

励起状態間の相互作用による 減衰曲線のシミュレーション

Simulation of Decay Curves affected by interaction between excited states

田 縁 正 治

励起状態間の相互作用による発光減衰曲線のコンピュータシミュレーションを行う方法を開発した。通常の energy transfer は励起状態にある分子と基底状態にある分子の間で行われることから、励起状態間の相互作用はあまり研究されていない。この励起状態が triplet state の場合は T-T annihilation が起こり、delayed fluorescence が観測されることがある。その場合にも温度に依存する発光と温度に依存しない発光が混在していることがある。温度に依存する発光は温度変化することから、理論と実験の比較が容易であり、その mechanism は良く知られている。一方で温度に依存しない発光は観測する温度領域を拡大してみたり、観測する物質を変えてみたりしたが mechanism を議論するための実験結果を得ることが困難であるとする報告が多かった。また、その減衰曲線は単に非指数関数的だったとの報告しかなかった。本研究ではこの発光減衰曲線をコンピュータシミュレーションで再現することが試みられた。2つの励起状態の間の距離が同じ場合は指数関数的な発光となり、2つの励起状態間の距離に分布をもたせると、非指数関数的な発光減衰曲線が得られ、発光の mechanism を議論するためのひとつの例が得られた。

キーワード：発光減衰曲線、delayed fluorescence、T-T annihilation、コンピュータ、シミュレーション

目 次

- I 序論
- II 理論
- III 実験結果
- IV シミュレーション環境
- V 発光減衰曲線
 - 1 励起分子に分布がない場合
 - 2 励起分子の分布の影響
- VI 結果と考察

I 序論

有機材料を研究・開発する際はその材料が持つ電子準位や、準位間の遷移、さらに分子間の T-T annihilation のような相互作用が重要である。それらの研究が効率の良い有機 EL 材料を生むことにつながる¹。本稿では、T-T annihilation によって生ずる TIDF を扱う²。TIDF は temperature independent delayed fluorescence の頭文字をとった言葉である。このように英単語を基にした言葉を多用することから、本稿では誤解が生じないように必要な英単語は日本語に訳さずにそのまま使用することにした。

TIDF は excited singlet state から ground state への遷移である。同じ遷移は fluorescence として知られる発光過程でも観測される。むしろ、後者の方が一般的である。phenanthrene のような有機分子では、ground state は singlet state であることから、fluorescence のような excited singlet state から ground state への遷移は許容遷移と考えられる。したがって、その発光強度は強く寿命は短い。一方 phosphorescence と呼ばれる遷移は excited triplet state から ground state への遷移であることから禁制遷移と考えられ、発光強度は弱く寿命は長い。禁制遷移であるにもかかわらず観測される理由は相対論的效果である spin-orbit coupling が存在するからである。

一般に TIDF は許容遷移であるにもかかわらず phosphorescence よりも発光強度が弱い。また、寿命はりん光よりやや短い。fluorescence や phosphorescence は研究例が多く、その発光過程は分かりやすい。一方 delayed fluorescence と呼ばれる発光過程は研究例が少なく、その mechanism はある時期まで分からない状態であった。しかし、温度を変えながら delayed fluorescence の強度を観測することで、指数関数的な強度変化をすることが分かり、exciton が関与することやその活性化エネルギーが求められるようになった。最後に残ったのが、低温領域で観測される温度を変えても変わらない TIDF の mechanism であった。多くの人が観測したが、結局温度が一定という報告だけで、mechanism を明らかにすることはできなかった。一般に何か条件を変えた時に変化があると、その mechanism を議論することが容易であるが、温度変化に対して強度が一定という観測結果だけでは議論できない。多くの研究者は観測する温度の範囲を広げたり、物質を変えたりして観測したが TIDF の mechanism を解明するだけの成果を得ることはなかった。また、その減衰曲線は非指数関数的であり、mechanism が分からないので、減衰曲線の解析ができないことから、その非指数関数的な減衰の情報は放置された状態だった。筆者は、この TIDF の発光減衰曲線こそ mechanism を解明する鍵であると考えている。TIDF は fluorescence に比べて寿命が長いことから、triplet state が関与していると考えられる。しかし、TIDF のスペクトルを測定すると通常の fluorescence と同じであることから、発光は excited singlet state から ground state への遷移であることは間違いない。したがって、triplet state がどのように関与しているかを明らかにすればそれが TIDF の mechanism を解明したことになる。

the lowest excited triplet state は the lowest excited singlet state よりエネルギーが小さい。したがって、2つ以上の the lowest excited triplet state にある分子から the lowest excited singlet state へのエネルギー移動が起こらなければ、TIDF は観測できない。通常、エネルギー移動は donor と acceptor の距離に依存して効率が変わる^{3,4}。そこで、本研究では donor であり、acceptor でもある励起分子間の距離が減衰曲線に及ぼす影響をシミュレーションにより明らかにすることが目的である。

