

Accounts of Materials & Surface Research

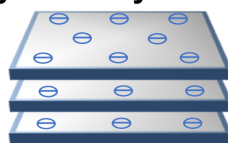
Unique luminescent materials brought about by inorganic nanosheet surfaces

Kyosuke Arakawa

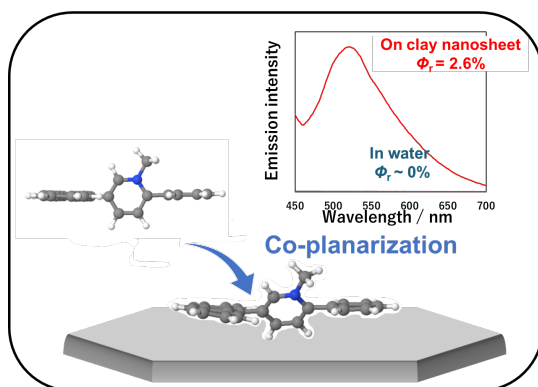
Department of Applied and Pure Chemistry, Tokyo University of Science,
2641 Yamasaki, Noda-city, Chiba, 278-8510, Japan
K-arakawa@rs.tus.ac.jp

The construction of complexes between molecules and inorganic materials is attracting attention worldwide. In this account, investigation of emissive materials using layered clay minerals as a reaction field will be described. Emission is a fundamental physicochemical phenomenon that sensitively reflects molecular states. Organic molecules adsorbed on the surface of saponite, a type of layered inorganic materials, show interesting changes in emission behavior due to changes in intramolecular motion and the optimal structure. Two main works are presented here. One is a detailed study of the mechanism of emission enhancement, and the other is a synthesis of novel luminescent molecules by using saponite surface as a unique reaction field.

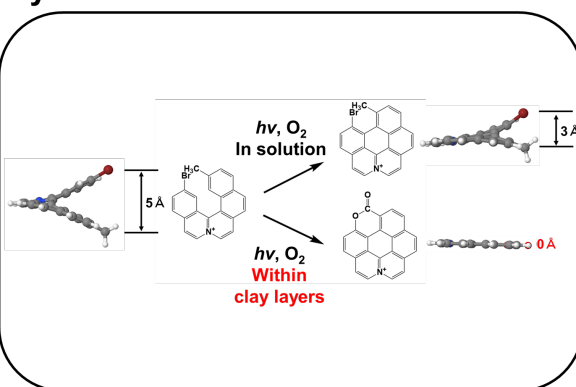
Layered clay mineral



Emission Enhancement



Synthesis of novel emissive molecule



Keyword: Layered clay minerals, Emission, S-FIE, Adsorption, Helicene

Kyosuke Arakawa is an assistant professor at Tokyo University of Science. He received his PhD from Tokyo Metropolitan University in 2023. He had been researching the development of functional materials using layered clay minerals in his student period. His current research mainly focuses on molecular assembly in aqueous solution.



無機ナノシート表面がもたらすユニークな発光材料の開発

荒川 京介

東京理科大学 創域理工学部 先端化学科

1. はじめに

有機物と無機物の複合化による有機分子の機能制御は世界中で研究されている。ここでは層状粘土鉱物を宿主材料として用いることで得られるユニークな発光性材料開発に関して解説する。最初に宿主材料について簡単に説明したのち、筆者が大学院時代に東京都立大学(旧:首都大学東京)の高木研究室で行った発光増強現象について発光の基礎を踏まえながら説明する。その後、筆者が行った2つの研究成果について解説する。

2. ホスト材料と発光増強現象について

2-1. 粘土ナノシート

層状粘土鉱物は数ある層状無機化合物のなかでも天然に存在する材料である。主にその一種であるサポナイトに注目しており、天然由来のサポナイトは組成にばらつきがおおきいため、商業的に合成されたものを用いている(クミネ工業、Sumecton SA)。サポナイトはアニオン性の層がスタックした構造をしており、層間には電荷保障の Na^+ や Mg^{2+} などのカチオンが存在している(Figure 1(a,b))。これらカチオンへの水和のために大気下であっても層間には水が取り込まれており、水中においては浸透圧により層間が膨潤し、最終的には剥離し、サポナイトナノシート(SN)が得られる。SNは長径が50 nm程度であるため、その分散液の透明性は非常に高い(Figure 1(c,d))。紫外-可視光領域の光散乱が小さく、目立った吸収帯も有さないためこの分散液内の有機分子の定量的な分光測定が可能である。また、サポナイト表面は原子レベルでフラットである(Figure 1(e))¹。

