

単結晶中のアントラセン分子および凝集体の発光 -発光減衰特性-

青木 珠緒^{A,B}、高間 淳史^A、水野 健一^{A,B}

甲南大学 理工学部 物理学科^A、甲南大学 量子ナノテクノロジー研究所^B

Luminescence of molecules and clusters of anthracene in single crystals –decay profile–

Tamao Aoki- Matsumoto,^{A,B} Atsushi Takama,^A Ken-ichi Mizuno^{A,B}

Department of Physics, Konan University^A, Quantum Nano-Technology Laboratory, Konan University^B

Decay profiles of luminescence from anthracene molecules and clusters in single crystals of fluorene were studied. In a low concentration sample, luminescence attributed to isolated anthracene molecule decays with a lifetime of 8nsec. In a middle concentration sample, decay time was estimated to be shorter for luminescence attributed to larger clusters.

1. はじめに

これまで、芳香族分子の微粒子に関して、透明ポリマーであるポリメチルメタクリレート（PMMA）中に分散された試料を対象に研究を行ってきた[1]。しかし、ポリマーは不規則な環境を与えるため、様々な粒径を持った微粒子が形成されるだけでなく、同じ粒径をもった微粒子でもポリマー中の位置によって共鳴エネルギーが変わる。その不均一幅のため、マクロな測定では、数個の分子からなる小さい微粒子に期待される、サイズに対する共鳴エネルギーのとびきみることができない。

芳香族分子としてアントラセンを選び、分散させるマトリックスとして規則正しい環境を与える結晶（フルオレン）に変えたところ、共鳴エネルギーの不均一幅は大幅に減少した。また、アントラセン濃度の濃い試料において、薄い試料よりも低エネルギー側にアントラセンの凝集体を起源とすると考えられる発光帯が観測された[2]。同様な濃度依存性はフェナントレン結晶をマトリックスとした場合にも得られている[3]。

本研究ではアントラセン濃度の薄いフルオレン結晶と比較的高濃度の結晶において、発光減衰の測定を行った結果について報告する。

2. 実験方法

結晶育成は Ar ガス雰囲気中の気相成長法で行った[4]。下の表は、試料作製時の仕込み量と、育成された結晶中でのモル比についてまとめたものである。モル比は低温での光学測定の後、試料をシクロヘキサンに溶き、その溶液のアントラセンおよびフルオレンの吸収強度比から求めた。濃度の薄い方から試料 A,B,C と呼ぶことにする。

試料名	仕込み質量比 (mg) (F:A)	Ar (Torr)	結晶中モル比 (A/P)
A	45:0	50	1.2×10^{-4}
B	45:2.8	50	8.8×10^{-3}
C	45:5	50	1.4×10^{-2}

フルオレンは昇華性が高いため、石英板（直径 6mm φ、厚さ 1mm）にアロンアルファで貼り付け、ドーナツ状テフロンシートでもう一枚の石英板との間に密封した。試料の冷却にはクライオミニ（岩谷）を用い約 7K で測定を行った。

発光スペクトル測定では、Xe ランプの光を分光器 (Spex1000M) で分光したものをお励起光とし、試料からの発光を分光器 (ARC, SpectraPro-300i) を通して液体窒素冷却 CCD (Roper Scientific, LN / CCD - 400EB) で検出した。装置の分解能は 10cm⁻¹ である。

感度補正は行なっていない。

発光減衰の測定では Ti:S レーザ(Spectra Physics (SP), Tsunami)のピコ秒パルスをパルスピッカによってパルス間隔を 120ns とし、その倍波を励起光とした。オートコリレータで測定した基本波パルスの時間幅は 4 ps であった。試料からの発光は差分散ダブル分光器 (Jovin Yvon, DHR 320) で分光し、MCP 内蔵光電子増倍管で検出した。発光の時間変化は時間相関单一光子検出法で測定した。この測定系で得た励起散乱光の見かけのパルス幅は 0.1 ns であった。

