

ポリマーを用いたペリレン微粒子作製と光学的性質

松原輔¹, 青木(松本)珠緒^{1,2}, 水野健一^{1,2}, 市田正夫^{1,2}, 安藤弘明^{1,2}, 伊藤 正^{2,3}
甲南大学大学院自然科学研究科¹, 甲南大量子ナノテクノロジー研究所²
大阪大学大学院基礎工学研究科³

Fabrication of Perylene microcrystallites embedded in polymeres and their optical property

Tasuku Matsubara¹, Tamao Aoki(Matsumoto)^{1,2}, Ken'ichi Mizuno^{1,2},
Masao Ichida^{1,2}, Hiroaki Ando^{1,2}, Tadashi Itoh^{2,3}

Department of Physics, Graduate School of Natural Science, Konan University¹
Quantum nanotechnology laboratory in Konan University²
Graduate School of Engineering Science, Osaka University³

Abstract

Fabrication processes of perylene microcrystallites in water·ethanol·PVA solution are studied. Perylene microcrystallites with a wide range of the size were fabricated in polymer (PVA, PMMA). Luminescence spectra and decaytimes were measured at 7 ~ 10K. Luminescence spectra depend on fabrication method of sample. Risetimes of luminescence intensity were decreased with increasing laser power. From the results strong interaction among microcrystallites is suggested.

1.はじめに

芳香族分子やバルク結晶における電子状態に関する研究は、古くから多く行われてきたが、微粒子に興味がもたらされ本格的に研究が始まったのは 1980 年代に入ってからである。まず、微粒子作製について工夫がなされた。当研究室でも代表的な芳香族分子であるアントラセンやピレンを取り上げ、高分子(PMMA)中に育成した。^[1] PMMA 中に育成された微粒子の大きさは小さく 12nm 程度までであった。一方、東北大学で進められた再沈法によるペリレン微粒子育成では 50nm 以上の試料しか作製出来なかった。^[2] 本論文ではポリマー中に広い粒径分布をもつ試料を得ることを目的として研究を行っている。ここでは芳香族試料として可視光域に吸収端を持ち、比較的発光効率が高いペリレンを採用する。

2. 試料作製

市販ペリレン(SIGMA ALDRICH 社、純度 99%, 99.5%)を化学反応処理した後、帯域溶融精製により純化した^[3]。今回、微粒子を分散させる

ために用いた 2 種類のポリマーは Polymethyl methacrylate (PMMA) と Poly vinyl alcohol (PVA) である。PMMA を用いた作製法では、ペリレンと PMMA をそれぞれ別容器でトルエンに溶解させた後、両溶液を混合し、底が平らなシャーレに溶液を入れ、乾燥を速めるために加熱(約 60°C)・減圧(550Torr)を行った。

もう 1 つの PVA を用いた作製法では再沈法を採用した。具体的にはまずペリレンをエタノールに、PVA を純水に別々の容器で溶解させる。次に PVA 水溶液を硝子容器に入れておき、それに注射器を用いてペリレン溶液を PVA 水溶液内に一気に噴射させる。試料をピペットで取り、Φ6mm の石英板に落とし溶媒を乾燥させた。^[4] ここで用いた PVA はペリレン同士の接合を緩やかにする作用と、最終的に溶媒を乾燥させた時、粒子間を隔てる役割をする。

3. 測定結果・考察

3-1 再沈途中試料の吸収スペクトル

ペリレンのエタノール溶液(ほぼ飽和)に噴射した直後から 6400 分後までの吸収スペクトル

を日本分光の分光光度計 V-560 を用いて測定した。その結果を図 1 に示す。これらの育成過程における微粒子の吸収スペクトルと比較するためにエタノール中の分子、単結晶、PVA 薄膜に固定された微粒子における吸収スペクトルをそれぞれ図 1 に載せた。それぞれ、エタノール中の 0-0 吸収ピークは 23000 cm^{-1} に位置している。バルク単結晶のそれは 21300 cm^{-1} 、PVA に分散されたものは 0-0 ピークが 22800 cm^{-1} に、バルクサイズの微粒子の 0-0 が 21200 cm^{-1} に現れている。噴射直後(0 分)におけるそのピークは 22000 cm^{-1} であり、140 分経過するとほとんど山は確認できなくなる。代わりに噴射 10 分後から 21000 cm^{-1} 付近にバルクと同じ位置に吸収が肩として現れ、時間経過とともに成長し 60 分経過するとその吸収はピークとして現れる。6400 分後の吸収スペクトルはエタノール中のそれと類似の形をとり約 200 cm^{-1} 程度低波数側に移動させたものとなっている。このようにエタノール・PVA 水溶液の中でペリレン分子は微粒子となり、そのサイズが成長していることがわかる。

