

発光減衰曲線のコンピュータシミュレーション

A Computer Simulation of Luminescence Decay Curves

田 縁 正 治

励起状態にある分子による発光の減衰曲線を解析する手段として、コンピュータによるシミュレーションを行うことを試みた。シミュレーションは、励起状態にある分子が基底状態に遷移する確率をランダムな数で表すことで行った。その結果、励起状態にある分子が自然放出をして基底状態に戻る場合は、単純な指数関数によって表わされるような減衰曲線を得た。エネルギー移動が起こる場合は、アクセプターの分布がランダムであるモデルを作成し、自然放出とエネルギー移動の2つの過程を緩和過程とし、双方ともにランダムな数で遷移確率を表すことでシミュレーションを行った。その結果、減衰の初期段階では速く減衰し、その後は遅く減衰するような減衰曲線を得た。このことから、ランダムな数を使うと励起状態にある分子の量子力学的なふるまいのシミュレーションを行うことが可能であることを見出した。複雑で理論式を構築することが困難な系においても発光減衰曲線を解析する有効な方法として使用可能であると結論した。

キーワード：発光減衰曲線、量子力学、エネルギー移動、ランダム、シミュレーション

目 次

- I 序論
- II シミュレーション環境
 - 1 ソフトウェア開発環境
 - 2 グラフィックス
- III 指数関数的な減衰曲線
 - 1 ランダムな数
 - 2 自然放出
- IV 非指数関数的な減衰曲線
 - 1 分布関数
 - 2 エネルギー移動のシミュレーション
- V 結果と考察

I 序論

物質の性質を知る方法の一つにその電子スペクトルを観測する方法がある。これは物質の電子状態、振動状態、あるいは分解能が良ければ回転状態まで観測することができる有力な方法である。吸収スペクトルに関しては、太陽光にある Fraunhofer 線が物質の吸収スペクトルに対応することは有名な話である。この吸収線に関して、Fraunhofer 自身は暗線ができる理由を知らなかったが、後の量子力学の誕生に伴い、物質の吸収スペクトルであることが判明した。この結果、吸収スペクトルの観測は遠くの宇宙に生物が存在する可能性を研究する方法としても活用されているように、目的の物質が近くにない場合や量が微量である場合など厳しい条件でも利用できる有力な研究方法である。発光スペクトルはこの吸収スペクトルと並んで物質の性質を解明する際に有用である。

これらの研究の理論的背景である量子力学においては、その方程式が複雑で厳密には解けない場合が殆どである。原子の方程式で厳密解が得られるのは水素原子であり、量子電磁力学を用いて物質のみならず場の量子化も行ういわゆる第二量子化により、印象的と表現できるくらいに正確な解が得られることが知られていて、量子力学の正しさは確認されている。その理論計算は、水素原子の Lamb shift において、摂動による近似を採用し小さい値の項を無視してさえ、報告された当時の実験精度を超える精度で出されている¹。しかし、分子になると全く厳密解を得ることができない。最も簡単な分子である水素分子でも Heitler と London による有名な論文で交換積分やクーロン積分といった言葉を用意できたといわれるように物質の性質を議論するための概念や言葉を用意したことが評価されるような状態であった^{2,3}。

分子の方程式はさまざまな近似を利用して解くことが試みられてきた。分子の方程式では核と電子の質量が大きく違うことを利用した Born-Oppenheimer 近似、Fermi 粒子である電子に課された交換の際の反対称性を保証するための Slater determinant、多体問題を SCF の考え方で解こうとする Hartree-Fock 近似、単純なハミルトニアンによる波動関数を使って分子の波動関数を展開して求める配置間相互作用とさまざまな工夫を行ってなるべく厳密解に近い解を得ようと試みてきた³。また、分子の波動関数を得るために、それを原子の波動関数の一次結合で表現し、その展開係数をコンピュータを利用して求めることが一つの有力な研究方法である^{3,4}。その MO と呼ばれる分子の波動関数を得るために一時はスーパーコンピュータの開発目的と考えられていたように多くの計算量が必要であったが厳密な解を得ることは困難である。したがって、分子に関する精密な情報を得るには理論と実験の双方からの研究が必須である。

