

TSUBAME 共同利用 令和 2 年度 学術利用 成果報告書

利用課題名: 凝集誘起発光についての理論的研究
英文: Theoretical Study on the Aggregation Induced Emission山本典史
Norifumi Yamamoto千葉工業大学工学部応用化学科
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Chiba Institute of Technology
www.appchem.it-chiba.ac.jp/yamamoto/

邦文抄録(300 字程度)

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。シアノスチルベン誘導体の CN-MBE は凝集誘起発光を示す蛍光色素であり, 溶液中に分散した状態での蛍光量子収率(Φ)値は 0.001 であるが, 凝集して微粒子や結晶になると Φ 値は 0.69 まで増大する。この CN-MBE には E 体と Z 体の 2 種類の異性体があり, この 2 つの異性体のうち凝集誘起発光が観測されるのは E 体のみであり, Z 体は結晶構造でも発光が観測されない。このように CN-MBE は凝集状態における光物性がそれぞれの異性体で大きく異なるが, その分子機構は明らかではなかった。本研究では CN-MBE が示す凝集誘起発光のメカニズムについて, 分子シミュレーションを用いた解析をおこなった。

英文抄録(100 words 程度)

The aggregation-induced emission (AIE) of a cyanostilbene derivative, called CN-MBE, was studied theoretically by using electronic structure calculations, together with molecular dynamics (MD) simulations. The *E*-form of CN-MBE has been known to exhibit the AIE, which is non-emissive in dilute solutions but becomes highly emissive in solid or aggregated states; however, its *Z*-isoform is non-emissive even in a crystal. In this study, we have investigated the conformation-dependent AIE mechanism of CN-MBE. The method combining the quantum chemistry calculation and the MD simulation used in this study can not only be utilized for analysis of various other various AIE phenomena but also in the development of new photochemical devices making use of the specificity of molecular crystals.

Keywords: 5つ程度

凝集誘起発光, 円錐交差, 分子結晶, 電子状態計算, 励起状態ダイナミクス

背景と目的

近年, 単量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 (Aggregation Induced Emission: AIE) と呼ばれている。香港科技大学の Tang らは凝集誘起発光特性を持つ分子として tetraphenylethene を見だし, この分子を基本骨格とする AIE 色素を数多く開発している。ソウル国立大学の Park らも CN-MBE と呼ばれるシアノスチルベン誘導体が凝集誘起発光を示すことを発見し, この分子を基本骨格とした機能性蛍光色素を開発している。

シアノスチルベン誘導体の CN-MBE は凝集誘起発光を示す蛍光色素であり, 溶液中に分散した状態での蛍光量子収率(Φ)値は 0.001 であるが, 凝集して微粒

子や結晶になると Φ 値は 0.69 まで増大する。この CN-MBE には E 体と Z 体の 2 種類の異性体があり, この 2 つの異性体のうち凝集誘起発光が観測されるのは E 体のみであり, Z 体は結晶構造でも発光が観測されない。このように CN-MBE は凝集状態における光物性がそれぞれの異性体で大きく異なるが, その分子機構は明らかではなかった。そこで本研究では, CN-MBE の凝集誘起発光について分子シミュレーションを用いた理論的解析に取り組み, そのメカニズムを明らかにした。

概要

本研究では CN-MBE が示す凝集誘起発光のメカニズムについて, 分子シミュレーションを用いた解析をお

こなった。その結果, CN-MBE は基底電子状態と励起状態のポテンシャルエネルギーが分子内 C=C 結合軸周りの回転に伴って近接し, ねじれ角度 θ が 90 度付近となる地点で交差 (円錐交差) することが明らかになった。希薄溶液ではこの C=C 結合軸の回転がほぼバリアレスで起こり, 円錐交差を経由した光励起エネルギーの無輻射失活が起こる。しがしながら, 分子同士が密に集合した凝集状態では, E 体の場合, 凝集体中では光励起後, 分子構造の変化 (C=C 結合部分の回転) を経て円錐交差に至る経路がエネルギー的に著しく不利になっていることが明らかになった。このことから, E 体の場合, 凝集構造では無輻射に緩和する経路が著しく抑制されているために強い発光を示すと考えられる。一方で Z 体の凝集体が光励起されたときには, 垂直励起したポテンシャルエネルギー曲面上の地点からバリアレスで円錐交差へとすみやかに緩和することが明らかになった。したがって, Z 体が凝集誘起発光を示さない原因は, 凝集体中であっても比較的容易に C=C 結合部位の回転運動が起こることですみやかにポテンシャル曲面上の円錐交差に到達することが可能であり, 無輻射で緩和するためであることが明らかになった。本研究の成果は, イギリス王立化学会が発行する物理化学専門誌 *Physical Chemistry Chemical Physics* で発表した[1]。