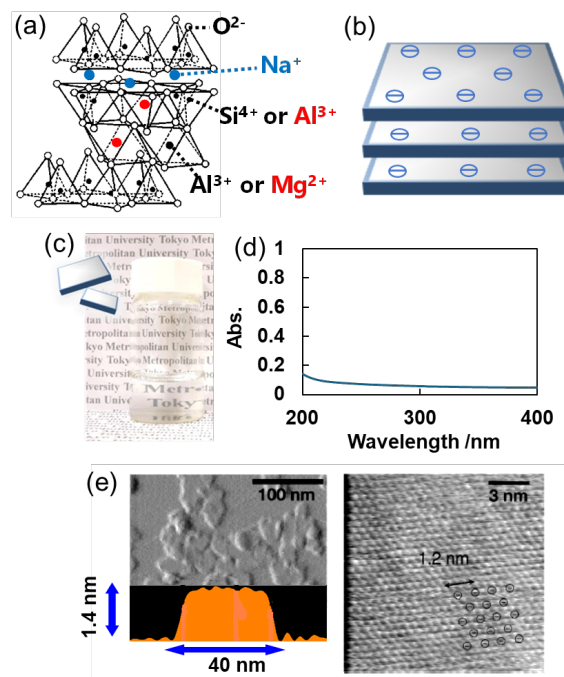


Figure 1. (a, b) Unit layered structure of saponite and the stacking structure. (c) Saponite nanosheet aqueous dispersion. Transmission spectra of Saponite nanosheet aqueous dispersion. (e) AFM image of saponite particles. Reprinted with permission from Ref. 1 Copyright © 2013, American Chemical Society.

2-3. Surface-Fixation Induced Emission (S-FIE)

まず初めに Figure 2(top)を見ていただきたい。Aは[4-(1,3-dimethylbenzimidazol-3-yl)-N,N-diphenylaniline (2-(4-(diphenylamino)phenyl)-1,3-dimethyl-1H-benzo[d]imidazol-3-ium)] (BID)水溶液、BはAにSN分散液を加えた溶液であり、下からUVライトを照射している。Aはほとんど光っていないのに対して、Bははっきりと発光している様子が確認できる。² 少しか条件が異なるが、Figure

1(bottom)はそれぞれの発光スペクトルであり、水中ではほとんど発光帯が観測されないのに対して、粘土分散液を加えると明らかな発光帯が現れている。粘土分散液は市販の合成サポナイト(Sumecton SA)を水中に分散させ、一晩静置したものを使用している。カチオン性の BID がアニオン性の SN 表面に吸着することで生じており、分子が表面に固定化され誘発される発光増強であるから Surface-Fixation Induced Emission (S-FIE)と称している。Aggregation Induced Emission (AIE)は盛んに研究されている発光増強現象であるが、そのメカニズムとして類似している部分が多い。この2現象の関連性に興味がある方は過去の資料を参照していただきたい。^{3,4}

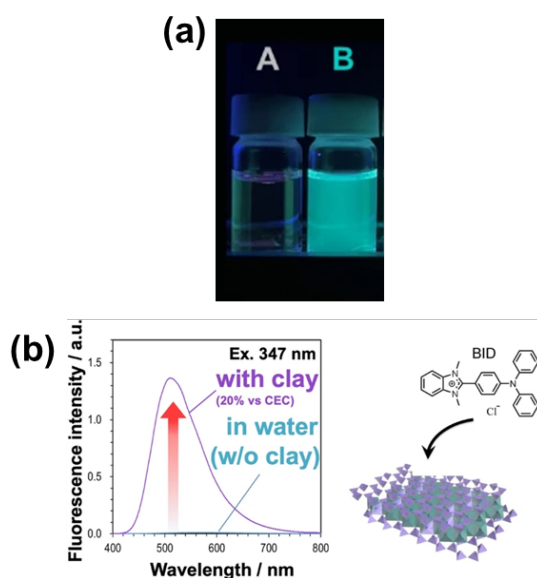
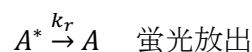


Figure 2. (a) Photograph of aqueous solution containing BID (A) without SN and (B) with SN. (b) Emission spectra of BID with and without SN. Reprinted with permission from Ref. 2 Copyright © 2024, Springer Nature.

2-3. 発光の基礎と S-FIE のメカニズム

励起分子の失活過程について簡単に説明する。⁵ 分子は光励起されるといくつかの経路を経由して基底状態に戻る。代表的な素過程を下に記した。ここでは簡単のために一重項励起状態から一重項基底状態間の遷移のみを扱い、

化学反応や三重項への遷移はすべてその他の過程にまとめた。 k_r は励起状態から基底状態への光子放出を伴う遷移過程、 k_{nr} は励起状態から基底状態への熱放出を伴う遷移過程、 k_o はその他の過程の速度定数である。