このような研究の進展により、基底状態のみならず励起状態についても研究が進んだ。また、物質の静的な性質に関する研究のみならず、動的な性質を明らかにするための研究も行われてきた。励起状態の性質のひとつとして、ある励起状態にある分子とその周囲の分子との相互作用があげられる。励起状態にある分子がドナーとなり、周囲のアクセプターとなる分子に励起エネルギー

ギーを移動させる性質に関しては長い研究の歴史がある⁵。一重項—一重項エネルギー移動に関してはFörsterに始まる多くの研究がみられ、その応用も多い。そこでは理論的には双極子—双極子相互作用が重要視され、実験的には吸収スペクトルと発光スペクトルの重なりが重要なファクターとして考えられている。また、三重項—三重項エネルギー移動についてもDexterによる研究から始まり三重項状態の解明に寄与してきた。一見、三重項—三重項エネルギー移動はスピン禁制から強い禁制があるように思える。しかし、相対論的量子力学によると電子は半整数のスピンをもっておりフェルミ粒子としての要請に従うことから、全波動関数は2つの電子の交換に際して符号を変えることが知られている。この交換による効果、つまり量子力学特有の交換相互作用から三重項—三重項エネルギー移動が起こるとされている。

これまでの多くの励起状態の研究では、その発光スペクトルを測定することが良い実験手段とされていた。しかし、励起状態の動的な性質を直接測定しようとする場合は、発光スペクトルより発光の減衰曲線を測定することがより良い方法であることがある。エネルギー移動が起こらない単純な系では発光の減衰曲線は理論的にも実験的にも指数関数的になる。理論的には励起状態にある分子がいつ基底状態に遷移するかは確率的であるとして方程式を立てることで指数関数的な減衰曲線が導かれる。これは、量子力学特有のふるまいを基にしている。このことは、アボガドロ数程度の数の分子が含まれる系でキセノンランプ程度の強力な励起光を利用して発光の減衰曲線を観測すると指数関数的になるのだが、同じ系で励起光の強度を徐々に減らすと発光強度が減少し、やがて散発的に光子が観測されるようになることから実験的に確認することができる。光子計数法はこのような量子力学的な性質を利用した測定方法である。

励起状態にある分子と周りの分子の間に相互作用がありエネルギー移動が起こる現象に関しては、初期段階の研究において、ドナーの周りに存在するアクセプターがランダムな分布をしている系で行われることが多かった。その理論的な研究や実験的な研究は多くの成果を得てきた。しかし、その後、ミセル中のエネルギー移動、膜中のエネルギー移動、あるいはオーストラリアの海岸線の長さは確定しないという話題を提供したフラクタル⁶と呼べるようなアクセプターの分布についても考察されるようになった。観測する系が複雑になると、その理論的な研究方法に限界が生じることとなる。そこで、モデルを構築し、その振る舞いをコンピュータ上でシミュレーションを行い、その結果を実験結果と比較することが考えられる。本研究では、発光の減衰曲線に関して、ランダムな数を利用してコンピュータによるシミュレーションを行うことが、励起状態にある分子の量子力学的なふるまいを研究するひとつの有力な手段であることを明らかにすることを目的とする。

II シミュレーション環境

1 ソフトウェア開発環境

コンピュータソフトウェアの開発言語としてはJavaを選択した。その理由は11億台のデスクトップ

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る普及率が高いことである。また、無料で入手することができることから、本研究の成果を多くの人が利用することができることも理由としてあげられる。Javaには本研究で必須である疑似乱数を生成する機能が用意されていることも重要な理由であるが、これはC#やC++やVisualBasicやPASCALといった言語でも用意されていることからJavaに限定する理由にはならなかった。今回は多くのバージョンの中からVersion7 Update7を選んだ⁷。JavaはJavaVMを介して処理することから実行スピードに問題があるのではないかという指摘を受けるかもしれない。しかし、本研究で予想される処理はMO計算のような精度の高い数値計算を数多く行うのではなく、単純な処理が多いので一つひとつの処理は短時間ですませられることから、Javaによる開発は十分な処理速度が期待できる。