3-2 マトリックス、仕込み濃度、溶媒蒸発

速度が微粒子の粒径に及ぼす効果

次に微粒子作製時の粒径制御パラメータとして何が適当かを知るためにマトリックス、ペリレンの濃度、溶媒の乾燥時間を変えた 4 種の試料を作製した。そのパラメータは右下表に示してある。①～④の発光スペクトルを測定した結果を図 2 に示す。キセノンランプの光を高分解能シングル分光器(SPEX1000M)を用いて切り出し励起光として用いる。この光を試料に照射し、試料からの発光を分光器(Acton SpectraPro-300i)に導き、CCD(Roper Scientific, LN/ CCD-400 EB)で検出した。

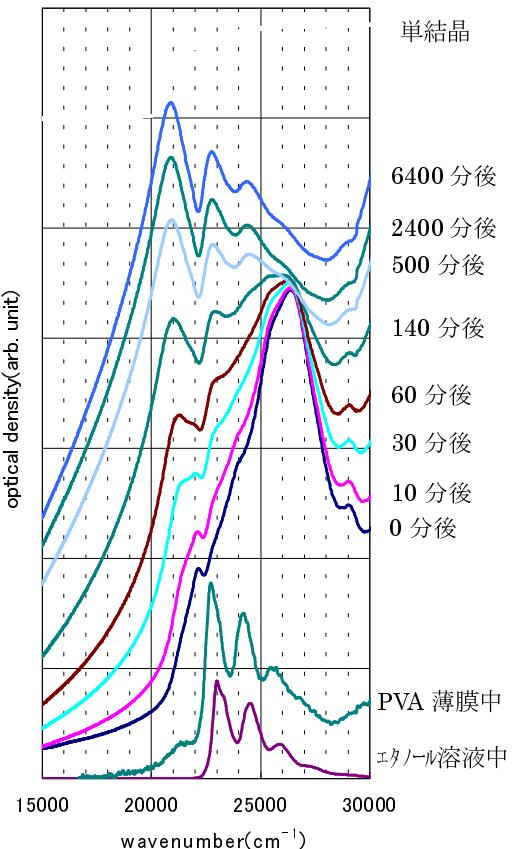


図 1. ペリレンの PVA・エタノール・純水溶液中の時間依存による光吸収スペクトル

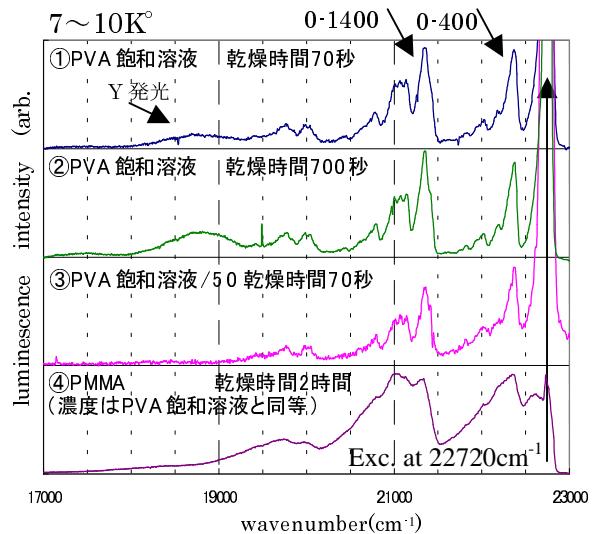


図 2. 薄膜試料の低温に於ける発光スペクトル
作製条件依存

試料	マトリックス	溶媒	乾燥時間	作製法
①	PVA 飽和水溶液	飽和エタノール	70 秒	再沈法
②	"	"	700 秒	"
③	"	" 1/50	70 秒	"
④	PMMA	トルエン	7200 秒	強制乾燥

