

凝集誘起発光についての理論的研究

Theoretical Study on the Aggregation-Induced Emission

千葉工業大学 山本 典史

研究成果概要

本研究では、京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムを利用し、凝集誘起発光(Aggregation-Induced Emission; AIE)現象の分子機構解明に関する理論的研究を実施した。近年、単体状態では発光特性を示さないが、分子が凝集状態になると顕著な発光を示す蛍光色素が材料科学分野で注目されている。特に、クマリン骨格を三脚巴状に縮合した化合物(triskelion-shaped molecule)は、希薄溶液中では非発光性であるのに対し、凝集状態では発光強度が約 100 倍に増大する AIE 特性を示す。従来、この AIE 特性は凝集に伴う湾曲構造の反転運動抑制に起因すると推測されていたが、その詳細な分子メカニズムは解明されていなかった。

本研究では、三脚巴状分子の AIE 過程を理論的に解明するため、高精度量子化学計算と長時間分子動力学シミュレーションを組み合わせた自由エネルギープロファイル解析を実施した。特に、励起状態ダイナミクスと分子凝集効果の関連性に焦点を当てた。研究の結果、三脚巴状分子において、基底状態と励起状態が交差する円錐交差点の構造を同定し、この構造がベンゼン環骨格内の炭素原子 1 個が面外方向に変位した非平面な envelope 型構造を有することを明らかにした。

詳細な自由エネルギープロファイル解析により、希薄溶液中では光励起後に Franck-Condon 点から円錐交差点へ自発的な構造緩和が生じ、無輻射失活経路が優先されることを定量的に示した。一方、凝集状態では、分子間相互作用による立体障害により、円錐交差点に至る構造変化経路が立体的・エネルギー的に阻害され、放射失活過程が優先されることを理論的に実証した。

また、 $\pi$  共役系を拡張した 3 種類の異なる三脚巴状分子について量子化学計算に基づく比較解析を実施し、 $\pi$  系拡張が螺旋反転運動を抑制すること、および発光波長・発光強度変調メカニズムを分子レベルで解明した。さらに今年度は、非断熱遷移ダイナミクスの解析を実施し、励起状態から基底状態への非断熱遷移確率と遷移時間を定量的に評価することに成功した。これにより、希薄溶液中と凝集状態における無輻射過程の動力的差異を原子レベルで解明した。

発表論文(謝辞なし)

Ueda, M., Kumamochi, M., Shimizu, R., Ohba, Y., Yamamoto, N., Mazaki, Y., Benzocoumarin-fused Triskelions Exhibit AIEE Because of Inhibited Molecular Inversion, Eur. J. Org. Chem., Vol. 27, e202400015 (2024)