

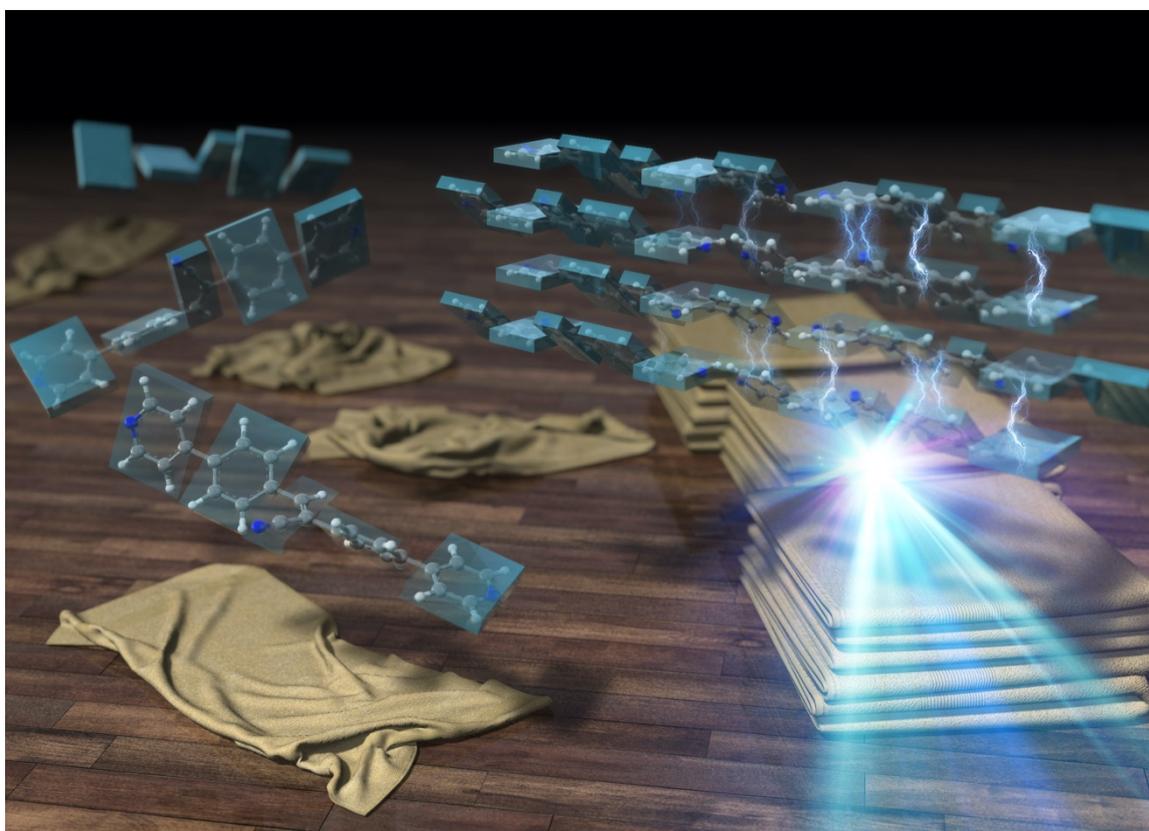
溶液中で発光しない分子が固体中で発光するメカニズムを解明 —固体中で分子間に形成される擬縮退した励起状態からの内部転換の抑制—

概要

京都大学福井謙一記念研究センター 佐藤徹 教授、同工学研究科 松田建児 教授らの研究グループは、溶液中で発光しない分子が固体中で発光する、凝集誘起発光(AIEE)現象のメカニズムを理論的に解明し、この発光機構を実現するための一般的な設計指針を提案しました。

通常の発光分子では、希薄溶液中では発光するが濃度が高くなると発光しなくなる濃度消光という現象が知られています。これは濃度上昇に伴い分子が凝集することで起こると考えられており、溶液では発光する分子が固体中で発光しないことも同じ原因であると考えられてきました。AIEE は、濃度消光とは異なり、分子が固体中などの凝集状態において強い発光特性を示す現象です。本研究グループは、AIEE が固体中で分子間で形成される励起状態(エキシマー)からの無輻射遷移(内部転換)の抑制に起因し、その抑制効果が分子間の配向に依存することを見出しました。この知見は、有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子や有機薄膜太陽電池など光を利用した分子性固体素子の設計に幅広く応用することができます。

本研究成果は、2020年4月20日に英国王立化学協会の学術誌「Journal of Materials Chemistry C」のオンライン版に掲載されました。



1. 背景

通常の発光分子は希薄溶液中では発光し、高濃度溶液中や固体中などの凝集状態では発光しなくなる(消光する)ことが知られています。これを濃度消光と呼びます。これとは反対に、シアノ基で置換した bis(pyridylphenyl)ethene (CNPPE) などのように、固体中において溶液中でよりも強く発光する凝集誘起発光 (AIEE) 現象を示す分子が知られています。分子が発光することを妨げているのは、電子のエネルギーが分子振動に散逸するためです。これを無輻射遷移(内部転換)とよびます。これまで、AIEE のメカニズムとして、凝集状態において分子内振動や分子内回転が妨げられ、発光効率低下の原因となる無輻射遷移が抑制されることが指摘されていました。

