

令和 3 年 6 月 22 日現在

機関番号：12612

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H02046

研究課題名(和文) 高次励起状態から発光する分子設計と光エネルギー材料への応用

研究課題名(英文) Enhanced molecular emission characteristics by controlling electronic structure relating to the high order singlet excited state

研究代表者

平田 修造 (Hirata, Shuzo)

電気通信大学・大学院情報理工学研究科・准教授

研究者番号：20552227

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,100,000円

研究成果の概要(和文)：一般的に励起状態は最低一重項励起状態(S1)や最低三重項励起状態(S<sub>0</sub>)に関する電子構造を変化させることで制御される。本研究では高次一重項励起状態(S<sub>n</sub>)に関する電子軌道を制御することによりナノ秒パルス下でのアップコンバージョン発光や長寿命室温りん光性能の改善を試みた。S<sub>n</sub>とS1の軌道分離によりS<sub>n</sub>からの蛍光を抽出することでナノ秒パルス下で大きな光アップコンバージョン強度を実現した。またS<sub>n</sub>と基底状態の間の遷移双極子モーメントを主に大きく増加する置換基を導入することにより高効率な長寿命室温りん光を示す重原子フリー分子を実現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

生体イメージング用の発光分子プローブでは、個々の分子が分子レベルで反応に作用する必要があるが、逐次型2光子吸収によって光アップコンバージョンを示す分子はより小型な低パワーナノ秒光源での3次元発光イメージングを可能にする技術につながる可能性がある。また高効率長寿命室温りん光分子の既存の蓄光材料、化学発光材料、放射線材料と比較して瞬間的につよい残光の輝度を出す特性は、既存の材料や技術では困難であった高解像イメージングと自家蛍光フリーを両立する非接触イメージング技術領域を開拓することにつながる事が期待される。

研究成果の概要(英文)：Electronic structures relating to the high order singlet excited state (S<sub>n</sub>) have not been considered to control excitons. Here we enhance photon up-conversion characteristics via two-photon absorption and persistent room-temperature phosphorescence (RTP) characteristics by controlling the electronic structures relating to S<sub>n</sub>. The effective separation between electronic structures relating to S<sub>n</sub> and that relating to the lowest singlet excited state led to more fluorescence from S<sub>n</sub> to allow enhanced photon-up conversion intensity after stepwise two-photon absorption. The enhancement of the transition dipole moment between S<sub>n</sub> and the ground state by controlling the S<sub>n</sub> electronic structure increases the rate constant of phosphorescence without largely increasing the rate constant of nonradiative transition from the lowest triplet excited state, resulting in a large increase of RTP yield with keeping long RTP lifetime.

研究分野：光化学、イメージング、光エレクトロニクス

キーワード：高次一重項励起状態 2光子吸収 光アップコンバージョン 室温りん光 長寿命室温りん光 蓄光 三重項励起状態 スピン軌道相互作用

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

現在分子の発光機能はさまざまなフォトンクスやエレクトロニクスの製品に搭載されている。その発光機能の制御は、通常共役分子の最低励起一重項状態( $S_1$ )や最低励起三重項状態( $T_1$ )の電子構造を変化させて精密に設計することで行われてきた。一方で、高次一重項励起状態( $S_n$ )を制御して発光の高性能化もしくは特異的な発光機能を制御するという報告はなされていない。

2. 研究の目的

分子の  $S_n$  の電子状態を制御することで、これまでに材料が到達できていなかった発光性能の開拓を目的とする。具体的には、 $S_n$  の電子状態を制御することで単分子の逐次型 2 光子吸収によるナノ秒のより弱い励起パルスでの光アップコンバージョン性能の向上、 $S_n$  の電子状態を制御することによる高効率長寿命室温りん光性能の向上を行った。

3. 研究の方法

(1) 逐次型 2 光子吸収による光アップコンバージョン

一般的に  $S_n$  から  $S_1$  への無輻射過程は高速であるため、 $S_n$  から蛍光を放射する分子は稀であり、またその収率は低い(図 1a)。そのため例えば基底状態( $S_0$ )から  $S_1$  そして  $S_1$  から  $S_n$  への逐次型 2 光子吸収により  $S_n$  が形成されても、即座に  $S_1$  に緩和することでアップコンバージョン発光は得られない。しかし、 $S_n$  と  $S_1$  に関する電子軌道を大きく分離すれば、その無輻射失活速度が抑制されることで、 $S_n$  からの蛍光が生じやすくなる(図 1b)。それゆえ、まず計算科学を用いて  $S_n$  と  $S_1$

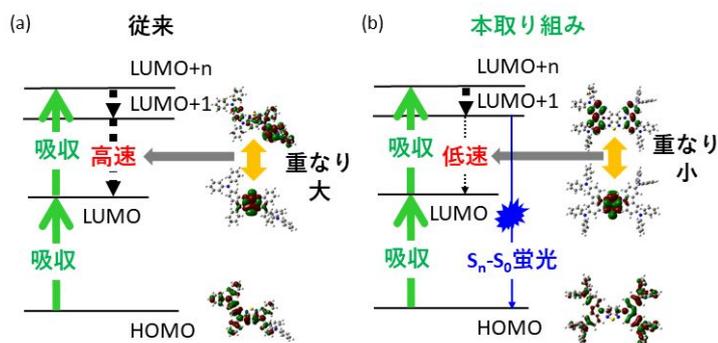


図 1  $S_n$  制御による  $S_n$  と  $S_1$  関係軌道の分離による  $S_n$  発光を通じた逐次型 2 光子吸収による光アップコンバージョン