II 理論

2つの triplet state にある物質間の相互作用により、その2つの triplet state が消滅し、ひとつの高い励起状態が生成される過程は T-T annihilation と呼ばれる²。ここで取り扱う delayed fluorescence はこの高い励起状態から緩和過程を経て the lowest excited singlet state ができ、発光する過程である。注意しなければならないことは、温度により delayed fluorescence の mechanism が変化することである。この章では、温度が比較的高い状態で観測される TDDF (temperature dependent delayed fluorescence) の mechanism を確認することにより、TIDF の mechanism を議論する参考にする。

Kinoshita² らによると、TDDF の過程は次の process を基に議論することができる

Process	Rate Constant
(0) $S_0+h\nu \rightarrow S_1$	R_0
(1) $S_1 \rightarrow S_0+h\nu$	k_1^*
(1') $S_1 \rightarrow S_0$	k_1
(2) $S_1 \rightarrow T_1$	k_2
(3) $T_1 \rightarrow S_0+h\nu$	k_3^*
(3') $T_1 \rightarrow S_0$	k_3
(4) $T_1+T_1 \rightarrow S_1+S_0$	K_4
(5) $T_1+T_1 \rightarrow T_1+S_0$	K_5

これらの process を簡単に説明する。 S_0 と S_1 で表される状態は guest の ground state と the lowest excited singlet state を表す。また、 T_1 は guest の the lowest excited triplet state を表す。そして、 $h\nu$ は光子の吸収や放出を表す。(4) や (5) の process は2つの the lowest excited triplet state が相互作用して矢印の右の状態に移行することを表す。しかし、host の中に散在する2つの guest が直接相互作用する過程により実験で観測された delayed fluorescence が発光さ

れるか疑問視された。距離が長くなれば当然相互作用が弱くなるからである。この疑問を解決するために host の the lowest excited triplet state に熱的に励起されるという発想があった。host に使われた物質は biphenyl であり、guest として使用された phenanthrene や naphthalene と比べると singlet でも triplet でも励起エネルギーがやや高く、熱的に励起されると考えるには十分なエネルギー差である。guest の the lowest excited triplet state が高い振動状態になると、host の triplet state と同じエネルギーになることが可能であるから、そこから host へエネルギー移動することは十分考えられる。一旦 host の励起状態が生じると、host は結晶状態にあることから、バンド理論による host triplet exciton band が考えられる。こうなれば、triplet state が移動することが可能となり、2つの triplet state が近付きそれらの間の相互作用により delayed fluorescence が発光すると説明できる。当然、温度が上がるほど、この過程は効率があがると考えられるが、delayed fluorescence の強度が増加することが観測されている。これが TDDF と考えられる。

では、TIDF の mechanism は何かということが当然次に考えられる。シミュレーションにより、TDDF と TIDF の違いを見出すことができれば、それを基に TIDF の mechanism を TDDF の mechanism を基に議論することが可能となる。

III 実験結果

低温領域で観測され、温度に依存しない TIDF は TDDF で展開された熱的励起と host excited triplet exciton band による mechanism の適用外である。本研究ではこの TIDF の mechanism を TDDF の mechanism を基に考える。TIDF にしても fluorescence であるから、上記の (4) が起こらなければならない。TDDF の場合、これにさらに熱的励起が関与していた。TIDF では逆に熱的励起を必要としない process を考えなければならない。その際に、過去の研究者は観測する温度領域をより低温領域に拡大してみたり、強度が温度変化の影響を受けないことから、物質を変えて測定してみたが何ら mechanism を議論する情報を入手することができなかった。また、減衰曲線に関しては強度が弱いことから、十分な励起時間と励起光強度を使用した後に TIDF の減衰曲線を測定していた。その結果非指数関数的な減衰曲線であるという結果を報告するのみであった。

