

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。クマリンを三脚巴状に縮合した化合物(triskelion-shaped molecule)は、希薄溶液中に分散した状態では発光をほとんど発しないが、凝集状態になると発光強度が 100 倍程度増加する。このような凝集誘起発光 (Aggregation-Induced Emission; AIE) 特性を示すメカニズムとして、凝集に伴って湾曲構造の反転運動が抑制されるためと推測されているが、詳細は明らかになっていなかった。

本研究では、三脚巴状分子の AIE 過程に関して、量子化学計算と分子動力学計算に基づく自由エネルギープロファイル解析に取り組んだ。

本研究で取り組んだ解析により、三脚巴状分子について、基底状態と励起状態が交差する円錐交差点の構造は、ベンゼン環骨格内の炭素原子 1 個が持ち上げられるように変形し、非平面な **envelope** 型となることが明らかになった。また、自由エネルギープロファイルから、希薄溶液中でこの分子が発光しない原因は、光照射後、励起した **Franck-Condon** 点から円錐交差点へ自発的に緩和することで無輻射緩和するためであることが明らかになっている。さらに凝集構造中では、光励起後、分子の構造変化を経て円錐交差点に至る無輻射経路がエネルギー的に不利となり、発光を示すことが明らかになっている。

さらに本年度は、 π 系を拡張した3種類の異なる三脚巴状分子について、その凝集誘起発光特性を量子化学計算に基づいて理論的に解析した。その結果、 π 系を拡張することでこの分子の螺旋反転運動が抑えられること、発光波長・発光強度が大きく変化するメカニズムを明らかにした。

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.*, 投稿中 (2024)