

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 25 日現在

機関番号：12612

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H02011

研究課題名(和文) 分子固体の室温での三重項失活速度の推定法の確立

研究課題名(英文) Precise prediction of nonradiative processes from triplet state for molecular solids

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) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：さまざまな分子骨格に関して三重項からの輻射速度( $k_p$ )や三重項からの非放射遷移速度( $k_{nr}$ )を推定する技術はなかった。本研究では、室温での振動による分子配座の変位までを加味した動的な量子化学計算を用いた $k_p$ と $k_{nr}$ の推定法を提案した。 $k_p$ と $k_{nr}$ の両者において、提案した動的手法を用いた計算値は光学的な計測値との間に良好な線形の相関を示した。この推定法を用い、縮環構造内のヘテロ元素の面外振動や対称性を崩す振動変位などが、選択的に $k_p$ を増強させる要素となることを見出した。本手法は、三重項からホスト分子への分子間電子移動を経由した失活速度の明瞭化にも有効である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の学術的意義はさまざまな分子骨格に対して三重項からの輻射遷移と非輻射遷移の両者を初めて論理的に議論できるツールを構築した点にある。本手法は長波長域の高収率の長寿命室温りん光を示す分子の実現していく上でも役立つツールとなる。また、三重項の失活過程は複雑で、非輻射遷移だけでなく、分子間電子移動過程を含む励起子拡散や電荷分離なども含まれ、それらは太陽電池や光触媒の性能の向上に重要な役割を果たす因子である。本結果は、三重項非輻射失活を予測できることで、それ以外の分子間電子移動過程を含む励起子拡散や電荷分離過程を定量化することができるという点において、社会的な意義を有するものである。

研究成果の概要(英文)：Previous calculation procedures have not well works to predict the radiation rate ( $k_p$ ) and the radiationless rate ( $k_{nr}$ ) from the lowest triplet excited state ( $T_1$ ). Here we proposed dynamic calculation procedure to well predict  $k_p$  and  $k_{nr}$  values for a variety of conjugated structures. Values calculated by our proposed dynamic method had a linear relationship with optically measured values for  $k_p$  as well as  $k_{nr}$  in a variety of conjugated structures. The dynamic calculations of  $k_p$  and  $k_{nr}$  clarified that out-of-plane vibrational distortions of heteroatom in  $\pi$ -fused structures and symmetry breaking vibrations selectively enhance  $k_p$  without large increase of  $k_{nr}$ . The dynamic prediction of  $k_{nr}$  is useful for clarify intermolecular triplet quenching rate relating electron transfer process from  $T_1$  as well.

研究分野：光化学、有機材料化学

キーワード：量子化学計算 振動 りん光 三重項励起状態 スピン軌道相互作用 遷移双極子 蓄光 無輻射遷移

### 1. 研究開始当初の背景

室温での最低励起三重項状態( $T_1$ )からの失活過程の抑制は、材料中で発生する三重項のエネルギーを発光や光電変換過程で有効的に活用していく上で重要である。しかし室温での三重項失活過程の説明は依然現象論的であり、説明が大きく翻るような報告も多い。このような近年の室温での三重項失活の説明の困惑は、室温域の  $T_1$  からの輻射や無輻射過程を論理的且つ定量的に説明することが可能な計算モデルが存在していないことに原因がある。室温域の三重項失活の抑制は電界発光デバイス、光電変換素子、高コントラスト発光イメージングの高性能化に強く関係している。

### 2. 研究の目的

本研究ではさまざまな共役分子骨格の  $T_1$  からの輻射やさまざまな無輻射過程の推定法の構築を目的とする。三重項失活速度の推定法を正しく推定するためには、図 1 に示すように材料の三重項からの輻射速度( $k_p$ )、三重項からの非放射遷移速度( $k_{nr}$ )、および三重項からの周囲の分子への分子間電子移動を経由した失活速度( $k_q$ )の 3 つを少なくとも定量的に議論し、推定可能な計算法を見出すことが必要となる。

### 3. 研究の方法

本実験では周囲がホスト分子で取り囲まれて分散しているさまざまな共役分子に対して、 $k_p$  や  $k_{nr}$  に関して光物性計測による実験値と量子化学計算による計算値の相関性を議論した。実験値と計算値は以下の通り決定した。