3. 実験結果

今回減衰測定を行った二つの試料 A、B とより高濃度の試料 C の発光スペクトルを図 1 (A)、(B)、(C)に示す。励起エネルギー

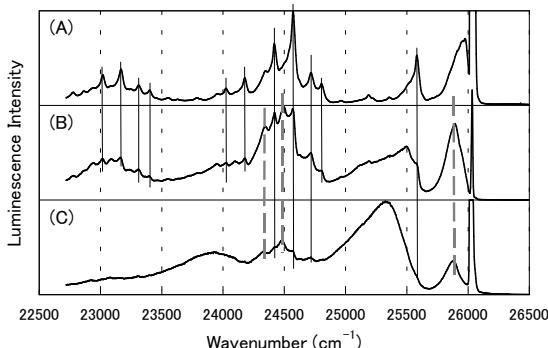


図 1 アントラセン濃度の異なる三つのフルオレン結晶の発光スペクトル

は、特定のエネルギーのアントラセンを選択励起しないよう (詳細は図 2 の説明参照)、高エネルギー側にしており、試料中の単分子、および凝集体の発光がすべて現れている。

A の試料の発光は 26000cm⁻¹付近に 0-0 遷移をもち、アントラセン分子の分子内振動によるフォノンレプリカがその低エネルギー側に多くのピークを形成している。このような発光帯は単分子のものと考えられ [2][3]、以降、発光 M と呼ぶ。

図 1 中、細い縦線で対応を示したように、中濃度の試料 B の発光においても発光 M のピークは存在している。加えて、それぞ

のピークから約 100cm⁻¹ 低エネルギー側にやや幅の広いピークが現れる (主要なピークを図中灰色の破線で示す)。このピークは発光 M と同じフォノンエネルギー間隔で繰り返しており、0-1 遷移(24500cm⁻¹)の付近においてもよく見える。この発光は暫定的にアントラセン二個が隣り合った状態からの発光と考えており[2][3]、発光 D と呼ぶ。

高濃度の試料 C においても発光 M、D に対応するピークが弱いながら現れる。主要な発光成分は 25300cm⁻¹ 付近にピークをもつ幅の広い発光帯とその 1400cm⁻¹ 低エネルギー側のフォノンレプリカである。この発光はより大きな凝集体からの発光と考えられ[2]、発光 L と呼ぶ。

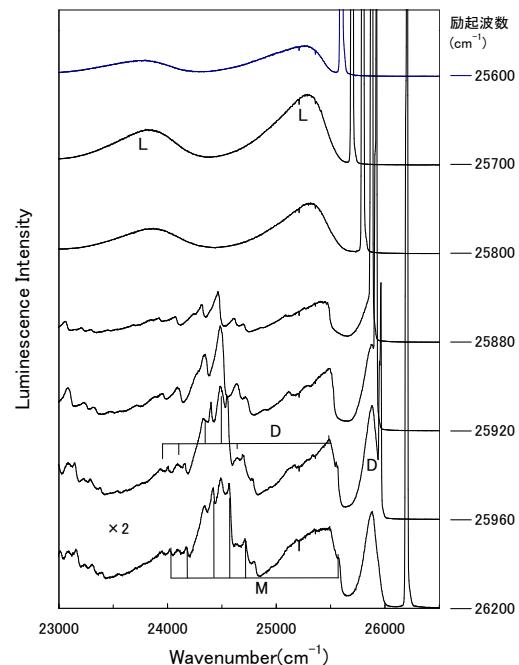


図 2 試料 B の発光スペクトルの励起エネルギー依存性

次に、中濃度試料 B の発光スペクトルの励起エネルギー依存性の結果を図 2 に示す。26200cm⁻¹ 励起では発光 M、D とともに観測されるが、励起エネルギーを下げていくと、徐々に発光 M が弱まり、25920cm⁻¹ 励起では発光 D が主要な発光成分となる。さらにエネルギーを下げると 25800cm⁻¹ 励起では、試料 C で観測されたような発光 L が現れる。

より高エネルギー側の励起においても、発光Lは明確なピークとしては現れないが、重なっていると考えられる。すなわち、励起エネルギーが高いときはM+D+L、下がるにつれ、D+L、Lが現れていると考えられる。

次に発光の減衰特性の測定結果を示す。図3は測定時の発光スペクトルを示したものである。(α)から(δ)はそれぞれ以下の図4から7に対応しており、白抜き矢印が励起エネルギー、黒線の矢印が発光の受光エネルギーを示している。