開発環境としてエディタが必要であり、必須ではないがエディタと連携して簡単にコンパイラを起動できる環境があると便利である。今回はこのような統合開発環境としてEclipseを採用した。EclipseはEclipseコンソーシアムが開発している統合開発環境で、機能が豊富なことが魅力である⁸。またEclipseはプラグインの集合体と呼ばれるように、多くのプラグインが組み合わせられている。そして、使用者が必要なプラグインを選択・追加することにより、目的にあったEclipseを構築することができる。ディストリビューションによっては多くのプラグインがすでに入っており、後から追加する必要がない場合もあるが、全く使用することがないプラグインがあるために全体のパフォーマンスの低下を起こす可能性があるなど、さまざまな特徴を持つディストリビューションが用意されている。本研究ではEclipse Classic4.2を選択した。これは初めに与えられたプラグインが比較的少ないが、そのために後でカスタマイズすることが容易なディストリビューションである。

2 グラフィックス

本研究の結果は分かり易いようにグラフィックスを利用して表示する。Javaでは通常利用できるグラフィックスはAWT、Swing、SWT (Standard Widget Toolkit) の3種類がある。AWTは最も基本的なグラフィックスを提供するがその機能は豊富ではない。このAWTを基に機能が豊富なグラフィックスを提供するのがSwingである。その処理はJavaVMで行われることから軽量コンポーネントと呼ばれる。これに対し、SWTは重量コンポーネントの呼びだしと呼ばれ、その処理はJNI (Java Native Interface) を通じてプラットフォームが提供するシステムコールを呼びだしている。32ビットのWindowsの場合はWin32APIを呼び出すことになる。プログラマはこれから作成するソフトウェアの目的に応じてこれらの3種類から最も適切なグラフィックスを選択することになるが、本研究ではSWTを利用することとした。AWTやSwingのようにJavaVMで処理を行うことによって得られるメリットはWrite Once Run Anywhereのフレーズで表されるJavaの特徴である汎用性である。プラットフォームが変わってもウィンドウやそのコンポーネントの見

栄えに影響が出ないことを必要とする場合にAWTやSwingは有用であるが、本研究では全くその必要性がない。一方、重量コンポーネントの呼び出しであるSWTはそのウインドウの見栄えが良く、処理スピードが速い⁹。本研究では多くの直線を組み合わせたグラフを描くことが多いのでSWTの性能を利用することが効率を上げる際に有利である。

III 指数関数的な減衰曲線

1 ランダムな数

励起状態から光子が放出されるいわゆる発光を実験的に観測した場合は、その観測結果は多くの分子からの発光の集合であり、これまでにこの方法でさまざまな研究が行われてきた。例外は光子計数法による観測であり、この場合は放出される光子の数を数えるので、光の強度が弱い場合は離散的に光子を観測している様子が顕著になる。この実験結果が表すように励起状態にあるひとつの分子については発光がいつ起こるかは、確率的である。量子力学によればこの現象は原理的であり実験方法に欠陥があるからではなく、発光の確率を議論することができるだけである。本研究はこの確率でしか議論できない現象をランダムな数を利用してコンピュータでシミュレーションを行う可能性を探ることを目的として持つ。幸いJavaのAPIを調べるとjava.langパッケージの中にあるMathクラスにrandomというメソッドが用意されている。このメソッドには「0.0以上で、1.0より小さい正の符号のついたdouble値を返します。」という説明がある¹⁰。これは擬似乱数を発生するメソッドでありそのランダムな状態の検証を行った報告がある¹¹。したがって、本研究における検証では、実際に使うランダムな数について、簡単な検証を行い本研究の使用に耐えることを調査するにとどめる。

本研究の検証ではランダムな数を500万個作成して一旦ファイルに書き込んでおき、利用する段階でそのファイルから読み出すことにした。このファイルに書き込まれた値がランダムであることを簡単に検証し、同じ値を利用してさまざまなシミュレーションに利用した。したがって、厳密な意味ではランダムではなく同じ値を繰り返し利用していることになる。

