

# 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

(千葉工大院工) ○酒井祐輔 山本典史

Theoretical Study on the Aggregation-Induced Emission of Tetraphenylethylene  
(Chiba Institute of Technology) ○Yusuke Sakai and Norifumi Yamamoto

The aggregation induced emission (AIE) of tetraphenylethylene (TPE) was studied theoretically. TPE has been known to exhibit AIE, which is non-emissive in dilute solutions but becomes highly emissive in aggregated state. In this study, the AIE mechanism of TPE was investigated by using molecular simulations. Quantum chemistry calculations clarified that electronic ground ( $S_0$ ) and first excited ( $S_1$ ) states of TPE are degenerated at a twisted conformation around its ethylenic C=C bond, which can lead the fluorescence quenching of this molecule. Molecular dynamics 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. These results gave a clear picture of the AIE mechanism of TPE.

**Keywords:** photochemistry, molecular simulation, QM/MM method, conical intersection

テトラフェニルエチレン TPE は凝集誘起発光 (Aggregation Induced Emission; AIE) を示す代表的な AIE 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 程度と小さいが, 凝集すると  $\Phi_f$  値は 0.49 まで増大する.<sup>1)</sup> 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と考えられてきた. しかし, TPE と同様に AIE を示すシアノスチルベン誘導体において, 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.<sup>2)</sup> 本研究では, TPE が示す 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. 理論的解析の結果, THF 溶液中の TPE は, ethylenic C=C 結合部位の回転運動を伴って励起状態と基底状態が交差する  $S_0/S_1$  円錐交差点に到達し, この交差点を経た無輻射過程により光失活することが明らかになった. 一方で凝集体中では, 光励起後, 分子構造の変化 (ethylenic C=C 結合部分の回転) がエネルギー的に著しく不利になっており,  $S_0/S_1$  交差点を介した無輻射経路が起こらずに強い発光を示すことが明らかになった.

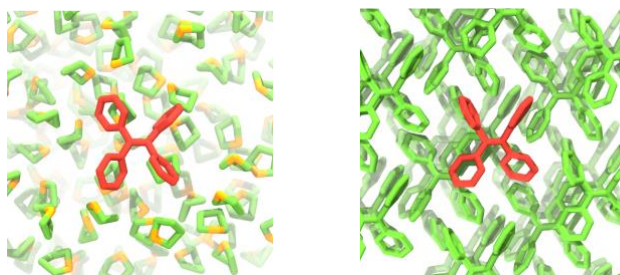


図 1. THF 溶液中および凝集体中の TPE

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

2) Yamamoto, N., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. **23**, p. 1317 (2021).