②D/A 界面(以下、界面を/で示す)とバルクヘテロ接合(BHJ)層の構造・性能制御による動的エキシトンの学理構築への貢献を目的として研究を行う。

(2) ①曲面 π を導入したアザシクラセンの前駆体の合成に成功した(図 1、*Eur. J. Org. Chem.* **2022**, e202200621)。また、通常電子アクセプターとして用いられるフラーレンを電子ドナー、キサンテンをアクセプターにした連結化合物の合成とその光化学特性について検討した(計画班山方との共同研究、*Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 23, 3377)。②D/A 界面の構造・性能制御のために、まずドナー材料であるテトラベンゾポルフィリン誘導体の溶液プロセスによる薄膜構造制御を行い、置換基のアルキル鎖長と薄膜の熱安定性、電荷移動度の相関を明らかにした(図 2、*J. Mater. Chem. C* **2022**, 10, 2527; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, 14, 32319)。ヘテロ芳香族化合物の開発(*Org. Lett.* **2021**, 23, 3986)、メソ位に窒素を導入したジアザテトラベンゾポルフィリンの合成法を確立する(*J. Porphyrins Phthalocyanines* **2021**, 25, 1186)など、新たな材料開発と結晶構造制御を推進した。

我々の化合物や、有機半導体薄膜を提供することで領域内・領域間共同研究を展開した。

①領域間共同研究として、新規 n 型材料の開発とその

電荷移動度評価を行った(*Angew. Chem. Inter. Ed.* **2021**, 60, 140607; *Chem. Sci.* **2022**, 14, 635, 公募班福井との共同研究)。②計画班小堀、公募班太田と共同研究を推進し、低分子有機薄膜太陽電池(OPV)の電荷キャリアダイナミクスを解明した(*Chem. Lett.* **2021**, 50, 1859; *ACS Physical Chemistry Au* **2023**, in press)。またこれらの結果を含めた総説を執筆した(*Langmuir* **2022**, 38, 7365, 計画班小堀、公募班太田、生駒との共同研究)。またリン原子を導入したヘテロ芳香族化合物の結晶構造と電荷移動度評価

を計画班、家、佐伯との共同研究により行った(*Chem. Commun.* **2022**, 58, 13576)。一方、計画班家の材料と我々の材料を組み合わせた前駆体法による新規材料開発を行った(*J. Mater. Chem. C* **2022**, 10, 4424, 計画班、家、佐伯との共同研究)。

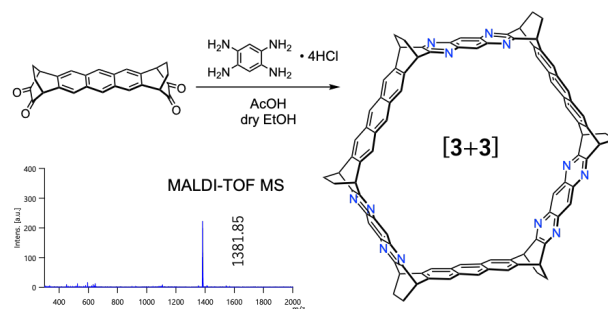


図 1 アザシクラセンの前駆体合成

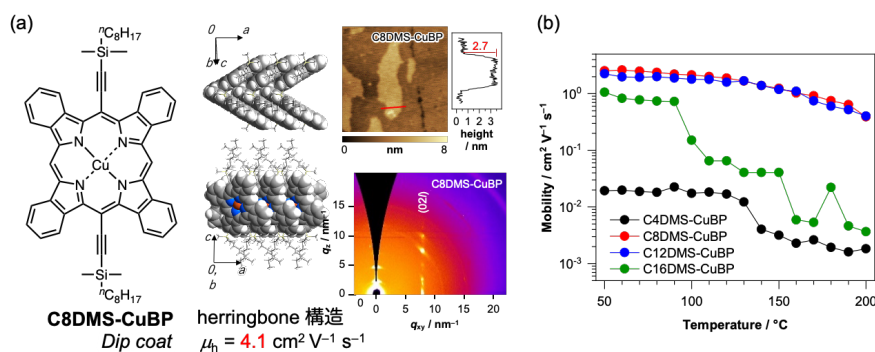


図 2 熱安定性の高い p 型有機半導体

を計画班、家、佐伯との共同研究により行った(*Chem. Commun.* **2022**, 58, 13576)。一方、計画班家の材料と我々の材料を組み合わせた前駆体法による新規材料開発を行った(*J. Mater. Chem. C* **2022**, 10, 4424, 計画班、家、佐伯との共同研究)。

A01 計画班 研究課題名：動的エキシトン制御を志向した有機無機ドナー・アクセプター材料創成

研究代表：作田 絵里 長崎大学大学院・工学研究科・教授

(1) 本研究では金属錯体に対して、ホウ素などの有機典型元素化合物を利用したドナー・アクセプター (D・A) 部位を導入することで、特異な機能発現が可能な有機・無機 D-A 連結系を創出する(以下、化学結合で連結された場合を-で示す)。動的な構造変化が期待できる化合物群を設計できれば、スピンを含めた励起状態、電荷移動 (CT) 状態、電荷分離状態の相互変換の制御が可能となる。これらを利用した様々な機能発現を探索することを目指す。研究方針としては、1: 金属錯体と典型元素置換基の D・A 相互作用における動的効果を利用した機能発現、2: 金属錯体と典型元素置換基の動的相互作用を利用した光物理化学過程の精密制御を指向した分子設計を行う。また、多彩な有機官能基や金属錯体を探索することで、有機・無機 D-A 連結系における励起状態から始まるエネルギー、電子移動過程を振電相互作用により自在に操ることを目指す。

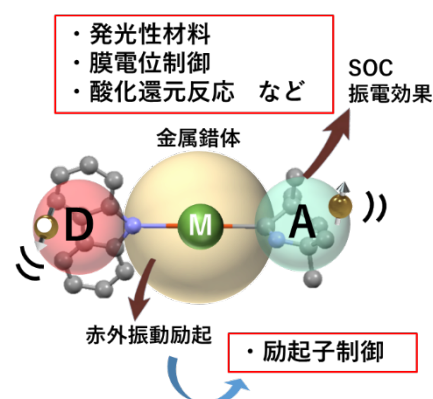


図1 金属錯体を介した D-A 連結モデル

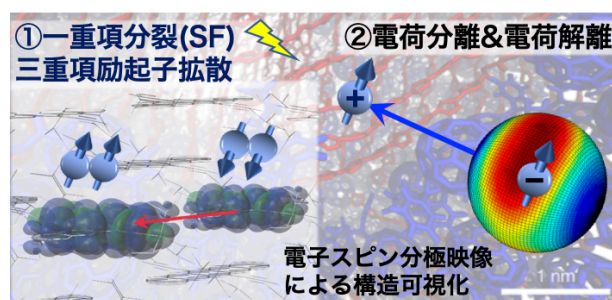
具体的には以下の研究課題について合成検討を行っている。①赤外短パルス光励起によるスピン軌道相互作用(SOC)の制御を指向した、白金(II)連結型 D-M-A 錯体の合成と励起状態制御、②D-A 間ねじれ角制御を利用した高効率 TADF 材料の合成と光物性評価、③光励起電荷分離状態による膜電位制御を指向した白金(II)錯体の合成と評価、④有機ホウ素化合物の励起状態を利用したエネルギー変換系の構築

(2) 上記の具体的な研究課題の達成に向け、様々な D-A 部位を導入した金属錯体の合成と基本的な物性調査を行ってきた。①に関しては計画班今堀、山方、東、②に関しては計画班梶、③に関しては計画班村上、④に関しては計画班小堀、公募班五月女と詳細な光物性、構造、理論的評価を行っているところである。

A02 計画班 研究課題名：電子スピン分極の空間映像化による光誘起動的エキシトン相互作用の解析

研究代表：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

(1) 本研究では有機系分子を中心とした次世代の光エネルギー変換材料の創成に向け、分子機構の解明が重要な有機薄膜系や D-A 連結系において(以下、化学結合で連結された場合を-で示す)、動的エキシトンによるスピン系相互作用をオングストローム領域の三次元映像で可視化し、三重項励起子や電荷分離立体構造による動的機構・電子状態を明らかにする。領域内で連携して超高速広帯域分光計測、時間分解マイクロ波伝導度計測により過渡種の運動性を特徴づけ、時間分解電子スピン共鳴(TREPR)で観測される電子スピン分極の三次元画像から、時々刻々変化する励起子対、光電荷分離状態の立体配置、運動性による磁氣的相互作用の変化を映像化すると共に、電子的カップリングを定量する。軌道とスピンとの連動によるスピン変換、再結合性、電荷解離性や束縛性状態の立体配置と運動性を明らかにする。部位特異的分子運動とその周波数がどのようにスピン変換、電荷分離立体配置や電子的カップリングに寄与するかを紐解き、中間体電子軌道による再結合を有効に制御する電子状態など、分子論的特性によりデバイス高効率化や生命機能開拓への学理を拓く(図 1)。



1) 中間体立体構造の映像化
2) 電子的相互作用
3) 励起子・電荷の運動モード

励起子分裂・電荷生成・再結合の分子論解明：光エネルギー変換向上

図 1 電子スピン分極映像化による動的相互作用機構の解明

上記目的を達成するため、本研究課題では、研究課題の核心をなす 2 つの学術的「問い」を設定した。
①一重項励起子分裂(SF)や有機発光素子(OLED)にて起こるスピン変換において、どのような部位特異的な核の運動と中間体立体構造が電子的機能に関わるのか。

②核や格子の運動で励起子に生じる強い束縛を開放する「動的エキシトン効果」は、複雑・不均一系の光電荷分離においてどのような立体構造と運動周波数および運動モードにより発揮されるか。

(2) 中間評価までに①、②について、計画班(今堀、梶、佐伯、東、山田、家、山方、三ツ沼)および公募班(羽曾部、五月女、村岡、太田、松原)との共同研究成果が上梓された(計 11 報)。まず、今堀・梶との共著で動的エキシトンの新規共通概念を定義するレビューを報告した(*Acc. Mater. Res.* **2021**, *2*, 501)。
①では、励起子分裂で生成する多重励起子の立体構造を可視化する電子スピン分極の空間映像化を世界で初めて成功(図 2A: *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 1056)させ、羽曾部らとの共同研究で分子振動と連動する分子内励起子解離機構の詳細を明らかにした(図 2B: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202217704 他)。
②においては、家、佐伯、山方、村岡らとの共同研究を行い、非フラレン電子受容体(NFA)とポリマーの混合膜太陽電池の電子スピン分極空間映像化により

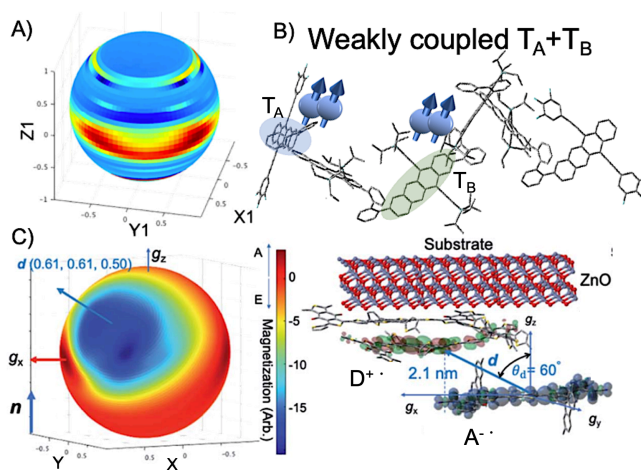


図 2 (A)電子スピン分極の空間映像化による励起子分裂立体構造解析(*Nat. Commun.* **2023**, *14*, 1056)と、(B)三重項励起子対の解離機構(*Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202217704)。(C)スピン分極の空間映像化による太陽電池電極界面に生成した光電荷分離立体構造(*J. Mater. Chem. A* **2022**, *10*, 20035)。

より NFA 長距離励起子拡散で電極近傍に生成する電荷生成機構の詳細を明らかにした(図 2C: *J. Mater. Chem. A.* **2022**, *10*, 20035)。山田、太田らとの共同研究では、有機太陽電池の界面電荷分離機構をスピン分極空間映像化で調べ、フォノンによる電圧損失抑制機構などを示した(*ACS Phys. Chem.* **2023**, *3*, 207; *Langmuir* **2022**, *38*, 7365)。五月女らとの共同研究では、光によるポリマー重合初期過程を TREPR で観測し電荷移