図1はMath.randomメソッドを利用してランダムな数を作成した際の、値の出現頻度を表している。具体的には、このメソッドが作成するランダムな数は0以上、1未満の値であるから、この値を100倍して整数部分が0以上100未満になることを利用し、0から99までの値の出現回数をグラフにした。ランダムな数は500万個作

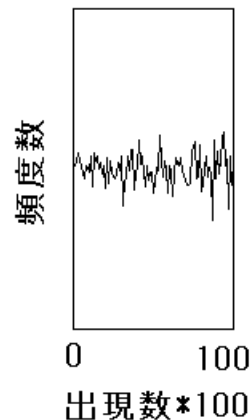


図1 Javaのランダムな数の出現頻度

成したが、その一部をグラフにしたのが上記のグラフである。上記グラフは初めの10000個で行ったが、同様の検証は10001番目の値から20000番目の値についても行った。同様の検証は20001番目以降など他の値についても行いランダムな数がほぼ一様¹²に出現していることを確認した。

2 自然放出

励起状態にある分子は周りの分子の影響を受けることなくその励起エネルギーを光のエネルギーに変えて放出し、自身は基底状態に遷移することが知られている。この現象は自然放出 (spontaneous emission) と呼ばれ、誘導放出 (stimulated emission) と共に励起状態から遷移する過程として論じられる。自然放出はsemi-classicalな理論では誘導が困難であるが、量子電磁力学では自然に導かれる。電場および磁場に対応する量子力学的演算子は可換でないことから、電磁場に不確定性が存在し、ゆらぎが存在する。別の表現をすると、初期状態 $|E_m;0\rangle$ と終状態 $|E_0;1(k,\lambda)\rangle$ の間のマトリックスエレメントを双極子近似で計算した場合に0でない。ここで、 $|E_m\rangle$ は分子のm番目の励起状態、 $|E_0\rangle$ は基底状態を表す。 $|0\rangle$ は電磁場が真空であることを表す。 $|1(k,\lambda)\rangle$ はひとつの光子がpolarizationとしてk、波長として λ を持って存在していることを表す。このことは励起状態にある分子と真空の間に相互作用があり、自然放出が起こることを示している。誘導放出は励起エネルギーに相当するエネルギーを持つ光子が、励起状態にある分子と相互作用をすることで分子が励起エネルギーを光子として放出する現象で、このことがレーザーの発明につながった。また、液体や固体の場合は、励起状態にある分子が周りの分子と相互作用をして放射を伴わずに基底状態に戻るいわゆる無放射遷移により失活することもある。重水素化合物の寿命が長いことはこのことと関係がある。ここでは研究対象を簡単にするために自然放出の場合のみを考える。

シミュレーションではモデルを構築してその振る舞いをコンピュータ上で計算する。励起状態にある分子はいつ光を放出するかは予測できない。そこで観測する時間範囲を多くの時刻で分割して短い時間が連続して並んでいるとし、各短時間内で励起状態にある分子が遷移するかどうかを決定する。決定する際はランダムな数を使い、それに適当なファクターを組み合わせることで励起状態の寿命を表すことにした。

具体的には変数Nを励起状態にある分子の個数とし、本研究では10000とした。また励起された分子がやがて基底状態に戻ることから、その変化を表現するための配列excitedを用意した。

```
int N = 10000;
boolean excited[] = new boolean[N];
excitedはboolean型の配列とし
for(int i=0; i<N; i++)
    excited[i] = true;//true : excited
```

と初期値はすべてtrueを代入しておいた。trueは励起状態にあることを表し、falseは基底状態

にあることを表している。また

```
int rndMax = 1000000;
double rnd[ ] = new double[rndMax];
```

と配列を用意してここにあらかじめ作成しておいたランダムな数を読み込んでおいた。1回のシミュレーションで、この配列の個々の値は1度利用するとそれ以降は利用しないことにした。このためにrndNという変数を用意し、配列rndの中の値を利用するたびにひとつ値を増やしてこの処理を行った。

```
float rate = 1.95F;
int emittedN;
int observeN = 500;
int rndN=0;

for(int t=0; t<observeN; t++){
    emittedN = 0;
    for(int i=0; i<N; i++){
        if(excited[i])
            if(rnd[rndN++]/rate*2>=1.){
                excited[i]=false;
                emittedN++;
            }
    }
}
```