結果および考察

CN-MBE の電子状態について, スピン反転時間依存密度汎関数 (SF-TD-DFT) 法を用いて解析した。汎関数には BHHLYP, 基底関数には 6-31G(d) を用いた。この分子の S_0/S_1 最小エネルギー円錐交差点 (MECI) は penalty-constrained 最適化法を用いて決定した。Franck-Condon (FC) 点から MECI に至る最小エネルギー経路 (MEP) については string 法を用いて解析した。MEP に沿った自由エネルギー変化については, QM/MM 自由エネルギー摂動法を用いて算出した。解析には, 分子シミュレーションのプログラムとして Q-Chem と Amber を使用した。

CN-MBE 分子の FC 点から MECI に至る MEP に沿った構造変化を図 1 に, ポテンシャルエネルギー変化を図 2 に示す。

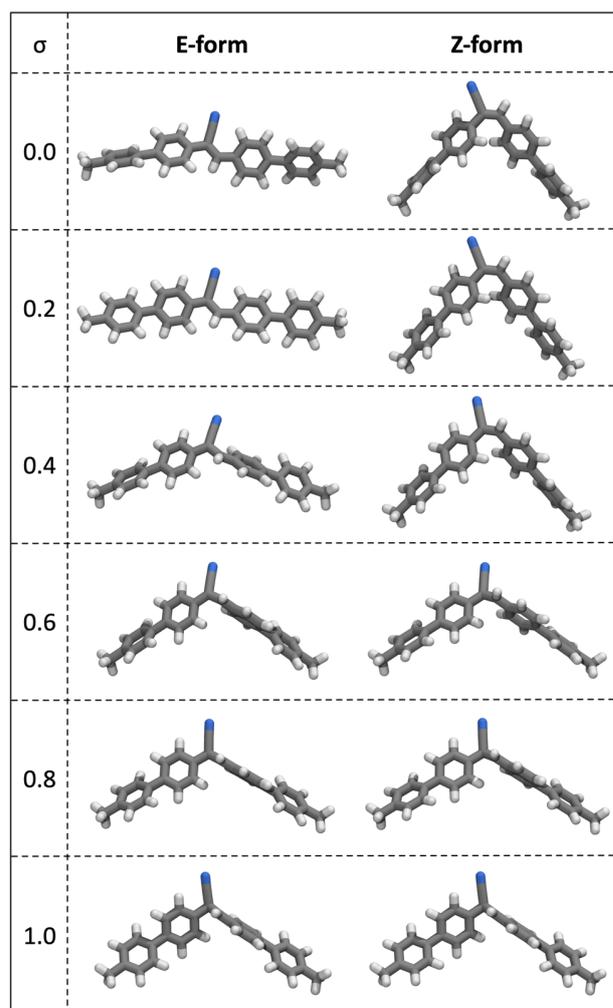


図1 凝集誘起発光色素 CN-MBE の FC 点から MECI に至る MEP に沿った構造変化

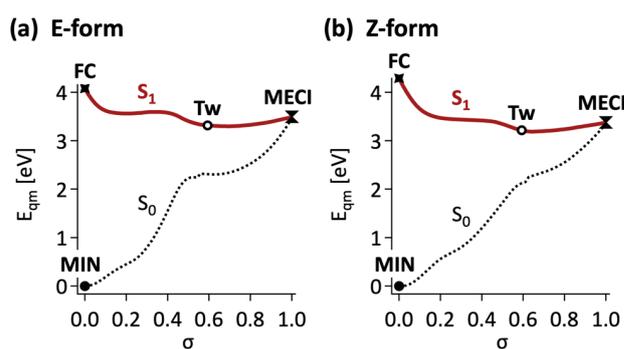


図2 凝集誘起発光色素 CN-MBE の FC 点から MECI に至る MEP に沿った構造変化

図 1 では, $\sigma = 0$ における立体構造が $S_0 \rightarrow S_1$ 垂直励起した FC 状態に対応し, $\sigma = 1.0$ における立体構造が MECI 状態に対応する。図 1 に示すように, CN-MBE の MECI 状態は, この分子のエチレン部位

の回転角がほぼ 90 度となるときに基底状態および励起状態のポテンシャル曲面が交差することが明らかになった。さらに、Z 型および E 型を垂直励起した FC 点から、この S_0/S_1 MECI 状態まで、ほとんどバリアレスであることも明らかになった。これらの二つの事実から、この分子を光励起した後のふるまいとして、FC 状態から MECI 状態に至るまでの自発的な構造変化がおり、辿り着いた S_0/S_1 交差点を経由してすみやかに基底状態に戻ると予想される。つまり図2のエネルギープロファイルからは、孤立あるいは希薄溶液中にあるような CN-MBE の場合、 S_0/S_1 交差点を経由して無輻射的に緩和するために、この分子は蛍光を示さないことが明らかになった。

図3には、E 型および Z 型 CN-MBE の凝集構造を示す。それぞれの凝集構造で分子動力学シミュレーションを実行し、拡散定数の値(D)を解析した。その結果、E 型の凝集体の場合には $D = 6.07 \times 10^{-6} \text{ nm}^2 \text{ ps}^{-1}$ であり、密に凝集していることが明らかになった。一方で Z 型の凝集体の場合、 $D = 8.06 \times 10^{-6} \text{ nm}^2 \text{ ps}^{-1}$ であり、比較的疎に凝集していることが明らかになった。

