

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

Reabsorption and Computer Simulation of Luminescence Decay Curves

田 縁 正 治

再吸収がある場合の発光減衰曲線のコンピュータシミュレーションを行った。励起状態にある分子の分布は、一次元モデルを採用しコンピュータで一様分布する疑似乱数を生成して作成した。励起状態にある分子はT-T吸収がりん光スペクトルと同じ波長領域にあり、再吸収の効果があると仮定した。減衰曲線に関してサンプルの中で発光されたりん光がサンプルの中を通過する間に他の励起状態にある分子から再吸収を受けて変化する様子を調べた。再吸収の過程は確率過程とした。シミュレーションで得られた減衰曲線を対数表示した結果は明らかに上に凸の時間領域があり、エネルギー移動などの他の効果とは明らかに違い、再吸収に独特の結果を得た。また、励起状態の濃度依存性、および吸収係数依存性からも予想と一致する結果を得た。励起分子がランダムに配置された場合の理論式を構築し、コンピュータシミュレーションの結果と比較した。これらの結果からコンピュータシミュレーションは励起分子の分布の理論計算が困難な場合でも実験結果を解析する手段を提供する良い方法であると考えられる。

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

目 次

I 序論

II 理論

- 1 物質の波動関数
- 2 物質の光吸収
- 3 りん光の再吸収

III シミュレーション環境

IV 発光減衰曲線

- 1 シミュレーションの条件
- 2 一次元モデル
- 3 発光の減衰曲線

V 結果と考察

I 序論

一般に励起状態にある分子を観測した場合の発光スペクトルは、その分子に関するさまざまな情報を提供するといわれている。更に減衰曲線を観測することは有用な研究手段であると考えられる。減衰曲線は励起状態の時間的な変化を測定することから、動的なふるまいを反映している。しかし、対象となる物質の空間分布や励起の方法によっては、理論式をつくるのが困難で、実験結果を解析するための方法がないことが多い。そこで、これまでランダムな数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ことで理論式が作成困難な場合でも減衰曲線の解析をする可能性を報告してきたが¹、本研究は、その延長上にあり、今回は再吸収による影響を論じる。

再吸収とは、ある励起状態にある分子から発光があった後にその光が他の分子により吸収される現象である。この現象が起こるための条件は、発光スペクトルと吸収スペクトルに重なりがあることである。発光スペクトルと吸収スペクトルは電子状態間、振動状態間、および回転状態間と遷移の前後の状態はいろいろな場合が考えられる^{1,2}。本研究では可視や紫外領域で観測される電子状態間の遷移を考える。通常、発光スペクトルに関しては蛍光スペクトルやりん光スペクトルが考えられる。励起一重項状態から基底状態に遷移する場合は蛍光、励起三重項状態から基底状態に遷移する場合はりん光と呼ばれる³。Kashaの法則が成立する場合は他の発光は考えにくい。発光スペクトルの場合は遷移確率が小さくても、他に観測される光がなければ精度よく観測することができる。一方、吸収スペクトルは発光スペクトルの逆の遷移と考えられるが、りん光に対応する吸収はスピン禁制から、遷移確率は非常に小さく、観測用の光の極わずかの光が吸収されることから観測が困難である。ここでは発光としてりん光を考えることにする。すると、基底状態から励起三重項状態への遷移に対応する吸収スペクトルは、ほとんど観測できないと考えられる。しかし、励起三重項状態はひとつではなく、通常 T_1 という記号で表わされる状態の他に T_n で表わされる高い励起三重項状態が存在する。ここで、 n は2以上の整数である。そして、 T_1 から T_n への遷移はスピン許容であることから、他の条件が満たされるならば容易に観測することが可能である。ここでは再吸収のための吸収は T_1 から T_n へのいわゆる T-T 吸収を考える。

T-T 再吸収がある場合は、りん光スペクトルやりん光の減衰曲線に影響が出る。ここではりん光減衰曲線のコンピュータによるシミュレーションを行うことを目的とする。特にシミュレーションは理論式を用いるのではなくランダムな数を用いた手法で試みる。このコンピュータシミュレーションの妥当性を検証するために、今回は再吸収の理論式も作成して比較検討する。減