間の遷移に関する軌道が大きく分離された構造を抽出し、それら分子を合成した。次に合成された分子を溶液中に溶解させ、532 nm のナノ秒光パルス(5 ns, 10Hz)を強度を変化させて照射した場合の、青色のアップコンバージョン発光強度を計測した。

(2) 高効率長寿命室温りん光

長寿命室温りん光は励起光照射停止後に 100 ms 以上発光のグローが残る室温りん光の事を一般的に指す。このような材料を標的に付与して励起光照射停止後のグローを繰り返し計測すると、周囲に蛍光不純物が多く存在する環境でも目的物の検出が高コントラストで可能である。さらにその検出は低速且つ小型の 2 次元光検出器で検出が可能である。しかし、長寿命室温りん光の収率は多くの場合 10% 以下と低い。50% を大きく超えてくるような分子設計指針が重要であるが、具体的な分子設計指針は報告されてこなかった。

室温りん光の収率はりん光速度定数( $k_p$ )と三重項非輻射遷移速度定数( $k_{nr}$ )、そして分子間の三重項失活速度( $k_q$ )の 3 つが重要であり、高効率の室温りん光には  $k_p > k_{nr} + k_q$  が必要である。重原子を用いると  $k_p$  や  $k_{nr}$  の両者が過度に大きくなり発光のグローが得られなくなるため、重原子フリー分子が長寿命室温りん光には用いられる。しかし、重原子フリー分子で  $k_p$  が小さいため、 $k_p < k_{nr} + k_q$  となり、高効率の室温りん光が得られてこなかった。 $k_q$  は重原子フリー分子を高い  $T_1$  エネルギーを有する剛直なホスト分子中に分散させることで十分小さく可能なことがわかっていいため、 $k_p > k_{nr}$  となる分子設計が高効率長寿命室温りん光には必要とされてきた。

$k_p$  は 1960 年代の論文から理論的には以下の式でおおよそ表されることが示唆されている。

$$k_p \propto (\sum_n \lambda_n \times \mu_{S_n \rightarrow S_0})^2, \quad (1)$$

$$\lambda_n \approx SOC_{S_n-T_1} / E_{S_n-T_1}, \quad (2)$$

ここで、図 2 のように  $\mu_{S_n-S_0}$  は  $S_n$  と  $S_0$  の間の遷移双極子モーメント、 $SOC_{S_n-T_1}$  は  $S_n$  と  $T_1$  の間のスピン軌道相互作用、 $E_{S_n-T_1}$  は  $S_n$  と  $T_1$  のエネルギー差である。(1)式と(2)式はおおよそ  $k_p$  がおおよそ  $\mu_{S_n-S_0}^2 SOC_{S_n-T_1}^2$  に比例することを示している。 $\mu_{S_n-S_0}$  と  $SOC_{S_n-T_1}$  の 2 つを増加させるように  $S_n$  の電子構造を調整した場合、その電子構造が  $T_1$  と  $S_0$  に大きく関係しなければ、 $k_{nr}$  を増加させることなく  $k_p$  のみを増加させることができる可能性がある。また、 $\mu_{S_1-S_0}$  を大きくする設計は蛍光速度定数を増加させるために、蛍光量子収

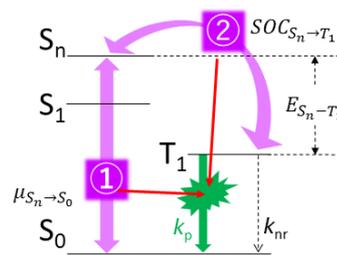


図 2  $S_n$  がどのように  $k_p$  に関与するか

率が増加する一方で三重項状態が得られなくなる。それゆえ、 $n \geq 2$  の条件でこの量子化学計算を用いて  $\mu_{S_n-S_0}$  と  $SOC_{S_n-T_1}$  の両者が大きくなる分子構造を探索した。その後一般的な有機合成反応により分子を合成し、各部光学計測および分光計測を用いて分子の室温りん光量子収率( $\Phi_p$ )、室温りん光寿命( $\tau_p$ )、 $k_p$ 、そして  $k_{nr}$  を決定した。

#### 4. 研究成果

##### (1) 逐次型 2 光子吸収による光アップコンバージョン

図 1 のコンセプトが期待される最低非占有軌道(LUMO)と LUMO+1 が分離された分子として分子 1 と 2(図 3)を量子化学計算により設計し、合成および十分精製した後、トルエン溶液に  $10^{-4}$  M の濃度で溶解させ 532 nm の光パルスの強度を照射した。例えば分子 1 では、532 nm のナノ秒光パルス照射とともに、400 nm 付近に青色のアップコンバージョン発光が観測された(図 4a)。532 nm の光強度が 2 倍増加すると、そのアップコンバージョン発光強度は 4 倍増加することから、2 光子吸収過程によるアップコンバージョン発光であることが確認される。実際に励起光強度とアップコンバージョン発光強度の両対数プロットにおいて、励起光強度が弱い時の傾きがおおよそ 2 であることからアップコンバージョン発光が 2 光子吸収過程において生じていることが確認される。