動(CT)性を有する励起三重項へのスピン変換機構をスピン軌道相互作用に基づき明らかにするとともに、反結合性 CT 状態からのラジカル解離機構を示した(*J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2023**, 437, 114479)。有機光触媒による有用な有機合成開発については、三ツ沼、東、山方らとの共同研究を行い、プロトン共役電荷分離の中間体を特徴づけ反応機構の詳細を示した(*J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 6566)。松原らとの共同研究では CO₂ 還元光触媒作用に関わる初期過程で生成する光電荷分離ラジカルを観測し、有機光触媒分子の機構解明と分子設計に貢献した(*Nat. Chem.* **2023**, 15, 794.)。

A02 計画班 研究課題名：マイクロ波過渡分光法による動的エキシトンのナノ空間評価

研究代表：佐伯 昭紀 大阪大学大学院・工学研究科・教授

(1) 動的エキシトンの時間と空間での理解に向けて、独自のマイクロ波分光を用いた光電気および誘電ダイナミクスの評価に着目して研究を行っている(図 1)。この時間分解マイクロ波伝導度(TRMC)法は、光パルス照射で過渡的に生じた電荷キャリアや誘電変化を GHz 電磁波(マイクロ波)で非接触に評価する手法である。通常の接触型電極評価法と異なり、ナノメートル空間の局所的な電気・誘電応答を観察でき、ns~ms の時間スケールのダイナミクスが得られる。さらに、独自の周波数分散評価、外部電場印加など多彩な評価軸を駆使し、動的エキシトンの学理構築の強力な手段へと発展させる。D・A 界面を制御した試料や任意の積層試料を評価・解析することで、素子評価だけでは判別できない電荷・エネルギー移動過程を解明する。

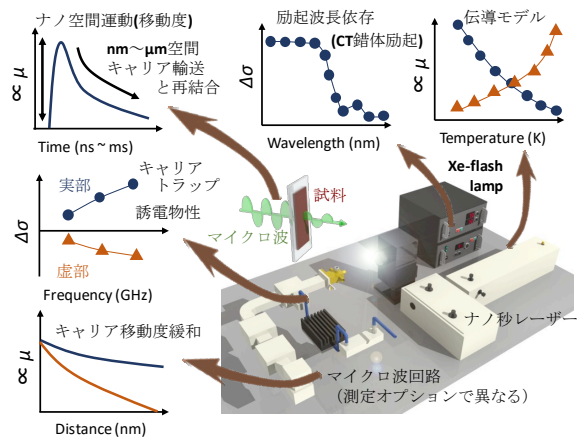


図 1 独自評価で得られる光電気・誘電物性

上記目的を達成するため、本課題では① TRMC 測定装置を用いた有機薄膜太陽電池(OPV)中の電荷キャリア移動度のナノ時空間緩和過程の研究、②TRMC 法による D・A 分子中の電荷ダイナミクスおよび局所伝導度評価、③機械学習アプローチによる OPV 材料設計と解析、④動的エキシトン効果を取り入れた D・A 分子の設計合成と物性評価を行う。

(2) 中間評価までに①②③について、計画班(今堀、梅山、梶、山田、家、山方、小堀、東野)および公募班(羽曾部、斎藤、村岡)との共同研究の成果が出版されている(*Chem. Commun.* **2022**, 58, 13576; *J. Mater. Chem. A* **2022**, 10, 20035; *ChemPlusChem* **2021**, 86, 130 など)。さらにすべての項目で領域内共同研究を計画・実施しており、特徴ある成果が出つつある。例えば①③では、今堀・梅山らが設計合成した Br 基の置換位置が異なる 3 種類の非フルーレン電子受容体(NFA)に対して、ポリマー(PM6)との混合膜 OPV の飛行時間(TOF)—TRMC 同時測定および光照射・線形増加抽出電圧(Photo-CELIV)測定を行った(*Polym. J.* **2023**, 55, 463、図 2)。機械学習による解析の結果、電荷再結合速度定数と蛍光クエンチが OPV 素子の変換効率に最も影響を与えることがわかり、Br 置換位置によってバルクヘテロ接合(BHJ)構造が大きく変化することが重要であることを見出した。

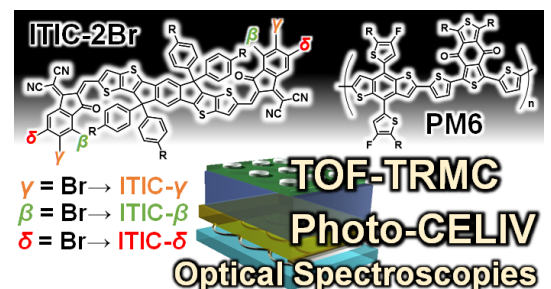


図 2 各種分光による OPV の電荷キャリア緩和、再結合、光物性総合評価

A02 計画班 研究課題名：固体 NMR による動的エキシトン構造体の時空間解析

研究代表：鈴木 克明 京都大学大学院・化学研究所・助教

(1) 核や格子の運動、スピンと軌道の相互作用が動的効果として働く動的エキシトンを包括的に理解するためには、動的エキシトンが生成する「場」そのものである種々の分子の局所構造や凝集構造に加え、それらの核の運動性を明らかにすることが必要不可欠である。これら材料はデバイス中において非晶状態、あるいは結晶-非晶混合状態で用いられることがほとんどである。しかし、一般的に薄膜解析に有用な粉末 X 線回折等の手法では、非晶状態における分子の精密な構造情報を得ることは困難である。そこで本研究課題では、固体 NMR を用いてエキシトン構造体の静的、あるいは動的な構造解析を進める。固体 NMR 法は、結晶・非晶性を問わず、広範な材料の構造・運動情報を、分子・原子レベルの高い分解能で明らかにする極めて有用な測定手法であり、動的エキシトンの学理構築において強力な手法である(図 1)。非晶性膜中における動的エキシトン構造体の、特性はその分子構造や結晶・非晶性の凝集構造、分子のコンフォメーションや熱的揺らぎにより左右されるため、その解析は基礎的側面のみならず、応用的観点からも重要である。

上記の目的を達成するために本課題では、①D-A 連結型熱活性遅延蛍光(TADF)分子におけるねじれ角解析、②D-A 連結型 TADF 分子の動的ゆらぎ解析、③動的エキシトン構造体の凝集構造解析を行う。

(2) ①②③に関して、研究計画班梶、家と共同研究を進めており、一部成果については現在論文投稿準備中である。③については計画班今堀、東野、および公募班羽曾部との共同研究の成果が出版されている(*Adv. Electron. Mater.* **2022**, 8, 2101390; *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 17388)。

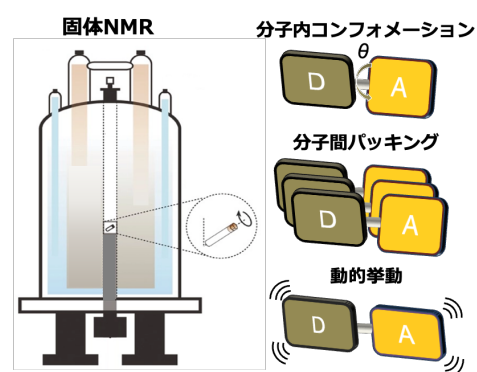


図 1 固体 NMR 測定により得られる構造情報

A02 計画班 研究課題名：広帯域時間分解分光による動的エキシトン時間発展の追跡

研究代表：山方 啓 岡山大学・学術研究院・環境生命自然科学学域・教授

(1) 本研究の目標は、紫外から中赤外の過渡吸収をフェムト秒から秒の領域で測定できる独自の分光システムを利用して有機太陽電池(OPV)や有機発光素子(OLED)、熱活性化遅延蛍光(TADF)の性能を支配するドナー・アクセプター(D・A)相互作用系における光キャリアの再結合や電荷分離、輸送機構を解明し、デバイス性能向上に有用な知見として領域内にフィードバックすることである。時間分解分光計測を行う研究グループは申請者の他にも多数存在するが、申請者の強みは、可視域や近赤外域だけではなく、中赤外域の過渡吸収分光計測を世界トップレベルの高い感度で実施できるところにある。中赤外域の過渡吸収は励起子が分離して生成したフリーな電子や、浅い束縛状態、加えて分子振動に関する情報をもたらすため、核や格子の運動に連動した光励起キャリアの挙動の理解に役立つ(図 1)。したがって、このような計測を行うことで、デバイスの効率を支配するボトルネックがどこにあるのかを解明することができる。

この目標を達成するために、以下の研究課題を実施している。① D・A モデル系およびデバイス内のさまざまな光励起状態を区別して測定し、励起子・中間状態・電荷分離状態の時間発展に関する知見を得る。② D-A 分子の構造や D/A 接合界面の構造を変えたときに、光励起キャリアの再結合速度や分離過程がどのような機構で変化するかを解明する。③ 超短赤外レーザーパルスを照射して分子振動を励起し、核や格子の運動にリンクした電子移動や電荷分離の機構を解明し、その制御に繋げる。

(2) 上記研究課題について、すべての計画班と共同研究を行い、新しい知見が得られている。特に、今堀、梅山、山田、小堀、佐伯、東、家、東野、三ツ沼と行った研究成果の一部は原著論文として出版されている(計 5 報)。

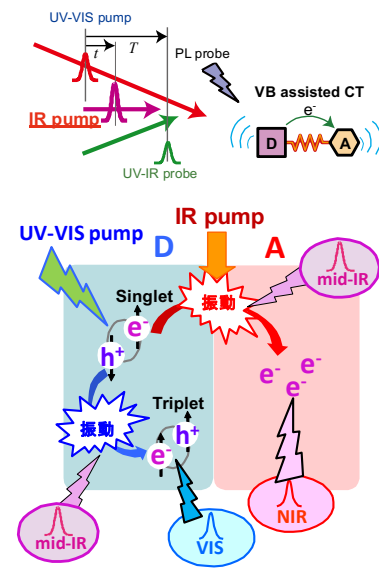


図 1 幅広い波長域で時間分解分光計測を行うことで、光励起キャリアの様々な束縛状態の時間発展を区別して観察できる

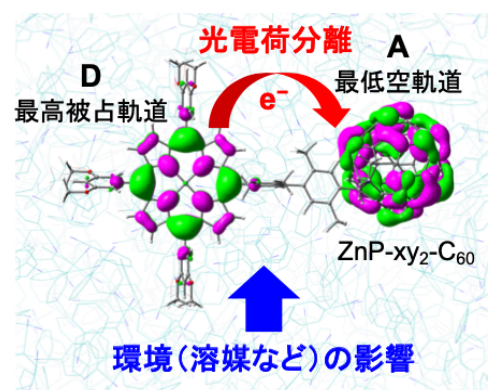
A02 計画班 研究課題名：動的エキシトンの理論

研究代表：東 雅大 京都大学大学院・工学研究科・准教授

(1) 本研究は、計算化学的手法によりドナー・アクセプター (D・A)系を理論的に評価する。「動的エキシトン」を理論的に評価するためには、D・A 系の電子励起状態や電荷分離状態、状態間のスピン軌道相互作用(SOC)や電子的相互作用を量子論的に取り扱ったうえで、それらが動的に変化する反応ダイナミクスも取り扱う必要がある。また、電荷分離状態では始状態から電荷分布が大きく変化するため、溶媒などの媒体が及ぼす影響や媒体の運動の効果も露わに考慮する必要がある。しかし、この動的効果を正しく理解するための理論体系は未開拓である。そこで本研究では、これまで独自に開発してきた高精度理論解析手法を発展させて、動的エキシトンの理論の確立を目指す。そのために、本課題では①D・A モデル系の理論解析および②D・A 複雑系の理論解析を進める。また、得られた知見を活用し、動的エキシトンを高精度解析可能な③量子化学反応ダイナミクス計算法を開発する(図 1)。

(2) これまで①と②について計画班今堀、作田、小堀、鈴木、山方、家、三ツ沼、公募班秋山、長尾らと領域内共同研究を進めてきた。例えば、①に関しては、公募班秋山が世界で初めて合成に成功した新規アクセプターである全フッ素化キュバンの光物性を量子化学計算により解析した。吸収スペクトルで禁制遷移が弱い吸収となって現れるのは、振電相互作用によるものであることを明らかにした(*Science* 2022, 377, 756)。また、②に関しては、計画班三ツ沼が開発した D・A 相互作用を利用した水素引き抜き触媒の生成機構を計画班小堀の