図. 試料の作製条件

そのとき試料はHe循環式冷凍機Cryo mini(岩谷瓦斯 CRT-006-2000)のコールドフィンガーに取りつけられ7~10Kに保たれた。それぞれの発光スペクトルは約 17 cm^{-1} の半値幅を持つ励起光を 30000 cm^{-1} より 20000 cm^{-1} まで変化させて測定した。図2には測定したそれぞれの試料の発光スペクトルから励起波数 22720 cm^{-1} の発光スペクトルを抜き出して示してある(広い波数領域で測定なので分解能が下げた測定となっている)。また比較をしやすいように0~400の発光ピークで発光強度を規格化してある。鋭いピークが分子又は微粒子の発光と考えられ、どのPVA試料でもそれらがはっきりと見えるが、PMMAでは幅広くなっている。スペクトル①、②において 18800 cm^{-1} に見える発光帯は単結晶で観測されているY発光の位置と形状が同じものである。スペクトル②は①とよく似ているがY発光の強度が増えている。すなわち長時間かけて乾燥させた為に大粒径の数が増したと考えられる。スペクトル③は①の試料のペリレン溶液の濃度を $1/50$ にしたものであり、Y発光が見られない。④ではマトリックスをPVAからPMMAに、溶媒をトルエンに変えている。乾燥時間が長くなっているがY発光は現れていない。

3・3 「励起スペクトル」

図3は試料①を高分解能で測定した発光スペクトルで、励起エネルギーが変化すると発光のピークも共に変化している。図4は試料①~④における発光スペクトルの0~1400発光帯の励起波数依存性をプロットしたものである。ここでは励起光子エネルギーが変化するとそれに連動して0~1400のピークが同量だけ移行する。厳密には同じではないがこれは通常の励起スペクトルとよく似ているので「励起スペクトル」と呼ぶことにする。図4においてPVA中に分散されたペリレン微粒子の「励起スペクトル」は試料作製の条件には依存しないことを示している。マトリックスがPVAからPMMAに変わると

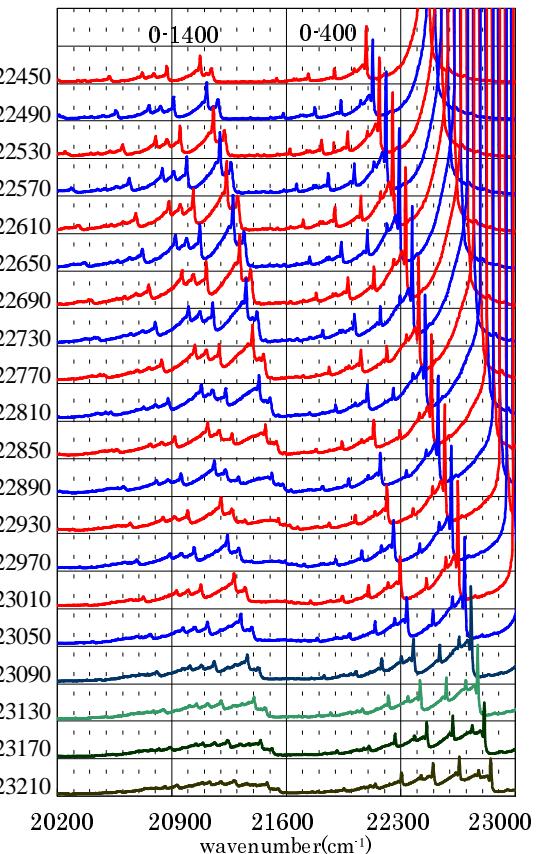


図3. ①試料における発光スペクトル(励起エネルギーの変化と共に発光スペクトルも変化)

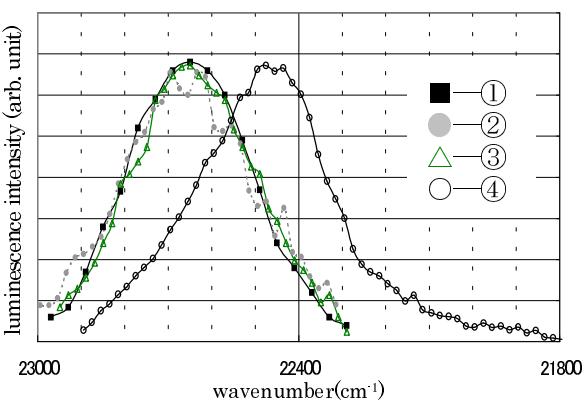


図4. 薄膜試料の発光スペクトル $0\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$
ピークエネルギーの励起波数依存性

「励起スペクトル」の形状は似ているが、スペクトルはエネルギーシフトしているのがわかる。参考までにエタノール溶液中ペリレンの最低吸収帶は室温で 23000 cm^{-1} (435nm)、単結晶の最低吸収帶は8.5Kで 21200 cm^{-1} (472nm)であり「励起スペクトル」はこの間に入っており、広い範囲を占めている。図5は試料①について