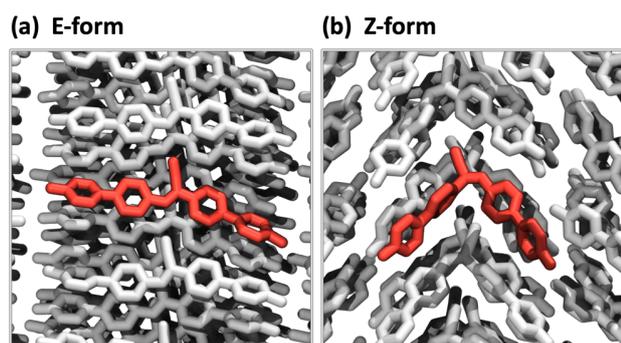


図3 E 型および Z 型 CN-MBE の凝集構造

図3で示す凝集体で QM/MM 分子動力学シミュレーションを実行し、その結果から、CN-MBE の FC 点から MECI に至る MEP に沿った自由エネルギー変化を解析した。E 型および Z 型の CN-MBE の凝集状態における自由エネルギープロファイルを図 4 に示す。この場合に得られたエネルギープロファイルは、図2で示す孤

立状態の結果と大きく異なる特徴を持つことが明らかになった。図 4a から CN-MBE の凝集構造中におけるふるまいを読み取ると、E 型の CN-MBE を垂直励起した FC 点では直線状の構造を有しているが、凝集体中でこのような直線構造の分子がねじれようとすると周囲の分子が障壁となるので、これらを押しつけて ethylenic C=C 二重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。このように、E 型 CN-MBE の場合、凝集体中では垂直励起後、分子構造の変化 (ethylenic C=C 二重結合部分の回転) を経て S_0/S_1 交差点に至る経路がエネルギー的に著しく不利になっていることが明らかになった。以上のことから、E 型 CN-MBE の場合、凝集構造では無輻射に緩和する経路が著しく抑制されているために強い発光を示すと考えられる。

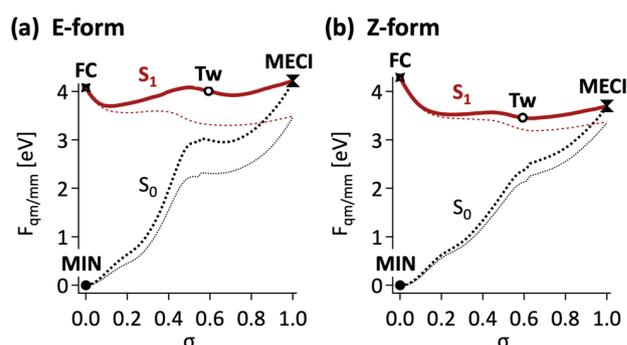


図4 E 型および Z 型 CN-MBE の凝集状態における MEP に沿った自由エネルギー変化

Z 型 CN-MBE の凝集構造中における MEP に沿った自由エネルギー変化を図 4b に示す。Z 型の場合、図 4a に示す E 型 CN-MBE の結果とは大きく異なることが明らかになった。Z 型 CN-MBE の凝集体が光励起されたときには、垂直励起した S_1 ポテンシャルエネルギー曲面上の地点からほぼバリアレスで S_0/S_1 交差点へとすみやかに緩和することを示している。したがって、Z 型 CN-MBE が凝集誘起発光を示さない原因は、凝集体中であっても Z 型は比較的容易に ethylenic C=C 二重結合部位の回転運動が起こることですみやかにポテンシャルの 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。また、基底状態に至

った分子は2つの経路に分岐し、Z型に戻るものとE型に変化するものが現れるために室温中でも容易に異性化反応が起こることも明らかになった。

まとめ、今後の課題

本研究では、CN-MBE が示す凝集誘起発光現象のメカニズムの詳細を明らかにするために、量子化学と分子動力学シミュレーションを組み合わせた理論的な解析をおこなった。この結果、これまで不明であった CN-MBE の凝集誘起発光のメカニズムを明らかにし、この現象を利用した分子設計をおこなうための基礎を確立した。

シアノスチルベン誘導体の他にも、凝集誘起発光現象を示す蛍光物質 (AIEgen: AIE luminogen) が報告されている。これらの AIEgen について、基本的なメカニズムは今回解析したシアノスチルベン誘導体と同様だと考えられるが、その詳細は不明である。そこで今後の課題として、本研究課題で確立した手法を駆使して、これまでに発見されている AIEgen の発光過程を調べることで、AIE の基本的なメカニズムの解明に取り組む予定である。

参考文献

- 1) Norifumi Yamamoto,
“Free energy profile analysis to identify factors activating the aggregation-induced emission of a cyanostilbene derivative”,
Physical Chemistry Chemical Physics,
Vol. 23, pp. 1317-1324 (2021)