筆者は TIDF を何度も観測してきた。そして、この減衰曲線こそ mechanism を議論する重要な情報であると考えた。何度も測定するうちに、偶然励起光強度を変えて測定すると減衰曲線の形が変化するという思いもよらない観測結果を得た。energy transfer において、励起光強度を変えた時に減衰曲線が変化するというような報告例はなく、初め筆者は困惑した。実験が誤っているのではないかと考え、何度も同じ測定を繰り返したが、実験するたびに同じ結果を得た。も

はや、自分が手に入れた実験結果を認めるしかなかった。長い時間が経過した後に、この結果は困った結果ではなく逆に誰も観測していない、新しい実験結果を入手したのであり、これを基に過去の研究者が議論できなかった mechanism を考えれば良いという考えにたどりついた。TIDF の寿命から考えて triplet state が関与していることはまず間違いない。すると、triplet state からそれよりもエネルギーの高い singlet state に変化することから energy transfer が関与していることもまず間違いがない。通常の energy transfer では、これまでシミュレーションを行ってきたように、energy donor と energy acceptor の距離が通常の sample ではランダムな状態にある。つまり、距離の短い donor-acceptor のペアがあったり、距離の長い donor-acceptor のペアがあったりする。そして、これらのペアは十分離れているとして理論が展開されてきた。しかし、TIDF では triplet state 間の相互作用が起こっているとするので、triplet state 間の距離が問題となる。強い励起光で triplet state を作ると、triplet state の population が高く、その結果 triplet state 間の距離が比較的短いペアと比較的長いペアが混在する。これに対し、弱い励起光で triplet state を作ると、triplet state の population が低く、その結果 triplet state 間の距離が比較的長いペアが多くなる。この議論の結果言えることは、弱い励起光を使用した場合は比較的距離が長いペアだけが存在することから、このペアの相互作用で起こる (4) の process は弱く、TIDF の減衰曲線の速度が遅い。これに反し、強い励起光を使用した場合は比較的距離が短いペアがあることから、TIDF の減衰曲線の速度に速い成分と遅い成分が混在する。つまり、弱い励起光の場合よりも強い励起光で観測した減衰の速度は比較的速いことになる。この議論により、TIDF の減衰曲線の定性的な説明ができる。さらに進んで定量的な議論をするには TIDF の減衰曲線の理論式がないことから TIDF の減衰曲線のコンピュータシミュレーションが必要となる。

IV シミュレーション環境

使用する OS は Windows10 を使用した。また、開発言語は Java⁵⁻⁸ を利用したが、これまでと違い、Java8 を利用した。Java の古いバージョンでは描画機能として、AWT、Swing、SWH、Applet を利用することができた。Java8 では描画機能として新たに FX が提供された。しかし、現時点では情報量が少なく、少し困ったときに解決策を探すことが困難である。そのため、今回は Swing を利用することにした。これまでのシミュレーションでは統合開発環境として Eclipse Classic4.2 を選択した。これまでの Eclipse は Windows10 の上では動作しないことが分かった。したがって、新しく Eclipse Mars を利用することにした。

V 発光減衰曲線

1 励起分子に分布がない場合

励起状態間の energy transfer が起こる場合の発光減衰曲線のシミュレーションの報告はないので、新たに励起状態の分布や相互作用の速度に関する試みを行うことにした。まず乱数を Java の Math クラスの random メソッドにより作成した疑似乱数を 200 万個用意し、これを利用して分布や相互作用についてシミュレーションを行うために、

```
int rndMax = 2000000;
int N = 10000;
double rnd[] = new double[rndMax];
```

と変数を用意し、別途計算して保存しておいた乱数を読みこんだ。

```
try{
    BufferedReader br = new BufferedReader(new FileReader("../GenerateYrnrnd1.txt"));
    for(int rndN=0; rndN<rndMax; rndN++){
        Double dbl = new Double(br.readLine());
        rnd[rndN] = dbl.doubleValue();
    }
    br.close();
}catch(Exception e){System.out.println(e.getStackTrace())}
```

ここで配列 rnd は読み込んだ乱数を記憶するために用意し、この乱数を 0 から順番に利用するために変数 rndN を用意し初期値を 0 とした。

```
int rndN = 0;
```

励起状態間の相互作用のシミュレーションは、今回が初めての試みなので、まず簡単な取り扱いで実験結果を再現できることを確かめることにした。2 個の励起状態を用意し、これをペアと呼ぶことにした。このようなペアを多数用意して triplet state 間の相互作用を調べることにした。

```
boolean excited1[] = new boolean[N];
boolean excited2[] = new boolean[N];
```

