

蛍光相関分光法により観測されるCdTeナノ粒子の複雑なdark state減衰挙動：計算機シミュレーションによる検討

(阪大・院基礎工 阪大極セ*, 関学大・理工**)

○問谷直希*, 伊都将司*, PAN Lingyun**, 玉井尚登**, 宮坂博*

【序】 II-VI 属半導体ナノ粒子は粒子径により発光波長を制御でき、また繰り返し光励起に対する耐久性が高いため新規発光材料として近年注目を集めている。II-VI 属半導体ナノ粒子は、発光状態と dark state と呼ばれる無発光状態間を繰り返し遷移することが知られており、単一粒子計測によりその明滅現象が確認されて以来^[1]、そのメカニズム解明を目指し研究が行われている。一般に単一粒子計測の時間領域はミリ秒～秒のオーダーであり、それよりも短い時間領域の計測は困難である。我々はこれまでに、より短い時間領域における dark state 挙動を観測するため、溶液中分子の並進拡散係数とマイクロ秒オーダーの無発光状態寿命が測定可能な蛍光相関分光法(FCS)を用いて水中の CdTe ナノ粒子について測定・解析を行った。その結果、得られた自己相関関数は非発光状態が拡張指数関数的に減衰する解析モデル式(1)で再現された。また無発光状態寿命は励起光強度および観測時間に依存し (図 1)、いわゆる dispersive kinetics を示すことを見出した^[2]。

この現象を理解するため、dark state のエネルギーレベルに分布があり、それらのトラップサイトからの脱出確率が光強度に依存するモデルを考えた。このモデルに従う半導体ナノ粒子が光照射下の溶液中を自由拡散する系を計算機シミュレーションによって再現し、粒子が発するフォトン数の時間変化をデータとして蓄積した。得られたデータから自己相関関数を計算することで FCS 測定を再現し、本モデルの妥当性について検討を行った。

【実験】 FCS では、レーザー共焦点顕微鏡の観測領域中に存在する発光性粒子や分子からの発光を単一光子計数法により検出する。溶液中の発光性粒子や分子の並進拡散及び内部転換に起因する発光強度のゆらぎの自己相関関数から発光体のストークス半径、無発光状態寿命を決定できる。今回は、dark state が拡張指数関数的に減衰するとした次式(1)を用いて解析を行っている。

$$G(t) = 1 + \frac{1}{N} \left(1 + \frac{t}{\tau_D}\right)^{-1} \left(1 + \frac{t}{\omega^2 \tau_D}\right)^{-\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{p}{1-p} \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_t}\right)^\alpha\right)\right) \quad (1)$$

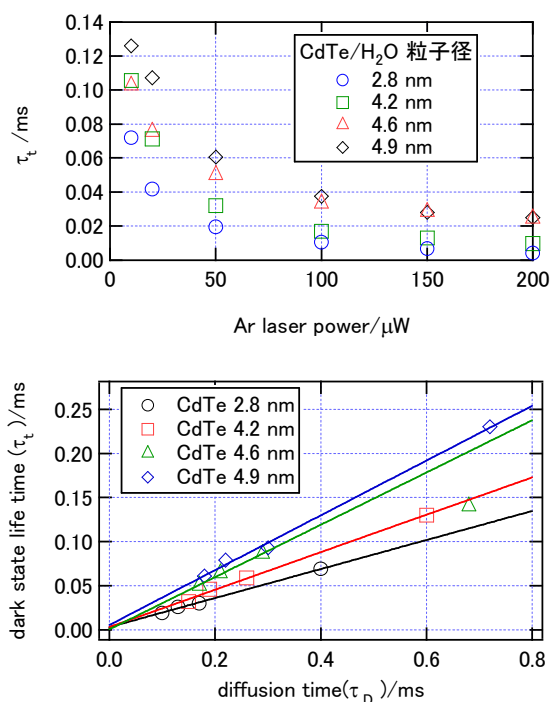


図 1. FCS 測定から得られた無発光状態寿命の励起光強度および観測時間依存性

ブラウン動力学法はランジュバン方程式(2)を用いて粒子拡散を再現する手法である。ランジュバン方程式から導かれる方程式(3)によって、ある時間 t から τ だけ経過したときの位置が、ランダム変位 Δr^B と摩擦係数 ξ および外部力 f によって表すことができる。ランダム変位は正規分布に従うため、0 から 1 までの一様乱数を 2 つ用いて表すことができ、繰り返し計算させることにより粒子拡散を再現した。

