

# 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

## Rapid Computer Simulation of Luminescence Decay Curves

田 縁 正 治

発光減衰曲線のコンピュータシミュレーションを高速に行う方法を開発した。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が他の励起状態にある分子から発光された光子を吸収して、発光減衰曲線に影響を与えるという再吸収過程をシミュレーションした。その際に、自然発光過程のみの場合は実験でも指数関数的な減衰曲線を得ることが容易なことから、この過程のシミュレーションは乱数を使わず、再吸収の効果の部分のみに乱数を使ったシミュレーションを行うことにした。この考えの基にまず、再吸収がない場合の発光減衰曲線のシミュレーションを行った。その結果、必要な乱数の数が減少したため、シミュレーションに使う励起分子の数を増加することが可能となり、乱数の使用が少ない分発光減衰曲線の精度の向上が認められた。次に再吸収がある場合のシミュレーションを行った。シミュレーションのコードは再吸収がない場合の指数関数的な結果を得るコードに再吸収の効果を表すコードを追加する形で作成した。その結果、発光減衰曲線は精度の向上が認められ、本研究で提案したシミュレーションの方法が有効であることが明らかとなった。

**キーワード：**発光減衰曲線、再吸収、非指数関数的、コンピュータ、高速シミュレーション

### 目 次

#### I 序論

#### II 理論

##### 1 時間に依存する摂動論

##### 2 再吸収

#### III シミュレーション環境

#### IV 発光減衰曲線

##### 1 再吸収がない場合の発光の減衰曲線

##### 2 再吸収がある場合の発光の減衰曲線

#### V 結果と考察

## I 序論

励起状態にある分子から発光された光により観測される減衰曲線は、その分子のダイナミックスを研究する良い手段である。発光減衰曲線はさまざまな系で観測されているが、励起分子の分布や、期待される分子間相互作用によっては、理論式を作成することが困難なことがある。そのため、発光減衰曲線の解析が困難なことがある。そこでこれまで、発光減衰曲線に対し理論式を作成することなくコンピュータの利用によるシミュレーションを行うことで分子のふるまいを研究する方法提案してきた<sup>1,2</sup>。コンピュータシミュレーションの利点はさまざまな励起分子の分布に対応することができることである。本シミュレーションの特徴は多くの乱数を用いることである。原子・分子のふるまいは、波動関数とその複素共役の積により確率として表現される。コンピュータシミュレーションではこの確率を乱数により表現した。その結果、双極子-双極子相互作用によるエネルギー移動、交換相互作用によるエネルギー移動、再吸収などの効果についてシミュレーションを行うことに成功した。しかし、これまでの方法ではあまりに必要な乱数の数が多く、シミュレーションに使う分子数を多く取ることが困難であり、その結果としてシミュレーションの精度はあまり高くなかった。

本研究では多くの乱数を使う部分の改善を試みることにした。実際に発光減衰曲線を測定する場合は多くの原子・分子の集合体を対象とすることが多い。したがってシミュレーションもなるべく多くの励起分子を表現することが望ましい。そうするとそれぞれの励起分子の発光や分子間相互作用の量子力学的な振る舞いに対応して乱数を扱うことになり、必然的に多くの乱数や計算時間を必要としていた。具体的には、測定する時間を小さい時間間隔に分割してその中で一つひとつの原子・分子の発光や分子間相互作用に乱数を割り当て、それらが起こる確率を指定してきた。この方法では数多くの乱数を消費することになる。その結果、シミュレーションを行うための分子数を多く取ることが困難であった。今回は量子力学の基本に立ち返り、乱数を使用する必要がある部分と、乱数を使用しなくても量子力学的な振る舞いを表現できる過程に分類し、乱数を有効利用することでシミュレーションの速度と精度の向上を行う方法を考案した。

## II 理論

### 1 時間に依存する摂動論

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<sup>3,4</sup>。一般にこの方程式の解は固有関数  $\Psi_n$  と固有値  $E_n$  を用いて、表現される。ここで、 $n$  は量子数と呼ばれ、一部の例外を除いて整数で表わされるこ