時間経過は t という変数を用意して表現した。各短い時間内でランダムな数により発光が起こると判定されれば、励起状態から基底状態に遷移したとしてexcited[i]の値をfalseにし、発光された光子の数をemittedNでカウントすることとした。

このような処理を行い、emittedNを時間の経過にしたがってグラフにした結果が図2である。図2では縦軸、横軸ともに目盛を表示していない。これはシミュレーションの結果が多くの場合に適用できることを示すためである。強いて説明しておくとして横軸は時間が等間隔に経過していることを表している。単位は仮に秒としているがミリ秒やナノ秒とどれでも置き換えることが可能である。縦軸は発光強度を表し、強度が等間隔に並んだ目盛を描くことを想定している。矢印により対数表示であることを示したグラフは発光強度の対数をとった値を表している。このグラフが直線的であることからこの発光減衰が指数関数的であると結論した。

図2ではrateの値を1.95Fとしたが、この値を1.85Fとすると急激に減衰する減衰曲線を得た。

逆に1.98Fとすると遅く減衰した。したがって、実験で得た減衰曲線と一致するようにrateの値を調整することにより、励起状態の発光のしやすさを議論する値を入手することができる。rateの値が2.0Fとすると自然放出は起こらない。

Javaにはjava.lang.Mathの中に「オイラー数 e をdouble値で累乗した値を返します。」と説明されたexpというメソッドが用意されている¹⁰。しかし、ここではこのメソッドを全く使用しなかった。それにもかかわらず、指数関数と考えられる減衰曲線を得ることができたことが本研究におけるひとつの成果と考えられる。

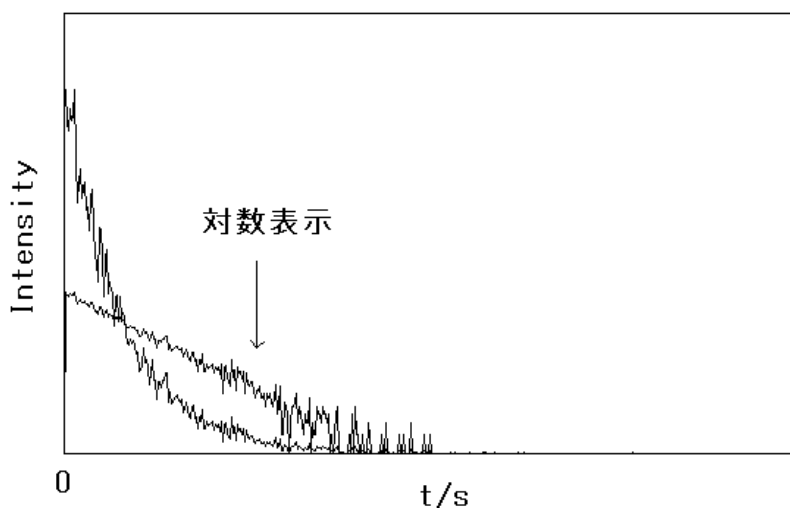


図2 自然放出のモデルによる発光減衰曲線のシミュレーション

IV 非指数関数的な減衰曲線

1. 分布関数

励起状態にある分子とその周りにある分子の間の相互作用により発光減衰が非指数関数的になることはよく知られている。本研究では相互作用としてエネルギー移動を取り上げる。エネルギー移動が起こる場合に、発光減衰が非指数関数的になる原因はエネルギー移動の確率が分子間距離に依存することである。更に重要なことはドナーとアクセプターの間の分子間距離に分布があることである。エネルギー移動の確率の分子間距離依存性は、双極子-双極子相互作用による場合は分子間距離の6乗に逆比例することが知られ、交換相互作用による場合は距離と指数関数により表現できることが知られている。将来的には励起状態にある分子間の相互作用やエキシトンを紹介した相互作用などで¹⁴、これらとは異なる距離依存性が明らかになる可能性がある。ここでは、