時間分解 EPR 測定、山方の過渡吸収分光測定とともに共同で解析した。ドナー分子とアクセプター分子が複合体を形成し、光励起により電荷移動遷移が起こり、その後 2 段階で水素引き抜き触媒のラジカルが生成することを明らかにした(図 2, *J. Am. Chem. Soc.* 2022, 144, 6566)。③に関しては、これまで特に媒体が電荷分離状態に及ぼす影響に着目して理論解析手法の改良・検証を進めている。



相対論効果(スピン軌道相互作用)を組み込んだハミルトニアン

$$H = H_0 + \frac{\hbar}{4m^2c^2} \vec{\sigma} \cdot (\text{grad } V(\vec{r}) \times \vec{p})$$

図 1 本研究で開発する手法の概念図

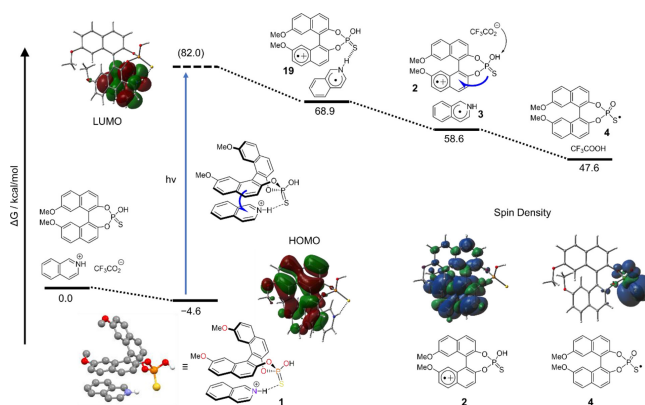


図 2 分光実験と理論計算により明らかにした水素引き抜き触媒のラジカル生成機構

(1) 有機分子の励起子(エキシトン)に対する基礎科学の確立は、広く自然界の現象を理解するために重要である。本研究では、特にエキシトンの「動的」挙動に関する学理の構築に挑戦する。さらに、この学理に基づいたハイスループット分子設計法を確立し、高特性を示す新規材料、新概念・原理の開拓に繋げる。①～②最近、極めて注目を集めている熱活性化遅延蛍光(TADF)材料において、従来、有機分子では起こりえなかった逆項間交差(RISC)が可能となった。しかし、その速度定数は $10^4 \sim 10^5 \text{ s}^{-1}$ に留まっており、それが高輝度域での効率低下や素子寿命の低下を引き起こす原因となっている。本研究では、この極めて重要な課題となっている、TADF の律速過程である RISC の高速化を目指す。③TADF においては、RISC を可能とするために HOMO と LUMO を空間的に分離する設計がなされている。一方、その設計では振動子強度 f が小さくなるため、発光効率が大幅に低下してしまうと予想されるが、実験的には十分な発光が得られている。その理論的理解を目指す。④有機分子における発光を包括的に理解するため、すべての電子遷移の速度定数・量子収率を定量的に予測する手法の開発を目指す。この研究により、エキシトンの動的挙動の完全予測が可能となる(図1)。⑤一重項分裂(SF)の理論・実験両面から検討し、その高効率化を目指す。⑥ドナー・アクセプター二量体におけるエキサイプレックス発光を実現する。⑦梶がこれまで構築してきた「TADF 分子設計・スクリーニング計算法」を本学術変革領域メンバー全員に共有することにより、その新展開を進める。

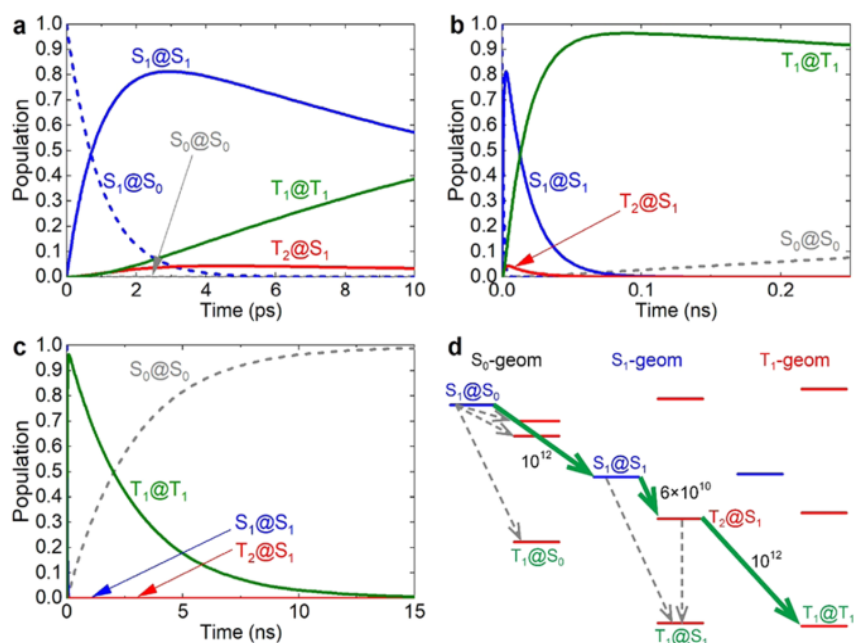


図1. ④で開発した計算手法に基づいたエキシトンの動的発展 (*J. Phys. Chem. A* **2021**, *125*, 9000)。あらゆる時間領域での変化が明らかになるとともに(a-c)、どのように発展していくかがわかる(d)。

(2) ①～②に関し、 $10^7 \sim 10^8 \text{ s}^{-1}$ という極めて高速な RISC を実現した。③～⑤に関しても、その包括的理解を可能とするとともに、定量的予測法の開発、効率的 SF の実現に成功した。鈴木(計画班)、羽曾部(公募班)、儘田(公募班)との研究が論文化された(*J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 17388; *Chem. Lett.* **2021**, *50*, 800)。⑥に関しては、木村(公募班)の実験により、我々の理論予測とは異なる結果を得た。⑦については、今堀(計画班)、東野(計画班、分担者)、佐伯(計画班)、儘田(公募班)との研究が論文化された(*ChemPlusChem* **2021**, *86*, 130; *Chem. Lett.* **2021**, *50*, 800; *Sci. Rep.* accepted)。

A03 計画班 研究課題名：動的エキシトン利用を志向した機能性有機半導体材料開発と太陽電池応用

研究代表：家 裕隆 大阪大学・産業科学研究所・教授

研究分担：東野 智洋 京都大学大学院・工学研究科・准教授

(1) 本研究では動的エキシトン効果が機能向上に及ぼす影響を明らかにするための複雑系として、D・A系の代表的機能応用の太陽電池に着目して研究を進めている。OPV は D・A のバルクヘテロ接合の薄膜を光活性層とし、狭バンドギャップ型ドナーポリマーと非フラーレン型アクセプター(NFA)の組み合わせが注目されている。色素増感太陽電池(DSC)は有機半導体材料を増感色素として金属酸化物と組み合わせた有機・無機複合系を活性層とする。いずれの太陽電池においても、光電荷分離状態を効率よく生成し、いかに電流として取り出すかが重要である。本研究では、界面での動的エキシトンを自在に制御することで、OPV のバルクヘテロ接合混合薄膜の D/A 界面で生じた光電荷分離状態をいかに効率よく電気エネルギーに変換することができるかを明らかにするため、①分子構造の自由度を調節、②電子状態分布を調節、③ピラジカル性の電子構造を調節、④D・A 薄膜内の結晶・非晶性を調節、することを通じて研究を進めている。また、DSC において、金属酸化物/増感色素/レドックス対界面での電子移動過程の精密制御を実現するため、⑤典型元素骨格の精密導入や分子レベルでの電子構造を調節した増感色素の開発、⑥酸化還元電位や分子構造変化の自由度を調節したレドックス対の開発を進めている。さらにこれらの材料を用いた色素増感太陽電池特性評価を行うと同時に、時間分解過渡分光測定により電子移動過程の詳細な評価を行い、動的エキシトンに基づいた増感色素・レドックス対の設計指針の確立を進め、有機・無機複合系における電子移動過程を自在に操ることを目指している。

(2) ①～④に関して、目的化合物の合成に成功しており、薄膜物性、理論的評価、デバイス評価に関して、計画班山方、小堀、佐伯、山田、鈴木、公募班村岡らと研究を進めている(*J. Mater. Chem. A* **2022**, *10*, 20035; *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10*, 4424)。⑤～⑥に関して、目的化合物の合成に成功しており、光・電子物性とデバイス評価に関して計画班今堀、山方、佐伯、梶らと研究を進めている(計画班今堀、佐伯、梶との共同研究(*ChemPlusChem* **2021**, *86*, 130)、計画班今堀、山方との共同研究(*Chem. Lett.* **2022**, *51*, 260)。具体的には、①～⑥に関して、以下の結果が得られている。

① 分子構造の自由度を調節した非フラーレン型アクセプターの開発

平面性の高い縮環構造に、 π - π スタッキング相互作用を抑制するかさ高い置換基を導入した電子受容性 π 共役化合物が NFA として高い性能を示す。しかし、近年では、縮環構造をもたない NFA が合成の容易さから注目され、高性能化に向けた指針確立が望まれている。研究代表者家はこれまでに、五員環縮環とスピロフルオレンを組み合わせた分子構造が、共役化合物の主鎖平面性と分子間相互作用の抑制に効果的であることを見出している(*J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 599)。そこで、この分子構造に対して、共役末端に電子受容性ユニットを導入した TT-FT-DCI を合成し、アルキル置換チオフェンを導入した参照分子との OPV 特性、薄膜物性の比較検討を通じて NFA としての有効性を検討した(*J. Mater. Chem. A* **2022**, *10*, 20035)。代表的なドナーPBDB-T と組み合わせた OPV を作製したところ、TT-FT-DCI は、参照分子と比較して短絡電流密度が大きく上昇し、7.13%の変換効率が得られた。混合膜の励起状態の知見を得るため、レーザーパルス照射下で過渡吸収測定を行った結果、1 重項励起状態に起因する吸収ピークが観測され、PBDB-T:TT-FT-DCI 混合膜の方が長寿命の挙動を示した(計画班山方との共同研究)。マイクロ波電気伝導測定でもキャリアの長寿命の挙動が観測された(計画班佐伯との共同研究)。理論計算で PBDB-T と TT-FT-DCI の分子間の最適化構造を推定した(公募班村岡との共同研究)。PBDB-T:TT-FT-DCI 混合膜の時間分解電子スピン共鳴測定から、電荷分離状態の知見が得られた(計画班小堀との共同研究)。

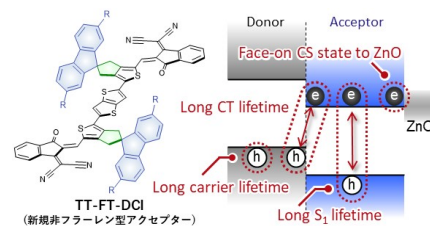


図1 TT-FT-DCI の分子構造とおよび、励起子・キャリアの動的挙動検討

① ビラジカル性に着目した共役系キノイド分子の電子状態調節

キノイド分子はビラジカル性が発現することを特徴とする。キノイド分子におけるビラジカル性は、非線形光学やシングレットフィッション機構を含む OPV への応用が期待されている。一方、ビラジカル性はこれに起因するキャリア失活を引き起こす要因にもなることから、ビラジカル性の精密制御が OPV 応用に向けて重要な課題となっている。研究代表者家はこれまでにキノイド構造チオフェン 3 量体にベンゼン縮環を導入することで、ビラジカル性が調節でき、NFA として機能発現することを見出している。キノイド分子のビラジカル性は鎖長伸長と共に大きくなることが知られており、キノイド構造チオフェン 3 量体のビラジカル性は 46%であるのに対して、5 量体では 73%まで増加する。この高いビラジカル性に起因して化学的安定性が低下するため、キノイド構造チオフェン 5 量体の開発はこれまでほとんど行われていない。そこで本研究ではビラジカル性を調節したキノイド構造チオフェン 5 量体を系統的に開発し、その半導体特性を明らかとした(*J. Mater. Chem. C* **2022**, *10*, 4424)(計画班山田との共同研究)。