0~400発光における発光減衰時間曲線の励起光強度依存性を示した。励起パルス光はLASER(Millenia・Tsunami)を使用し、励起波数 22650cm^{-1} 、パルス幅4ps、繰り返し周波数82Mzの条件で測定した。励起光強度が最大となる時刻を0秒にとって描いてある。これらの時間変化には立上がりと減衰成分が見られ、解析結果を図6にプロットした。発光減衰時間は励起光強度に依存せず、立上がり時間は励起光強度の増加とともに減少している。また、励起光のパワーが増すにつれてスパイクが現れ、次第に大きくなっているように見える。この事と立上がり時間が励起パワーの増大と共に短くなることを考え合わせると、試料中の励起された微粒子間の相互作用が強くなっているように考えられる。例えば、超放射の兆しがかもしれない。

4.まとめ・今後の課題

○PVAを用いた再沈法による試料作製時に噴射後の経過時間に依存するので、溶媒を乾燥させる時間を調節することで希望の粒径をもった試料を得られる可能性を示した。
 ○PVAとPMMAの仕込み濃度は同じでもPVAに確認できたY発光はPMMAでは見られなかった。
 ○発光スペクトル0·1400ピーカーの「励起スペクトル」においてPVA試料は濃度や乾燥時間を変えても変化が見られない。PVA試料とPMMA試料のスペクトルに生じたエネルギーシフトは形状に大きな違いは見られないでのポリマーの環境効果によるものと考えられる。

○発光減衰時間は励起光強度に依存しない。発光立上がり時間は励起光強度に対し減少する。

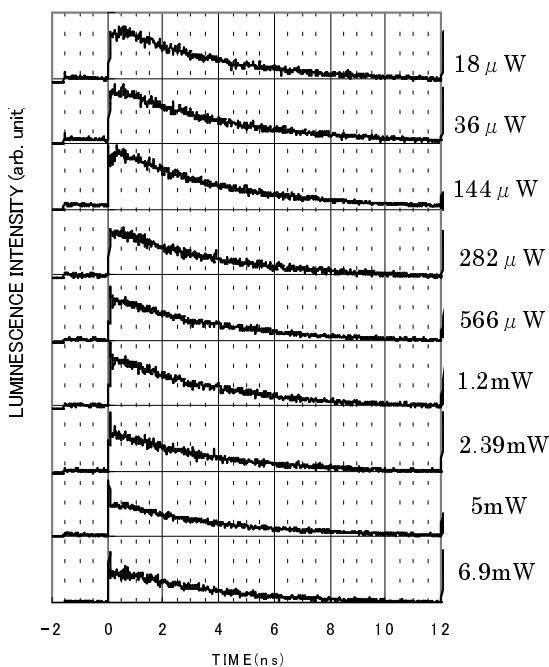


図5. 励起光 22650cm^{-1} におけるLASER強度依存の発光減衰曲線

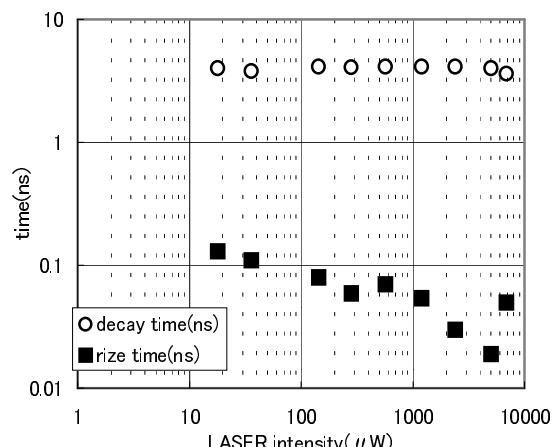


図6. 発光減衰時間の励起光強度依存性

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]A.H. Matsui Mol. Cryst. Liq. Cryst., 314 (1998), 13-24
- [2]Hitoshi Kasai, Hirokazu Kamatani, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa, Hiro Matsuda, Hachiro Nakanishi Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 35(1996) pp. L221-L223
- [3]M. Iemura and A. Matsui Memoirs Konan univ. Science Ser. (1981)7.
- [4]K. Mizuno, T. Matsubara, T. Aoki-Matsumoto, M. Ichida, H. Ando, T. Itoh Phys. Stat. Sol. (c) 3, (2006) 3476-3479