研究対象を簡単にするために距離の2乗に逆比例する距離依存性を使用することとした。分子間距離の分布に関しては、図2の指数関数的な減衰曲線が得られたモデルを発展させて、ひとつの励起状態にあるドナーの周りにひとつのアクセプターを配置し、この分子間距離をランダムな数を利用して指定して表現することにした。このモデルは、界面活性剤によって作られた球状ミセルの中心にドナーが配置され、ミセルの中にランダムにひとつのアクセプターが配置された系を想定して作成している。このアクセプターの空間分布を変更することによって複雑なミセルや膜やフラクタルの研究に応用できる。

次にドナーとアクセプターの距離をランダムな数を利用して指定する方法を考察する。ランダムな数を p_i とし、 i は0からアクセプターの個数-1まで変化するとしよう。また分子間距離を r_i としてみよう。一様分布しているランダムな数 p_i は、並べ替えれば小さい数から大きい数へほぼ等密度に並ぶ。したがって、単純に $r_i=p_i$ とランダムな数で分子間距離を指定すると、分子間距離も短距離から長距離までほぼ一様な分布をすることになる。つまり、横軸に分子間距離、縦軸に分子間距離の出現頻度をとってグラフにすると、横軸に並行な直線となるだろう。実際の分布ではこのような分布をする例は少ない。そこで、よりシミュレーションの応用範囲を広げるために他のアクセプターの分布を考察する。現実の例として多いのは、アクセプターが3次元空間にランダムに分布する系である。この系ではアクセプターが存在することができる空間の体積はドナー分子からの距離の3乗に比例して大きくなる。そのため、ある位置にアクセプターが存在する確率は分子間距離の2乗に比例して大きくなる。そこで、本研究では p_i をそのまま分子間距離とするのではなく、 p_i のある関数を使用して分子間距離の確率が距離の2乗に比例して大きくなるモデルを作成する。

以下、(1)式を利用して p_i から r_i を作成する場合を考察する。

$$r = p^{0.33333333} \quad (1)$$

図3は(1)式で表わされる関数のグラフである。(1)式を逆にするとおおよそ

$$p = r^3 \quad (2)$$

となる。したがって、図の dr と dp の関係は

$$\frac{dp}{dr} = 3r^2 \quad (3)$$

となる。あるいは

$$dp = 3r^2 dr \quad (4)$$

と書ける。この系では、 p と $p+dp$ の間にあるランダムな数によって作られた分子間距離が r から $r+dr$ の範囲にある。すると dp の幅を一定にして p を変化させたときに、一様乱数であることから dp の中にあるランダムな数 p_i はほぼ一定である。逆に、 dr の幅を一定にして縦軸上で r を変化させたときは、 r が増加するにつれて対応する dp の幅が広がる。dpの幅が広くなれば、そこに含まれる p_i の個数もその幅に比例して増加する。その個数が距離 r にある分子間距離の出現頻度と考えられることから、その頻度は(4)式より r が増加すると r^2 の速度で大きくなることが理解できる。