この時、蛍光量子収率 ϕ_r は式1のように表現できる。

$$\phi_r = \frac{k_r}{k_r + k_{nr} + k_o} \quad (1)$$

ϕ_r を大きくするためには k_r を大きくするか、 k_{nr} を小さくすればいいことが分かる。蛍光放出は励起状態と基底状態間の遷移確率が大きいほど促進される。遷移確率は励起状態と基底状態間の遷移双極子モーメントが大きいほど増大する。遷移双極子モーメントはボルン-オープンハイマー近似(電子の運動は核の運動に比べて十分に速いためそれぞれ独立に扱うことができる)の下、(2)式で表される。

$$\mu = \int (\phi_e \chi_N S I)_m^* M (\phi_e \chi_N S I)_n d\tau \quad (2)$$

ϕ_e は電子運動の波動関数、 χ_N は核運動の波動関数、 S は電子スピンの波動関数、 I は核スピンの波動関数である。核スピンは電子遷移で変化せず、ここでは電子スピンの反転を伴わない蛍光を考えるため(2)式は以下になる。

$$\mu \cong \left[\int \phi_{em}^* M \phi_{en} d\tau_e \right] \times \left[\int \chi_{Nm} \chi_{Nn} d\tau_N \right] \quad (3)$$

1つ目の項は電子遷移に関連する2つの分子軌道間の類似性が高いほど遷移確率が大きくなることを表している。分子軌道が近いところに分布している場合はこの項は大きくなり、異な

る部位に局在している場合に小さくなる。2つ目の項は電子遷移前後の核配置(最安定分子構造)の類似性が高いほど遷移確率が大きくなることを表している。多くの分子は電子遷移前後の電子配置の変化により最安定構造が変化する。アントラセンやピレンのように剛直な分子はその変化が起こりづらいためにこの項は大きくなる。この変化はストークスシフト(極大吸収波長と極大蛍光波長の差)に現れる。つまり、遷移に関わる分子軌道の空間分布と遷移前後の最安定構造の類似性が高いほど、蛍光放出は促進される。一方で、無放射遷移は分子内運動などにより分子が持っているエネルギーを周辺の溶媒に移動させるものであるため、分子内運動を抑制することで k_{nr} を小さくすることができる。

これを踏まえたうえで Figure 2 の発光メカニズムを解説する。まず、BID の発光量子収率 ϕ_r は水中では 0.01、SN に吸着すると 0.69 である。次に発光寿命 τ を測定すると水中では 0.12 ns、SN 上では 3.2 ns であった。ここで τ は以下の式4で表される。

$$\tau = \frac{1}{k_r + k_{nr}} \quad (4)$$

ここではその他の失活過程を非発光性の失活過程ということで無放射遷移に組み込んでいる。すると、 ϕ_r と τ から k_r と k_{nr} が計算でき、 k_r (water) = $8.3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 、 k_{nr} (water) = $8.3 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ である。一方で、 k_r (SN) = $2.2 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ 、 k_{nr} (SN) = $9.7 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ となった。つまり、SN 表面では水中に比べて蛍光放出が 2~3 倍に促進され、無放射遷移が約 1/100 に抑制されていたことが分かった。吸着による k_r の増加は SN 表面への分子の固定化による最安定構造の類似性の増大に基づくものであると考えられる。実際ストークスシフトが吸着により小さくなっている。 k_{nr} の減少は分子内運動の抑制によるものと考えられる。

3. アントラセン誘導体の発光増強

これまで多くの分子の S-FIE が報告されてい

るが、⁶⁻¹⁰ 多くの場合は弱いながらも水中において発光が観測されている。ここでは水中では全く発光しない分子の SN 上での発光現象について解説する。¹¹ この分子の励起状態のダイナミクスを理解するためにまずは有機溶媒中の挙動を一通り説明したのち、SN 上での発光現象を説明する。

3-1. 最安定構造と分子軌道

5-(anthracen-9-yl)-1-methyl-2-phenylpyridin-1-ium: AnPP⁺はアントラセンとピリジニウム環、フェニル環が連結した構造を有しており、基底状態ではアントラセン環とピリジニウム環が直交した構造を最安定構造とする(Figure 3 上)。一方で、一電子励起状態では2つの環の2面角が小さくなった構造が最安定構造となる(Figure 3 下)。Figure 4 に基底状態と励起状態の最安定構造における分子軌道(HOMO、LUMO、LUMO+1)を示した。基底状態から励起状態への電子遷移時はHOMOとLUMOの空間的類似性が著しく低く遷移確率はほぼ0となり、励起状態から基底状態への電子遷移の際は2つの環上の電子が非局在化することである程度の遷移確率を有する。また、アントラセン環が分子内電子ドナー、ピリジニウム環が電子アクセプターとしてはたらくため、電子励起状態において電荷分離性を帯びる。

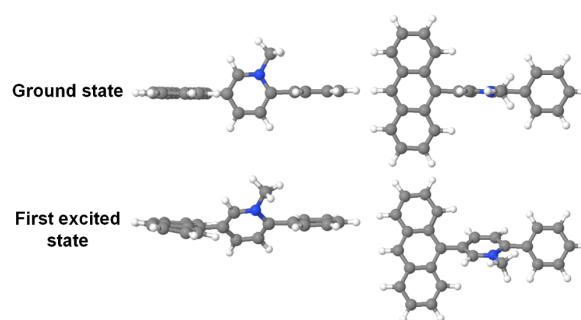


Figure 3. Calculated optimized structures of AnPP⁺ in the ground state and the first excited state. Geometry optimization and molecular orbital calculations were performed using the density functional theory (DFT) method using the cam-B3LYP function and 6-31 + G (d, p) basis

set in a polar environment with water as the solvent. Reprinted with permission from Ref. 11. Copyright © 2024, American Chemical Society.