#### 実験での $k_{nr}$ と $k_p$ の決定

合成した分子を適切なホスト中に 0.3 wt% の濃度でドープした薄膜を石英基板上に用意した。そのサンプルに対して、室温りん光量子収率( $\Phi_p$ )、室温りん光寿命( $\tau_p$ )を計測した。また *JPCA* 2020, 124, 3277 に報告の手法で最低一重項励起状態( $S_1$ )から三重項状態への項間交差収率( $\Phi_{isc}$ )を決定した。この 3 つの値を  $\Phi_p = \Phi_{isc} k_p \tau_p$  に代入し、 $k_p$  を決定した。その決定した  $k_p$  を  $\tau_p = 1 / (k_p + k_{nr} + k_q)$  に代入して  $k_{nr} + k_q$  を決定した。 $k_{nr} + k_q$  の分離は過去に論文に報告の  $k_{nr} + k_q$  の温度依存性によるアレニウスプロットの結果を用いて行い、室温における  $k_{nr}$  と  $k_q$  の値を決定した<sup>1)</sup>。

#### 計算での $k_{nr}$ の見積もり

$k_{nr}$  は理論的には  $T_1$  と基底状態( $S_0$ )の間のスピン軌道相互作用( $\langle S_0 | \hat{H}_{SO} | T_1 \rangle$ )と  $T_1$  と  $S_0$  の間のフランクコンドン因子( $FC$ )を用いて以下の式で表される<sup>2)</sup>。

$$k_{nr} \propto \langle S_0 | \hat{H}_{SO} | T_1 \rangle^2 FC \quad (1)$$

本実験では、分子の振動を加味しない静的な  $k_{nr}$  の見積もりと、室温での振動を加味した動的な  $k_{nr}$  の見積もりを下記手法で行った。

静的な  $k_{nr}$  の見積もりでは、最初に Gaussian 09/B3LYP/6-G31(d)を用いて密度汎関数(DFT)法により  $T_1$  の最適化構造を決定した。決定された最適化された構造を用いて、Amsterdam density functional (ADF) 2018 パッケージを用いて  $\langle S_0 | \hat{H}_{SO} | T_1 \rangle$  を計算した。 $FC$  に関しては、振動で  $T_1$  エネルギーがほとんど変化しないことを受け、計測された室温りん光スペクトルのピーク波長を用いて、過去に論文に報告の炭素数と水素数の関係を用いた見積もりで値を算出した<sup>2)</sup>。

動的な  $k_{nr}$  の見積もりでは、最初に Gaussian 09/B3LYP/6-31G(d)を用いて  $T_1$  の最適化構造および  $T_1$  での振動数を計算した。数多くの振動モードに対して、図 2c のようにそれぞれの振動に対して  $T_1$  の最適化構造からのエネルギー増加( $\Delta E$ )を加味して、配座( $Q_p$ )が変化したそれぞれの座標に対して  $\langle S_0 | \hat{H}_{SO} | T_1 \rangle$  を計算した。 $d \langle S_0 | \hat{H}_{SO} | T_1 \rangle / dQ_p$  を計算して  $\langle S_0 | \hat{H}_{SO} | T_1 \rangle$  の平均値を算出した<sup>3)</sup>。その振動が可能な範囲では  $T_1$  エネルギーが大きく変化しなかったため、 $FC$  は静的な  $k_{nr}$  の見積もり時と同様の手法で決定した。室温での振動を加味した  $\langle S_0 | \hat{H}_{SO} | T_1 \rangle$  の平均値と  $FC$  の積により、式(1)に基づいて動的な  $k_{nr}$  の値を決定した。

#### 計算での $k_p$ の見積もり

$k_p$  はおおよそ以下の式で表すことができると予想されている<sup>1)</sup>。

$$k_p \propto [\sum \mu_{S_n-S_0} \langle S_n | \hat{H}_{SO} | T_1 \rangle]^2 \lambda^{-3} \quad (2)$$

ここで  $\mu_{S_n-S_0}$  は  $S_n$  と  $S_0$  の間の遷移双極子モーメント、 $\langle S_n | \hat{H}_{SO} | T_1 \rangle$  は  $S_n$  と  $T_1$  の間のスピン軌道相互作用、 $\lambda$  はりん光波長である。

静的な  $k_p$  の見積もりでは、最初に Gaussian 09/B3LYP/6-G31(d)を用いて  $T_1$  の最適化構造を決定した。決定された  $T_1$  の最適化された構造に関して、ADF2018 パッケージを用いて  $S_1$  から  $S_n$  の情報や  $T_1$  から  $T_n$  の情報を計算し、式(2)に代入をして、分子の違いに基づく  $k_p$  の違いを相対的に計算した。