とが多い。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。量子力学においては表現方法が異なる方法を利用することがある。たとえば、ケットベクトルやブラベクトルを波動関数の代わりに用いたり、形の上ではこれらのベクトルと似た形だが、波動関数の別表現として用いたりすることがある。上記の例では  $\Psi_n$  の代わりに  $|n\rangle$  と表す。実験ではこれらの固有関数で表わされる固有状態間の遷移が観測される。

これまででは上記の Schrödinger 方程式を出発の式として考察を行ってきた。今回は更に前の段階である時間に依存する Schrödinger 方程式を基に考察をすることにした。つまり

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = H\Psi$$

と時間  $t$  を含む Schrödinger 方程式を基にする。ハミルトニアンは

$$H=H_0+\lambda V$$

と主となるハミルトニアンと摂動と考えられる  $\lambda V$  という演算子の和とすると自然放出や誘導放出の遷移確率を表す表現が得られる。ここで、相互作用の項に  $\lambda$  が含まれる理由は式の展開で摂動法を用いることを前提としているからである。摂動法は、主な量子力学の本には必ず記載されている典型的な解法のひとつであるが、そのべき級数で表される摂動展開が収束することは必ずしも保証されていないので注意が必要である。摂動展開における  $\lambda$  のべき級数の対応する項の比較により、波動関数の時間発展を求めることができる。より厳密な自然放出や誘導放出の導出は第 2 量子化、あるいは場の量子論と呼ばれる理論で導き出される。そこでは物質のみならず空間を量子化することで空間が調和振動していることに対応した光子によって満たされていることになり、更に最少のエネルギーでも零点振動が存在することから説明することができる。

結論としては高いエネルギーを持つ状態から低いエネルギーを持つ状態への遷移確率は時間に依存しない、つまり、つねに一定の確率で遷移することが導かれる。したがって、高いエネルギー状態にいる確率を  $f$  とするとその遷移確率は

$$\frac{df}{dt} = -af$$

と表わされ、発光を測定すると指数関数的に減衰することが導かれる。

## 2 再吸収

再吸収はある分子によって発光された光子が別の励起状態にある分子により吸収される現象である。この結果、発光減衰曲線は初め上に凸で、途中から下に凸になることがある<sup>1</sup>。この現象の理論式を確認する。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  $\epsilon$  とすると、吸収はランベルトーベールの法則を変形して次の式で表現することができる。

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

ここで、 $e$  は自然対数の底である。今、励起状態にある分子は励起三重項状態であり再吸収する励起分子も同じ励起三重項状態にあるとする。濃度  $C$  を励起三重項状態の濃度であることが分かりやすいように  $[T_1]$  と書き更に時刻 0 での励起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

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

と書くことができるとする。この基本式に、サンプルの内部で発光する光がサンプルの中を通過しながら上記のランベルトーベールの法則に従うとして定式化すると

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

となる<sup>1</sup>。この時間微分は

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

であり、さらにもう一度微分すると

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

となり、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が分かる。

### III シミュレーション環境

前回<sup>1</sup>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<sup>5,6</sup>。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乱数を利用した<sup>7</sup>。**Java** で乱数の発生を行うには、`java.lang` パッケージの `Math` というクラスに

```
public static double random()
```

と定義されたメソッドが用意されているので、これを使用した。他に `java.util` パッケージの `Random` というクラスに

```
public double nextDouble()
```

と定義されたメソッドが用意されているが、今回は `Math` クラスを利用した。統合開発環境は `Eclipse`<sup>8</sup> 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 再吸収がない場合の発光の減衰曲線

これまでは、励起された分子が発光して基底状態に戻る過程とその光が他の分子との相互作用により吸収される過程の双方に対して量子力学的な確率過程であるとして、乱数を使った発光減衰曲線のシミュレーションを行ってきた。発光する分子の発光過程そのものは時間に依存する摂動論のところで示したように指数関数的である。実験的な経験から、分子間相互作用の効果は、発光分子の濃度を上げたり、観測する光の波長を変えたり、あるいはエネルギー移動のアクセプターを加えるなどの変化を付けることでさまざまな分子間相互作用を非指数関数的な発光減衰曲線として観測できる。しかし、発光の減衰曲線は指数関数的であることから、わざわざこの確率過程に乱数を利用する必要はないと考えられる。そこで、本研究では発光の過程は乱数を使わずに指数関数として計算し、その他の分子間相互作用を表現する部分にのみ乱数を使った計算過程をプログラムに組み込むことでシミュレーションを行うことにした。これにより、使用する乱数の必要数を減らすことができ、計算速度、計算精度の向上を見込むことができる。