A03 計画班 研究課題名：動的エキシトンを利用した細胞膜機能の光制御

研究代表：村上 達也 富山県立大学大学院・工学研究科・教授

研究分担：沼田 朋大 秋田大学・医学研究科・教授

(1) 本研究の領域設定期間内の目標は、ドナー(D)とアクセプター(A)で構成される D-A 連結分子を用いて、[A] 神経難病の光治療(具体的には、視力回復)や [B] 生体深部イメージングを実現することである。光照射下で D-A 連結分子により発生する電荷分離状態を強力なナノ電場と捉える。このナノ電場を神経伝達のために膜電位というナノ電場を利用している神経細胞に作用させ、その伝達を D-A 連結分子でコントロールすることを目指す(図 1)。そのために、① 動的エキシトンに基づいて分子設計された D-A 連結分子の生体応用に向けたさらなる構造最適化、② 細胞膜内 D-A 連結分子輸送システムの構築、③ 脂質膜中での D-A 連結分子の構造・光応答性解析、④ イオンチャネル再構成脂質膜を用いる D-A 連結分子の機能解析、⑤ 視神経細胞および網膜組織に対する D-A 連結分子の作用解析、⑥ 実験動物に対する D-A 連結分子の毒性、を系統的に進める。さらに ⑦ 逆系間交差を用いて高効率で赤外発光する D-A 連結分子を開発し、⑧ 生体深部イメージング剤としての可能性も探求する。

中間評価実施時までの目標は①～⑤および⑦であり、現在までに②、③、⑤について検討を行った。

(2) [A]に関するこれまでの我々の研究(*J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6092; *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 3331; *J. Phys. Chem. C* **2017**,

121, 17457)から、D-A 連結分子設計により細胞膜電位変化量(図 1 における ΔV_m)を大きくすることは可能になったが、一方で変化速度は遅いままであった。視力回復という研究目標の実現には、ミリ秒スケールでの V_m 変化が求められる。現状の遅い V_m 変化の原因として、D-A 連結分子が意図したように細胞膜内に異方的に配置されていないことを作業仮説とし(図 2)、研究を進めた。なお、異方的配置を実現できると予想される D-A 連結分子の合成は、嵩高い複数のカチオン性置換基を選択的に D 側だけ、A 側だけに導入することの困難さから成功に至っていない(計画班今堀との共同研究)。この状況を踏まえて、異なる原理で電荷分離する D-A 連結分子も用いる(計画班作田との共同研究)。

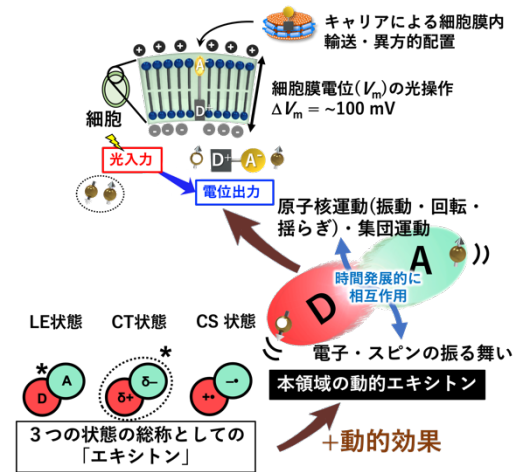


図 1 動的エキシトンの生命機能開拓

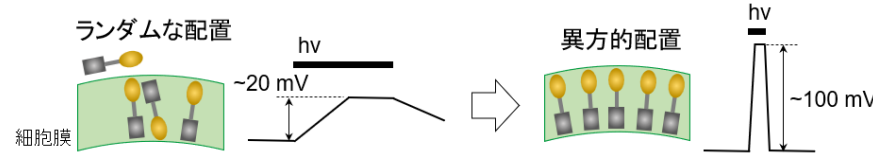
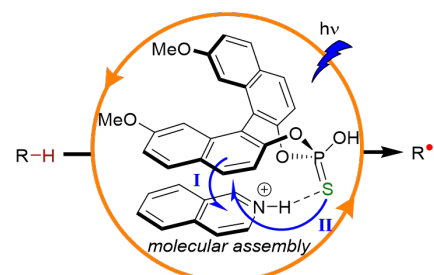


図 2 D-A 連結分子 (長方形 D-楕円 A) の細胞膜内異方的配置による光誘導電荷分離の高速化

A03 計画班 研究課題名：動的エキシトン光増感分子触媒によるアルカンの sp^3C-H 結合変換反応の開発
 研究代表：三ツ沼 治信 東京大学・薬学系研究科・助教

(1) 本研究では、光レドックス触媒により生成する光電荷分離状態を利用した有機合成を「動的エキシトン」の概念の発展系と捉える。そこで近年、アトム・ステップエコノミーを満たす理想的な分子変換法として注目されている触媒的 sp^3C-H 結合官能基化反応に着目した。既存の光レドックス触媒では光エネルギーを効率的に利用できておらず、反応形式が限定的であった。今回、動的エキシトンを利用した光レドックス触媒を活用することで単純アルカンを基質とした sp^3C-H 結合の有機金属種への変換を基軸とする分子変換を目指す。具体的には光励起によって生じる電荷分離状態から①円滑な sp^3C-H 結合活性化を担う水素原子引抜き触媒種と②それにより生成したラジカルを補足する高反応性低原子価遷移金属種を発生させ、単純アルカンからの Grignard 反応剤様の求核的有機金属種生成を行う。これにより、 sp^3C-H 結合活性化を介する触媒的求核付加反応に展開する。さらに③領域内共同研究にて精密有機合成に展開できる実用的な反応を開発する。

(2) ①に関しては、まずチオリン酸ドナー(D)と *N*-ヘテロ芳香環アクセプター(A)から成る電荷移動錯体にて sp^3C-H 結合の水素原子引抜き触媒種を効率的に発生できることを見出した。ここでは領域内共同研究により、水素原子引抜き触媒種生成の詳細な機構を明らかにした(図 1、計画班小堀、山方、東との共同研究：J. Am. Chem. Soc. 2022, 144, 6566)。また②に関して、より活性の高い低原子価遷移金属種としてはチタン触媒が有効であり、広範な基質に対し、求核付加反応を適用できることを見出した。また DFT 計算により、この触媒反応の詳細な機構を明らかにした(図 2、計画班東との共同研究：J. Org. Chem. 2023, 88, 6333)。③に関しては、新奇アルツハイマー病治療に応用可能な光レドックス触媒を計画班梶と共同して研究を進めている。また前例の無いシングレットフィッシュョンを活用した精密有機合成への展開を一期公募班羽曾部らと研究を進めている。



- HAT via photo-induced sequential SET
- Activation of formyl, α -oxy, and benzylic C-H bonds
- Application to 4 types of reactions
- Spectroscopic studies and theoretical calculation

図 1 電荷移動錯体触媒を利用した sp^3C-H 結合変換反応

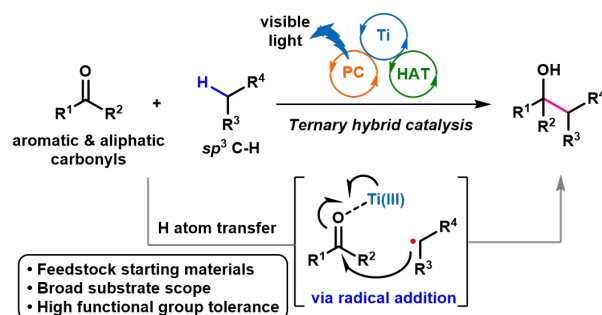


図 2 チタン触媒を用いた単純炭化水素 sp^3C-H 結合活性化を介するケトンへの求核付加反応

7 研究発表の状況

研究項目ごとに計画研究・公募研究の順で、本研究領域により得られた研究成果の発表の状況（主な雑誌論文、学会発表、書籍、産業財産権、主催シンポジウム等の状況。令和5年6月末までに掲載等が確定しているものに限る。）について、具体的かつ簡潔に5頁以内で記述すること。なお、雑誌論文の記述に当たっては、新しいものから順に発表年次をさかのぼり、研究代表者（発表当時、以下同様。）には二重下線、研究分担者には一重下線、corresponding author には左に*印を付すこと。

論文総数(重複無、査読あり、英語) 333報

共著論文数(重複無、査読あり、英語) 43報

研究項目 A01: 研究代表者 今堀 博(以下、領域メンバーには波線をつけた)

主な雑誌発表(16報)

- 1) Molecular Designs, Synthetic Strategies, and Properties for Porphyrins as Sensitizers in Dye-Sensitized Solar Cells, Y. Zhang, *T. Higashino, *H. Imahori, *J. Mater. Chem. A* **2023**, in press.
- 2) Molecular Photoinduced Charge Separation: Fundamental and Application, *H. Imahori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2023**, 96, 339-352.
- 3) Emergence of Copper(I/II) Complexes as Third-Generation Redox Shuttles for Dye-Sensitized Solar Cells, *T. Higashino, *H. Imahori, *ACS Energy Lett.* **2022**, 7, 1926-1938.
- 4) Prolongation of the Singlet Exciton Lifetime of Nonfullerene Acceptor Films by the Replacement of the Central Benzene Core with Naphthalene, *T. Umeyama, K. Igarashi, Y. Tamai, T. Wada, T. Takeyama, D. Sasada, K. Ishida, T. Koganezawa, S. Ohtani, K. Tanaka, *H. Ohkita, *H. Imahori, *Sus. Energy Fuels* **2021**, 5, 2028-2035.
- 5) Manipulation of Charge-Transfer States by Molecular Design: Perspective from “Dynamic Exciton”, *H. Imahori, *Y. Kobori, *H. Kaji, *Acc. Mater. Res.* **2021**, 2, 501-514.

学会発表

- 1) Molecular Photoinduced Charge Separation and Energy/Biological Applications, H. Imahori, 103rd Annual Meeting of the Chemical Society of Japan, Noda Campus, Tokyo University of Science, Chiba, March 23, 2023, CSJ Award talk.
- 2) Molecular Design Strategies for High-Performance Organic Photovoltaics, H. Imahori, Annual Meeting for Photochemistry, Kyoto, Japan, September 13, 2022, Award talk.
- 3) Molecular Engineering of Organic Photovoltaics, H. Imahori, The 29th International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices, Kyoto, Japan, July 5-8, 2022, Keynote talk.
- 4) Molecular Engineering of Donor-Acceptor Systems toward Dynamic Exciton, H. Imahori, The International Conference on Flexible and Printed Electronics, Online, October 1, 2021, Plenary talk.

研究項目 A01: 研究代表者 山田 容子、研究分担者 松尾 恭平

主な雑誌発表(25報)

- 1) Acridino[2,1,9,8-klmna]acridine Bisimides: An Electron-Deficient π -System for Robust Radical Anions and n-Type Organic Semiconductors, K. Tajima, K. Matsuo, *H. Yamada, *S. Seki, *N. Fukui, *H. Shinokubo, *Angew. Chem. Inter. Ed.* **2021**, 60, 14060-14067. [プレスリリース]
- 2) Non-Polymer Organic Solar Cells: Microscopic Phonon Control to Suppress Non-Radiative Voltage Loss via Charge-Separated State, T. Nagatomo, A. Vats, K. Matsuo, S. Oyama, N. Okamoto, M. Suzuki, T. Koganezawa, M. Fuki, *S. Masuo, *K. Ohta, *H. Yamada, *Y. Kobori, *ACS Physical Chemistry Au* **2023**, in press.
- 3) Diazazethrene Bisimide: A Strongly Electron-Accepting π -System Synthesized via the Incorporation of both Imide Substituents and Imine-Type Nitrogen Atoms into Zethrene, K. Tajima, K. Matsuo, *H. Yamada, *N. Fukui, *H. Shinokubo, *Chem. Sci.* **2022**, 14, 635-642. [Edge article]

学会発表

- 1) Photoprecursor Approach: An Innovative Method for Large Acene Synthesis, H. Yamada, 30th International Conference on Photochemistry (ICP2021), Online, July 19-23, Plenary talk.

研究項目 A01: 研究代表者 作田 絵里

主な雑誌発表(4報)

- 1) Symmetry-Breaking Host-guest Assembly in a Hydrogen-bonded Supramolecular System, *S. Horiuchi, T. Yamaguchi, J. Tessarolo, H. Tanaka, E. Sakuda, Y. Arikawa, E. Meggers, *G. H. Clever, *K. Umakoshi, *Nat. Commun.*, **2023**, 14, 155 (1-9).
- 2) Integrative Assembly of Heteroleptic Tetrahedra Controlled by Backbone Steric Bulk, *J. Tessarolo, H. Lee, E. Sakuda, *K. Umakoshi, *G. H. Clever, *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 141, 6339-6344.