動的な  $k_p$  の見積もりでは、最初に Gaussian 09/B3LYP/6-G31(d)を用いて  $T_1$  の最適化構造および

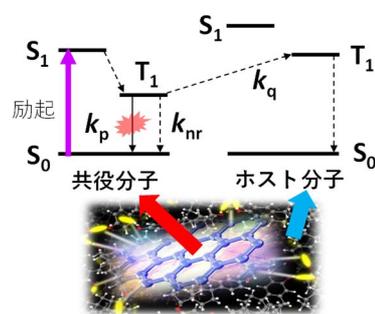


図 1 三重項状態からの代用的な反応過程。

$T_1$ での振動数を計算した。 $T_1$ での数多くの振動モードに対して、 $\Delta E$ を加味して室温でのエネルギーでのそれぞれの状態(i)における配座の確率( $P_i$ )を算出した。それぞれの配座においてADF2018パッケージを用いて $S_1$ から $S_n$ の情報や $T_1$ から $T_n$ の情報を計算し、式(2)の考え方を using してそれぞれの座標における $k_p(k_{p,i})$ を計算し、 $\sum P_i k_{p,i}$ により $k_p$ の期待値を計算した。

#### 4. 研究成果

図2aに示すような分子に対して $k_{nr}$ に関する実験値と静的計算値(図2b)、実験値と動的計算値(図2c)の結果を示す。静的な $k_{nr}$ の計算では、実験的に算出した $k_{nr}$ と相関を取ることが難しかった。一方で、動的な $k_{nr}$ の計算では実験値と良好な傾き1の線形相関が確認された。またさまざまなりん光発光色を示す有機分子に関しても、良好に $k_{nr}$ を推定することが可能なことが確認された<sup>4)</sup>。

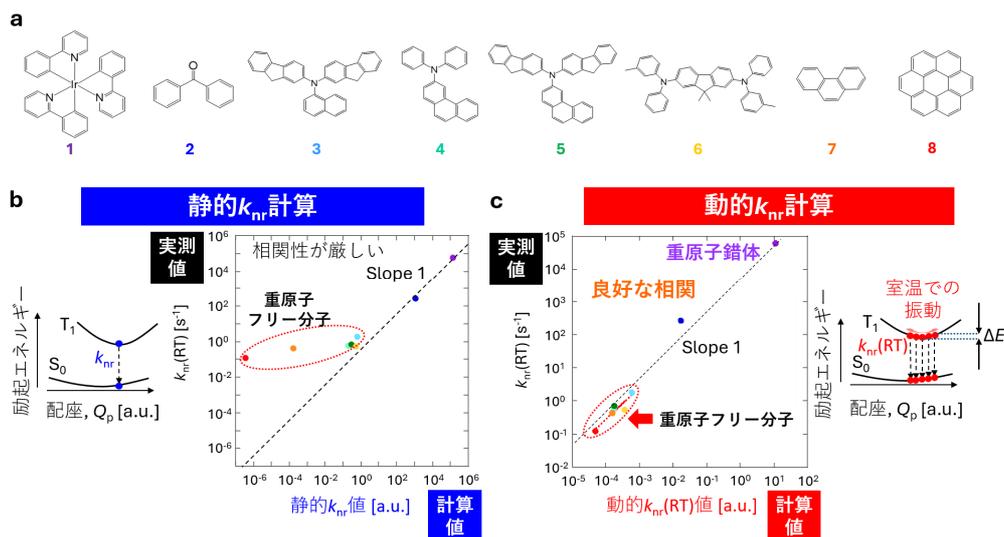


図2  $k_{nr}$ に関する静的計算値と動的計算値の実験値との相関性.

図2の結果の比較から、特に平面性が高い化合物に関しては、静的な $k_{nr}$ の計算は $k_{nr}$ の値を低く見積もる傾向があることが確認された。また三重項失活は $k_{nr}$ の寄与なのか $k_q$ の寄与なのかを見極めるためには、極低温からの光物性の計測が必要であり、室温でのデータを計測するだけでは判断が難しい場合が多い。今回の計測で $k_{nr}$ の推定できることから、室温のりん光寿命と収率の計測により $k_{nr} + k_q$ を算出するだけで、 $k_{nr}$ と $k_q$ の切り分けが可能となる。それゆえ、本手法は簡単に室温三重項励起子の振る舞いをより理解するためのツールとなっていく可能性がある<sup>5)</sup>。

次に図3aに示すような分子に対して $k_p$ に関する実験値と静的計算値(図3b)、実験値と動的計算値(図3c)の結果を示す。さまざまな共役分子のスクリーニングをしたところ、静的な量子化学計算では推定が厳しい分子においても、動的な量子化学計算を加味すると良好に推定されることが確認された。特に、静的計算ではヘテロ原子を含む分子ではいささか $k_p$ を小さく見積もり傾向、そしてドナー-ドナーの対称構造を持つ分子ではかなり $k_p$ を小さく予測する結果が確認された。