まず、発光減衰を指数関数的とした場合について考察する。減衰の速度を決める定数を  $k$ 、シミュレーションを行う際に時間を分割したひとつの単位を  $\Delta t$  とおくとこの短時間の間に発光する分子数を計算し、これらを次々にグラフにすることによって減衰曲線のシミュレーションを行う。初めに励起状態にある分子数を  $N_0$  とする。時刻  $t$  から  $t + \Delta t$  での発光分子数は

$$N_0 e^{-kt} - N_0 e^{-k(t+\Delta t)} = N_0 e^{-kt} (1 - e^{-k\Delta t}) \simeq N_0 e^{-kt} \{1 - (1 - k\Delta t)\} = N_0 e^{-kt} k \Delta t$$

となる。一方、確率過程で考えると、確率により発光することから、発光する確率を  $p$  とすると  $N_0 p$  個の励起分子が発光する。したがって、発光せずに残った励起分子数は  $N_0 (1-p)$  個である。これを繰り返すと次の時間に残る分子数は  $N_0 (1-p)^2$  となる。一般に

$$N_0 (1-p)^i \quad (i=0, 1, 2, \dots)$$

と書ける。ここで、

$$1-p = e^{-w\Delta t}$$

とおくと

$$N_0 (1-p)^i = N_0 e^{-w\Delta t i} = N_0 e^{-wt}$$

が残った分子数の時間変化となる。ここで、

$$\Delta t i = t$$

とおいた。この結果、乱数を使ったシミュレーションが指数関数的になることが数学的に証明された。この場合の発光分子数は

$$N_0 e^{-wt} p$$

となる。2つの方法で求めた発光分子数を比較することにより、

$$w = k$$

$$p = k \Delta t$$

を得る。

シミュレーションのコードは、まずフィールドに

```
int observedT = 500;
int emittedN[] = new int[observedT];
int rndN = 0;
```

と宣言した。observedT はシミュレーションを行う時間を 500 分割にしたことを表している。配列 emittedN は分割された微小な時間間隔の中で励起分子が発光した数を表す。rndN はファイルに保存していた乱数を読み込んできた配列の中から利用する乱数の番号を表す。for 文を利用して微小な時間間隔を順番に移動し、その繰り返しの中で emittedN[it] に Math クラスの exp メソッドを利用して指数関数的に減衰する様に値を代入する。単に指数関数的な減衰曲線を求めるだけならば、これでシミュレーションは終わるのだが、後に分子間相互作用を組み込むために、この後に発光した分子を決める作業を行った。各微小な時間間隔の中で、emittedN[it] 個が発光したので、この個数分乱数を使って発光した分子の番号を決め、それに相当する配列 excited の値を false にする。その方法は、変数 j を使った for 文で使用している。つまり、0 から N の中のひとつの数を乱数を使用して決める。下のコードではその数を i に代入している。これが発光した分子の番号の候補である。そして、その番号にあたる分子が励起状態にあれば、つまり、excited[i] の値が true であれば、それを false に変える。もし、初めから false である場合は、制御変数 ik を利用して i から順番に数を増やして excited[ik] が true である分子を探す。N まで探してもない場合は 0 から順番に数をふやしながら excited[ik] が true である分子を探し、見つけたらそれを false に変更する。

```
for(int it = 0; it < observed; it++){
    // この t の間に発光した数を emittedN[t] に代入
    emittedN[it] = (int)((Math.exp(-k*it)*(1.-Math.exp(-k))*N));
    // 以下で発光した分子の個数 emittedN[t] 個の分子の番号を決める
    ①
    for(int j = 0; j < emittedN[it]; j++){//emittedN[t] 個
        int i=(int)(rnd[rndN++]*N);
        int ik;
        for(ik=i; ik<N; ik++){
            if(excited[ik]){
                excited[ik] = false;
                break;
            }
        }
        if(ik==N){
            for(ik=0; ik<N; ik++){
```

```

        if(excited[ik]){
            excited[ik] = false;
            break;
        }
    }
}
②
}
}
③