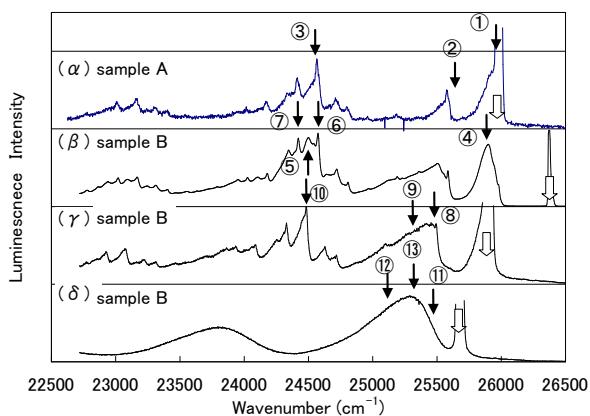


図3 発光減衰測定時のレーザー励起発光スペクトル

図4に試料Aの減衰測定の結果を示す。①から③は、図3(α)の①から③の矢印位置で観測した発光減衰である。見やすいように適宜定数倍して表示している。これらの減衰特性は図中線で示した寿命8nsの指數関数減衰とあっており、観測エネルギーによらず、寿命8nsの単一指數関数減衰になっていると考えられる。

試料Bに対しては、励起エネルギーに依存して発光スペクトル形状が変化し、それに応じて発光の減衰特性も変化する。まず、図2の 26200cm^{-1} 励起の場合と同様に、発光MとDの両方が観測される条件で測定した減衰特性を図5に示す。④、⑤は発光Dのピーク、⑥、⑦は発光発光Mのピークで観測している。4つの減衰特性は全て7ns程度