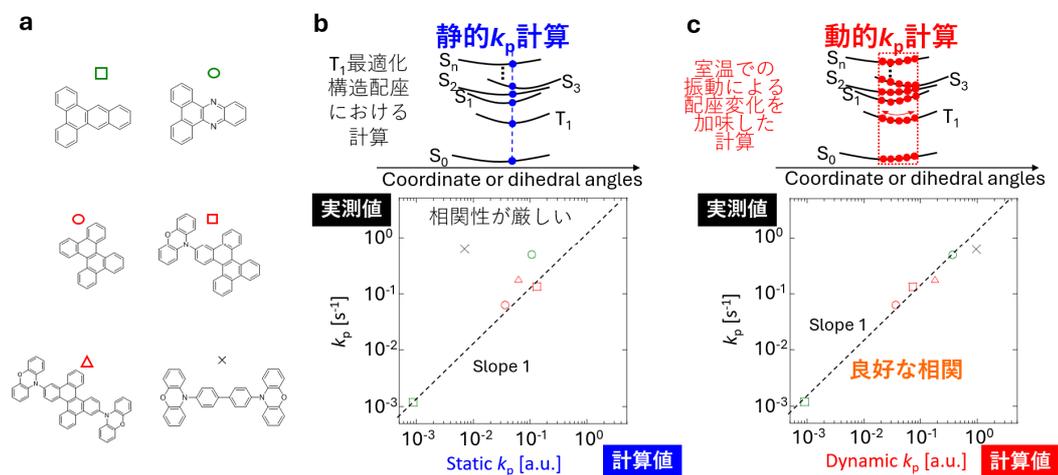


図3  $k_p$ に関する静的計算値と動的計算値の実験値との相関性.

$k_p$  や  $k_{nr}$  の両者において実験値との相関性をとれたことで、初めて真に振動変位を含めて分子

構造の何が  $k_p$  や  $k_{nr}$  を決定しているのかを明瞭化することが可能である<sup>6)</sup>。例えば、図4の分子1と分子2では縮間構造にN元素を含むかどうかの違いのみである。図4(i)のスペクトルは  $k_p$  を増強させる  $T_1$  の振動要素であり、図4(ii)のスペクトルは  $k_{nr}$  を増強させる  $T_1$  の振動要素を示している。分子1および2とも面外振動が  $k_{nr}$  を増強させる振動要素となっている。図4(ii)のピークの積算が  $k_{nr}$  に比例するが、分子1および2とも積算値は近い値である。それゆえ縮間構造のN元素とC元素の面外振動が  $k_{nr}$  を増加させる度合は大きく変わらない。一方で、図4(i)のデータから分子1におけるN元素の面外振動のいくつかは  $k_p$  を増強させる効果があることが確認され、このような増強効果は炭素元素の縮間構造では確認されなかった。例えば分子1では、振動数 ( $\omega_p$ ) が  $97 \text{ cm}^{-1}$  の面外振動において、N元素が大きく変位している時に  $k_p$  は大きく増強される。一方で分子2の  $74 \text{ cm}^{-1}$  のような類似の面外振動ではこのような  $k_p$  の増強はない。分子1の  $94 \text{ cm}^{-1}$  の面外振動時と分子2の  $74 \text{ cm}^{-1}$  の面外振動時では  $k_{nr}$  に関しては大きな違いはない。