衰曲線の予想される特徴は、エネルギー移動の場合と異なる。エネルギー移動の場合は、これまで議論してきたように双極子-双極子相互作用や交換相互作用のような無輻射的な相互作用が原因である。したがって、相互作用の到達距離が分子レベル程度で短く、特殊な場合を除けば励起分子同士が相互作用することはない。発光減衰曲線に影響を及ぼすのはドナーとアクセプターの間のエネルギーのやり取りである。一方、再吸収の場合は励起状態にある分子が一旦光子を放出するので、輻射的でありその到達距離は長い。したがって、サンプルの大きさに依存すると予想される。また、励起状態にある分子数が多い場合の方が減衰曲線に及ぼす影響が大きく発光強度を弱めるように影響することから上に凸の減衰曲線が観測できる可能性がある。

II 理論

1 物質の波動関数

物質の電子状態は Schrödinger 方程式

$$H \Psi = E \Psi$$

を解くことによって求めることができる^{2,3}。一般にこの方程式の解は固有関数 Ψ_n と固有値 E_n を用いて、表現される。 n は量子数と呼ばれ、通常整数で表わされる。エネルギーの大きさは一般に n の小さい値から大きい値になるほど大きくなる。したがって、ひとつの分子に対して多くのエネルギーを持つ固有状態が存在することになる。更に、相対性理論によれば、電子はスピンをもち、そのスピン状態によってもエネルギーが異なる。Fermi 粒子である電子は電子の交換に対して反対称になることが知られている。このため、スピン状態が反対称な一重項状態と対称な三重項状態があることも知られている。一重項状態はエネルギーの低い状態から順に S_0 、 S_1 、 S_2 ... と記され、三重項状態は T_1 、 T_2 、 T_3 ... と記される。通常、物質は基底状態 S_0 にあり、光エネルギーや放電などのエネルギーを得て高いエネルギーを持つ電子状態に遷移することがある。電子状態の間の遷移に伴う光のエネルギー、あるいは波長を調べることで電子状態を研究することができる。

2 物質の光吸収

吸収スペクトルは、光の波長を変えながら透過光の強度を測定することで求められる。通常は S_0 から S_1 への遷移、およびそれらの電子状態に付随する振動状態に対応している。

サンプルの長さが L のサンプルの左から強度 I_0 の光が入射し強度 I の光が右から出て行く場合を考える。濃度を C 、吸収係数を ϵ とすると、吸収はランベルト-ベールの法則により次の式で表現される。

$$I = I_0 10^{-\epsilon CL}$$

本研究では、10は自然対数の底であるeに変更して議論することにする。これに伴い、吸収係数の値に補正を行う必要がある。

3 りん光の再吸収

通常の吸収は S_0 から S_1 への遷移に対応している。しかし、なんらかの方法で T_1 状態にある分子の濃度を一定量に高めることができれば T_1 から T_2 等への遷移も可能である。これは T-T 吸収と呼ばれる。本研究では T_1 状態にある分子が発するりん光の減衰曲線を観測する際に見られる T-T 吸収の影響を研究対象としている。

りん光の再吸収の場合はランベルトーベールの法則を少し変更する必要がある。 I_0 に相当する光はサンプルの中にある分子が発するりん光となる。したがって、サンプルの内部で光が放出され、それをサンプルの内部で吸収することになる。ここでは光の吸収は、T-T 吸収を対象としており、この吸収により高い励起状態、 T_n に達した分子は短時間のうちにそのエネルギーを internal conversion により失い T_1 に戻る。

次の図で表わされるモデルでりん光の減衰曲線を考える。以下、観測方向から見たサンプルの面積を考慮に入れる必要があるが、それは観測される光の強度に比例定数をかけることで補正することができる。