2. 研究手法・成果

本研究グループは、無輻射遷移の駆動力となる分子振動と電子の間の相互作用を可視化して理解することのできる振電相互作用密度(VCD)理論を構築し、これまでに高効率有機 EL 素子を実現するための新規発光分子の開発に成功してきました。本研究ではこの VCD 理論を CNPPE に適用し、分子運動の抑制による効果よりも、凝集状態における分子間で生成した励起状態(エキシマー)のエネルギーが接近している(擬縮退している)ことによって分子振動と電子状態の相互作用が抑制されていることが原因であることを理論的に明らかにしました。このような状況は、例えば、溶液中では対称性の低い分子でも凝集状態で分子間に反転中心などの対称性が存在する場合に起こり得ます。

3. 波及効果、今後の予定

本研究では従来とは異なる AIEE 発現のメカニズムを明らかにし、それに基づく設計指針を提案しました。これらの結果は、有機 EL 素子や有機薄膜太陽電池などの固体状態で光を利用する素子一般に適用できます。有機 EL 素子への応用としては、たとえば、濃度消光のため素子には利用できないと考えられていた分子骨格でも膜中での分子配向によっては高効率発光が期待できます。今後は有機分子の凝集状態における発光特性や電荷生成についてさらに研究を進め、分子配向を考慮した設計を進めていく予定です。

4. 研究プロジェクトについて

本研究は JSPS 科研費 新学術領域研究「高次複合光応答分子システムの開拓と学理の構築」ならびに JSPS 科研費 基盤研究 C の助成を受けて行われました。

<研究者のコメント>

本研究成果は、分子性固体での励起状態の寿命に関する基礎的な知見ですが、得られた設計指針は明確なものであるため、産業への応用が直ちに期待できます。現在進行中の本学産官学連携本部「インキュベーションプログラム」の課題でもこの成果を活用し、「応用をやるなら基礎をやれ」(喜多源逸)をさらに実践していきたいと思っています。

<論文タイトルと著者>

タイトル: Origin of Aggregation-Induced Enhanced Emission: Role of Pseudo-Degenerate Electronic States of Excimers Formed in Aggregation Phases (凝集誘起発光の起源: 凝集相で形成されるエキシマーの擬縮退した電子状態の役割)

著 者 : Wataru Ota, Ken Takahashi, Kenji Higashiguchi, Kenji Matsuda, and Tohru Sato

掲 載 紙 : Journal of Materials Chemistry C

D O I : 10.1039/C9TC07067B

<参考図>

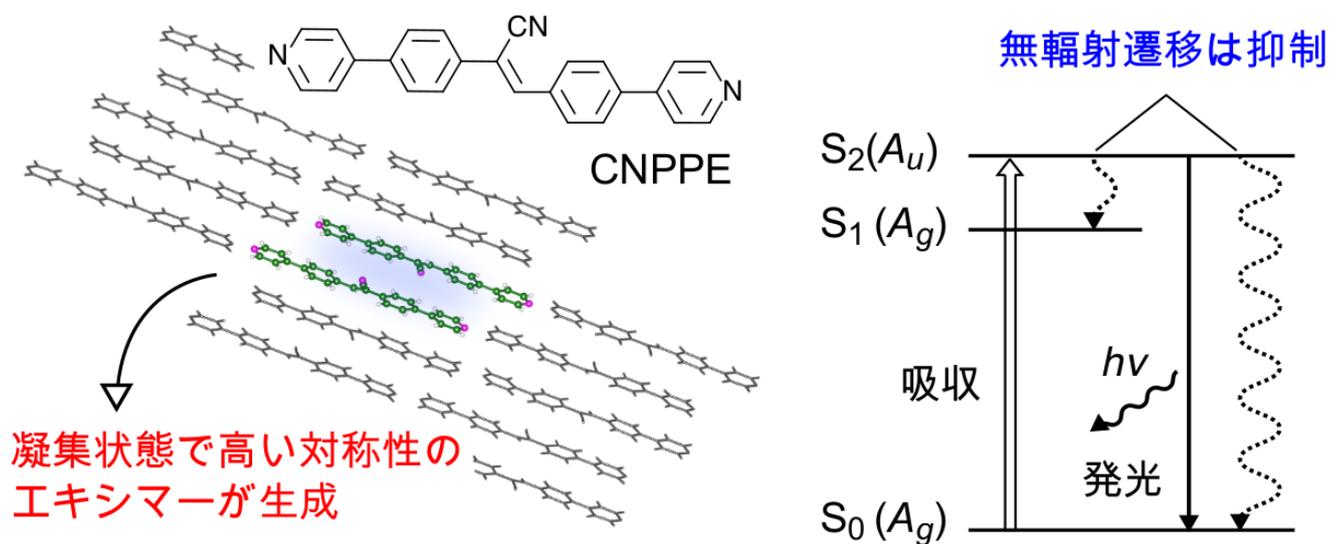


図 1 CNPPE において見出された新規 AIEE 発光機構