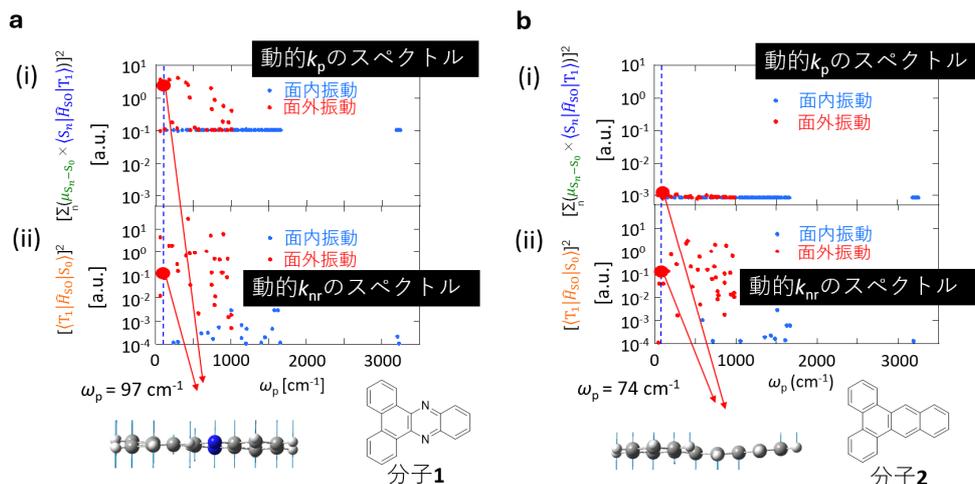


図4  $k_p$  と  $k_{nr}$  を増加させる振動モードの解析の例。

分子1では、振動しない平面構造の時と比較して、振動によるN原子の変位がある時には、 $\mu_{S_2-S_0}$  が大きくなる一方で  $\langle S_2 | \hat{H}_{S_0} | T_1 \rangle$  は大きく低下しない(図5a)。それゆえ、 $\mu_{S_2-S_0}$  と  $\langle S_2 | \hat{H}_{S_0} | T_1 \rangle$  の積が増加し、式(2)より  $k_p$  の増強が発生する(図5a)。N原子含有縮間構造では、面外振動せずに平面構造の時にはN原子のn電子と縮間構造の $\pi$ 電子が直交しているため  $n\pi^*$ 遷移と  $\pi\pi^*$ 遷移のmixingが生じず、 $S_2-S_0$ の遷移双極子が小さくなる(図5b(i))。一方で面外振動時にはそのn電子と $\pi$ 電子のmixingが生じ、 $S_2-S_0$ の遷移双極子が急増する(図5b(ii))。N原子のn電子は  $\langle S_0 | \hat{H}_{S_0} | T_1 \rangle$  には関与しないため、縮間構造におけるN原子の面外歪はより選択的に  $k_p$  の増強を生み出していると理解される。

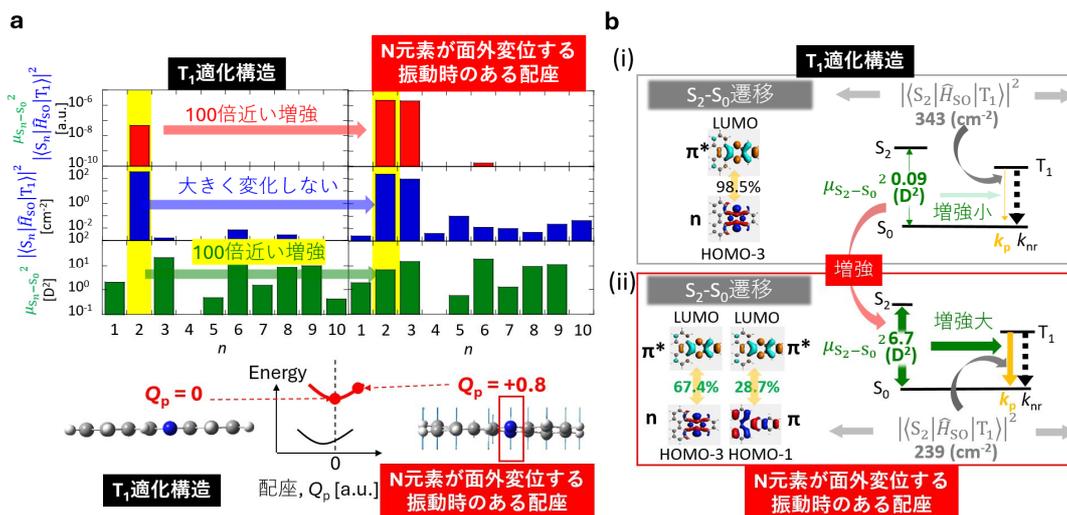


図5 分子1において縮間内N原子の面外振動が  $k_p$  を増強させるメカニズム。

動的  $k_p$  と  $k_{nr}$  の計算を用いると室温での熱振動による対称性崩壊に依存した選択的  $k_p$  の増強の明瞭化も可能である。例えば、図6aに示す新規に合成した重水素ジベンゾ[g,p]クリセンに2つのフェノキサジンがトランスの配置に結合した分子3は赤色の長寿命な室温りん光(1.6 sのりん光寿命)を有し、室温りん光量子収率は21%と高い<sup>7)</sup>。この分子3の室温りん光量子収率は重水素ジベンゾ[g,p]クリセンに1つのフェノキサジンが置換された分子よりも高い性能である<sup>8)</sup>。しかし、分子3に関しては静的  $k_p$  の計算値が  $0.068 \text{ s}^{-1}$  と実験値 ( $0.18 \text{ s}^{-1}$ ) よりも小さく見積もられるため、静的な計算ではその高性能を推定するのが難しかった。一方で動的な計算では分子3の  $k_p$