学会発表

- 1) Photoreduction Reaction of CO₂ Using Iridium(III) Complexes Having Arylborane Units, E. Sakuda, 10th Asian Biological Inorganic Chemistry, Kobe, Japan, November 28- December 3, 2022, Invited talk.

研究項目 A01: 研究代表者 秋山 みどり

主な雑誌発表(4報)

- 1) The Fluorocarbene Exploit: Enforcing Alternation in Ring-Opening Metathesis Polymerization, K. Tashiro, *M. Akiyama, K. Kashiwagi, T. Okazoe, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 2941–2950.
- 2) Electron in a Cube: Synthesis and Characterization of Perfluorocubane as an Electron Acceptor, M. Sugiyama, *M. Akiyama, Y. Yonezawa, K. Komaguchi, M. Higashi, K. Nozaki, T. Okazoe, *Science* **2022**, *377*, 756–759.
- 3) Highly Active Cross Metathesis of Tetrafluoroethylene with a Seven-membered NHC-Ruthenium Catalyst, K. Mori, *M. Akiyama, K. Inada, Y. Imamura, Y. Ishibashi, Y. Takahira, Y. *K. Nozaki, T. Okazoe, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 20980–20987.

研究項目 A01: 研究代表者 齋藤 慎彦

主な雑誌発表(6報)

- 1) Halogen-Free π -Conjugated Polymers Based on Thienobenzobisthiazole for Efficient Nonfullerene Organic Solar Cells: Rational Design for Achieving High Backbone Order and High Solubility, N. Nakao, M. Saito, T. Mikie, T. Ishikawa, J. Jeon, H.-D. Kim, H. Ohkita, A. Saeki, *I. Osaka, *Mater. Chem. Front.* **2022**, *7*, 259-266.

研究項目 A01: 研究代表者 アルブレヒト 建

主な雑誌発表(4報)

- 1) Carbazole-Dendronized Luminescent Radicals, R. Xiaotian, W. Ota, T. Sato, M. Furukori, Y. Nakayama, T. Hosokai, E. Hisamura, K. Nakamura, K. Matsuda, K. Nakao, A. P. Monkman, *K. Albrecht, *Angew. Chem. Int. Ed.*, in press.

研究項目 A01: 研究代表者 小野 利和

主な雑誌発表(3報)

- 1) Highly Fluorescent Bipyrrrole-based Tetra-BF₂ Flag-Hinge Chromophores: Achieving Multicolor and Circularly Polarized Luminescence, L. Cui, H. Shinjo, T. Ichiki, K. Deyama, T. Harada, K. Ishibashi, T. Ehara, K. Miyata, K. Onda, *Y. Hisaeda, *T. Ono, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202204358 (1-8).

研究項目 A01: 研究代表者 湯浅 順平

主な雑誌発表(3報)

- 1) Entropy Versus Enthalpy Controlled Temperature/Redox Dual-Triggered Cages for Selective Anion Encapsulation, K. Hamashima, *J. Yuasa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *61*, e202113914 (1-6).

研究項目 A01: 研究代表者 小田 晋

主な雑誌発表(3報)

- 1) Development of Pure Green Thermally Activated Delayed Fluorescence Material by Cyano Substitution, S. Oda, T. Sugitani, H. Tanaka, K. Tabata, R. Kawasumi, *T. Hatakeyama, *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2201778 (1-6).
- 2) One-Shot Synthesis of Expanded Heterohelicene Exhibiting Narrowband Thermally Activated Delayed Fluorescence, S. Oda, B. Kawakami, Y. Yamasaki, R. Matsumoto, M. Yoshioka, D. Fukushima, S. Nakatsuka, *T. Hatakeyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 106-112.

研究項目 A02: 研究代表者 小堀 康博

主な雑誌発表(18報)

- 1) Metal-Free Reduction of CO₂ to Formate Using a Photochemical Organohydride-Catalyst Recycling Strategy, W. Xie, J. Xu, U. Md Idros, J. Katsuhira, M. Fuki, M. Hayashi, *M. Yamanaka, *Y. Kobori, *R. Matsubara, *Nat. Chem.* **2023**, *15*, 794–802.
- 2) Thermodynamic Control of Intramolecular Singlet Fission and Exciton Transport in Linear Tetracene Oligomers, S. Nakamura, H. Sakai, M. Fuki, R. Ooie, F. Ishiwari, A. Saeki, *N. V. Tkachenko, *Y. Kobori, *T. Hasobe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202217704 (1-9).
- 3) Molecular Design Strategy for High-Yield and Long-Lived Individual Doubled Triplet Excitons through Intramolecular Singlet Fission, *T. Hasobe, S. Nakamura, *N. V. Tkachenko, *Y. Kobori, *ACS Energy Lett.* **2022**, *7*, 390–400.
- 4) Enthalpy–Entropy Compensation Effect for Triplet Pair Dissociation of Intramolecular Singlet Fission in Phenylene Spacer-Bridged Hexacene Dimers, S. Nakamura, H. Sakai, M. Fuki, *Y. Kobori, *N. V. Tkachenko, *T. Hasobe, *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 6457–6463.
- 5) Fast T-Type Photochromism of Colloidal Cu-Doped ZnS Nanocrystals, Y. Han, M. Hamada, I.-Y. Chang, *K. Hyeon-Deuk, *Y. Kobori, *Y. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 2239–2249.

学会発表

- 1) Water Dynamics Control of Charge Separation for Magnetoreception by Cryptochrome, Y. Kobori, Gordon Research Conference, Quantum Biology, Galveston, TX, United States, March 20, 2023, Invited talk.

研究項目 A02: 研究代表者 佐伯 昭紀

主な雑誌発表(58報)

- 1) Unraveling Complex Performance-Limiting Factors of Brominated ITIC Derivative: PM6 Organic Solar Cells by Using Time-Resolved Measurements, Li, R. Nishikubo, T. Wada, T. Umeyama, H. Imahori, *A. Saeki, *Polym. J.* **2023**, *55*, 463-476.
- 2) Supramolecular Recognition within a Nanosized “Buckytrap” That Exhibits Substantial Photoconductivity, *S. Sen, F. Ishiwari, R. Kaur, M. Ishida, D. Ray, K. Kikuchi, T. Mori, S. Bähring, V. M. Lynch, *A. Saeki, *D. M. Guldi, *J. L. Sessler, *A. Jana, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 1031-1039.
- 3) Elucidation of a Photothermal Energy Conversion Mechanism in Hydrogenated Molybdenum Suboxide: Interplay of Trapped Charges and Their Dielectric Interactions, *R. Nishikubo, *Y. Kuwahara, S. Naito, K. Kusu, *A. Saeki, *J. Phys. Chem. Lett.* **2023**, *14*, 1528-1534.

学会発表

- 1) Development of Pb and Sn Perovskite Solar Cells: Present Status and Future Outlooks, A. Saeki, 2nd Workshop: Australia-Japan Collaborative Development of Next Generation Solar Cells, Melbourne, Australia, October 24, 2022, Invited talk.

書籍

- 1) Microwave and Terahertz Spectroscopy, A. Saeki, Organic Semiconductors for Optoelectronics, Edited by H. Naito, Wiley-VCH, **2021**, 179-200.

研究項目 A02: 研究代表者 鈴木 克明

主な雑誌発表(14 報)

- 1) Dynamic Nuclear Polarization-Nuclear Magnetic Resonance for Analyzing Surface Functional Groups on Carbonaceous Materials, H. Ando, K. Suzuki, H. Kaji, T. Kambe, Y. Nishina, C. Nakano, *K. Gotoh, *Carbon* **2023**, *206*, 84-93.
- 2) Truxenone Triimide: Two-Dimensional Molecular Arrangements of Triangular Molecules for Air Stable n-Type Semiconductors, *S. Kumar, Y. H. Koo, T. Higashino, W. Matsuda, S. Ghosh, Y. Tsutsui, M. Suda, H. Imahori, K. Suzuki, H. Kaji, *S. Seki, *Adv. Electron. Mater.*, **2022**, *8*, 2101390 (1-8).
- 3) Near-Unity Singlet Fission on a Quantum Dot Initiated by Resonant Energy Transfer, J. Zhang, *H. Sakai, K. Suzuki, T. Hasobe, N. Tkachenko, I. Chang, K. Hyeon-Deuk, H. Kaji, *T. Teranishi, *T. M. Sakamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, *143*, 17388-17394.

研究項目 A02: 研究代表者 山方 啓

主な雑誌発表(42 報)

- 1) A General Interfacial-Energetics-Tuning Strategy for Enhanced Artificial Photosynthesis, T. Liu, Z. Pan, K. Kato, J. J. M. Vequizo, R. Yanagi, X. Zheng, W. Yu, A. Yamakata, B. Chen, S. Hu, K. Katayama, *C. Chu, *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 7783 (1-11).
- 2) Overall Photosynthesis of H₂O₂ by an Inorganic Semiconductor, T. Liu, Z. Pan*, J. J. M. Vequizo, K. Kato, B. Wu, A. Yamakata, K. Katayama, B. Chen, *C. Chu, K. Domen, *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 1034 (1-8).
- 3) Harnessing Infrared Solar Energy with Plasmonic Energy Upconversion, Z. Lian, Y. Kobayashi, J. J. M. Vequizo, C. S. K. Ranasinghe, A. Yamakata, T. Nagai, K. Kimoto, K. Kobayashi, K. Tanaka, *T. Teranishi, *M. Sakamoto, *Nat. Sustain.* **2022**, *5*, 1092-1099.
- 4) Effect of Terminal-Group Halogenation of Naphthalene-Based Nonfullerene Acceptors on Their Film Structure and Photophysical and Photovoltaic Properties, *T. Umeyama, T. Wada, K. Igarashi, K. Kato, A. Yamakata, T. Takeyama, Y. Sakamoto, Y. Tamai, H. Ohkita, K. Ishida, T. Koganezawa, S. Ohtani, K. Tanaka, *H. Imahori, *ACS Appl. Energ. Mater.*, **2021**, *4*, 14022-14033.
- 5) Core-Shell Double Doping of Zn and Ca on β -Ga₂O₃ Photocatalysts for Remarkable Water Splitting, *A. Yamakata, J. J. M. Vequizo, *T. Ogawa, K. Kato, S. Tsuboi, N. Furutani, M. Ohtsuka, S. Muto, A. Kuwabara, *Y. Sakata, *ACS Catal.*, **2021**, *11*, 1911-1919.
- 6) Sequential Cocatalyst Decoration on BaTaO₂N towards Highly-Active Z-Scheme Water Splitting, Z. Wang, Y. Luo, T. Hisatomi, J. J. M. Vequizo, S. Suzuki, S. Chen, M. Nakabayashi, L. Lin, Z. Pa, N. Kariya, A. Yamakata, N. Shibata, T. Takata, *K. Teshima, *K. Domen, *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 1005 (1-9).
- 7) Atomically Dispersed Antimony on Carbon Nitride for the Artificial Photosynthesis of Hydrogen Peroxide, Z. Teng, Q. Zhang, H. Yang, K. Kato, W. Yang, Y.-R. Lu, S. Liu, C. Wang, A. Yamakata, *C. Su, *B. Liu, *T. Ohno, *Nat. Catal.* **2021**, *4*, 374-384.

学会発表

- 1) Defects for the Enhancement of Photocatalytic Activity, A. Yamakata, The 28th North American Catalysis Society Meeting, Rhode Island, USA. June 21, 2023, Keynote talk.

研究項目 A02: 研究代表者 東 雅大

主な雑誌発表(16 報)

- 1) Theoretical Study of the Mechanism of the Solvent Dependency of ESIPT in HBT, K. Naka, H. Sato, *M. Higashi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 20080-20085.
- 2) Theoretical Study on Isomerization of α -acids: A DFT Calculation, M. Kimura, T. Ito, H. Sato, *M. Higashi, *Food Chem.* **2021**, *364*, 130418 (1-6).
- 3) A Theoretical Study of Product Selectivity in Rhodium-Catalyzed Oxidative Coupling Reaction Caused by the

Solvation Effect, *M. Higashi, N. Shibata, S. Takeno, T. Satoh, M. Miura, *H. Sato, *Heterocycles*, **2021**, *103*, 952-964.

研究項目 A02: 研究代表者 吉田 弘幸

主な雑誌発表(7 報)

1) Conduction Band Structure of High-Mobility Organic Semiconductors and Partially Dressed Polaron Formation
H. Sato, S. A. A. Rahman, Y. Yamada, *H. Ishii, *H. Yoshida, *Nature Mat.* **2022**, *21*, 910-916.

