

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、凝集誘起発光についての理論的研究に取り組んだ。

近年、単体では発光しないが、分子が多数凝集すると発光する特性を持つ蛍光色素が注目されている。この現象は凝集誘起発光と呼ばれている。シアノスチルベン誘導体の CN-MBE は凝集誘起発光を示す蛍光色素であり、溶液中に分散した状態での蛍光量子収率 (Φ) 値は 0.001 であるが、凝集して微粒子や結晶になると Φ 値は 0.69 まで増大する。この CN-MBE には E 体と Z 体の 2 種類の異性体があり、この 2 つの異性体のうち凝集誘起発光が観測されるのは E 体のみであり、Z 体は結晶構造でも発光が観測されない。このように CN-MBE は凝集状態における光物性がそれぞれの異性体で大きく異なるが、その分子機構は明らかではなかった。

本研究では CN-MBE が示す凝集誘起発光のメカニズムについて、分子シミュレーションを用いた解析をおこなった。その結果、CN-MBE は基底電子状態と励起状態のポテンシャルエネルギーが分子内 C=C 結合軸周りの回転に伴って近接し、ねじれ角度 θ が 90 度付近となる地点で交差(円錐交差)することが明らかになった。希薄溶液ではこの C=C 結合軸の回転がほぼバリアレスで起こり、円錐交差を経由した光励起エネルギーの無輻射失活が起こる。しがしながら、分子同士が密に集合した凝集状態では、E 体の場合、凝集体中では光励起後、分子構造の変化(C=C 結合部分の回転)を経て円錐交差に至る経路がエネルギー的に著しく不利になっていることが明らかになった。このことから、E 体の場合、凝集構造では無輻射に緩和する経路が著しく抑制されているために強い発光を示すと考えられる。一方で Z 体の凝集体が光励起されたときには、垂直励起したポテンシャルエネルギー曲面上の地点からバリアレスで円錐交差へとすみやかに緩和することが明らかになった。したがって、Z 体が凝集誘起発光を示さない原因は、凝集体中であっても比較的容易に C=C 結合部位の回転運動が起こることですみやかにポテンシャル曲面上の円錐交差に到達することが可能であり、無輻射で緩和するためであることが明らかになった。

発表論文(謝辞なし)

Norifumi Yamamoto, Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 23, pp. 1317-1324 (2021)