は  $0.18 \text{ s}^{-1}$  と見積もられ実験値と同等であった。図 6 は分子 3 の 2 つの 2 面角を変化させた時の  $T_1$  状態密度のヒストグラム(図 6b)、 $k_p$  のヒストグラム(図 6c)、およびその 2 つの積のヒストグラム(図 6d)である。 $T_1$  の最適化構造では  $\theta_1 = \theta_2 = 70$  度の対象構造をしているが、室温でのエネルギーでそれ以外のコンフォメーションを取ることができることがわかる(図 6b)。また対象構造が崩れた  $\theta_1 - \theta_2$  の配座では  $k_p$  が大幅に増強することがわかる(図 6c)。図 6b と図 6c の積のヒストグラム(図 6d)を見ることで、 $T_1$  における最適化構造近辺の  $\theta_1 - \theta_2$  の非対称の配座が  $k_p$  の増強に寄与していることが確認される。対称的な配座では、 $\mu_{S_2-S_0}$  に関わる 2 つの対象な遷移双極子の向きが逆なため、打ち消し合い小さくなる(図 6e の上段)。一方で対称が少し崩れた構造では、遷移双極子の打ち消し合いが消え  $\mu_{S_2-S_0}$  が大きくなる(図 6e の下段)。この対称崩壊時に  $\langle S_n | \hat{H}_{SO} | T_1 \rangle$  や  $\langle S_0 | \hat{H}_{SO} | T_1 \rangle$  はほとんど変化しないため、室温での  $\theta_1$  や  $\theta_2$  を非対称に変化させる振動は  $k_{nr}$  を増加させずに選択的に  $k_p$  を増強する役割を果たしている<sup>7)</sup>。

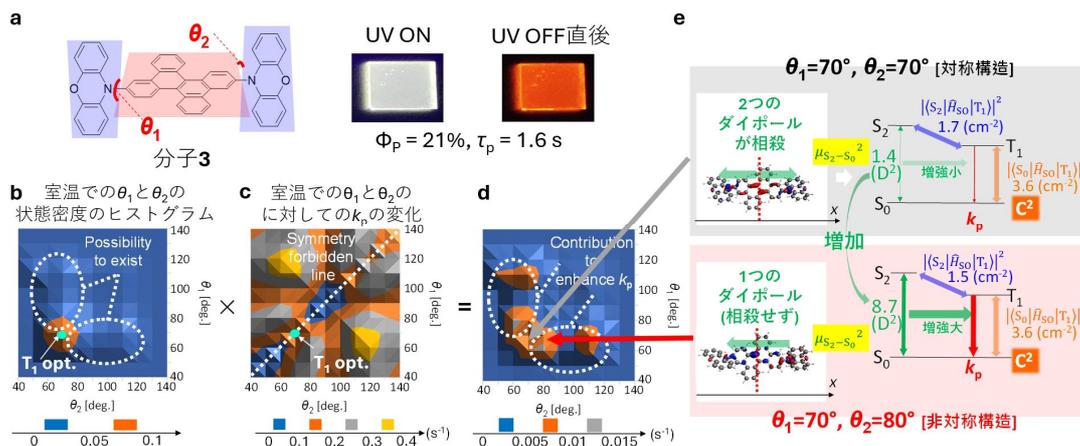


図 6 分子 3 を用いた対称禁制の崩れを誘発する振動が選択的に  $k_p$  を増強している例。

以上、本研究により三重項状態からの反応速度の見積もりでは、振動による熱統計分布を考慮した計算が必要であることが明瞭となった。また本研究は  $k_p$  や  $k_{nr}$  の両者に関して、計算で初めて実験値との良好な相関性を経て議論したものとなり、有機分子において  $k_p$  や  $k_{nr}$  の各々を独立に制御するためのキーを初めて明瞭に示したものである。室温での熱振動に基づく構造分布までを考慮して、さまざまな共役分子の  $k_p$  や  $k_{nr}$  の推定が可能となることで、現在まだ実現されていないような長波長域の 100% 近く収率の有機室温りん光や、より本質的にさまざまな高性能りん光分子の設計指針が明瞭化されていくと期待される。また研究代表者らは、このような動的な  $k_p$  や  $k_{nr}$  の推定は、より共鳴エネルギー移動を利用した長波長側で蓄光を取り出す取り組み<sup>9)</sup>や、励起光強度の増加とともに長寿命室温りん光の輝度飽和が生じにくいナノ分子結晶を見出すものにも活用している<sup>10, 11)</sup>。

また、このようなデータは分散系の共役分子に限ることなく、共役分子凝集系材料の三重項に関して重要な意味を提供するものになる。共役凝集系材料では、動的計算で見積もられる  $k_{nr}$  よりも三重項失活( $k_{nr} + k_q$ )が 100 倍も 1000 倍も大きい場合が多い。それゆえ、凝集系材料の失活要因の多くが分子電子移動過程を経由した  $k_q$  により失活をしていることが予想される。分子間電子移動を経由した過程は、励起子拡散や電荷分離などに影響し、それゆえ、有機光エレクトロニクスや光触媒などで重要な意味合いを表す因子となる。 $k_q$  が大きいのにエネルギーが取り出すことができない場合は、三重項励起子が表面まで到達する前に欠陥などでトラップされている可能性が高い。それゆえ本動的な計算手法を用いることで、より正確な分子設計を明瞭化することにつながり、それは、より三重項を起点とする光反応経路を最大限に有効活用した高度  $\pi$  分子体の構築につながると期待される。