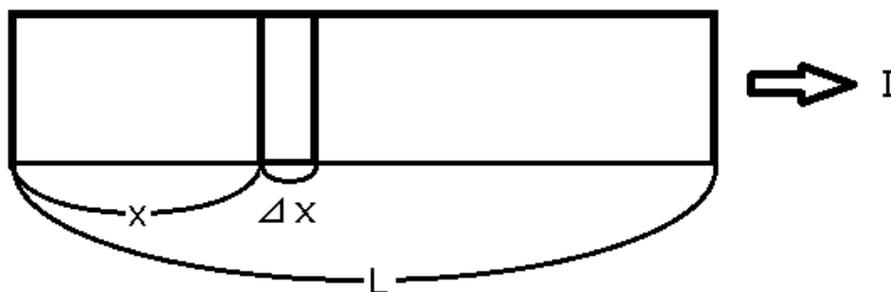


図1 発光部位と光路長

長さ Δx の微小体積から発せられるりん光強度 ΔI は観測対象の分子が T_1 にある濃度 $[T_1]$ で表わすと

$$\Delta I \propto [T_1] \Delta x$$

と表わすことができる。このりん光が長さ $L-x$ のサンプルを通過して観測される。また同時に、再吸収されるので、再吸収の効果はランベルトーベールの法則を拡張することで、

$$\Delta I \propto [T_1] \Delta x e^{-\varepsilon[T_1](L-x)}$$

と表わすことができる。したがって、長さLのサンプルから観測されるりん光強度Iは便宜上比例の記号を等号でおきかえると上式を積分することで

$$I = \int_0^L [T_1] e^{-\varepsilon[T_1](L-x)} dx$$

と表わされる。 $[T_1]$ は時刻0での三重項状態にある分子の濃度 $[T_1]_0$ 、三重項状態の寿命の逆数であり発光の速度を表すkを用いると

$$[T_1] = [T_1]_0 e^{-kt}$$

と表わすことができ $[T_1]$ が時間tにのみ依存し位置xに依存しない場合を考えると、上記の積分を次のように実行することができる。

$$I = [T_1] e^{-\varepsilon[T_1]L} \int_0^L e^{\varepsilon[T_1]x} dx = [T_1] e^{-\varepsilon[T_1]L} \left[\frac{e^{\varepsilon[T_1]x}}{\varepsilon[T_1]} \right]_0^L = [T_1] e^{-\varepsilon[T_1]L} \left(\frac{e^{\varepsilon[T_1]L}}{\varepsilon[T_1]} - \frac{1}{\varepsilon[T_1]} \right)$$

書き換えると

$$I = \frac{1}{\varepsilon} (1 - e^{-\varepsilon[T_1]L})$$

となる。

この減衰曲線の性質を知るために時間tで微分してみる。

$$I' = \varepsilon L e^{-\varepsilon[T_1]L} (-k[T_1])$$

となり、常に負の傾きを持つ減衰曲線であることが分かる。

2階微分は

$$I'' = -\varepsilon^2 L^2 e^{-\varepsilon[T_1]L} (-k[T_1])^2 + \varepsilon L e^{-\varepsilon[T_1]L} (k^2[T_1]) = \varepsilon L k^2 \{-\varepsilon L [T_1] + 1\} e^{-\varepsilon[T_1]L} [T_1]$$

であり、三重項状態にある分子の濃度が高い場合は上に凸の減衰曲線になる可能性があることを示している。また、たとえ初め上に凸の減衰曲線でも時間が経つと下に凸の減衰曲線に変化することを示している。減衰曲線が上に凸になるような現象はあまり見ることができないので、これがT-T再吸収がある場合の発光減衰曲線の特徴となる。また、減衰曲線の理論式の中にLが入っていることから、サンプルの大きさにも依存するという特徴も持っている。

III シミュレーション環境

前回¹ではコンピュータソフトウェアの開発言語としてJavaを選択した^{4,5}。その理由は11億台のデスクトップで実行されており、30億台の携帯電話で実行されているといわれるように多くの人が利用していて普及率が高いことであった。今回もJavaを使用し前回利用したランダムな値を利用した。統合開発環境はEclipse⁶を採用した。本研究ではディストリビューションとしてEclipse Classic4.2を選択した。