したがって、ここで採用した(1)式の関係を用いれば、3次元空間におけるアクセプターの分布の一形態のシミュレーションが可能となる。

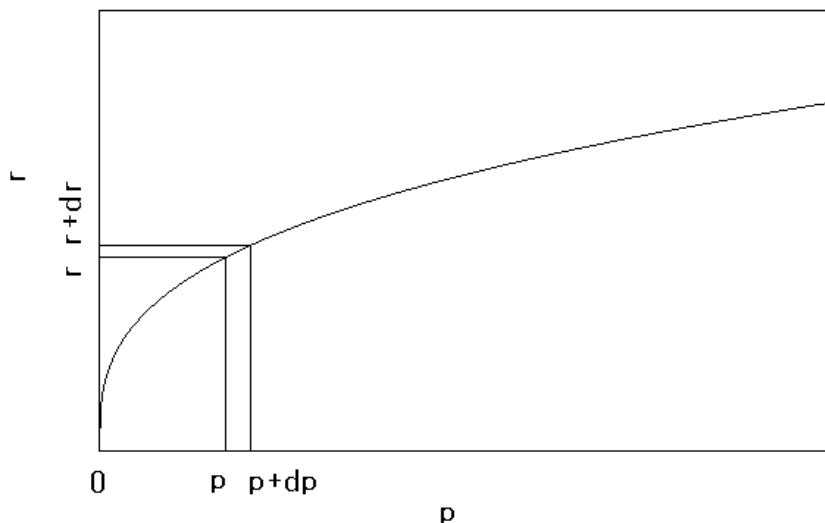


図3 $r=p^{0.33333333}$ とした場合の分布曲線

2. エネルギー移動のシミュレーション

通常エネルギー移動が起こる確率はドナーとアクセプターの分子間距離が短い方が高い。したがって、分子間距離に分布があれば、発光の減衰曲線は非指数関数的になる。この理由をもう少し詳述する。励起を止めた時刻から時間経過をたどると、分子間距離が短いペアでは早い時刻で励起エネルギーを移動する確率が高いが、分子間距離が長いペアではその反対と考えられる。その結果、励起後の時間経過と共に分子間距離の長いペアのドナー分子が比較的高い確率で励起状態に残ることになる。したがって、実際に観測された減衰曲線は、初めは速く減衰し時間が経つと遅くなり、全体として非指数関数的になる。

発光減衰曲線が非指数関数的になるには、分子間エネルギー移動の確率が分子間距離に依存することだけでなく、ドナー分子の周りのアクセプター分子の距離に分布があることが必要である。本研究では前記の(1)式の分布を採用してエネルギー移動が起こる場合の発光減衰曲線のシミュレーションを行い、その結果が非指数関数的となるかどうかを調べる。

実際には

```
double distance[ ] = new double[N];
```

と配列distanceを用意し、ドナーとアクセプター間の距離を表すこととした。

```
for(int i=0; i<N; i++){
    if(rnd[rndN] != 0)
        distance[i] = Math.pow(rnd[rndN++], 0.33333333)*200;
```

とdistanceに分子間距離を用意した。200倍は特に意味はない。ランダムな数が0の場合はドナーとアクセプターが同じ空間位置を占めることになり不合理であるから除外した。前記の自然放出のみで行ったように遷移確率がランダムな数で決まるシミュレーションを行った。ここでは励起状態から基底状態に戻る過程は2つ用意した。ひとつは自然放出である。

```
//spontaneous emission
if(rnd[rndN++]/rate*2>=1.){
    excited[i]=false;
    emittedN++;
}
```

もうひとつはエネルギー移動である。35000という数はエネルギー移動の速度を表す数であり、この数字が大きければエネルギー移動の確率が高くなる。

```
//energy transfer
else{
    if(rnd[rndN++]/distance[i]/distance[i]*35000.>=1.)
        excited[i] = false;
```

この結果、励起されたドナーが自然放出またはエネルギー移動により基底状態に戻る遷移をラン

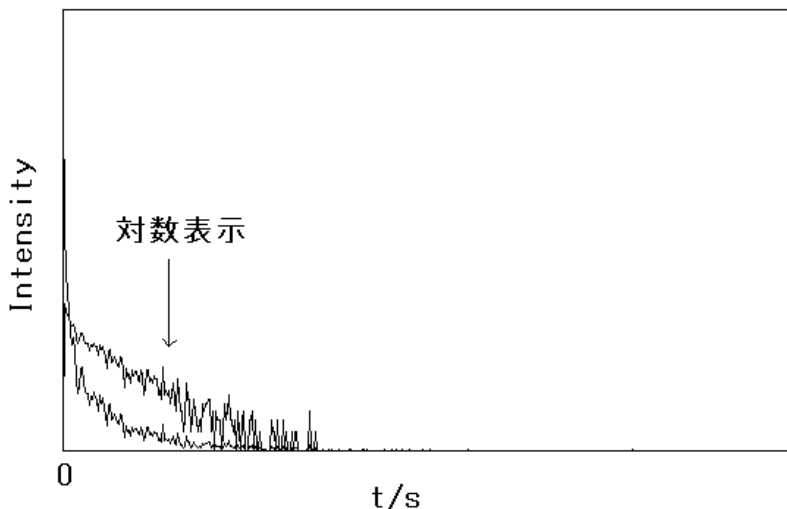


図4 エネルギー移動のモデルによる発光減衰曲線のシミュレーション

ダムな数を利用して確率的に表現できた。この判定を i を変数とするfor文によるループですべてのドナーについて行い、さらにその周りを時間経過を表すループをfor文により囲んだ。各ドナーにおいて遷移を判定する際に時間を表す変数 t が含まれないのは、遷移が励起を止めた時刻からの時間とは無関係に起こるからである。計算結果をグラフにした結果が図4である。