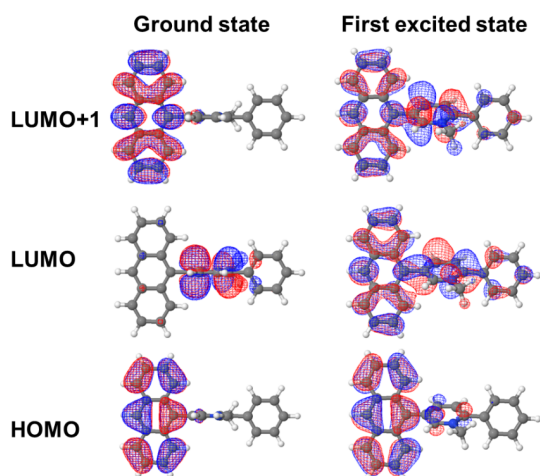


Figure 4. HOMO, LUMO, and LUMO+1 of AnPP⁺ at the optimized conformation in the ground state and the first excited state. Reprinted with permission from Ref. 11. Copyright © 2024, American Chemical Society

3-2. AnPP⁺の吸収・発光スペクトル

Figure 5 にさまざまな有機溶媒中の AnPP⁺の (a)吸収スペクトルと(b)発光スペクトルを示した。吸収スペクトルの形状は無置換のアントラセン分子に似ている。ここで Figure 4 の HOMO と LUMO+1 を見るとこちらも無置換のアントラセン分子の HOMO と LUMO に似ている。つまり、振動構造がはっきり表れた Figure 5(a)の吸収帯は HOMO から LUMO+1 への電子遷移に起因していると考えられる。450 nm あたりまで裾を引くように現れている吸収帯が HOMO から LUMO への電子遷移に基づくものであろう。これに対して発光スペクトルには吸収スペクトルに見られた振動構造が全く見られず、約 200 nm の大きなストークスシフトを示した。Table 1 にまとめたようにどの有機溶媒中では発光量子収率が極めて小さく、水中においてはまったく発光帯を観測することができなかった。多くの有機分子の場合、高次の電子軌道から(ここでは LUMO+1)から LUMO への遷移は無放射遷

移により高速で進行する。AnPP⁺でも例外ではないことが LUMO+1 と HOMO 間の電子遷移に対応するアントラセンライクな発光帯が観測されていないことから容易に理解できる。つまり、Figure 5(b)の微弱な発光は LUMO-HOMO 間の遷移に基づく。そしてこのきわめて小さな発光量子収率は一電子励起状態でピリジニウム環上に局在している励起電子がアントラセン環へ移動する極めて速い失活過程のためと考えられる。電子移動の速度はアクセプター部位とドナー部位の距離が近いほど、2つの電子軌道の軌道エネルギー差が大きいほど大きくなる。ピリジニウム環とアントラセン環は直接結合しており、LUMO と HOMO のエネルギー差は十分に大きいいためこの電子移動は高速で進行する。

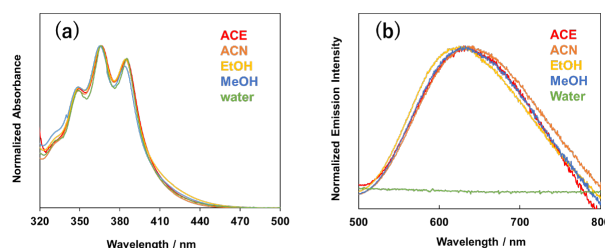


Figure 5. (a, b) Absorption and emission spectra of AnPP⁺ in various solvents. Reprinted with permission from Ref. 11. Copyright © 2024, American Chemical Society.

Table 1. Φ_r and τ_r of AnPP⁺ under various conditions. Reprinted with permission from Ref. 10. Copyright © 2024, American Chemical Society

	Φ_r	τ_r (ns)
Acetone	0.0021	0.63
Acetonitrile	0.0015	0.62
Ethanol	0.0019	0.73
Methanol	0.0012	0.56
Clay nanosheet (0.1 % vs CEC)	0.026	4.2, 0.79