研究項目 A02: 研究代表者 玉井 康成

主な雑誌発表(10 報)

1) Triplet Sensitization via Charge Recombination at Organic Heterojunction for Efficient Near-Infrared to Visible Solid-State Photon Upconversion, Y. Sakamoto, *S. Izawa, H. Ohkita, M. Hiramoto, *Y. Tamai, *Commun. Mater.* **2022**, *3*, 76 (1-9).

研究項目 A02: 研究代表者 五月女 光

主な雑誌発表(15 報)

1) Fluorescent Supramolecular Polymers of Barbiturate Dyes with Thiophene-Cored Twisted π -Systems, M. Kawaura, T. Aizawa, S. Takahashi, H. Miyasaka, *H. Sotome, *S. Yagai, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 1281-1287.

研究項目 A02: 研究代表者 太田 薫

主な雑誌発表(4 報)

1) Microscopic Structures, Dynamics, and Spin Configuration of the Charge Carriers in Organic Photovoltaic Solar Cells Studied by Advanced Time-Resolved Spectroscopic Methods, K. Ohta, *K. Tominaga, *T. Ikoma, *Y. Kobori, H. Yamada, *Langmuir* **2022**, *38*, 7365-7382.

研究項目 A02: 研究代表者 羽曾部 卓

主な雑誌発表(4 報)

1) Thermodynamic Control of Intramolecular Singlet Fission and Exciton Transport in Linear Tetracene Oligomers, S. Nakamura, H. Sakai, M. Fuki, R. Ooie, F. Ishiwari, A. Saeki, *N. V. Tkachenko, *Y. Kobori, *T. Hasobe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202217704 (1-9).

研究項目 A02: 研究代表者 中山 泰生

雑誌発表(5 報)

1) Quasi-Homoepitaxial Junction of Organic Semiconductors: A Structurally Seamless but Electronically Abrupt Interface between Rubrene and Bis(trifluoromethyl)dimethylrubrene, K. Takahashi, S. Izawa, N. Ohtsuka, A. Izumiseki, R. Tsuruta, R. Takeuchi, Y. Gunjo, Y. Nakanishi, K. Mase, T. Koganezawa, N. Momiyama, M. Hiramoto, *Y. Nakayama, *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 11430-11437. [Supplementary Cover]

研究項目 A02: 研究代表者 浦谷 浩輝

主な雑誌発表(2 報)

1) Nanoscale and Real-Time Nuclear-Electronic Dynamics Simulation Study of Charge Transfer at the Donor-Acceptor Interface in Organic Photovoltaics, H. Uratani, *H. Nakai, *J. Phys. Chem. Lett.* **2023**, *14*, 2292-2300.

研究項目 A02: 研究代表者 木村 謙介

主な雑誌発表(1 報)

1) Investigation of Ultrafast Excited-State Dynamics at the Nanoscale with Terahertz Field-Induced Electron Tunneling and Photon Emission, *I. Katayama, K. Kimura, H. Imada, Y. Kim, *J. Takeda, *J. Appl. Phys.* **2023**, *133*, 110903 (1-11).

研究項目 A03: 研究代表者 梶 弘典

主な雑誌発表(29 報)

1) Promoting Reverse Intersystem Crossing in Thermally Activated Delayed Fluorescence via Heavy-Atom Effect, K. Shizu, Y. Ren, H. Kaji, **J. Phys. Chem. A*, **2023**, *127*, 439-449.

2) Comprehensive Understanding of Multiple Resonance Thermally Activated Delayed Fluorescence via Quantum Chemistry Calculations, K. Shizu, H. Kaji*, *Commun. Chem.* **2022**, *5*, 53 (1-6). ★This article was selected as the most highly cited article in the journal over the last five years.

3) Theoretical Determination of Rate Constants from Excited-States: Application to Benzophenone, K. Shizu, *H. Kaji, *J. Phys. Chem. A*, **2021**, *125*, 9000-9010. ★As of November 4, 2021, this article was listed on Most Read Articles (the journal's Top 20 most downloaded articles for the previous 30 days).

4) Multichromophore Molecular Design for Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters with Near-Unity Photoluminescence Quantum Yields, D. Chen, Y. Kusakabe, Y. Ren, D. Sun, P. Rajamalli, Y. Wada, K. Suzuki, *H. Kaji, *E. Zysman-Colman, *J. Org. Chem.*, **2021**, *86*, 11531-11544.

研究項目 A03: 研究代表者 家 裕隆

主な雑誌発表(31 報)

- 1) Effects of the Rigid and Sterically Bulky Structure of Non-Fused Nonfullerene Acceptors on Transient Photon-to-Current Dynamics, S. Jinnai, * K. Murayama, K. Nagai, M. Mineshita, K. Kato, A. Muraoka, *A. Yamakata, A. Saeki, *Y. Kobori, *Y. Ie, *J. Mater. Chem. A* **2022**, *10*, 20035-20047.
- 2) Improving Intramolecular Hopping Charge Transport via Periodical Segmentation of π -Conjugation in a Molecule, *Y. Ie, Y. Okamoto, T. Inoue, T. Seo, *T. Ohto, *R. Yamada, *H. Tada, *Y. Aso, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 599-603.
- 3) Thiophene-Fused Naphthodiphospholes: Modulation of the Structural and Electronic Properties of Polycyclic Aromatics by Precise Fusion of Heteroles, K. Ishida, *T. Higashino, Y. Wada, H. Kaji, A. Saeki, *H. Imahori, *ChemPlusChem* **2021**, *86*, 130-136.

研究項目 A03: 研究代表者 村上 達也、研究分担者 沼田 朋大

主な雑誌発表(9 報)

- 1) High-Density Lipoprotein as a Therapeutic Target of Age-Related Macular Degeneration, *T. Murakami, *BIO Clinica (Suppl.)* **2022**, *11*, 92-96.
- 2) TRPM7 Is an Essential Regulator for Volume-Sensitive Outwardly Rectifying Anion Channel, *T. Numata, K. Sato-Numata, M. Yoshino*, *Commun. Biol.* **2021**, *4*, 559-572.

研究項目 A03: 研究代表者 三ツ沼 治信

主な雑誌発表(10 報)

- 1) Identification of a Self-Photosensitizing Hydrogen Atom Transfer Organocatalyst System, H. Fuse, Y. Irie, M. Fuki, Y. Kobori, K. Kato, A. Yamakata, M. Higashi, *H. Mitsunuma, *M. Kanai, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 6566-6574.
- 2) Siloxy Esters as Traceless Activators of Carboxylic Acids: Boron-Catalyzed Chemoselective Asymmetric Aldol Reaction, T. Fujita, M. Yamane, W. M. C. Sameera, *H. Mitsunuma, *M. Kanai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 24598-24604.

研究項目 A03: 研究代表者 長尾 一哲

主な雑誌発表(4 報)

- 1) Organophotoredox-Catalyzed Semipinacol Rearrangement via Radical-Polar Crossover, T. Kodo, *K. Nagao, *H. Ohmiya, *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 2684 (1-7).

研究項目 A03: 研究代表者 南保 正和

主な雑誌発表(7 報)

- 1) Synthesis and Characterization of Enantiopure Chiral Bidentate NHC-stabilized Edge-shared Au₁₀ Nanocluster with Unique Prolate Shape, R. W. Y. Man, H. Yi, S. Malola, S. Takano, *T. Tsukuda, *H. Häkkinen, *M. Nambo, *C. M. Crudden, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 2056-2061.

研究項目 A03: 研究代表者 儘田 正史

主な雑誌発表(16 報)

- 1) Synthesis, Aromaticity and Application of peri-PentacenoPentacene: Localized Representation of Benzenoid Aromatic Compounds, T. Jouselin-Oba, *M. Mamada, K. Wright, J. Marrot, C. Adachi, A. Yassar, *M. Frigoli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202112794 (1-9).

研究項目 A03 : 研究代表者 村岡 梓

主な雑誌発表(5 報)

- 1) Structural Symmetry and Spin Multiplicity of Sumanene Derivative Radical Molecules, Y. Baba, H. Sakurai, *A. Muraoka, *J. Comput. Chem. Jpn.* **2022**, *21*, 55-47.

研究項目 A03: 研究代表者 伊澤 誠一郎

主な雑誌発表(7 報)

- 1) Spatial Distribution of Triplet Excitons Formed from Charge Transfer States at Donor/Acceptor Interface, *S. Izawa, M. Morimoto, S. Naka, M. Hiramoto, *J. Mater. Chem. A* **2022**, *10*, 19935-19940.
- 2) Efficient Solid-State Photon Upconversion Enabled by Triplet Formation at an Organic Semiconductor Interface, *S. Izawa, M. Hiramoto, *Nature Photonics* **2021**, *15*, 895-900.

研究項目 A03: 研究代表者 相澤 直矢

主な雑誌発表(4 報)

- 1) Delayed Fluorescence from Inverted Singlet and Triplet Excited States, *N. Aizawa, *Y.-J. Pu, Y. Harabuchi, A. Nihonyanagi, R. Ibuka, H. Inuzuka, B. Dhara, Y. Koyama, K. Nakayama, S. Maeda, F. Araoka, *D. Miyajima, *Nature* **2022**, *609*, 502-506.

9 若手研究者の育成に係る取組状況

研究領域全体を通じ、本研究領域の研究遂行に携わった若手研究者（研究協力者やポスドク、途中で追加・削除した者を含む。）の育成に係る取組状況について、具体的かつ簡潔に1頁以内で記述すること。なお、本研究領域が育成に取り組んだ「若手研究者」の定義を始めに示すこと。

研究領域内の大学院生、ポスドク、40歳以下の研究者を「若手研究者」とし、その交流や人材育成を目的に取組を行ってきた。具体的には①異分野間の情報交換や共同研究の活性化を主眼に、若手セミナーを二カ月に一回開催している。また、②大学院生をターゲットに若手道場を開催し、博士課程進学に対するサポートを行った（図1）。本期間中に領域内で以下の若手研究者の昇進・異動があった。

計画班：東野 智洋（京大・准教授）、三ツ沼 治信（東大・助教、さきがけ研究者）、中農浩史（産総研・研究員）

公募班：相澤 直矢（阪大・助教）、儘田 正史（京大・准教授）、

小田 晋（東洋大・准教授）、秋山 みどり（京大・助教）、伊澤 誠一郎（東工大・准教授）、浦谷 浩輝（京大・特定助教）、長尾 一哲（京大・助教）



図1 若手セミナーの様子

10 アウトリーチ活動に係る取組状況

研究領域全体を通じ、一般向けのアウトリーチ活動に係る取組状況について、具体的かつ簡潔に1頁以内で記述すること。

国際会議

コロナで国際活動が2022年度まで大幅に制限されたため、対面型の集会でなく、オンラインを通じた交流に活動が制限された。現在までに本領域と関連して実施した国際シンポジウムは以下の通りである。

- 1) The 1st International Symposium on Dynamic Exciton (ISDyEx), Online, June 4, 2021.
- 2) The 2nd International Symposium on Dynamic Exciton (ISDyEx), Online, (The 11th International Conference on Flexible and Printed Electronics(2021ICFPE)), September 27-October 1, 2021.
- 3) The 3rd International Symposium on Dynamic Exciton (ISDyEx), University of British Columbia, May 27, 2022.
- 4) The 4th International Symposium on Dynamic Exciton (ISDyEx), Vancouver, Canada (ECS meeting, Symposium B07), May 29-31, 2022.
- 5) The 5th International Symposium on Dynamic Exciton (ISDyEx), Kyoto University (with Bordeaux University), November 3, 2022.
- 6) The 6th International Symposium on Dynamic Exciton (ISDyEx), Boston, USA (ECS meeting, Symposium B07), May 30-31, 2023.
- 7) The 7th International Symposium on Dynamic Exciton (ISDyEx), Hsinchu, Taiwan, June 29, 2023.