$$m \frac{dv}{dt} = f - \xi v + f^B \quad (2)$$

$$r(t + \tau) = r(t) + \frac{1}{\xi} f(t) + \Delta r^B \quad (3)$$

半導体ナノ粒子の状態間遷移については、基底状態、励起状態（電荷分離状態）および dark state の 3 準位を考え、dark state から基底状態へ戻る遷移確率に分布を与えることにより dark state のエネルギーレベルの分布を再現した。

【結果と考察】 上記モデルに基づくシミュレーションから得られた自己相関関数を図 2 に示す。得られた相関波形は、過去の実験結果と同様に、拡張指数関数的減衰を示す非発光状態を考慮した式(1)によって再現された。また、分子の粒子径を 2 nm ~ 7 nm の間で 1 nm ごとに設定し、それぞれのシミュレーション結果 (図 3) に対して式(1)を用いてフィッティングを行い dark state 寿命の平均滞在時間（観測時間）依存性を求めた。このとき、平均滞在時間は設定した粒子径、温度、粘度等から求めた値を用いた。平均滞在時間の増加に伴って、フィッティングにより得られる dark state 寿命の値が増加しており、この傾向は実際の FCS の測定結果と定性的に合致している。

上記のように、これまでに dark state のエネルギーレベルに分布があるとした我々のモデルの妥当性を支持するシミュレーション結果が得られている。講演では、dark state 寿命の平均滞在時間（観測時間）依存性及び dark state 寿命の励起光強度依存性についてシミュレーション結果と実験値との比較を行い、今回構築したモデルの妥当性について詳細に議論する。

【参考文献】

- [1] M. Nirmal et al. *Nature* Vol.383 802-804 (1996).
- [2] 問谷、伊都、PAN、玉井、宮坂、分子構造総合討論会 2006、4P084.

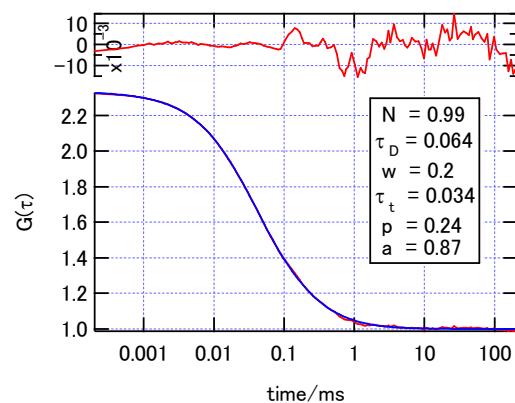


図 2. 計算機シミュレーションによって得られた相関波形 (赤線) と解析モデル式(1)による計算結果 (青線) および残差。

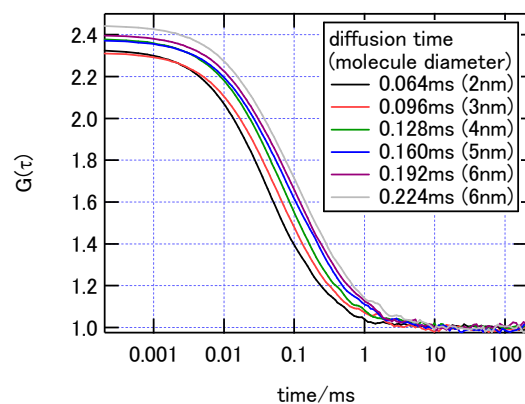


図 3. 計算機シミュレーションから得られる相関波形の平均滞在時間依存性