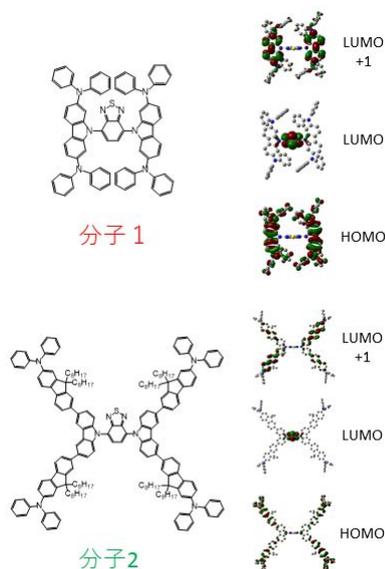


図 3 検証した代表的な分子の電子構造

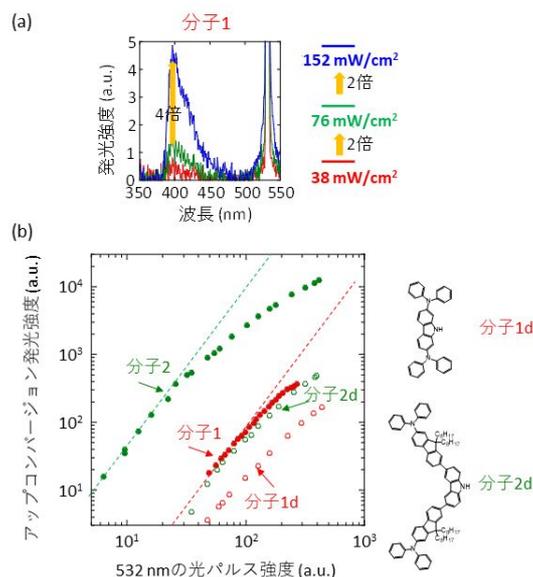


図 4 光アップコンバージョン特性. (a)アップコンバージョン発光スペクトル. (b)励起光強度依存性.

分子 1 や 2 は、分子 1 や 2 のドナー部位だけの構造(図 4b の図中)に対して大きなアップコンバージョン発光強度を示すことから、逐次型の 2 光子吸収により  $S_n$  が効率よく形成されることによってアップコンバージョン強度が増加していることが確認される。分子 2 では TOP のアップコンバージョン発光性能を示す既存の非共鳴型 2 光子吸収の分子に対して、同じ 532 nm の光パルスに対して 2.4 倍のアップコンバージョン発光強度を示すことが確認された。従来 2 光子吸収のアップコンバージョン発光の観察では、フェムト秒レベルの瞬時強度の強い光を用いた時に比較的勘弁に観測できる一方で、瞬時強度が弱いナノ秒パルスを用いた場合は観察するのが困難である。しかし、分子 2 を用いた溶液では、弱い 532 nm のナノ秒光パルスを対物レンズにより絞った際に 3 次元的な青色のアップコンバージョン発光が観測される(図 5)。

アップコンバージョン特性や 1 段階目および 2 段階目のモル吸光係数の計測から分子 1 や 2 の  $S_n$  からの発光量子収率( $\Phi_{S_n}$ )はそれぞれ 0.44% 以上および 0.022% 以上と見積もられた。分子 2 では分子 1 に対して  $S_0$  から  $S_1$  や  $S_1$  から  $S_n$  のモル吸光係数が大きいいため、大きなアップコンバージョン強度に至ったが、依然  $S_n$  から  $S_1$  への無輻射速度の抑制が十分ではないため  $\Phi_{S_n}$  が小さい。それゆえ、さらに LUMO と LUMO+1 がさらに大きく分離される構造として分子 3(図 6)を設計し、合成した後に光アップコンバージョン特性を評価したところ、分子 1 に対して  $S_n$  から  $S_1$  の無輻射遷移速度が 1/6 に低減化することを確認している。しかし分子 3 を用いたとして

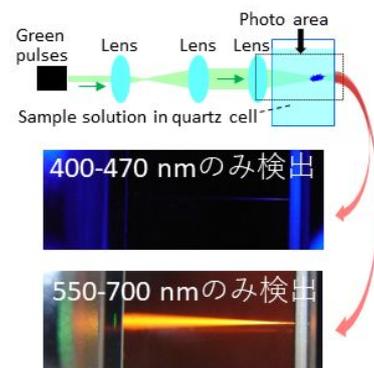


図 5 分子 2 を用いた弱ナノ秒光パルスによる 3 次元発光

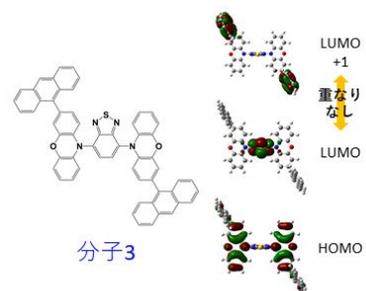


図 6 分子 3 およびその電子構造

も、振動に応じて原子の各座標が変化する際には軌道が重なることが量子化学計算から確認されており、 $S_n$  から  $S_1$  への無輻射速度を本質的に抑制するためには、今後振動を考慮した計算科学により、最適な分子を設計していく必要がある。

