

## 凝集誘起発光についての理論的研究

### Theoretical Study on the Aggregation-Induced Emission

山本典史  
千葉工業大学

#### 1. 研究目的

近年、単体では発光しないが、分子同士が多数凝集すると強く発光する特性を持つ新しいタイプの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。AIE 色素は従来の発光材料における濃度消光の問題を克服し、次世代エレクトロニクス技術における未踏分野を開拓できる有機発光材料として注目を集めている。しかしながら、AIE 現象の分子機構には不明な点が多く、AIE 色素を合理的に設計するための基礎は未だ確立していない。課題代表者はこれまで、代表的な AIE 色素であるシアノスチルベン誘導体の解析に取り組み、基本的なメカニズムをすでに明らかにしている。本プロジェクトが提案する研究課題は、課題代表者のこれまでの研究内容を発展させ、他の様々な分子が示す AIE 現象の包括的な解析に取り組むことで、その分子機構を明らかにし、AIE 色素を合理的に設計するための基礎を確立することを目的とする。

#### 2. 研究成果の内容

diphenyldibenzofulvene (DPDBF) は AIE を示す典型的な蛍光色素であり、溶液中に分散した状態での蛍光量子収率 ( $\Phi$ ) 値は 0.0016 であるが、凝集して微粒子や結晶になると  $\Phi$  値は 0.056 まで増大する。この DPDBF が示す AIE については、分散状態では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し、凝集状態では周囲の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、DPDBF 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り明らかになった。本研究では DPDBF 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。DPDBF の電子状態はスピン反転型時間依存密度汎関数 (SF-TD-DFT) 法を用いて解析した。プログラムには GAMESS を用いた。DPDBF の励起状態緩和過程に伴う自由エネルギー変化について、QM/MM 自由エネルギー摂動法を用いて解析した。プログラムには Gromacs 2016.3 および PLUMED 2.4.0 を用いた。DPDBF は孤立状態において、基底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、ねじれ角度が 90

度付近となる地点で円錐交差することが明らかになった。QM/MM 自由エネルギー摂動法を用いて、 $S_0 \rightarrow S_1$  垂直励起後の Franck-Condon 点から最小エネルギー円錐交差点までの最小エネルギー経路に沿った自由エネルギー変化を解析した。その結果、希薄溶液中において DPDBF は、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から C=C 結合軸の回転がほぼバリアレスで起こり、 $S_0/S_1$  円錐交差点へと速やかに緩和することが明らかになった。一方、凝集体中では光励起後、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おり、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ことが明らかになった。

### 3. 学際共同利用が果たした役割と意義

本プロジェクトでは、光励起後の緩和過程に対する最小エネルギー経路を離散点で記述するため、各離散点で量子化学計算プログラムを用いて励起状態計算を繰り返し実行する必要があった。この場合、課題代表者が研究室内で使用しているワークステーションでは計算資源・ノード間通信性能が十分ではなく、エチレンのような規模の小分子に対する解析の場合でも、経路が最小エネルギー経路に収束するまでに実時間で 96 時間以上が必要な状況であり、DPDBF のように大規模な分子の解析についてはまったく現実的ではなかった。学際共同利用により、計算資源が十分であり、ノード間通信が高速なスパコンシステム群を活用できたことで、効率的に本プロジェクトが遂行できた。

### 4. 今後の展望

本プロジェクトの成果は、高い蛍光量子収率・すぐれた光エネルギー変換効率をもつ有機 EL 素子や色素増感型有機太陽電池の実用化など、有機エレクトロニクス分野への波及効果が期待される。さらに、AIE 色素を応用してタンパク質凝集体を高感度に検出する分子イメージング技術を確立できれば、タンパク質の異常凝集が原因となる病気の病態機序を解明し、予防法・治療法の開発に貢献できることから、医療分野に対しても波及効果が期待される。このように本研究プロジェクトは、化学のみならず、様々な分野への波及効果も多大である。

### 5. 成果発表

#### (1) 学術論文

- ① Norifumi Yamamoto, “Free Energy Profile Analysis for the Aggregation-Induced Emission of Diphenyldibenzofulvene” (投稿中)

#### (2) 学会発表

- ① Norifumi Yamamoto, “Theoretical insights into the mechanisms of aggregation-

induced emission AIE of a cyanostilbene derivative”, American Chemical Society  
National Meeting, August 25-29, 2019, San Diego.

使用計算機	使用計算機 に○	配分リソース※	
		当初配分	追加配分
Cygnus	○	5,000	
Oakforest-PACS	○	50,000	

※配分リソースについてはノード時間積をご記入ください。