```

以上のモデルで自然発光が起こる場合のシミュレーションを行った。その結果は指数関数的になることが期待される。指数関数的であることが分かりやすくなるように発光の強度は対数をとった結果で示すことにした。その結果が図1である。横軸は時間を表し、縦軸は発光の強度の対数である。減衰が直線的であると認識でき、発光の減衰が指数関数的になったことが確認できた。当然のことではあるが、乱数を使ったシミュレーションと異なり、精度が向上している。発光の減衰曲線を描く際に全く乱数を使っていないことから、使用する乱数の数を減少させることができた。

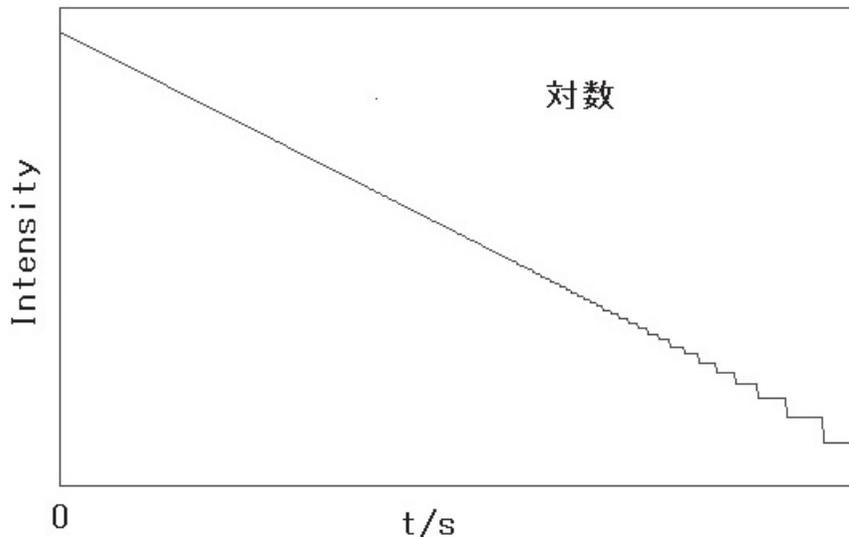


図1 自然放出のみの場合の発光減衰曲線の対数表示

## 2 再吸収がある場合の発光の減衰曲線

再吸収がある場合の分子の分布は、昨年同様次元モデルを採用した。再吸収がある場合の減衰曲線のシミュレーションでは、上記と同様に自然発光過程による指数関数的な減衰には乱数を使用せず、Mathクラスのexpメソッドを使用した。したがって、そのコードは上記のコードを変更することで得られた。つまり、①の部分にあらかじめ再吸収が起こった光子数をカウントするために、

```
int reabsorbedN=0;
```

と reabsorptionN という変数を用意した。そして、

②の部分に励起状態にあり再吸収を行うことが可能な分子を探すためのコードを追加する。

```
int aE = 0;
for(int jj=ik; jj<NE; jj++){
    if(excited[jj]) aE++;
}
if(aE*rnd[rndN++]*epsilon > 1.0){
    reabsorbedN++;
}
```