IV 発光減衰曲線

1 シミュレーションの条件

サンプルの中のある分子が発光し、その光を別の分子が吸収する場合を取り扱うので、発光する分子の分布が重要である。本研究では、発光する分子はランダムに分布しているとし、ランダムな数を用いて分布させることにした。観測時間は発光する分子の寿命よりは若干長い時間とした。この観測時間を500分割して各短い時間の中に発光したドナーの数をカウントして後にグラフ上の1点とすることにした。時間の単位は応用範囲を広くするために特に指定しなかった。ドナーの寿命に合わせてとれば良いと考えられる。また、発光強度についても単位は指定しなかった。

2 一次元モデル

発光の減衰曲線のシミュレーションを行うために一次元モデルを採用した。本来、分子は三次元空間に分布しているが、この本研究では一次元空間に分子が分布しているモデルとした。三次元空間に分布するモデルは一次元モデルを数多く用意することで作成することができる。また、一次元モデルの数を増やしてもその減衰曲線に大きな変化はないと考えられることから、一次元モデルを採用することは合理的である。

まず、ランダムな数を利用するためにあらかじめ用意したランダムな数をファイルから読み込んで用意する。

```
int rndMax = 3000000;  
int rndN = 0;  
double rnd[ ] = new double[rndMax];
```

と3つの変数を用意した。rndMaxはファイルから読み込むランダムな数の上限を表す。rndNはランダムな数を初めから順番に利用する際に現在の利用位置を表し、初期値は0とした。配列rndは

実際にファイルから読み込んで格納するために用意した。ファイルから読み込むコードは省略する。次に

```
int NE = 20000;
double LENGTH = 100000; // サンプル資料の長さ
double posE[ ] = new double[NE];
```

といくつかの変数を用意した。NEは励起状態にある分子の個数、LENGTHはサンプルの大きさを表す。分子は空間にランダムになるように配置した。

```
for(int i = 0; i < NE; i++)
    posE[i] = rnd[rndN++] * LENGTH;
```

このままでは配列の添え字と分子に仮につけた番号を一致させており、当然分子は添え字にしたがって位置を調べるとランダムに配置されている。つまり、0番目の分子より1番目の分子が右に位置する可能性があるが、2番目の分子は左に位置する可能性がある。この状態で、サンプルの外の右側から減衰曲線を観測する場合を考える。ある分子が右方向に発光した場合にこの光子が他の励起状態にある分子によって再吸収されるかどうかを計算するには他の分子が発光した分子より右にあるか左にあるかひとつずつすべての分子について確認しなければならない。これによって計算量が増大するので、以下のような工夫をすることで計算量を少なくする。その工夫は分子に付けた仮の番号を入れ替えることである。つまり、各分子の位置を調べて左の方にある分子から右の方にある分子に移動すると添え字が増えていくように並べ替えを行った。この並べ替えは単に分子に付けた番号を入れ替えるだけで、分子の位置を変えることはないことから、計算結果に影響を与えることはない。

3 発光の減衰曲線

励起された分子が発光して基底状態に戻ることを表現するためにboolean型の配列を用意した。初めはすべての配列の要素をtrueにしておき、発光するとfalseになるように利用した。この発光は観測する前に他の励起状態にある分子によってT-T吸収される可能性がある。これを表現するために、吸収係数epsilonを用意した。

```
boolean excited[ ] = new boolean[NE];
double epsilon = 0.001; // absorberの吸収率
```

観測は時間を分割し、個々の短時間の間にいくつの光子が観測されたかを数えemittedNという配列に保存し、最後にグラフに描く際に利用することにした。自然発光が起こった場合にemittedNの該当する要素を1増加させておく。その後、その分子より右側にある励起状態にある分子の個数を調べ、T-T吸収の確率を計算する。光子は空間を自由に移動するので、発光した分子と他の励起状態にある分子との分子間距離は問題にできなかった。T-T吸収が起こると該当するemittedNの個数を1減少させた。

```

for(int t=0; t<observedT; t++){
    emittedN[t] = 0;
    for(int i=0; i<NE; i++){
        if(excited[i]){
            if(rnd[rndN++]/rate*2>=1.){
//spontaneous emission
                excited[i]=false;
                emittedN[t]++;
                //emitter の右にある absorber の個数
                int aE = 0;
                for(int j=i; j<NE; j++){
                    if(excited[j]) aE++;
                }
                //再吸収が起こった場合
                if(aE*rnd[rndN++]*epsilon > 1.0){
                    emittedN[t]--;
                }
            }
        }
    }
}