3-3. 水中とメタノール中の過渡吸収スペクトル

Figure 5 にあるような一般的な吸収スペクトルは基底状態から励起状態への電子遷移を観察したものであるが、過渡吸収スペクトルは励起

状態からさらに高次の励起状態への電子遷移を観察したものである。レーザーにより大量の分子をコヒーレントに励起させ、そこに参照光を照射することで励起分子の電子遷移を時間分解で観察することができる。Figure 6 に(a)水中と(b)メタノール中における AnPP⁺の過渡吸収スペクトルを示す。数字はレーザーによって励起した時間を $t = 0$ s としたときの経過時間である。時間経過に伴い、励起分子密度が減少するため $\Delta\text{Absorbance}$ (励起分子の Absorbance – 基底状態の Absorbance) は減少する。水中の励起寿命はメタノール中に比べて短いことが分かる。また、(a)ではスペクトル形状に変化がほとんどないが、(b)ではいくつかみられる極大吸収波長の変化がみられる。 $\Delta\text{Absorbance}$ の時間変化プロットを作成してみると(Figure 6(c) and (d)) 水中においてはその時間減衰が1成分の寿命で表現できたのに対して、メタノール中では1成分で表すことができなかった。これは励起状態において2つの安定構造が存在していることを示唆している。

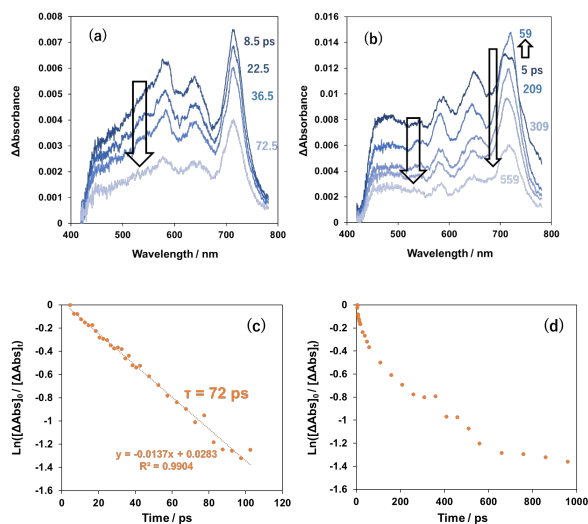


Figure 6. Transient spectra of AnPP⁺ after photoexcitation at 400 nm (a) in water and (b) in methanol. (c, d) $\ln([\Delta\text{Abs}]_t / [\Delta\text{Abs}]_0)$ vs time plot at 580 nm in water and in methanol. Reprinted with permission from Ref. 11. Copyright © 2024, American Chemical Society

Figure 7 に AnPP⁺の水中とメタノール中の予想されるポテンシャルエネルギー曲面を作図した。縦軸は各軌道のエネルギーであり、横軸にアントラセン環とピリジニウム環の間の二面角 θ をとっている。厳密には分子内の各座標を決定する結合距離や結合角、二面角が軌道エネルギーに影響するであろうが、ここでは分子軌道に大きく影響を与えるアントラセン環とピリジニウム環の間の二面角を代表とした。光励起時はこの θ は約 90 度であり、光励起直後はそれが保持される。その後、共平面化した構造に変化する(Figure 3 下)。メタノール中では微弱ながらも発光が観測されていることからある程度の遷移確率を有する共平面化した構造へ移行していると考えられる(Figure 7(a))。直交した状態は共平面化した状態に比べて電荷分離に有利な構造であり、極性の大きな溶媒の溶媒和により安定化を受ける。水中ではこの電荷分離性の高い直交状態が水和により安定化することで共平面化した構造へ移行できず、分子内電子移動などの無放射失活が迅速に進行することで発光が観測されなかったと考えられる。

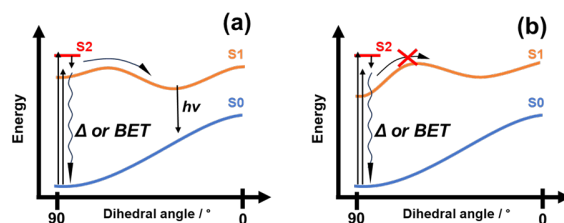


Figure 7. Simplified potential energy surface (sPES) for emission behavior of AnPP⁺ (a) in organic solvents (b) in water. Reprinted with permission from Ref. 11. Copyright © 2024, American Chemical Society

3-4. SN 上の AnPP⁺の吸収・発光挙動

前置きが長くなったが、ようやく AnPP⁺の SN 上の挙動について説明する。SN 分散液中の AnPP⁺の吸収スペクトルは水中のものに比べてアントラセン環由来の振動構造が曖昧になり、450 nm 付近の裾の吸収帯が増大した(Figure

8)。これは θ の減少に伴う HOMO から LUMO への遷移確率の増大と推測され、平滑な SN 表面と AnPP⁺ 分子間に働く引力性の相互作用により分子が平面化していることに起因すると解釈した(Figure 8 下)。SN に吸着することで発光量子収率は大幅に増大し、2.6 % となった。先述の有機溶媒中の発光量子収率に比べて10倍以上増大している(Figure 9)。また、ストークスシフトは 120 nm ほどに縮小した。