そして③の部分に再吸収による発光減衰に影響するコードである

```
emittedN[t] -= reabsorbedN;
```

を追加した。このコードの考え方の基本は昨年報告した<sup>1)</sup>。

このコードを基に発光減衰曲線のシミュレーションを行い、その対数を図にした結果が図2である。

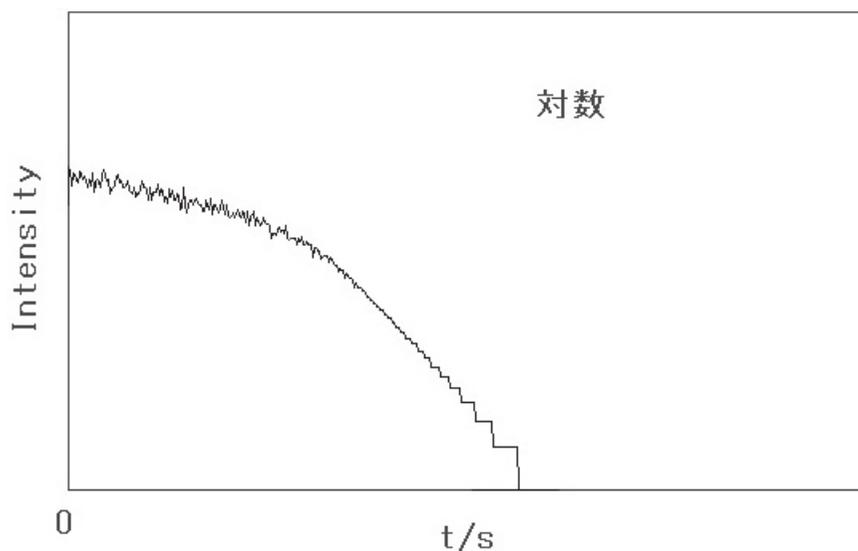


図2 再吸収がある場合の発光減衰曲線の対数表示

図2では縦軸は観測された発光強度の対数、横軸は観測時間を表す。SN比とは *signal to noise ratio* なので、シミュレーションの場合にはこの言葉は最適ではないが、実験の時の感覚で使用すると、図2ではSN比が大幅に向上していることが分かる。再吸収の場合に期待される減衰曲線は、減衰の初期段階で上に凸であり、観測する時間が進行していくにつれ、下に凸になる。図2は縦軸が対数表示になっていることから、初めは上に凸で、途中から直線的であるということ期待通りであることが確認できる。

## V 結果と考察

本研究の目的である発光減衰曲線をコンピュータによってシミュレーションを行う際に使用する乱数の個数を減らすことが可能であることを示すことができた。その結果、実際の実験ではないことからSN比という言葉は厳密には正しくないが、自然発光の場合における直線からのずれを仮にSN比と呼ぶと、SN比が大幅に向上した。およそ一倍は改善したと見るができる。自然発光の場合のコードを利用して再吸収がある場合の発光減衰曲線のシミュレーションを行った結果もSN比が大幅に向上した。この結果は実験結果をコンピュータでシミュレーションする際の精度の向上が見込めることを意味する。この精度向上の要因は自然発光の部分のシミュレーションに *Math* クラスの *exp* メソッドを利用したことにある。この再吸収での結果はエネルギー移動などの他の影響がある状態での発光減衰曲線のシミュレーションでも同様にSN比の向上が見込めることを示している。その理由はエネルギー移動の場合は基本的に自然発光があり、それと競合する形で分子間相互作用が働くからである。ただ、再吸収の一旦光の形で放出された光子が再び励起分子により吸収されるメカニズムとは異なり、エネルギー移動では個々の分子の減衰の速度が異なる減衰曲線が混ざった形で非指数関数的な発光減衰曲線が観測される。したがって、エネルギー移動は別個シミュレーションを行って見なければ結論は出せない。今後は再吸収ではないメカニズムが働いている場合について考察する必要がある。

### 参考文献

- <sup>1</sup> 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巻 第1号
- <sup>2</sup> 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
- <sup>3</sup> S.P.McGlynn, T. Azumi, and M. Kinoshita 1969 *MOLECULAR SPECTROSCOPY OF THE TRIPLET STATE*, Prentice Hall Inc
- <sup>4</sup> N. J. Turro 1978 *Modern Molecular Photochemistry*, The Benjamin/Cummings Publishing

Company, Inc

<sup>5</sup> 河西朝雄 2001年 標準Javaプログラミングブック、技術評論社

<sup>6</sup> <http://java.com/ja/>

<sup>7</sup> D. Knuth 1997 *The Art of Computer Programming Volume2*, Addison-Wesley

<sup>8</sup> <http://www.eclipse.org/>