

ディビジョン番号	16
ディビジョン名	有機結晶

大項目	2. 物性
中項目	2-2. スペクトル
小項目	2-2-1. 結晶発光

概要（200字以内）

強発光や色調可変な有機固体の発光材料は、有機 EL ディスプレイや有機発光ダイオード、センシングデバイスなど様々な用途で期待されている。凝集系では、分子構造だけでなく分子配列にも光物性は大きく依存することから(図1)、結晶発光について分子配列、立体配座、分子間に働く弱い相互作用を理解し制御する必要がある。現在のところこれらを制御する種々の手法が報告されている。今後、計算化学を用いたアプローチが重要となる。

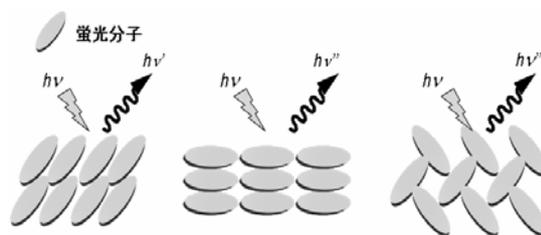


図1 配列依存的蛍光変調

現状と最前線

強発光や色調可変な有機固体の発光材料は、様々な用途で期待されている。材料として用いるためには主として固相状態が有用である。しかし研究開発において溶液中では強く発光する分子が結晶状態ではその物性を失い、発光しなくなるということがある。また溶液中とはまったく違う発光色を示すこともある。

結晶状態では分子が凝集した状態であり、近接分子へのエネルギー移動によって励起エネルギーが失われ、発光しなくなるというのが一つの要因である。また最近の研究で、従来強く固定されていると考えられていた結晶中でも、空隙の存在や分子配列の不安定性により分子の固定が弱まると分子運動による振動失活により消光することが明らかとなった。また他の要因として分子の自由度が制限されることにより立体配座が固定されるため、共役構造が失われ発光しなくなることがある。さらにこれらの要因が消光だけではなく、励起状態の緩和や有効π共役長の変化に影響を及ぼすと発光色が大きく変化する。精緻に配列された結晶ではアモルファス材料と違い、このような要因を意図的に制御することによって、様々な固体発光

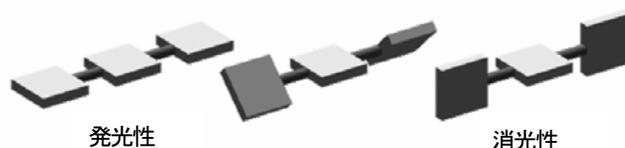


図2 環状分子の立体配座変化

材料を用途に応じて創出することが可能である。

最も基本的な結晶発光の研究手法は、結晶多形によって同一分子を様々な様式に集合させることであるが、結晶多形の偶然性に依存するところが多く、体系的な研究開発が難しい。そこで積極的に結晶中での分子集合に多様性を付与するために、近年様々な手法が用いられてきた。有効な手段としては包接現象により、極性溶媒が直接発光分子と相互作用し、分子の電子状態に影響を与えて発光色調・発光強度を変化させるものであり、またそのとき溶媒の立体効果により分子の配座や集合様式を変化させ、光物性に影響を与えることができる。また有機合成によってアルキル基のような置換基を導入し、置換基による立体的要因によって集合様式を変化させる研究がある。さらに有機酸を導入した発光物質とアルキルアミンを用い超分子複合体(有機塩)を作成し、結晶化させることによって高速かつ大量に分子集合のスクリーニングを行うものが報告されている。

このような手法に用いられる発光分子は多環式芳香族化合物(アントラセン、ペリレン等)や複素環化合物(オリゴピリジン、オリゴチオフェン等)が多く、体系的な研究では比較的単純な構造の化合物が用いられる。

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

計算化学の観点から固体中での発光現象を解明する必要があるが、現在のところ集合体での励起状態の計算は非常に難しい状態である。5年後までには集合体の励起状態の計算の実現が望まれる。

- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

発光結晶を材料化するために、計算結果に基づき、簡便な手法で意図通りの結晶を高品質に作成する結晶化技術の達成が必要である。

キーワード

光物性、分子配列、立体配座、振動失活、エネルギー移動

(執筆者：宮田幹二・藤内謙光)