

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 工学部 応用化学科 計算化学研究室 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、ジシアノスチルベン誘導体の蛍光量子収率に関する包括的な理論的研究を実施した。有機 π 共役化合物であるシアノスチルベン誘導体は、シアノ基の位置が溶液および凝集状態における蛍光効率の決定に重要な役割を果たす。特にジシアノスチルベン誘導体は、光電子デバイスの光学的・電子的特性を精密に調整できる可能性があることから大きな注目を集めているが、その蛍光量子収率に影響を与える要因についての包括的な理論的理解は不足していた。

本研究では、この課題を解決するため、高精度な量子化学計算 (DFT および SA-SF-TD-DFT) を用いて、5 種類のジシアノスチルベン誘導体の光励起状態における電子構造を解析した。特に、電子基底状態と第一励起状態が交差する最小エネルギー円錐交差点 (S_0/S_1 -MECI) の探索を行い、無輻射失活過程と分子凝集効果 (凝集誘起発光: AIE、および凝集起因消光: ACQ) の関連性に焦点を当てた。研究の結果、 S_0/S_1 -MECI 構造において、分子内のエチレン性 $C=C$ 二重結合部位の 1 つが回転し、ピラミッド型に大きく歪む配座変化を伴うことを同定した。

エネルギープロファイル解析により、励起状態の最安定構造 (S_1 -Min) と S_0/S_1 -MECI のエネルギー差 (ΔE_{MECI})、および Franck-Condon 点から MECI に至る反応経路上のエネルギー障壁 ($\Delta E_{\text{Barrier}}$) が、AIE 特性および ACQ 特性を決定づける極めて重要な 2 つのパラメーターであることを明らかにした。 ΔE_{MECI} が小さい化合物は、希薄溶液中では容易に MECI へ到達し無輻射失活経路が優先されるため微弱な蛍光しか示さないが、凝集状態では立体障害等により構造変化が制限され、顕著な AIE 特性を示すことを定量的に実証した。

一方、 ΔE_{MECI} が十分に大きい化合物、あるいは MECI に至るエネルギー障壁 ($\Delta E_{\text{Barrier}}$) が極めて高い化合物は、希薄溶液中であっても無輻射失活経路がエネルギー的または速度論的に阻害されるため、特異的に高い蛍光量子収率 (ACQ 的な挙動) を示すことを理論的に明らかにした。本研究で得られた知見は、特定の用途に応じた光物性 (AIE または ACQ) の微調整を可能とする枠組みを提示するものであり、精密に制御された光物性を持つ次世代光機能性材料を分子レベルで合理的に設計するための重要な指針となる。

発表論文(謝辞なし)

Cherumannil Femina, Toshiya Yamagami, Norifumi Yamamoto, Reji Thomas, Pookkottu K. Sajith, Theoretical insights into the fluorescence quantum yield of dicyanostilbene derivatives: A comprehensive analysis, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 27, pp. 24641-24654 (2025).