## (2) 高効率長寿命室温りん光

$S_n$  の電子構造を制御することで大きな  $\phi_p$  と大きな  $\tau_p$  を実現する重原子フリー分子設計の構築に成功した(図 7)。この分子設計では、りん光色を決定する共役基をりん光センターとして定義し、りん光センターに立体障害を活用して長く捻じれた共役アミンがりん光アンテナとして置換されている。りん光センターとりん光アンテナが立体障害を介して大きく捻じれることで、蛍光が抑制され、効率よく  $T_1$  が形成する。 $T_1$  の形成後は、りん光アンテナによる  $S_n$  と  $S_0$  の間の大きな遷移双極子モーメントによって  $k_p$  が増強される一方で、 $k_{nr}$  は大きく増強されないため効率よくりん光が放射される。以下具体的に上記分子設計の妥当性を説明する。

例えば、分子 A や分子 B は共役基を拡張した 2 つの例である(図 8)。分子 A では立体障害は少なく共役系を拡張している一方で、分子 B では立体招待により大きく捻じれが生じている。分子 A では蛍光に関わる最高占有軌道(HOMO)と LUMO の重なりが大きく、さらにその重なりが広がっている。そのため、蛍光速度定数( $k_f$ )が大きくなり蛍光量子収率が大きくなり、 $S_1$  からの項間交差収率( $\phi_{isc}$ )が小さくなる。一方で分子 B では立体障害により共役基同士(りん光センターとりん光アンテナ)が捻じれるため、HOMO と LUMO が分離され  $k_f$  が小さくなる。結果的に  $\phi_{isc}$  が大きくなる。

分子 B におけるりん光アンテナの共役拡張は大きな  $\phi_p$  を生み出す。図 9 の分子 B と分子 C は、両者ともりん光センターとりん光アンテナが捻じれた構造を持っているため 80% 近くの  $\phi_{isc}$  が観察されるが、 $\phi_p$  は大きく異なる。分子 C と分子 B を  $\beta$ -estradiol 中に 0.3 wt% 導入した固体薄膜では、360 nm の励起光下では 400 nm 付近に発現する青色の蛍光に加え、550 nm 付近に発光が観測される。励起光照射停止直後は 550 nm 付近のみ発光が数秒間残り、指数関数的に発光強度が減衰していくために長寿命室温りん光が観測される。分子 B では分子 C と比較して大きな室温りん光の強度が観測され(図 9 の上段)、分子 B では 1 秒の  $\tau_p$  を有するものの 50% という高い  $\phi_p$  が得られる。 $k_p$  や  $k_{nr}$  の光学的な計測結果から分子 B では分子 C と比較して  $k_p$  が大きく増加しており、その結果として  $\phi_p$  が大きく増加したことが確認される。

この  $k_{nr}$  の大きな上昇なしに  $k_p$  が大きく増加した要因は、 $S_n$  の電子構造が適切に制御された結果であることが確認されている。図 10a は分子 B と分子 C の  $\mu_{Sn-S_0}^2$  と  $SOC_{Sn-T_1}^2$  を  $n=1$  から  $n=10$  まで計算させた結果である。式 1 と式 2 により  $k_p$   $\mu_{Sn-S_0}^2 SOC_{Sn-T_1}^2$  が想定されるため、 $\mu_{Sn-S_0}^2 SOC_{Sn-T_1}^2$  が大きい  $n$  が  $k_p$  の向上に寄与している。分子 B では  $n=2$  の際に  $\mu_{Sn-S_0}^2 SOC_{Sn-T_1}^2$  が大きくなるた

め、 $S_2$  が  $k_p$  の向上に寄与してしている(図 10a; )。一方で分子 C ではそのように大きな  $\mu_{Sn-S_0}^2 SOC_{Sn-T_1}^2$  はいずれの  $n$  においても算出されない。分子 B では分子 C に対して  $S_2$  と  $S_0$  間の遷