## 引用文献

- 1) S. Hirata, *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, 9, 4251.
- 2) E. W. Schlag, S. Schneider, S. F. Fischer, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1971**, 22, 465.
- 3) S. Hirata, I. Bhattacharjee, *J. Phys. Chem. A* **2021**, 125, 885.
- 4) I. Bhattacharjee, K. Hayashi, S. Hirata, *JACS Au* **2021**, 1, 945.
- 5) S. Hirata, *Appl. Phys. Rev.* **2022**, 9, 011304.
- 6) B. Sk, R. Tsuru, K. Hayashi, S. Hirata, *Adv. Funct. Mater.* **2023**, 33, 2211604.
- 7) B. Sk, S. Hirata, *Adv. Sci.* **2024**, 11, 2308897.
- 8) K. Fukasawa, Y. Sugawara, R. Tsuru, T. Yamashita, S. Hirata, *J. Phys. Chem. Lett.* **2022**, 13, 7788.
- 9) K. Hayashi, K. Fukasawa, T. Yamashita, S. Hirata, *Chem. Mater.* **2022**, 34, 1627.
- 10) T. Kusama, S. Hirata, *Front. Chem.* **2021**, 7, 788577.
- 11) E. H. Badriyah, K. Hayashi, B. Sk, R. Takano, T. Ishida, S. Hirata, *Adv. Sci.* **2023**, 10, 2304374.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計13件（うち査読付論文 13件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 Bahadur Sk, Shuzo Hirata*	4. 巻 11
2. 論文標題 Symmetry Breaking Triplet Excited State Enhances Red Afterglow Enabling Ubiquitous Afterglow Readout	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Advanced Science	6. 最初と最後の頁 2308897
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/advs.202308897	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, Shuzo Hirata*	4. 巻 20
2. 論文標題 High Resolution Afterglow Patterning Using Cooperative Vapo and Photo Stimulation	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Small	6. 最初と最後の頁 2308103
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/smll.202308103	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 Ende Hopsah Badriyah, Kikuya Hayashi, Bahadur Sk, Rina Takano, Takayuki Ishida, Shuzo Hirata*	4. 巻 10
2. 論文標題 Continuous Condensed Triplet Accumulation for Irradiance Induced Anticounterfeit Afterglow	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Advanced Science	6. 最初と最後の頁 2304374
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/advs.202304374	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, Keiki Fukumoto, Shuzo Hirata*	4. 巻 5
2. 論文標題 Photoinduced Triplet Depletion Allowing Higher-Resolution Afterglow	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Materials Letters	6. 最初と最後の頁 1649-1655
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsmaterialslett.3c00263	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 Bahadur Sk, Shuzo Hirata*	4. 巻 59
2. 論文標題 Foster Resonance Energy Transfer Involving the Triplet State	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 6643-6659
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3CC00748K	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*, Takuya Kamatsuki	4. 巻 127
2. 論文標題 Role of Carbonyl Distortions Facilitating Persistent Room-Temperature Phosphorescence	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 3861-3871
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.2c08691	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 Bahadur Sk, Rana Tsuru, Kikuya Hayashi, Shuzo Hirata*	4. 巻 33
2. 論文標題 Selective Triplet-Singlet Forster-Resonance Energy Transfer for Bright Red Afterglow Emission	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Advanced Functional Materials	6. 最初と最後の頁 2211604
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adfm.202211604	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 Kei Fukasawa, Yuma Sugawara, Rana Tsuru, Takashi Yamashita, Shuzo Hirata*	4. 巻 13
2. 論文標題 Enhanced Red Persistent Room-Temperature Phosphorescence Induced by Orthogonal Structure Disruption during Electronic Relaxation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 7788-7796
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.2c01878	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*, Sebastian Reineke*, Abhijit Patra*, Wan Zhang Yuan*	4. 巻 10
2. 論文標題 Metal-Free Room-Temperature Phosphorescence	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Frontiers in Chemistry	6. 最初と最後の頁 1025674
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3389/fchem.2022.1025674	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 該当する

1. 著者名 Kikuya Hayashi, Kei Fukasawa, Takashi Yamashita, Shuzo Hirata*	4. 巻 34
2. 論文標題 A Rational Key of Triplet Afterglow Sensitizer Allowing Bright Long-Wavelength Afterglow Room-Temperature Emission	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 1627-1637
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.1c03688	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 Molecular Physics of Persistent Room-Temperature Phosphorescence and Long-Lived Triplet Excitons	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Applied Physics Reivews	6. 最初と最後の頁 11304
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0066613	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 Tomoya Kusama, Shuzo Hirata*	4. 巻 7
2. 論文標題 Thermo-Reversible Persistent Phosphorescence Modulation Reveals the Large Contribution Made by Rigidity to the Suppression of Endothermic Intermolecular Triplet Quenching	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Frontiers in Chemistry	6. 最初と最後の頁 788577
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3389/fchem.2021.788577	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 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 945-954
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 -