これまでのシミュレーションでは excited1 に相当する配列のみを使用していたので、今回は 2 つの配列を使うところに新しさがある。N はゲスト分子の個数である。さらにこれらのペアの間の距離を指定するために

```
double distance[] = new double[N]; //distances between two phenanthrene molecules
```

と配列を用意した。励起状態は乱数を用いて

```
for(int i = 0; i < N; i++){
    excited1[i] = rnd[rndN++] >= 0.1 ? true: false;//true : excited
```

```
excited2[i] = rnd[rndN++] >= 0.1 ? true: false;
}
```

と用意した。ここで、`rnd[rndN++]` はファイルから読み込んだ乱数を順に使用することを表している。

さらに分子間距離を表現する必要がある。初め、すべてのペアに一定の距離を指定して減衰曲線のシミュレーションを行った。

```
for(int i = 0; i < N; i++){
    distance[i] = 22.;
}
```

実際の発光減衰曲線はフィールドに

```
int observedN = 250;
```

```
int emittedN[ ] = new int[observedN];
```

と観測範囲を決める `observedN` を用意し、発光された光子の個数を数えるために配列 `emittedN` を用意した。そして時刻 `t` を用意し時刻を 0 から `observedN` まで 1 ずつ増加させ、それぞれの `t` の中で更に繰り返しによりペアの双方が励起状態にあるときのみ相互作用が起こるようにした。つまり、`excited1[i]` と `excited2[i]` がともに `true` である場合だけに限定するコードを記した。そして、この条件を満たすときだけ乱数を用いて、発光が起こるかどうかを決定することにした。

```
for(int t = 0; t < observedN; t++){
    emittedN[t] = 0;
    for(int i = 0; i < N; i++){
        if(excited1[i] && excited2[i]){
            if(rnd[rndN++] / distance[i] / distance[i] * 500. >= 1.){
                excited1[i] = false;
                excited2[i] = false;
                emittedN[t]++;
            }
        }
    }
}
```

発光が起こる場合は T-T annihilation が起こるので、ペアの 2 つの triplet state が消滅することを、`excited1[i] = false`、`excited2[i] = false` と表現した。そして、この process が起こるとひとつの delayed fluorescence の光子が放出されるので、`emittedN[i]++` とした。T-T annihilation と delayed fluorescence の光子の放出の間に若干の時間差があるがそれは無視できるほどの時間と考えた。

以上の条件でシミュレーションを行った結果が図1である。図の中には2本の曲線があるが、そのうち下にある減衰曲線はシミュレーションの結果をそのまま図にした曲線である。上にある減衰曲線はシミュレーションの結果の対数をとった結果である。下の曲線は減衰の様子を再現しているように見えるが、対数をとった結果を見ると全体がほぼ直線となっていることが分かる。このことはこの減衰が指数関数的であることを表している。現実でも分子間距離がすべて一定であるならば、指数関数的な減衰をすると考えられるので、シミュレーションの結果は納得がいくが、現実ではこのような状態にすることは困難と考えられる。

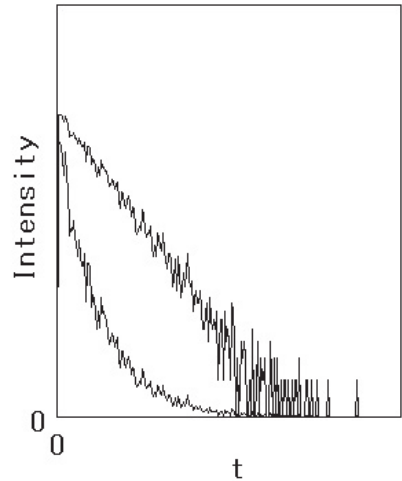


図1 励起分子に分布がない場合のシミュレーションの結果

2 励起分子の分布の影響

自然界では特殊な場合を除き励起分子の間の距離は一定ではないと考えられる。そこで、励起分子の分布の影響を調べるため、3種類の分布を取り込むことにした。

```
for(int i=0; i<N/3; i++){
    distance[i] = 15.;
    distance[i+N/3]=20.;
    distance[i+N*2/3]=22.;
}
```

図1と同じ距離22.0とそれより2.0短い、20.0とさらに5.0短い15.0という3種類に同じ分子数を割り当てた。当然距離が短い分子が混ざることから減衰は速くなると考えられる。