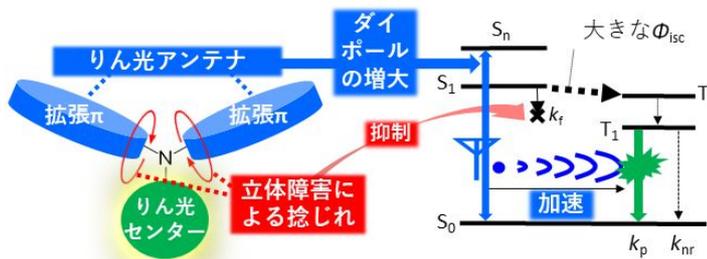


図 7  $S_n$  の電子構造の制御による高効率長寿命室温りん光重原子フリー分子の設計

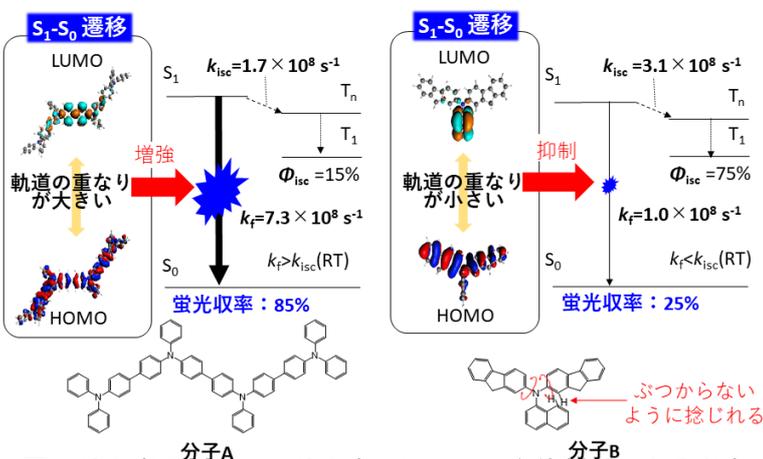


図 8 りん光アンテナとりん光センターの立体制御による蛍光抑制を利用した  $\phi_{isc}$  の増強

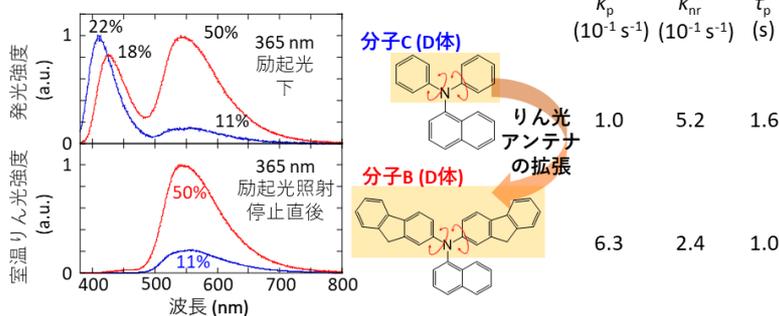


図 9 りん光アンテナ拡張による長寿命室温りん光収率の増強

移双極子モーメント( $\mu_{S_2-S_0}$ )が大きく増加しており(図 10a; ②)、これが  $k_p$  増加の大きなドライビングフォースとなっていることが確認される(図 10b; ④)。分子 B と分子 C の  $S_2-S_0$  遷移に関しては、分子 B および分子 C とともに大きな軌道のオーバーラップが確認され(図 10b; ⑤と ⑥)、 $S_2-S_0$  遷移は局所(LE)遷移であることが確認できる。このように大きな軌道の重なりは同様であるが、分子 B ではその距離が大きいため  $\mu_{S_2-S_0}$  が大きく増加する(図 10b; ⑤)。 $k_p$  はおよそ  $\mu_{S_n-S_0}^2 SOC_{S_n-T_1}^2$  に比例すると予想されるため、例えば分子 B のようにりん光アンテナの拡張によって  $\mu_{S_2-S_0}$  が増加された時に  $SOC_{S_2-T_1}$  が減少してしまうと  $k_p$  の増強効果が弱くなるが、そのような低下は確認されない(図 10b; ③)。このりん光アンテナの拡張による  $\mu_{S_2-S_0}$  の増加による  $k_p$  は他の分子骨格でも確認され、 $k_p$  はおよそ  $\mu_{S_n-S_0}^2 SOC_{S_n-T_1}^2$  に比例する関係を統計的に確認している。

また他の骨格に関しても  $S_n$  の電子状態を制御して  $k_p$  を増強させた際に、 $k_{nr}$  が大きく増加しないことが確認されている。また最近光学的に計測した  $k_{nr}$  は  $T_1$  と  $S_0$  間の振動スピン軌道相互作用とフランクコンドン因子の積によって推定可能な手法を見出し発表しており、この解析から、 $S_n$  の電子構造は必ずしも  $k_{nr}$  を主に決定する  $T_1-S_0$  遷移の電子構造に直接的には関係しないため、りん光アンテナの拡張は  $k_p$  の大きな増強に対して  $k_{nr}$  を大きく増加させることができないことも論理的に確認することに成功した。

以上から  $S_n$  の電子構造の制御は  $k_{nr}$  の大きな増強なく  $k_p$  を大きく増強させることにつながることを確認され、 $k_p > k_{nr}$  を示す重原子フリー分子を初めて報告し、 $\tau_p$  が 1 s と長いにも関わらず 50% の  $\phi_p$  を示す固体材料を示すことに成功した。この収率は  $\tau_p \geq 1$  s の材料としては最高性能となっている。