また、以下の国際会議で複数の計画班員が口頭発表を行った。

- 1) Optical Devices and Materials for Solar Energy and Solid-State Lighting (PVLED2021), Online, 2021年7月26-29日 (梶は組織委員、山田は招待講演)
- 2) Pacifichem2021, 12月16-21日, Hawaii (招待講演者：山田、今堀(2)、梅山(2)、小堀(2)、山方、東、括弧内は発表数)
- 3) 12th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Madrid, Spain, July 10-17, 2022、今堀、山田が招待講演

国内会議

- 1) 企業との連携を探るために、近畿化学協会機能性色素部会でシンポジウムを企画した。「動的エキシトンのサイエンスとイノベーション」、計画班から梶、山田、佐伯、三ツ沼4名が招待講演を行った。2021年11月19日オンライン開催。
- 2) 物質科学領域横断研究会に2020年度より参画し、他の物質科学系学術変革領域研究Aとの学術交流をおこなっている。
- 3) 光化学討論会で動的エキシトンシンポジウムを開催した。2021年9月14日、オンライン開催、計画班員12名が口頭発表。2022年9月13日、京都、梶および公募班員10名が口頭発表(梶、相澤、小田、儘田、アルブレヒト、伊澤、玉井、太田、齊藤、吉田、中山)
- 4) 第1回領域会議(2021年1月12日)は京都大学桂キャンパスローム記念館において、公開で行った。
- 5) 日本化学会春季年会の特別企画
2022年3月25日公開シンポジウムをオンライン開催。(「光化学の新展開：電荷移動状態を操る！」)
講演者：今堀、小堀、梶、領域外から大北(京大)、武田(阪大)、山田(大阪市大)、都(北陸先端大)。
2023年3月23日東京理科大学野田キャンパスにおいて、公開シンポジウムを開催。(「光化学の新展開：電荷移動状態を操る！」)
講演者：秋山、小田、三ツ沼、村上、領域外から楊井(九大)、但馬(理研)、大宮(京大)。

インターネットなど

インターネットなどのSNSでの広報がより機動的・国際的で有効と考え、計画班員、公募班員にTwitterのアカウントを作成してもらい、研究成果などを発信してもらっている。また、領域のホームページ、大学を通じたプレスリリースなどを利用した広報も実施している。

<https://dynamic-exciton.jp>

11 研究費の使用状況・計画

研究領域全体を通じ、研究費の使用状況や今後の使用計画、研究費の効果的使用の工夫、設備等（本研究領域内で共用する設備・装置の購入・開発・運用、実験資料・資材の提供など）の活用状況について、総括班研究課題の活動状況と併せて具体的かつ簡潔に1頁以内で記述すること。

今堀領域代表を中心とする総括班12名は、山田（事務局）、今堀*・小堀（国際活動支援）、作田*・鈴木（女性育成支援）、東*・三ツ沼（若手育成支援）、梶*・家（産学連携支援）、佐伯*・山方・村上（広報）（*は主担当）の役割分担を担い、それぞれの活動を行っている。さらに、今堀・梶・家・村上が研究課題1~4のリーダーとして、約2か月おきにメンバーでの研究進捗報告会を開催している。また、コアメンバー（今堀・梶・小堀・山田・佐伯・家）は毎月オンラインで運営会議を行い、領域全体の調整や企画を密に相談している。総括班メンバー全体でも拡大会議を年2回開催し、さまざまな議題を議論している。運営会議の議事録は総括班およびアドバイザーにも送付し、透明性と意思疎通の徹底をはかっている。

総括班経費の総額内訳および年度ごとの使用状況を図1に示す。本領域ではA01班「創成」とA03班「機能」をつなぐA02「解析」が重要な役割を担うため、初年度および2年度に共通機器配備の予算をA02班の山方（過渡吸収分光用ピコ秒YAGレーザー、480万円）、小堀（時間分解EPR測定用デジタルオシロスコープ、300万円）および佐伯（マイクロ波伝導度測定用オシロスコープおよび発光量子収率励起レーザーマウント、307万円）に配分した。アップデートされたこれら3名の評価装置は、領域内共同研究で明確に成果が表れている。特に山方は2022年4月に豊田工業大学・准教授から岡山大学自然科学研究科・教授へ異動したため、本共通機器配備のタイミングとして高い効果が得られた（図2）。また、総括班各員に各年度8~32万円の配分を行い、それぞれが領域会議のための機器購入、セミナー開催費用、領域会議出張旅費等に使用した。領域の円滑な運営のため、領域代表の今堀と事務局の山田の研究室に1名ずつ（後者はその一部）の事務補佐員人件費として使用し、事務処理や領域会議運営のサポートを充足した。

また、作田（女性研究者、長崎大学）は本領域が開始したころに妊娠・出産する機会に恵まれ、出産後の研究サポートのために研究補助員雇用経費を2022・2023年度に計上した（図3、490万円）。なお、作田は2022年10月に長崎大学で准教授から教授に昇進し、本支援はその一助として非常に有効に機能した。また、今堀領域代表にその他割り当てた予算の大部分は、アドバイザーの旅費・謝金（315万円）、領域会議の会議費（会場代や設備使用費、110万円）、協賛会議での賛助金（1つにつき10万円程度）に使用した。コロナ下での領域会議については、第2,3回はオンライン開催になったものの、第1回(kick-off)および第4,5,6回は対面ハイブリッドで開催したため、ハイブリッド運用に伴う追加費用を計上した。アドバイザーの先生方も2022年度の領域会議には現地での参加ができるようになり、特に台湾駐在の増原先生・戸部先生も参加できるようになってきた点は、今後の領域の活性化にとって明るい状況である。ホームページは初年度に仮ページとして早々に立ち上げ、2年度に仮ページをアップデートする形で費用を抑えながら運用している（総額321万円、維持費含む）。

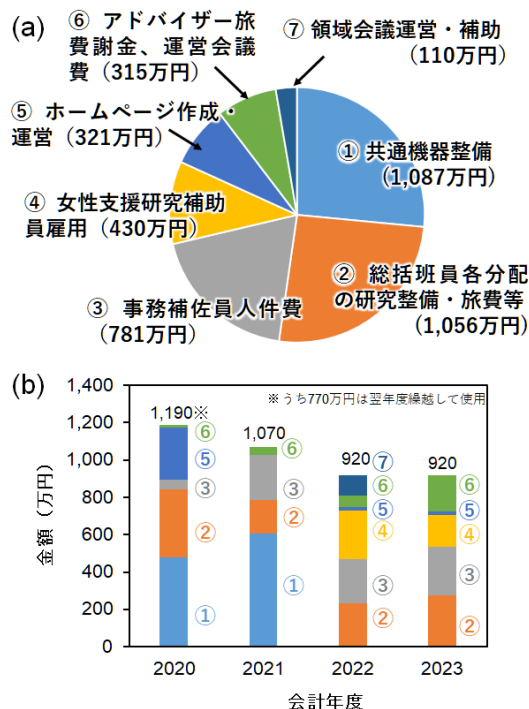


図1 総括班経費総額(2020-2023)の使用内訳：(a)項目ごとに総額の順に整理；(b)年度ごとの内訳

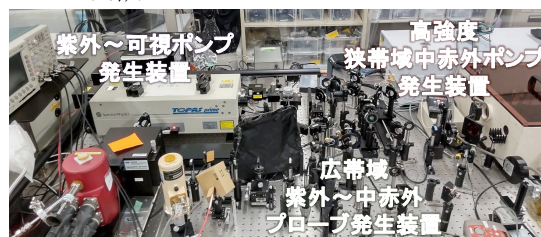


図2 共通機器設備費にて購入したピコ秒レーザーを組み込んだ紫外-可視-赤外過渡吸収分光装置（岡山大学）



作田（長崎大）研究補助員雇用支援 図3 作田（長崎大）への出産前後での研究補助員雇用サポート。写真は本領域期間での娘の成長

12 今後の研究領域の推進方策

研究領域全体を通じ、今後の本研究領域の推進方策について、「これまでの学術の体系や方向を大きく変革・転換させることを先導する」観点から、具体的かつ簡潔に2頁以内で記述すること。なお、記述に当たっては、今後実施する公募研究の役割を明確にすること。また、研究推進上の問題点がある場合や、国際的なネットワークの構築等の取組を行う場合は、その対応策や計画についても記述すること。

【領域運営・推進に当たってのビジョン】

光化学は、光と物質の相互作用を取り扱う化学の一分野であるが、天然の光合成、視覚のみならず、写真、コピー機、液晶ディスプレイ、レジスト、OLEDなど我々の生活を豊かにする上で欠かせない物質科学と技術の根幹となっている。加えて、過度な環境負荷をかけずに地球規模で持続可能な社会を形成していくには、太陽エネルギーの有効利用が欠かせない。このように文明社会を基礎から支える光化学分野を、我が国が永年に渡り世界を先導してきたことは極めて意義深い。領域代表者の今堀は、この分野の卓越性をさらに向上させつつ新しい分野を切り開いていきたいとの使命感を持っており、これが本領域を立ち上げた強い駆動力になっている。

以上の背景の下に、我々が今、挑戦すべき方向性は、動的エキシトンのより深い学術的理解であると確信している。その実現により、付加価値の高い、多様な複雑系での機能開拓につながるからである。世界的に見てもこのような包括的・俯瞰的視点での光誘起 D・A 相互作用に関する研究は未開拓であり、関連分野の第一線研究者を集結して、新しい学問の潮流の先鞭を世界に示したい。領域運営のためのビジョンとして、今堀は以下を考えており、計画班員とこれらの点を十分に共有している。そのために下図にあるような領域組織を構築しており、現在期待以上に円滑に運営されていると自負している。

- 1. 領域目標の共有と目標管理の徹底:** 「動的エキシトンの学理構築と機能開拓」という定まった目標の達成に向けて、領域として一丸となって先駆的で高水準の研究を推進する。目標達成に向けた戦略の下で学理を深め、広げる「領域研究」であることを徹底して班員と共有する。そのために毎月コアメンバー6名で運営委員会を、半年に1回12名の計画研究班員全員で拡大運営委員会を開催しており、機動的・有機的な連携が行われている。
- 2. 分野融合・共同研究の促進:** 定まった目標の実現を目指して共同研究をおこない、分野融合から新しい学理の創造を促進する。D・A分子創成から多様なD・A分子機能開拓までを範疇とする本領域には、幅広い物質科学分野が関連する。各分野の第一線研究者が集う本領域の場があることで初めて可能となる、先駆的で本質的な研究の推進を目指す。具体的に新しい公募班のメンバーは、有機化学、錯体化学、物理化学、光化学、理論化学、応用物理、材料化学など活躍している若手・中堅研究者で、相乗効果が期待できる。特に、東が理論計算、小堀が電子スピン共鳴などの基礎講習会を定期的で開催し、異分野融合の促進を図っている。
- 3. 学理と実用可能性の両立:** モデル系を基盤として動的エキシトンの学理構築を構築していく方向性の研究とともに、社会が必要としている高付加価値なD・A分子機能開拓に関する方向性の研究を、領域として包括的に追究する。これらの双方向研究の推進により、学理と実用可能性を高い水準で両立させる。本領域で得られる優れた成果の特許化・知財化を促進するために、産学連携から社会実装への橋渡しを総括班で支援する。そのため、企業訪問や近畿化学協会での講演会などを予定している。
- 4. 人材育成:** 高い潜在性を持つ女性・若手研究者を積極的に採択し、共同研究や国際的な活躍の場の提供を通じて、領域として育成を支援して行く。本領域の目標設定が挑戦的であるため、既存の枠にとられない気鋭の女性・若手研究者から革新的な成果がもたらされる可能性が高い。分野の壁を超えた、独創的な発想のできる次世代の世界的リーダーを本領域から輩出したい。第二期の公募班員は総数20名の内、11名が40歳以下、女性が2名であり、今後の飛躍が期待できるメンバーとなっている。また、最前線で活躍されている女性研究者を招待し、定期的に講演してもらうことで多様性の向上を目指している。
- 5. 量と質の評価軸:** 動的エキシトンに関する学術変換領域を切り開き、先駆的で高い影響を持つ研究の発信を目指す。班員を厳選し、発表論文数、学会発表数だけでなく、学問分野や社会・産業への波及効果など、質と広さを重視した評価軸を持って領域を運営する。