図2はこの条件でシミュレーションを行った結果である。今回は対数をとった場合のみ示した。予想通り減衰が直線的ではなく、下に凸となっている、図1と違い非指数関数的な減衰曲線となっている。また、図1と比較すると減衰の速度が速くなっていることが分かる。これらの結果から、このシミュレーションの結果は現実のサンプルに近いふるまいをしていることが分かる。励起分子間の距離の分布が減衰の速度に影響していることを表している。また、再吸収の場合と異なり、減衰の初期段

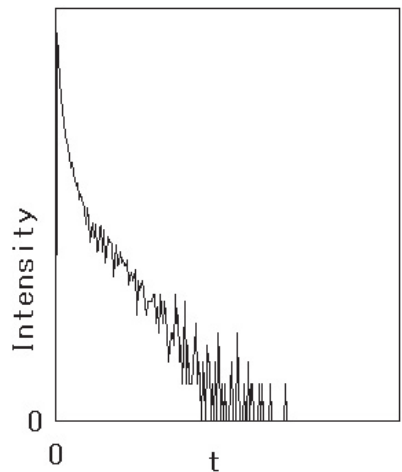


図2 励起分子に分布がある場合のシミュレーションの結果

階が減衰の速度が速く、時間が経つにつれて減衰の速度が遅くなっていることが分かる。この傾向は励起分子と基底状態にあるアクセプターの間の減衰曲線でも見られ、シミュレーションの結果を評価する際の基準となる。

VI 結果と考察

通常、energy transfer は energy donor と energy acceptor が混在するサンプルを作成し、そこに励起光を照射してドナーからの発光の減衰曲線やスペクトルを観測する。そしてそこに発光減衰曲線のコンピュータシミュレーションを組み合わせることで解析が容易になることを示してきた⁹⁻¹²。これまでは、ほぼ励起状態にある donor の間の相互作用は議論されることなく、donor から acceptor へのエネルギーの流れが議論の対象となる。Förster による双極子-双極子相互作用や Dexter による交換相互作用はこの例である。しかし、本研究から明らかになったように励起状態にある donor の間の相互作用が一定量観測の中に混在している可能性がある。したがって energy transfer がある場合の減衰曲線の細かいふるまいを観測して議論しようとする場合は、過去に誤った例¹³があったように細心の注意が求められる。過去の例では、理論においては全く理由がないのに重要な項を無視して計算し、その結果 donor の減衰曲線が定性的にみても不思議な結論が出ているにもかかわらず、それに気づいていなかった。また、実験においても、コンデンサーと抵抗による電気回路によりノイズを低減させようとする測定であった。当然、数値計算においても稚拙なコンピュータ能力から考えてまともな計算を行ったとは考えられなかった。今回の結果は理論ではなくシミュレーションというさらに別の注意事項があることも示すことができた。

参考文献

- ¹ Y. Kato, C. Adachi, A. Endo, M. Ogasawara 2009 Annual Report No.23
- ² M.Kinoshita and S.P.McGlynn 1968 Molecular Crystals Vol. 4
- ³ S.P.McGlynn, T. Azumi, and M. Kinoshita 1969 *MOLECULAR SPECTROSCOPY OF THE TRIPLET STATE*, Prentice Hall Inc
- ⁴ N. J. Turro 1978 *Modern Molecular Photochemistry*, The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc
- ⁵ 柏原正三 2002年 Java GUI コンポーネント完全制覇、技術評論社
- ⁶ <http://java.com/ja/>

- ⁷ 宮本信二 2013 年 基礎からの Java、SoftBank Creative
- ⁸ Cay S. Horstmann 2014 年 JavaSE8 実践プログラミング、インプレス
- ⁹ 田縁正治 2015 年 発光減衰曲線のコンピュータシミュレーションの高速化、宮崎公立大学人文学部紀要 第 23 卷 第 1 号
- ¹⁰ 田縁正治 2014 年 発光減衰曲線に再吸収が与える影響のコンピュータシミュレーション、宮崎公立大学人文学部紀要 第 22 卷 第 1 号
- ¹¹ 田縁正治 2013 年 共鳴エネルギー移動と発光減衰曲線のコンピュータシミュレーション、宮崎公立大学人文学部紀要 第 21 卷 第 1 号
- ¹² 田縁正治 2012 年 発光減衰曲線のコンピュータシミュレーション、宮崎公立大学人文学部紀要 第 20 卷 第 1 号
- ¹³ A. Hara and Y.Gondo 1986 J. Chem. Phys. Vol.85 p.1894