このような高効率な長寿命室温りん光を用いると、既存の電荷分離やトラップ型の蓄光体と比較して、励起光照射停止後に発光が残る時間は短い、蓄光輝度を出すことが可能なことを確認し発表した。既存の蓄光体や化学発光や放射線を用いると、大気中で非接触な状態で周囲の蛍光不純物に依存しないイメージングが可能である(図 11; ①)が、輝度が出ないため対象物がマイクロメートルサイズとなると検出が困難となる。一方で、高効率長寿命室温りん光を用いると、既存の技術の弱点となる領域の高解像および周囲の蛍光不純物に依存しないイメージングの領域が可能となる(図 11; ②)。さらに、励起光の照射停止直後に発光はモバイル二次元光検出器などで可能であり、励起光照射と停止直後の計測を繰り返し行うことで自家蛍光に依存しないイメージングが高解像で可能である。そのため、本研究による  $S_n$  の電子構造制御により得られた高効率長寿命室温りん光分子の設計指針は、高信頼性かつ高解像なモバイル発光イメージングへの応用展開が期待される。

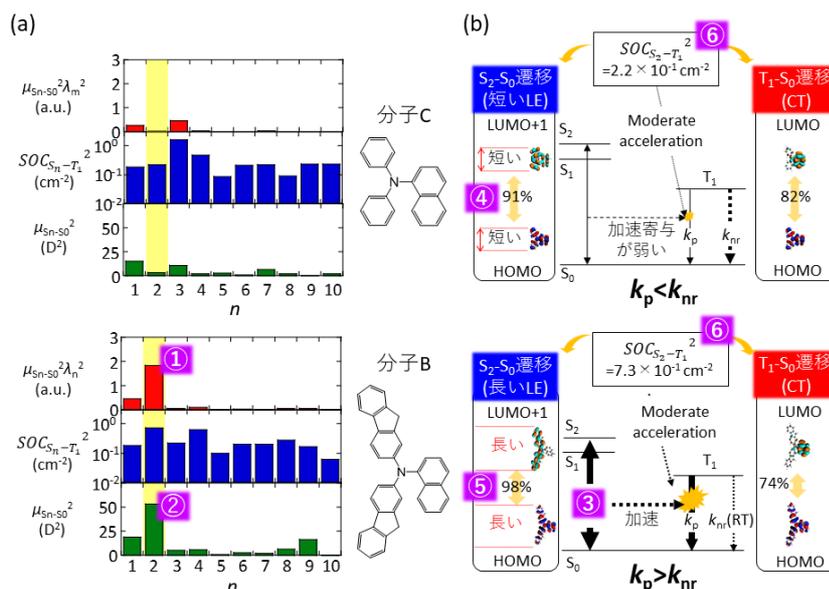


図 10 分子 B や C の量子化学計算結果. (a)  $\mu_{S_n-S_0}^2$  や  $SOC_{S_n-T_1}^2$  そして  $\mu_{S_n-S_0}^2 SOC_{S_n-T_1}^2$  の関係. (b)  $S_2-S_0$  遷移や  $T_1-S_0$  遷移に関する電子軌道