〔学会発表〕 計13件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 Kikuya Hayashi, Shuzo Hirata
2. 発表標題 Photoinduced Triplet Depletion Allowing Higher-Resolution Afterglow
3. 学会等名 SPIE Photonics West 2024 (国際学会)
4. 発表年 2023年 ~ 2024年

1. 発表者名 Shuzo Hirata
2. 発表標題 High-resolution afterglow imaging using efficient long-lived room-temperature phosphorescence
3. 学会等名 SPIE Photonics West 2024 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年 ~ 2024年

1. 発表者名 平田 修造, 林 希久也
2. 発表標題 協働刺激による高スピードアフターグロー光パターンニングと 高解像アフターグロー読み出し
3. 学会等名 第72回高分子討論会 (招待講演)
4. 発表年 2023年 ~ 2024年

1. 発表者名 Kikuya Hayashi, Shuzo Hirata
2. 発表標題 High-resolution afterglow patterning using cooperative vapo- and photo-chemical reactions
3. 学会等名 2023年光化学討論会
4. 発表年 2023年～2024年

1. 発表者名 平田 修造, Badriyah Ende Hopsah, 林 希久也, Sk Bahadur
2. 発表標題 高輝度アフターグロー発光に向けた高濃度三重項蓄積挙動
3. 学会等名 2023年光化学討論会
4. 発表年 2023年～2024年

1. 発表者名 Shuzo Hirata
2. 発表標題 Role of molecular vibrations and distortions facilitating persistent room-temperature phosphorescence
3. 学会等名 CEMS Topical Meeting on Chemistry of pi-Conjugated Materials (招待講演)
4. 発表年 2023年～2024年

1. 発表者名 Bahadur Sk, Shuzo Hirata
2. 発表標題 Symmetry-breaking triplet excited state allowing enhanced red afterglow room-temperature phosphorescence
3. 学会等名 The 31st International Conference on Photochemistry (ICP2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年～2024年

1. 発表者名 釜付 卓弥, 平田 修造
2. 発表標題 絶縁高分子中における有機分子の三重項失活挙動の考察
3. 学会等名 日本化学会第103回春季年会
4. 発表年 2022年～2023年

1. 発表者名 林 希久也, 福本 恵紀, 平田 修造
2. 発表標題 長寿命室温りん光の高解像化を可能とする光誘起三重項消滅機構の研究
3. 学会等名 日本化学会第103回春季年会
4. 発表年 2022年～2023年

1. 発表者名 Bahadur Sk, Shuzo Hirata
2. 発表標題 Excited state science of N-fused ring allowing selective and efficient triplet-singlet resonance energy transfer for bright red afterglow emission
3. 学会等名 Annual Meeting on Photochemistry 2022
4. 発表年 2022年～2023年

1. 発表者名 平田修造
2. 発表標題 計算科学を活用した戦略的長波長長寿命室温りん光材料の開発
3. 学会等名 第71回高分子討論会（招待講演）
4. 発表年 2022年～2023年

1. 発表者名 草間 智也, 平田 修造
2. 発表標題 分子固体ホストの相状態の違いを利用した分子間熱活性三重項消光因子の考察
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会
4. 発表年 2021年 ~ 2022年

1. 発表者名 Kikuya Hayashi, Kei Fukasawa, Takashi Yamashita, Shuzo Hirata
2. 発表標題 Key factor facilitating triplet-singlet resonance energy transfer for efficient red afterglow emission
3. 学会等名 Web Annual Meeting on Photochemistry
4. 発表年 2021年 ~ 2022年

〔図書〕 計3件

1. 著者名 平田修造	4. 発行年 2021年
2. 出版社 化学工業社	5. 総ページ数 6
3. 書名 化学工業：高輝度長寿命室温りん光の高解像空間変調媒体への応用	

1. 著者名 平田修造	4. 発行年 2024年
2. 出版社 フォトポリマー懇話会ニュースレター	5. 総ページ数 2
3. 書名 ニュースレター 研究室紹介	

1. 著者名 平田修造	4. 発行年 2024年
2. 出版社 超分子研究会アニュアルレビューNo.44	5. 総ページ数 2
3. 書名 ホストゲスト有機分子結晶からの高輝度室温りん光と高解像アフターグロー	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 蓄光材料、蓄光粒子、分散液、及び表示媒体	発明者 平田修造, 上田朔也, 林希久也ら	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2024-054822	出願年 2024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
---------	---------