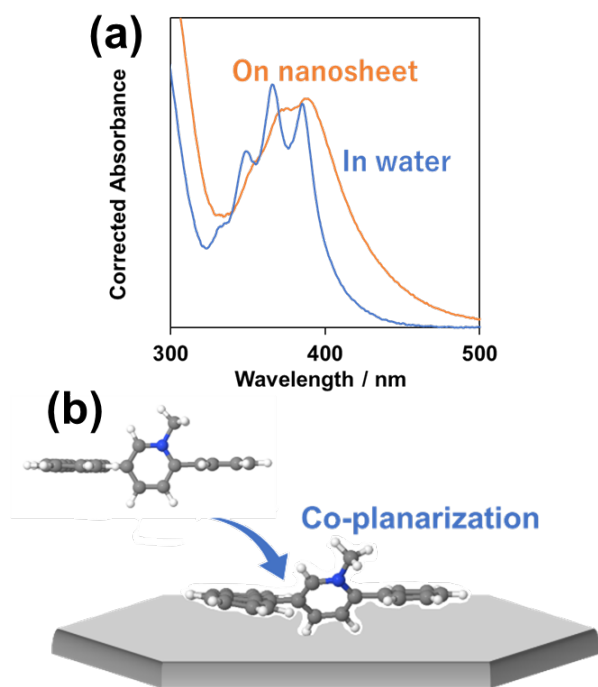


Figure 8. (a) Corrected absorption spectra of AnPP⁺ (blue) in water and (orange) aqueous clay nanosheet dispersion at 10% vs. CEC. The concentrations of AnPP⁺ were identical. (b) Plausible adsorption structure. Reprinted with permission from Ref. 11. Copyright © 2024, American Chemical Society.

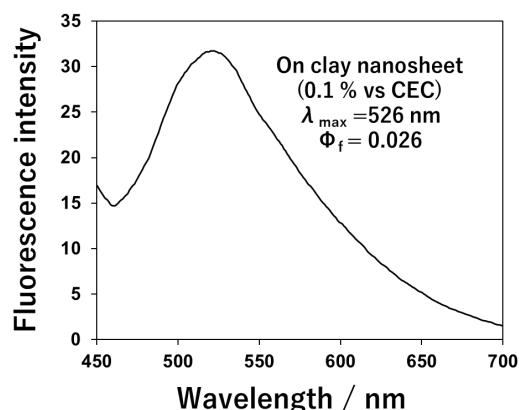


Figure 9. The emission spectrum of AnPP⁺ on the clay nanosheets at 0.1% vs. CEC and the emission quantum yield. [SN] = 5.0×10^{-4} eq. L⁻¹, [AnPP⁺] = 5.0×10^{-7} mol L⁻¹. Reprinted with permission from Ref. 11. Copyright © 2024, American Chemical Society.

それぞれの条件下における AnPP⁺ の k_r と k_{nr} を Table 2 にまとめた。SN に吸着することで従来の S-FIE の場合と同様に、 k_{nr} が低下していることが分かるが、 k_r も顕著に増大していることが分かる。この結果を踏まえて SN 上のポテンシャルエネルギー曲面を作図した(Figure 10)。点線は有機溶媒中の曲面である。SN 上で共平面化を受けることで基底状態の最安定構造は励起状態の最安定構造に近づく。電子励起直後の核配置から励起状態の最安定構造までの移行が進みやすくなることで、LUMO から HOMO への遷移確率が増大し k_r が増大したのだと考えられる。

Table 2. k_r and k_{nr} of AnPP⁺ in various solvents and on the clay surface at 0.1% vs. CEC. Copyright © 2024, American Chemical Society.

	k_r (10^6 s^{-1})	k_{nr} (10^9 s^{-1})
Acetone	3.4	1.6
Acetonitrile	2.4	1.6
Ethanol	2.6	1.4
Methanol	2.2	1.8
Clay nanosheet (0.1 % vs CEC)	12	0.23

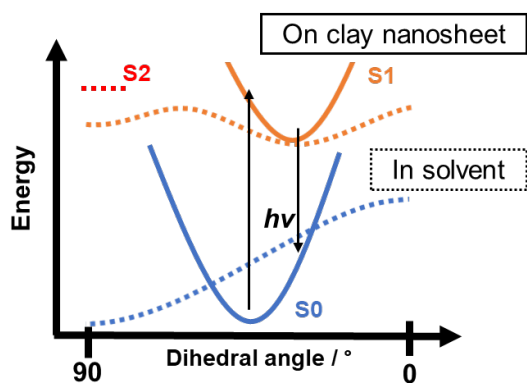


Figure 10. Simplified potential energy surface (sPES) for emission behavior of AnPP⁺ on the clay nanosheet. The solid lines represent sPES on the nanosheet and the dotted lines represent sPES in solvent for comparison. Reprinted with permission from Ref. 11. Copyright © 2024, American Chemical Society.