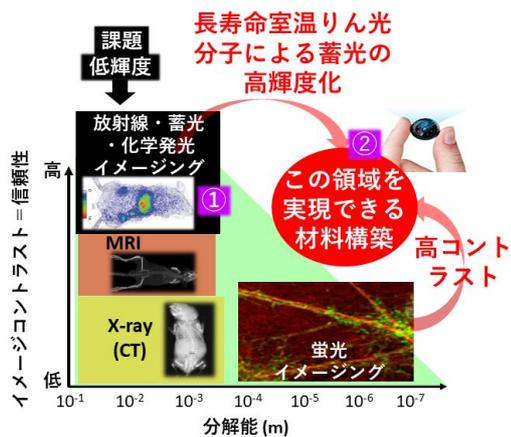


図 11 長寿命室温りん光材料の大気中非接触イメージング材料としての潜在的な位置づけ

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計19件（うち査読付論文 19件／うち国際共著 1件／うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Indranil Bhattacharjee, Kikuya Hayashi, Shuzo Hirata*	4. 巻 1
2. 論文標題 Key of Suppressed Triplet Nonradiative Transition-Dependent Chemical Backbone for Spatial Self-Tunable Afterglow	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 JACS Au	6. 最初と最後の頁 in press
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacsau.1c00132	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Kikuya Hayashi, Arimasa Matsumoto, Shuzo Hirata*	4. 巻 57
2. 論文標題 Chiral Approach to Investigate Mechanism of Highly Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 1738-1741
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CC08064K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shuzo Hirata*, Indranil Bhattacharjee	4. 巻 125
2. 論文標題 Vibrational Radiationless Transition from Triplet States of Chromophores at Room Temperature	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 885-894
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.0c09410	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shuzo Hirata*, Hyuman Hara, Indranil Bhattacharjee	4. 巻 124
2. 論文標題 Phosphorescence Quenching of Heavy-atom-free Dopant Chromophores Triggered by Thermally Activated Triplet Exciton Diffusion of Conjugated Crystalline Host	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 25121-25132
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c07864	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takuya Kamatsuki, Indranil Bhattacharjee,* and Shuzo Hirata*	4. 巻 11
2. 論文標題 The Substituent-Induced Symmetry-Forbidden Electronic Transition Allows Significant Optical Limiting under Weak Sky-Blue Irradiance	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 8675-8681
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.0c02694	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Indranil, Bhattacharjee, Shuzo Hirata*	4. 巻 32
2. 論文標題 Highly efficient persistent room-temperature phosphorescence from heavy atom-free molecules triggered by hidden long phosphorescent antenna	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Advanced Materials	6. 最初と最後の頁 2001348
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adma.202001348	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Dharmendar Kumar Sharma*, Shuzo Hirata, Martin Vacha*	4. 巻 222
2. 論文標題 Energy localization vs. charge funneling in aggregates of CsPbBr <sub>3</sub> perovskite nanocrystals	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Luminescence	6. 最初と最後の頁 117119
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jlumin.2020.117119	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shuzo Hirata,* Masaki Nishio, Hikaru Uchida, Tsukasa Usuki, Toyotaka Nakae, Mariko Miyachi, Yoshinori Yamanoi,* Hiroshi Nishihara*	4. 巻 124
2. 論文標題 Effect of Tris(trimethylsilyl)silyl Group on the Fluorescence and Triplet Yields of Oligothiophenes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 3277
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b10718	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Dharmendar Kumar Sharma*, Shuzo Hirata, Martin Vacha*	4. 巻 10
2. 論文標題 Single-particle electroluminescence of CsPbBr <sub>3</sub> perovskite nanocrystals reveals particle-selective recombination and blinking as key efficiency factors	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 4499
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-019-12512-y	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Shuzo Hirata	4. 巻 6
2. 論文標題 Roles of Localized Electronic Structures caused by Degeneracy due to Highly Symmetric Heavy Atom-free Conjugated Molecular Crystals leading to Efficient Persistent Room-temperature Phosphorescence	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Advanced Science	6. 最初と最後の頁 1900410
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kaishi Narushima, Yasuhiro Kiyota, Takehiko Mori, Shuzo Hirata, Martin Vacha	4. 巻 31
2. 論文標題 Suppressed Triplet Exciton Diffusion Due to Small Orbital Overlap as a Key Design Factor for Ultralong Lived Room Temperature Phosphorescence in Molecular Crystals	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Advanced Materials	6. 最初と最後の頁 1807268
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adma.201807268	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Dharmendar Kumar Sharma, Shuzo Hirata, Vasudevanpillai Biju, Martin Vacha	4. 巻 13
2. 論文標題 Stark Effect and Environment Induced Modulation of Emission in Single Halide Perovskite Nanocrystals,	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Nano	6. 最初と最後の頁 624-632
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnano.8b07677	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kenta Kanosue, Shuzo Hirata, Martin Vacha, Ramunas Augulis, Vidmantas Gulbinas, Ryohei Ishige, Shinji Ando	4. 巻 3
2. 論文標題 A Colorless Semi-aromatic Polyimide Derived from a Sterically Hindered Bromine-Substituted Dianhydride Exhibiting Dual Fluorescent and Phosphorescent Emission	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Materials Chemistry Frontier	6. 最初と最後の頁 39-49
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8QM00409A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Tatsuya Kameyama, Marino Kishi, Chie Miyamae, Dharmendar Kumar Sharma, Shuzo Hirata, Takahisa Yamamoto, Taro Uematsu, Martin Vacha, Susumu Kuwabata, Tsukasa Torimoto	4. 巻 10
2. 論文標題 Wavelength-Tunable Band-Edge Photoluminescence of Nonstoichiometric Ag-In-S Nanoparticles via Ga <sup>3+</sup> Doping	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials Interfaces	6. 最初と最後の頁 42844-42855
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.8b15222	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Soya Hatazaki, Dharmendar Kumar Sharma, Shuzo Hirata, Keiji Nose, Tomokazu Iyoda, Adrian Kolsch, Heiko Lokstein, Martin Vacha	4. 巻 9
2. 論文標題 Identification of Short- and Long-Wavelength Emitting Chlorophylls in Cyanobacterial Photosystem I by Plasmon-Enhanced Single-Particle Spectroscopy at Room Temperature	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 6669-6675
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.8b030	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Taro Uematsu, Kazutaka Wajima, Dharmendar Kumar Sharma, Shuzo Hirata, Takahisa Yamamoto, Tatsuya Kameyama, Martin Vacha*, Tsukasa Torimoto*, Susumu Kuwabata*	4. 巻 10
2. 論文標題 Amorphous III-VI Semiconductor Shells	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 MPG Asia Mater	6. 最初と最後の頁 713
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41427-018-0067-9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shuzo Hirata	4. 巻 9
2. 論文標題 Intrinsic Analysis of Radiative and Room-Temperature Nonradiative Processes Based on Triplet State Intramolecular Vibrations of Heavy Atom-Free Conjugated Molecules toward Efficient Persistent Room-Temperature Phosphorescence	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 4251-4259
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.8b01711	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shuzo Hirata	4. 巻 6
2. 論文標題 Ultralong-Lived Room Temperature Triplet Excitons: Molecular Persistent Room Temperature Phosphorescence and Nonlinear Optical Characteristics with Continuous Irradiation	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 11785-11794
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8TC01417E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tomoe Hori, Kenro Totani, Shuzo Hirata, Toshiyuki Watanabe	4. 巻 704
2. 論文標題 Large Refractive Index Variations Induced by Accumulating Triplet Excitons under Photoexcitation at Low Power	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 5-10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cpllett.2018.05.029	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計19件 (うち招待講演 14件 / うち国際学会 6件)