```

以上のモデルで $NE=20000$ 、 $\epsilon=0.001$ の場合の発光減衰曲線を描いた結果が図2である。縦軸は観測された発光強度、横軸は観測時間を表す。

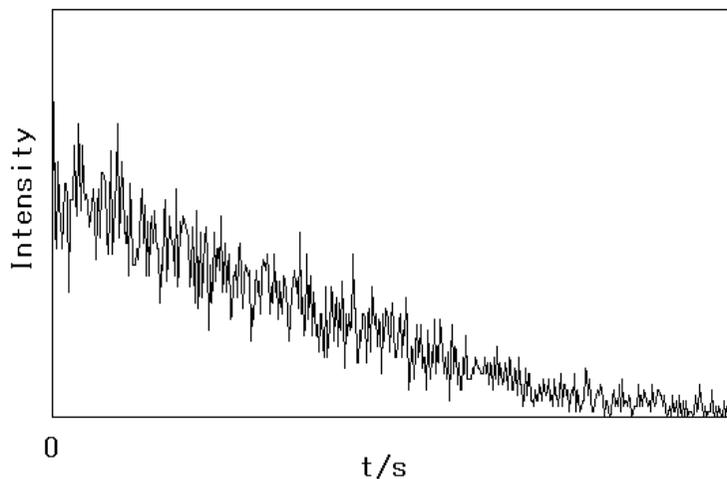


図2 発光減衰曲線 ($NE=20000$ 、 $\epsilon=0.001$)

このままでは減衰曲線の特徴が分かりにくいので、発光強度の対数をとって改めて描きなおした結果が図3である。

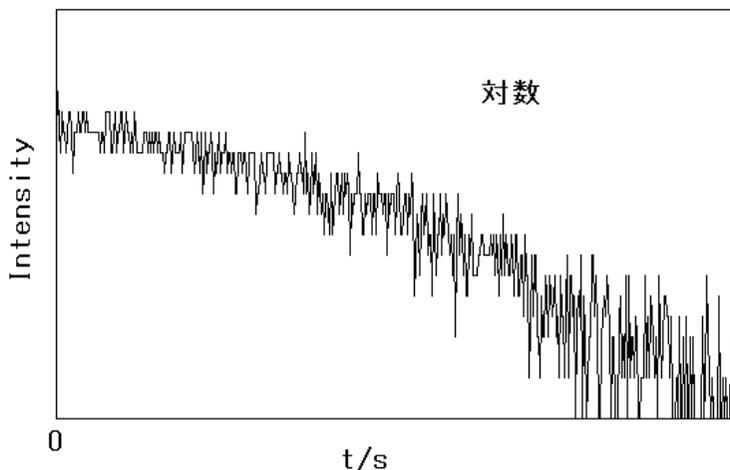


図3 発光減衰曲線 (NE=20000、epsilon=0.001) の対数表示

明らかに上に凸のグラフとなっている。観測した時間範囲ではほとんど上に凸となっていることから、T-T吸収による再吸収の効果が強いことが分かる。もし、励起に使う光源、つまり励起光の強度を弱くすると当然、励起状態にある分子の数が減り、再吸収効果が減少すると考えられる。そこで、NEを半分にしてこの効果を調べてみた。図4はその結果を対数表示したグラフである。