国際的なネットワーク構築の取り組み

今堀は、平成8年以来20年間以上にわたって、米国ECSのナノカーボン部会に所属し、企画・運営に

携わってきた。ナノカーボン部会は、毎年5月の春季年会において9つのシンポジウムを企画し(発表総件数約400)、現在、ナノカーボン研究全般にわたる唯一の国際学協会として機能している。今堀はナノカーボン部会書記(平成24-28年)、副部長(平成28年~令和2年)、部長(令和2年~令和4年)を経て、現在財務委員(令和4年~)を務めている。平成18年以来、シンポジウムの一つであるB07: 光エネルギー変換に関するナノ構造材料に関して、ACS Energy Lettersの編集長であるPrashant Kamat(米国ノートルダム大)と共にシンポジウムを企画、運営してきた。令和3年より、B07シンポジウムに動的エキシトンの名を冠して運営している。地道な活動の結果、発表件数も60件を超え、ナノカーボン部会で最も大きなシンポジウムに発展してきている。今後、光化学に関する国際的なプラットフォームをめざして、動的エキシトンの活動を利用して飛躍的な展開を目指したい。また、今堀が中国清華大学主催のNano Research EnergyのAssociate Editorを務めていることから、アジアにおけるエネルギー関連のネットワーク作りにも取り組んでいきたい。

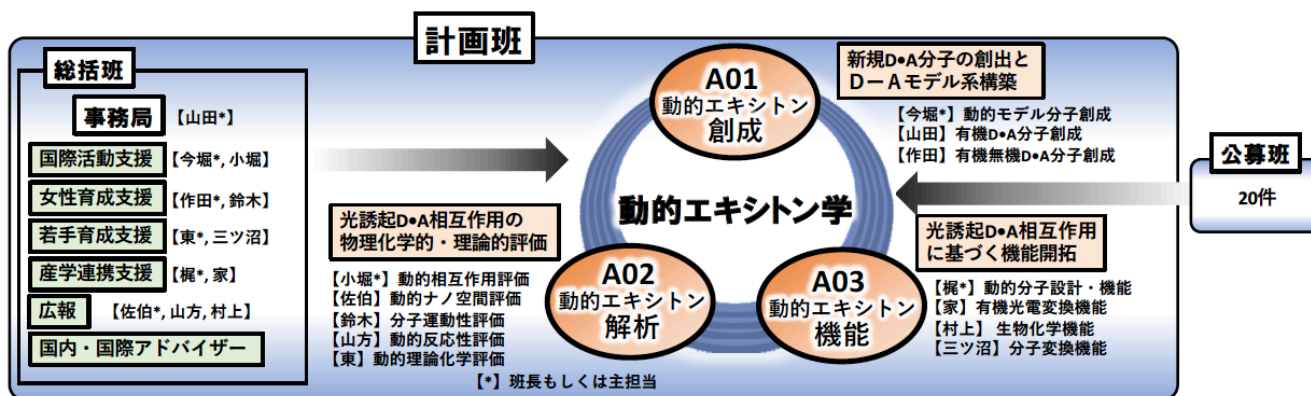


図1 領域全体の組織図

13 総括班評価者による評価

研究領域全体を通じ、総括班評価者による評価体制（総括班評価者の氏名や所属等）や本研究領域に対する評価コメントについて、具体的かつ簡潔に2頁以内で記述すること。

総括班評価者による評価体制は以下の通りであり、本領域に対する評価コメントをアドバイザーごとに記載した。国内アドバイザーに関しては今までの領域会議にすべて出席して、コメントを頂いており、国際アドバイザーに関しては今後海外で開催を計画しているシンポジウムに参加して頂く予定である。

国内アドバイザー

増原宏（大阪大学・名誉教授、国立陽明交通大学（台湾）・講座教授）

研究領域の目標に向けて研究の進展は順調と見受けられる。領域会議、班会議もきちんと開催され、情報の共有、進展状況の議論と把握もなされている。国外会議における特別セッションの開催・共催により、国際な発信活動も見える形で進んでいる。共同研究は膨大な組み合わせが展開されており、論文発表も妥当なものと言える。本領域の課題である動的エキシトンを、「原子核運動（振動、回転、揺らぎ）とそれらの集団運動（特にエントロピー効果）が電子とスピンの振る舞いに時間発展的に相互に与える効果を基礎的に解明し、実際のイノベーションにつなげる学問体系」とよりわかりやすく定義し、積極的に総説として発表しているのは、学術変革領域研究としてユニークでかつ有効な活動である。領域会議に出席して予想以上あるいは予想外の結果と面白く感じた研究は、網膜における光シグナル伝達を電荷移動分子の添加による高速化する報告、機械学習と合成を組み合わせ、一重項・三重項の項間交差を考慮して仮想スクリーニングを考える報告であった。今後は研究計画の遂行は言うまでもなく、新しい展開が次々と出されるものと期待している。

戸部義人（大阪大学・名誉教授、国立陽明交通大学（台湾）・講座教授）

本研究領域の特筆すべき点は、「動的エキシトンの学理構築と機能開拓」という革新的な研究課題の設定と、若手研究者の育成を目指した組織が形成され適切に運営されていることである。「動的エキシトン」に含まれる電子状態の変換とそれに関わる相互作用や動的過程は極めて複雑で個別の現象の理解では解明することができないが、本領域を形成し多様な計測法に基づいて多面的にこの問題に取り組むことに大きな意義がある。計画班には当該分野の第一人者が揃っており、計画・公募班員との間で光電子的機能発現機構に関する活発な共同研究が行われている。発表論文からも、研究課題は着実に遂行されていることは明らかである。特に、コロナ禍にあってもコアメンバーが中心となってオンラインセミナーを高頻度で行い班員相互の研究に関する議論を深めたことは、共同研究の発掘に繋がっただけでなく、女性・若手研究者にとって将来の財産になるだろう。

徳丸 克己（筑波大学・名誉教授）

本研究は、光励起状態における電子とスピン相互間の作用の経時的解明を目標とし、総括と班長らのもと、若手や女性研究者らを含めて多くの研究が進められている。例えば、電子供与体と非フラーレン系電子受容体から成る有機太陽電池系の動的挙動を多角的に解明しつ、さらに、三重項間消滅、一重項開裂など基礎的過程を明らかにしている。光励起状態で、HOMOとLUMOの電子分布が顕著に異なると、その間の交換積分が小さくなり、熱活性化遅延蛍光を示し、異なる原子間の多重共鳴効果を伴うこともあるが、さらに、励起一重項状態が三重項状態よりも安定な、一重項・三重項の逆転の可能性が指摘されていたが、若手研究者らが、その存在を実証し、励起状態の理解に新しい貢献をしている。また、本研究では、オンラインでのセミナーが頻繁に開催され、本領域以外にも公開され、きわめて有益であるので、他の領域でもこのような展開を期待したい。

榊茂好（京都大学・名誉教授）

本学術変革領域研究は材料創製グループ、高精度計測・解析・理論的解明グループ、材料・反応への応用の3グループから組織されているが、グループ内、グループ間の共同研究は中間評価資料に示されているように活発に行われている。各々で大きな成果が出ているが、固体表面へ吸着させた機能性分子の励起状態挙動、分子性結晶の制御と機能解析、電子を閉じ込める箱形分子の創成などは基礎・応用双方で重要な成果であり、今後の発展が期待される。エキシトンの動的挙動解明には理論化学の寄与が不可欠であるが、多くの実験化学グループと理論化学グループとの間で共同研究が活発に行われていることも特徴である。個別の論文発表はもちろん活発に行われているが、同時に、領域のコンセプトをpersonal reviewの形で国際的にも発信しており、当該領域の発展へ大きく寄与すると期待される。女性・若手研究者の参加が当該分野の成長に不可欠であるが、目覚ましい成果を上げた研究者が公募研究で参加しており、今後の活躍が期待される。女性・若手研究者を選び、まとまった時間の講演の機会や若手中心の課題研究を公募し、新しい発想の研究を展開する機会を与えるなどの工夫も本研究課題の後半では可能であろう。

大西敏博（大阪大学・特任教授、住友化学・フェロー）

日本が世界をリードする素材産業において、革新的な材料に発展する新しい学理が求められている。これまで、高効率のTADFにおいてSOCや核の運動を組み入れることでより深化した理論の構築、一重項開裂の新しい学理につながる現象の発見や関連する材料の開発など多くの成果を挙げている。理論、解析、材料のグループの共同研究が活発に行われ、有効に相互作用している証である。さらに公募班にて女性・若手に活躍の場を提供し、彼らはその期待に十二分に応えていると思われる。今後は産業界への発信も強化して頂きたい。

国際アドバイザー

Paul W. M. Blom (Professor, Director, Max Planck Institute for Polymer Research, Germany)

The team members of the Dynamic Exciton project have been very productive in the last 3 years. A number of important breakthroughs have been realized, especially novel materials for the realization of efficient organic photovoltaics as well as improvement in their stability.

Itamar Willner (Professor, Institute of Chemistry, The Hebrew University of Jerusalem, Israel)

The "Dynamic Exciton" project represents a scientific effort to complement static, steady-state photochemistry by understanding fundamental dynamic and transient processes associated with the photochemical systems, with the vision that these studies will lead to photochemical systems of enhanced performance and broader applications. The project, headed by Prof. Hiroshi Imahori, was built to involve three complementary research activities that include: (i) Expert laboratories in the preparation of organic donor-acceptor materials and organic-inorganic materials. Within these efforts, the integration of supramolecular systems and nanomaterials was defined as an important goal. (ii) Laboratories analyzing dynamic exciton systems by advanced spectroscopies, photophysical means, and complementary theoretical analysis of the systems. (iii) Expert laboratories utilizing the dynamic exciton results for advancing practical applications related to energy conversion, development of "smart" light-responsive materials, therapeutic and medical applications, and introducing innovative synthetic photocatalytic C-H bond activation processes. These applications were viewed as milestones for substantially broader application in the fields of electronics and information storage energy conversion and green chemistry, catalysis and nanomedicine. An outstanding group of project leaders and expert laboratories was established to conduct the diverse research directions defined by the project. The composition of the founding laboratories was well balanced and demonstrated a real collaborative effort. In addition, an impressive list of outstanding scientists with well-defined project-related programs were recruited for the project. Indeed, in the past two years, the project led to excellent results demonstrated by an impressive and productive outcome of scientific publications. The results are of high innovation and originality. Collaborative efforts are demonstrated by the laboratories involved in the project, and the complementarity of the research activities are well reflected in the publications. It is clear that the cooperation and joint effort led to higher quality papers and impact of the results. Beyond the scientific papers, the different laboratories presented their results at scientific meetings and public reports. The Dynamic Exciton project gained appropriate recognition and visibility. Important accomplishments of the program include the preparation of new supramolecular systems, polymers, and nanomaterial-based assemblies for solar cells and light-emitting devices, application of sophisticated electron spin polarized imaging, transient microwave and the state-of-the-art NMR methods to characterize the systems and the successful use of computational methods to characterize the systems. Interesting results probing transport of ions through membrane channels and synthetic photocatalysis demonstrate the broad impact of the project. In view of the advances demonstrated by the project partners, exciting high-quality scientific results can be anticipated. The project leader, Prof. Imahori, and the participating laboratories should be congratulated for their achievements.

Prashant V. Kamat (Professor, John A Zahm Professor of Science, University of Notre Dame, USA; Editor-in-Chief in ACS Energy Letters)

Dynamic Exciton, a major research project headed by Prof Imahori along with several leading scientists, has led outstanding and pioneering work related to molecular donor-acceptor design, charge transfer interactions and optoelectronic effects. The group has made significant advances in elucidating dynamic effects including movement of atomic nucleus and lattice as well as spin-orbit interaction influence behavior of electron and spin with the passage of time ranging from femtoseconds to seconds. These studies have led to the improvement in the performance of organic photovoltaic, OLEDs and other optoelectronic devices. Precise spectroscopic measurements and theoretical treatments carried out by this group have led to the new understanding of several interesting photoinduced processes, including charge-transfer processes in the excited state. The productivity of the research project can be seen through peer reviewed publications in internationally acclaimed journals as well as presentations at national and international conferences. Indeed, I have the pleasure of listening to many of these talks at the Spring Meeting of the Electrochemical Society every year. During this short duration this group has made important contributions to the field of light energy conversion. I wish the team all the best for continued success.

Michael R. Wasielewski (Professor, Department of Chemistry, Northwestern University, USA)

The principal investigators of the Dynamic Exciton project have been extraordinarily productive in the relatively short period that the project has been active. The number of publications that appear in high impact journals is large and the significance of the work is well represented by these publications. The Dynamic Exciton project is exploring some of the most significant problems in exciton generation and electron transfer designed to produce efficient charge generation and storage using novel materials. This group of highly qualified, internationally recognized investigators is breaking new ground in these fields by designing new molecules and applying state-of-the-art spectroscopic techniques to probe the detailed dynamics of these novel systems.