励起状態にあるドナーは図2の場合と同様に10000個用意した。図より明らかなように発光の減衰速度が初期の時間に図2の場合より速くなっていることが明らかである。更に対数表示を詳しくみると、全体がおよそ直線的であるが、減衰の初期段階ではその直線から上にずれていることから、減衰の速度は初期段階で速く、時間の経過にともなって遅くなっていることが明らかである。また、遅い時間では図2の場合とほぼ同じ速度で減衰していることが分かる。

エネルギー移動の速度を表す数として35000を使用した。この値を40000に増加すると、減衰曲線はより速く減衰し、エネルギー移動の確率が増加したことを表す。したがって、この数を調整することでエネルギー移動に関する情報を入手することが可能である。

V 結果と考察

本研究では、励起状態にある分子が基底状態に遷移する現象のシミュレーションを試みた。シミュレーションでは量子力学が表す確率的な現象をランダムな数を利用して再現した。その結果、自然放出のみが起こるとした場合はシミュレーションにおいて指数関数を全く利用しなかったにもかかわらず発光の減衰曲線が指数関数的になった。これは自然界で観測された結果と一致する。このモデルにさらにアクセプターをランダムな距離に分布させ、エネルギー移動の確率を距離の2乗に逆比例するとした緩和過程を追加してシミュレーションを行った。その結果自然界で観察されたような非指数関数的な発光減衰曲線を再現することができた。励起分子と周りの分子の間の相互作用は、アクセプターの分布によっては理論式を作成することが困難な場合がある。更に励起分子間の相互作用のように相互作用のメカニズムが十分に解明されていないような系においてもメカニズムを解明するためにシミュレーションを利用することが考えられる。したがって、本研究の結果は厳密な理論を作成することが困難な系における発光減衰曲線を、コンピュータ上でモデルを作成し、発光減衰曲線のシミュレーションを行うことで、実験結果を解析する手段を提供する可能性を示す。

参考文献

- ¹ D.P. Craig and Thirunamachandran 1984 *MOLECULAR QUANTUM ELECTRODYNAMICS*, Academic Press
- ² W. J. Moore 1962 *PHYSICAL CHEMISTRY*, Prentice-Hall, INC

- ³ R. S. Berry, S. A. Rice, and J. Ross 2000 *Physical Chemistry*, OXFORD UNIVERSITY PRESS
- ⁴ A. Szabo and N. S. Ostlund 1982 *MODERN QUANTUM CHEMISTRY Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, McGraw-Hill Publishing Company
- ⁵ N. J. Turro 1978 *Modern Molecular Photochemistry*, The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc
- ⁶ B. B. Mandelbrot 1977 *The fractal geometry of nature*, W. H. Freeman and Company
- ⁷ <http://java.com/ja/>
- ⁸ <http://www.eclipse.org/>
- ⁹ <http://study-swt.info/index.html>
- ¹⁰ <http://java.sun.com/javase/ja/6/docs/ja/api/index.html>
- ¹¹ <http://www.ishikawa-lab.com/montecarlo/2shou.html>
- ¹² R. L. Graham, D. E. Knuth, and O. Patashnik 1989 *CONCRETE MATHEMATICS A FOUNDATION FOR COMPUTER SCIENCE*, Addison-Wesley Publishing Company
- ¹³ M. Sargent III, M. O. Scully, and W. E. Lamb, Jr 1974 *LASER PHYSICS*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc
- ¹⁴ S.P.McGlynn, T. Azumi, and M. Kinoshita 1969 *MOLECULAR SPECTROSCOPY OF THE TRIPLET STATE*, Prentice Hall Inc