1. 発表者名 釜付卓弥、Bhattacharjee Indranil、平田修造
2. 発表標題 置換基誘起の対称禁制遷移分子を用いた弱連続青色光下での大きな光制限効果
3. 学会等名 日本化学会第101回春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 平田修造
2. 発表標題 実験と理論の協働による 共役系凝集体における三重項失活メカニズムの考察
3. 学会等名 第69回高分子討論会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 平田修造
2. 発表標題 蓄光ナノイメージングを可能にする高輝度残光型室温りん光分子の開発
3. 学会等名 第69回高分子討論会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Indranil Bhattacharjee, Shuzo Hirata
2. 発表標題 Highly Efficient Persistent Room Temperature Phosphorescence From Heavy Atom Free Molecules Triggered By Hidden Long Phosphorescent Antenna
3. 学会等名 Web Annual Meeting on Photochemistry 2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 林希久也、松本有正、平田修造
2. 発表標題 ドナーアクセプター直交型キラル分子を利用した高効率熱活性化遅延蛍光発生要因の考察
3. 学会等名 2020年web光化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kentaro Yomogita, Shuzo Hirata
2. 発表標題 The effect of the lowest singlet excited state lifetime on up-conversion emission via stepwise two-photon absorption
3. 学会等名 Web Annual Meeting on Photochemistry 2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 平田修造
2. 発表標題 高次励起状態の電子構造制御による高輝度且つ高効率な長寿命室温りん光の抽出
3. 学会等名 第三回“光”機到来!Qコロキウム(招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Shuzo Hirata
2. 発表標題 Intrinsic analysis of transition processes from the lowest excited triplet state of heavy atom-free molecules with persistent room-temperature phosphorescence
3. 学会等名 SPIE Photonics Europe, Digital Forum(招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Shuzo Hirata
2. 発表標題 Intrinsic analysis of transition processes from the lowest excited triplet state of heavy atom-free conjugated molecular crystals with persistent room temperature phosphorescence
3. 学会等名 2019 MRS Fall Meeting(招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 YOMOGITA Kentaro, ZHANG Junxiang, MIZUTANI Ryota, VAHCA Martin, KAMADA Kenji, MARDER Seth, HIRATA Shuzo
2. 発表標題 Donor-acceptor molecules showing photon upconversion emission by stepwise two photon absorption
3. 学会等名 Annual Meeting on Photochemistry 2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shuzo Hirata
2. 発表標題 Analysis of Triplet State in Conjugated Molecular Crystals toward Persistent Room Temperature Phosphorescence from Soft Crystals
3. 学会等名 The 2nd International Symposium of Soft Crystals (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shuzo Hirata
2. 発表標題 Exciton management for unique molecular emission characteristics
3. 学会等名 The 36th International Conference of Photopolymer Science and Technology (ICPST-36) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shuzo Hirata
2. 発表標題 Molecular Materials with Ultralong-Lived Room Temperature Triplet Excitons
3. 学会等名 2019 International Seminar on Polymer Photochemistry (2019 ISPP) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 平田修造
2. 発表標題 分散系および凝集系における重原子フリー分子の三重項励起状態
3. 学会等名 141 M&BE 新分野開拓研究会「有機半導体制御技術の最新動向～分子配向・電荷・励起子～」(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 平田修造
2. 発表標題 高効率分子蓄光に向けた三重項からの輻射と非輻射過程の解析
3. 学会等名 日本化学会第99回春季年会 特別企画 ルミネッセンス化学アンサンブル：発光の未来を探る(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 平田修造
2. 発表標題 遷移双極子が小さい光学活性分子材料：円偏光遅延蛍光と円偏光室温蓄光
3. 学会等名 千葉大学分子キラリティーセンター定例研究会(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 平田修造
2. 発表標題 分散系共役分子および凝集系共役分子結晶の室温長寿命三重項励起子のサイエンスと機能
3. 学会等名 東北大学PhyM若手フォーラム(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shuzo Hirata
2. 発表標題 Intrinsic analysis of radiative process, intramolecular vibrational room-temperature nonradiative process, and quenching process from triplet state for heavy atom-free conjugated structures
3. 学会等名 Annual Meeting on Photochemistry on 2018 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shuzo Hirata
2. 発表標題 Intrinsic Analysis between Radiative Process and Room-Temperature Nonradiative Process based on Intramolecular Vibrations from Triplet State of Heavy Atom-free Aromatics toward Efficient Persistent Room-temperature Phosphorescence
3. 学会等名 2018 International Seminar on Advanced Materials Research 2018 ISAMR (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 平田修造、バツハマーティン	4. 発行年 2018年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 9
3. 書名 環状高分子の合成と機能発現	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 発光材料、及び蓄光材料	発明者 平田 修造, バタ チャージー インド ラニル	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-078341	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------