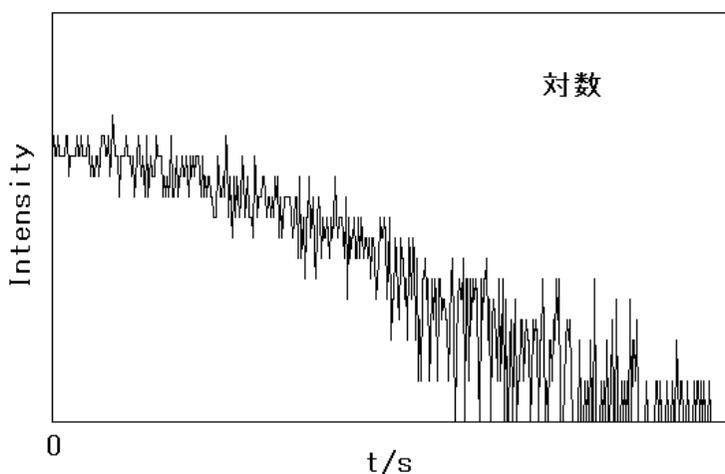


図4 発光減衰曲線 (NE=10000、epsilon=0.001) の対数表示

初めは上に凸だが、後半ではやや直線的になっており、この図が対数表示であることを考慮に入れると下に凸であることを意味する。励起分子の個数を減少させることは再吸収効果を弱めることが分かる。更に T-T 吸収の効果を調べるために吸収係数を 0.0002 として発光の減衰曲線を調べてみた結果が図 5 である。

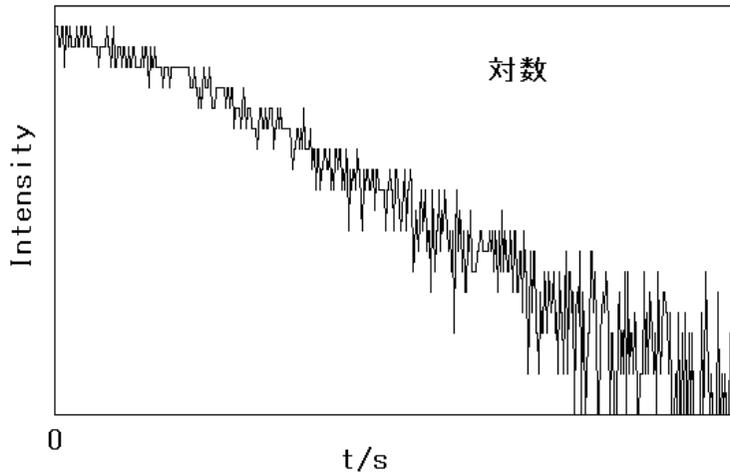


図 5 発光減衰曲線 (NE=20000、epsilon=0.0002) の対数表示

初めの短い時間を除いて、明らかに全体が直線的になっており、グラフが下に凸となっていることを示している。この変化はこれまでの条件では再吸収がグラフの大部分で表現されたことを表している。

V 結果と考察

本研究の目的である再吸収による発光減衰曲線への影響をコンピュータによるシミュレーションで行うことができることを確認することができた。特に再吸収による減衰曲線の励起状態の濃度依存性、吸収係数依存性などを確認しシミュレーションの有効性が確認された。また、一次元モデルを用いても理論式が表す減衰曲線の特徴を十分表現できたことは今後の研究を進めるうえで有意義なことだと考えられる。理論式にあるサンプルの大きさ依存性は今回のシミュレーションでは再現しなかった。シミュレーションの中の LENGTH がサンプルの大きさを表しているが、これを変更しても光子が飛ぶ距離が変化するのみで、結果に影響がないことが明らかだからであ

る。理論式に現れる長さが長くなったときの影響は、長くなったサンプルの分だけその中に含まれる励起状態にある分子の個数が増えるので、その効果はシミュレーションでは励起状態の濃度を変更することで表現することができる。今回はこの計算を行うことで発光の減衰曲線がサンプルの大きさに依存することを確認したことになる。したがって、理論式が表す特徴をランダムな数を用いたコンピュータシミュレーションが再現したことになる。理論式が作成できないような実験条件でもコンピュータシミュレーションにより実験結果を解析する手段を提供することが分かり、コンピュータシミュレーションの有用性を確認できた。

参考文献

- ¹ 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巻 第1号
- ² S.P.McGlynn, T. Azumi, and M. Kinoshita 1969 *MOLECULAR SPECTROSCOPY OF THE TRIPLET STATE*, Prentice Hall Inc
- ³ N. J. Turro 1978 *Modern Molecular Photochemistry*, The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc
- ⁴ 河西朝雄 2001年 標準Javaプログラミングブック、技術評論社
- ⁵ <http://java.com/ja/>
- ⁶ <http://www.eclipse.org/>