4. ヘリセン類縁体の光閉環反応による強発光性分子の合成

ここではこれまでの S-FIE 現象とは異なるサポナイト表面における発光性分子の合成に関する研究成果について解説する。¹² Azonia[5]helicene はベンゼン環が5つらせん状に連なったヘリセンの類縁体であり、一部の炭素窒素が置換した分子群の総称である。ヘリセンと同様にキラリティーの観点で興味深い物性を示し、また、ヘリセンに比べて有機溶媒への溶解性が高いといった特徴を持つ。¹² 筆者は特に窒素部位が4級アミンとなり、アニオン性の SN 表面との大きな静電相互作用が期待できる Figure 11 左の骨格(AHXY)に着目した。この骨格を有する分子は光照射により 1, 14 位の炭素間に単結合を生じたのち、酸素などにより水素を引き抜かれることでベンゾペリレン骨格の ABPXY が得られる。この光反応の反応性に関して置換基 X, Y の影響が調べられており、X, Y がかさ高く 1, 14 位の炭素が互いに接近しづらいほど ABPXY が得られづらいことがわかっている。¹³ そこで、反応が極めて進行しづらい

AHHBr と AHBBrMe に着目し、これらをサポナイト層間に挿入し、ひずんだ分子構造を平面的に変化させることでこれらの反応性向上させられるのではないかと考えた。

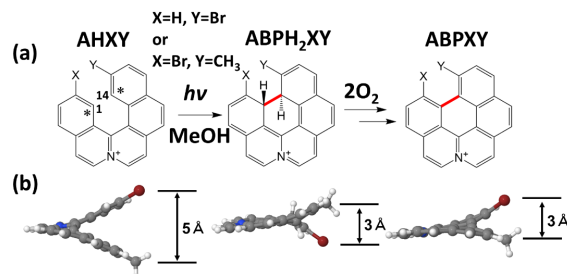


Figure 11. (a) Schematic of AHXY photocyclization. (b) Optimized molecular structures of the reactant (AHBrMe), intermediate (ABPH₂BrMe), and product (ABPBrMe) from DFT calculation (B3LYP/6-31+g(d,p)) (side-view). The value indicates the distance between the center of the Br atom and that of the CH₃ group. Reprinted with permission from Ref. 12. Copyright © 2024, American Chemical Society.

AHHBr の場合は実際に反応性が向上し、反応量子収率はメタノール中に比べてサポナイト層間では4倍に向上した。これに対して AHBBrMe の場合は興味深い結果が得られた (Figure 12)。メタノール中では極めて反応性が低いながら AHHBr と同様の反応が生じ、ABPBrMe が得られる。一方で、サポナイト層間で反応させると全く異なる生成物(AL)が得られた (Figure 12)。Br が消失し、ベンジル位の炭素はエステルまで酸化され、環状構造をなしており、もはや置換基同士の立体反発は存在しないため AL は極めて平面性の高い構造をしている。その剛直な構造からも推測されるように吸収スペクトルは明らかな振動構造を有し、発光スペクトルでも振動構造が観測された。また、発光量子収率は AHBBrMe に比べておよそ30倍向上し、極めて小さなストークスシフトを示した (Figure 13)。AL が生成する反応経路の決定には至っていないが、サポナイト表面の立体効

果が歪んだ構造を有する ABPBrMe にさらに立体的なストレスを与えることで Br-Ar 結合開裂を助長し、生じたラジカルと溶存酸素が反応することで最終的にエステル構造が生成するに至ったと推測している。

この結果は固体表面を反応場として用いることで溶液中では得られない反応経路が獲得できることを示した貴重なものであり、平面性が高い場合が多い発光材料の開発に対して新たな可能性となる。金や銅の平滑な結晶表面を反応場とした“On surface synthesis”という研究分野では平滑な表面を生かした平滑な π 共役系分子の合成が行われている。¹⁴⁻¹⁷ 金や銅基板温度を高温にすることでそこに蒸着した有機分子の分子内、分子間反応を生じさせ、それを AFM や STM により追跡する。これらの研究は反応を視覚化できるため大きなインパクトを有するが、得られる分子数が極端に小さく、極限環境を必要とするためスケールアップの展開は望めない。一方で、サポナイトは大きな比表面積を有し、安価で安定であるため、汎用化の可能性が大いにある。

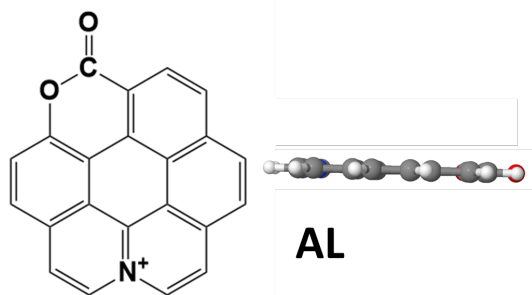


Figure 12. Products that are synthesized into saponite layers.

