

## テトラフェニルエチレンの凝集誘起発光についての理論的研究

千葉工大 ○山本典史

## Theoretical Study on the Aggregation Induced Emission of Tetraphenylethylene

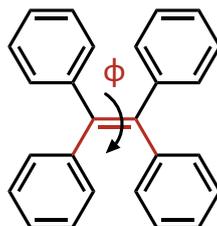
○Norifumi Yamamoto

*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,  
Chiba Institute of Technology, Japan***Abstract**

The aggregation induced emission (AIE) of tetraphenylethylene (TPE) was studied theoretically. The TPE has been known to exhibit the AIE, which is non-emissive in dilute solutions but becomes highly emissive in solid or aggregated state. In this study, the AIE mechanism of TPE was investigated by using electronic structure calculations, together with molecular dynamics (MD) simulations. The results of electronic structure calculations showed that potential energies of TPE for electronic ground ( $S_0$ ) and first excited ( $S_1$ ) states are degenerated at a conformation with the twist angle of  $90^\circ$  around its ethylenic C=C bond, which can lead the fluorescence quenching of this molecule in dilute solutions. The results of MD simulations revealed that the TPE in aggregated state tends to assemble in close contact, where the ethylenic C=C bond rotation is markedly restricted, preventing the fluorescence quenching via the  $S_0/S_1$  conical intersection; the TPE in THF solution, however, proceeds the barrierless non-radiative transition. These results gave a clear picture of the AIE mechanism of TPE.

**■ 序論**

テトラフェニルエチレン TPE は凝集誘起発光 (Aggregation Induced Emission; AIE) を示す蛍光色素であり, 希薄溶液中に分散した状態での蛍光量子収率 ( $\Phi_f$ ) 値は 0.0024 であるが, 凝集して微粒子や結晶になると  $\Phi_f$  値は 0.49 まで増大する [1]. この TPE が示す AIE については, 従来, 分散状態では 4 つのフェニル基部位の分子内回転運動により光励起エネルギーを無輻射失活するが, 凝集状態では周囲分子との相互作用によりフェニル基の回転運動が大幅に抑制されるためにこの無輻射経路が阻害されて発光すると考えられてきた. しかし最近, TPE と同様に AIE を示すシアノスチルベン誘導体 CN-MBE において, ethylenic C=C 結合の分子内回転運動が AIE で重要な役割を果たすことが理論的研究によって明らかになっている [2].

**Figure 1.** Chemical structures of TPE

本研究では TPE が示す構造依存的な AIE の分子機構について, 電子状態計算及び分子動力学 (MD) 計算による理論的解析に取り組んだ.

## ■ 方法

TPE の電子状態はスピン反転時間依存密度汎関数 (SF-TD-DFT) 法により解析した. 汎関数は BHHLYP, 基底関数は 6-31G(d)を用いた. プログラムには GAMESS を使用した. THF 溶液中及び凝集状態における TPE のふるまいを MD 計算により解析した. CN-MBE の分子力場は OPLS-UA 力場をもとに SF-TD-DFT 計算で得られたデータでフィッティングした. プログラムには GROMACS 2016.4 と PLUMED 2.4 を使用した.

## ■ 結果・考察

MD シミュレーションの結果から, TPE の ethylenic C=C 結合部位が回転するときの自由エネルギー変化を解析した. TPE の THF 溶液中における自由エネルギー変化を Fig. 2 に示す. この図から, 光照射後, 垂直励起した  $S_1$  ポテンシャルエネルギー曲面の地点 ( $\phi = 0$  or  $180$  度) からバリアレスで  $S_0/S_1$  交差点へと速やかに緩和することが分かる. したがって, THF 溶液中において TPE が発光しない原因は, ethylenic C=C 結合部位の回転運動が起こることによってポテンシャル曲面の  $S_0/S_1$  交差点に到達することが可能であり, この交差点を経て無輻射で基底状態に構造緩和するためであることが明らかになった.

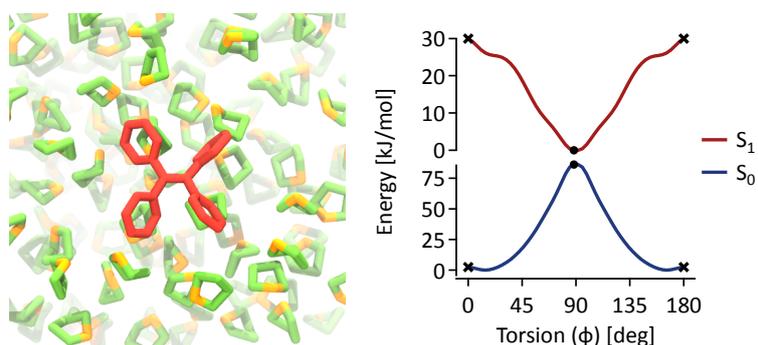


Figure 2. Snapshot picture and free-energy profile of TPE in THF solution

凝集状態における TPE の自由エネルギー変化を Fig. 3 に示す. この図から, TPE を光励起した直後は  $\phi = 0$  or  $180$  度となる構造となっているが, 凝集体中でこの分子がねじれようとする周囲の分子が障壁となるので, これらを押しよけて ethylenic C=C 結合部分が回転するには大きなエネルギーが必要となることが分かった. このように, 凝集体中では光励起後, 分子構造の変化 (ethylenic C=C 結合部分の回転) を経て  $S_0/S_1$  交差点に至る無輻射経路がエネルギー的に著しく不利になっているために強い発光を示すことが明らかになった.

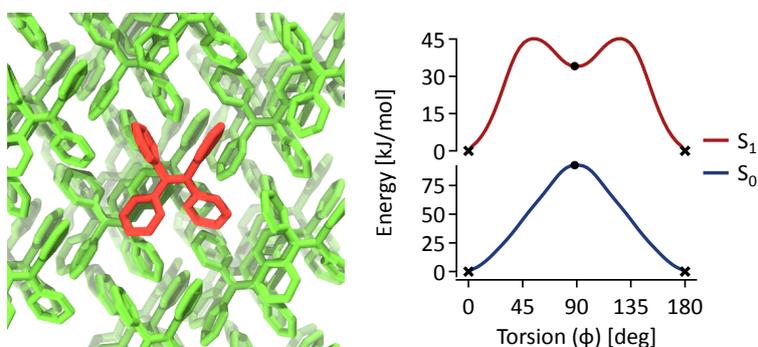


Figure 3. Snapshot picture and free-energy profile of TPE in aggregated state

[1] Zhao, Z., et al, *J. Mater. Chem.*, Vol. 22, p. 23726 (2012)

[2] Yamamoto, N., *J. Phys. Chem. C*, Vol. 122, p. 12434 (2018)