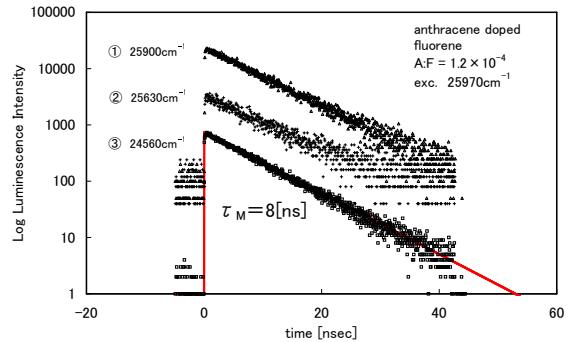


図4 試料Aの発光減衰特性

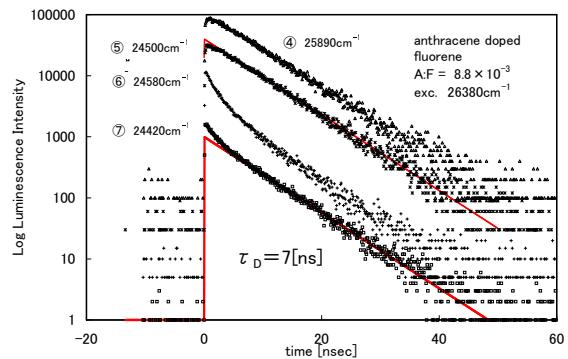


図5 試料Bの 26380cm^{-1} 励起下での発光減衰特性

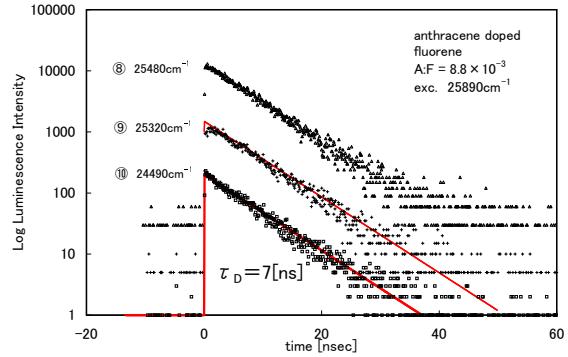


図6 試料Bの 25890cm^{-1} 励起下での発光減衰特性

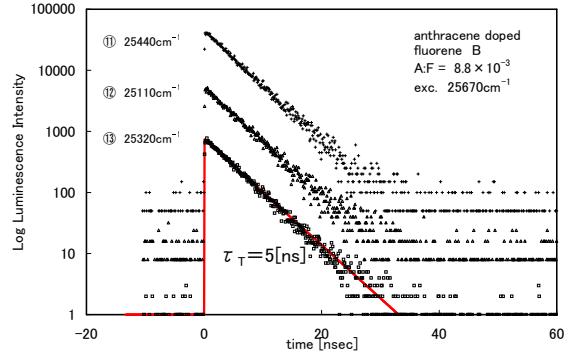


図7 試料Bの 25670cm^{-1} 励起下での発光減衰特性

度の寿命成分を持っている。それに加えて、発光 M の場合は 1ns 程度の寿命の速い減衰成分があり、発光 D の場合は若干立上りが観測される。

図 6 は 25920cm^{-1} 励起のように、発光 M は励起されず、発光 D (と L) のみが励起されるような励起エネルギーにおける測定結果である。発光 D のピークで観測した減衰⑧と⑩は、図 6 の場合と同様に 7ns の指數関数減衰を示すが、立上りはみられない。⑨は発光 L のピークで観測した場合だが、この場合は 7ns の減衰成分に弱い立上りの成分が重なっている。

最後に 25700cm^{-1} 励起のように発光 L のみが観測されるような励起エネルギー下での測定結果を図 7 に示す。この場合、観測エネルギーによらず 5ns の寿命の単一指數関数減衰であった。

4. 考察

図 4 に示した低濃度試料 A の発光 M の減衰測定結果より、フルオレン単結晶中のアントラセン单分子の発光の減衰寿命は 8ns と考えられる。中濃度試料 B においては、減衰寿命は励起エネルギー、観測エネルギーに依存した。発光 M が現れる励起エネルギーにおいては発光 D に立上りの成分があらわれ (図 5 ④⑤)、発光 M が現れない励起エネルギーでは立上りがなかった (図 6 ⑧⑩) ことは、この立上りの成分が発光 M の始状態からのポピュレーション流入によるものであることを示している。同様に、発光 D が現れる励起エネルギーで発光 L に立上りが現れ (図 6 ⑨)、L 発光のみが現れるときに立上りが現れなかつたこと (図 7 ⑬) は、立上り発光 D から L への流入によるものと考えられる。それぞれの始状態固有の減衰寿命を知るためにには、やりとりがない状態での値を知る必要があり、L のみが現れる励起エネルギーでの L の寿命 5ns は、L の固有の減衰寿命と考えられる。発光 D に対しては、M、D、L が現れるとき

には発光 M からの流れ込みがあり、D、L のみが現れるときには発光 L の始状態への流れ込みがあると考えられ、固有の寿命を決めるることはできないが、両方の場合において、発光 D のピークで測定した減衰寿命が約 7ns であったことから、7ns 程度の値であると見積もられる。以上より、発光 M の寿命は 8ns、発光 D の寿命は 7ns、発光 L の寿命は 5ns となる。発光 M の寿命が中濃度試料 B においても低濃度の場合と同じであると仮定すると、構成アントラセン分子数が大きい低エネルギーの発光ほど減衰寿命が短くなる傾向がある。

減衰特性のより詳細な解析をするためには、観測エネルギー幅をより小さくし、細かく変化させて測定を行い、重なり合う発光成分を分解することが必要である。

5.まとめ

フルオレン単結晶中のアントラセンについて、低、中濃度試料の発光減衰の測定を行なった。低濃度試料の单分子の発光寿命は 8ns と見積もられた。中濃度試料においては、单分子 (M)、二分子 (D)、より大きな凝集体 (L) の間にやりとりがあり、構成分子数の大きな状態へ流れ込みが起きることが示唆された。励起エネルギーを選択することにより、二分子発光の寿命は 7ns 程度、発光 L の減衰寿命が 5ns であることがわかった。

謝辞 この研究の一部は文科省高度化推進特別経費大学院整備重点化経費およびオープン・リサーチ・センター整備事業の援助による。

参考文献

- [1] M. Takeshim, K. Mizuno and A.H. Matsui: 固体物理 **35** No.12 (2000) p.961-967, K. Mizuno, M. Takeshima and A.H. Matsui: "Single Organic Nanoparticles" in "Nanoscience and Technology" Series, Springer-Verlag Berlin Hidelberg, (2003) p.156-166.
- [2] T. Aoki-Matsumoto *et al.* : to be published in Phys.Status Solidi (C)
- [3] T. Aoki-Matsumoto, Y. Hoshika and K. Mizuno: 第 16 回光物性研究会論文集 (2005) p.47-50
- [4] C. Furukawa: 第 13 回光物性研究会論文集 (2002) p.355-358