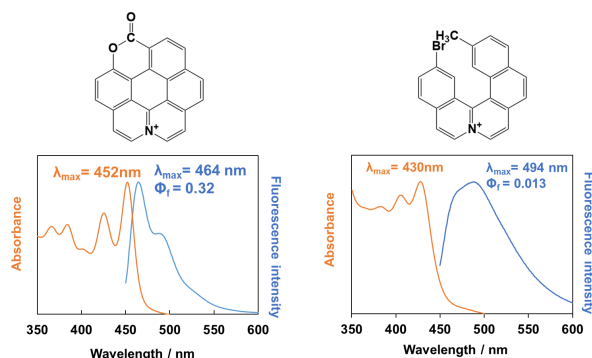


Figure 13. Absorption and luminescence spectra

of AL (left) and AHBBrMe (right) in methanol excited at 450 nm and 430 nm, respectively. $\lambda_{\max}$ of these peaks and emission quantum yield. Reprinted with permission from Ref. 11. Copyright © 2024, American Chemical Society.

5. まとめと展望

平滑な粘土ナノシート表面が有機分子の最安定構造を変化させることで誘発される溶液中では見られない物理過程、化学現象を紹介した。粘土鉱物と有機分子の複合化研究は数多く報告されているが、表面の平滑性がもたらす影響に焦点を当てた研究は少ない。特に2つ目の研究は有機合成化学における反応場としてのユニークな可能性を示しており、様々な分子への適用が期待できる。ここで紹介した分子はカチオン性であるが、中性分子への適用可能性も近年示されており¹⁹、多様な分子と粘土ナノシート表面の複合化、それによる特異的な現象が期待できる。

6. 謝辞

本稿では筆者が高木慎介教授、嶋田哲也助教のご指導の下、大学院在学時に得た研究成果についてまとめたものである。また、3章は Seoul Women's University の Won-Sik Han 教授と、4章は東京都立大学の佐藤潔准教授との共同研究である。謝辞として記し、厚く感謝申し上げる。

参考文献

1. S. Takagi, T. Shimada, Y. Ishida, T. Fujimura, D. Masui, H. Tachibana, M. Eguchi, H. Inoue, *Langmuir* **2013**, 29, 7, 2108–2119.
2. H. Mori, R. Nakazato, H. Tachibana, T. Shimada, T. Ishida, R. Miyajima, E. Hasegawa, S. Takagi, *Photochemical & Photobiological Sciences*, **2024**, 23, 1077–1086.
3. N. Kudo, T. Tsukamoto, D. Tokieda, T. Shimada, S. Takagi, *Chemistry Letters*, **2018** 47, 636–639.
4. Y. Ishida, S. Takagi, Chapter 7 Surface-

- fixation Induced Emission - Handbook of Aggregation - Induced Emission, **2022** - Wiley Online Library
5. 井上晴夫ら、基礎化学コース 光化学 I 丸善出版 1999年初版発行
 6. Y. Ishida, T. Shimada, S. Takagi, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118, 20466–20471.
 7. T. Tsukamoto, T. Shimada, S. Takagi, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117, 2774–2779.
 8. D. Tokieda, T. Tsukamoto, Y. Ishida, H. Ichihara, T. Shimada, S. Takagi, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2017**, 339, 67–79.
 9. R. Nakazato, K. Sano, H. Ichihara, T. Ishida, T. Shimada, S. Takagi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2019**, 21, 22732–22739.
 10. Y. Yoshida, T. Shimada, T. Ishida, S. Takagi, *ACS Omega*, **2021**, 6, 21702–21708
 11. K. Arakawa, T. Shimada, T. Ishida, S. Takagi, W. S. Han, *J. Phys. Chem. C*, **2024**, 128, 5, 1995–2002.
 12. K. Arakawa, T. Shimada, T. Ishida, K. Sato, S. Takagi, *Langmuir*, **2024**, 40, 8, 4333–4339.
 13. Y. Nakai, T. Mori, K. Sato, Y. Inoue, *J. Phys. Chem. A*, **2013**, 117, 24, 5082–5092.
 14. K. Sato, K. Nakajima, S. Arai, T. Yamagishi, *Liebigs Ann.*, **1996**, 4, 439–446.
 15. J. Bjork, S. Stafström, F. Hanke, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 14884.
 16. A. Shiotari, T. Nakae, K. Iwata, S. Mori, T. Okujima, H. Uno, H. Sakaguchi, Y. Sugimoto *Nature Commun.*, **2017**, 8, 16089.
 17. H. Kong, S. Yang, H. Gao, A. Timmer, J. P. Hill, O. D. Arado, H. Mönig, X. Huang, Q. Tang, Q. Ji, W. Liu, H. Fuchs *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139, 3669–3675.
 18. K. Eimre, J. I. Urgel, H. Hayashi, M. D. Giovannantonio, P. Ruffieux, S. Sato, S. Otomo, Y. S. Chan, N. Aratani, D. Passerone, O. Gröning, H. Yamada, R. Fasel, C. A. Pignedoli, *Nature Commun.* **2022**, 13, 511.
 19. M. Šuteková, M. Barlog, T. Š. Baranyaiová, R. Klement, G. J. Richards, J. P. Hill, J. Labuta, J. Bujdák, *Applied Clay Science*, **2022**, 218, 106413.