

フルオレン単結晶中アントラセンの光学特性 —圧力効果—

高間 淳史^A、青木 珠緒^{AB}、水野 健一^{AB}、平井 豪^C

甲南大学大学院自然科学研究科^A、甲南大学 量子ナノテクノロジー研究所^B

大阪大学太陽エネルギー化学研究センター^C

Optical properties of anthracene in single fluorene crystal

—Pressure effect—

Department of Physics, Graduate School of Natural Science, Konan University^A

Quantum Nano-Technology Laboratory in Konan University^B

Research Center for Solar Energy Chemistry, Osaka University^C

Abstract

Samples grown by Gas Phase Crystal Growth Method(GPCGM) include insufficient concentration of anthracene molecules to observe large anthracene clusters. For fabrication of high concentration samples, Cell Method(CM) is expected to be suitable. In this report, we compare the optical properties of samples fabricated by CM and GPCGM and discuss the pressure effect expected to CM samples.

1.はじめに

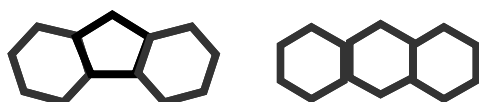
ポリマー中に分散させたアントラセン微粒子は、既に光学的性質が詳しく調べられている[1]。しかし、ポリマー中では微粒子のエネルギー準位の不均一幅が大きく、構成分子数の少ない微粒子に期待されるエネルギーのとびを観測できなかった。

そこで、分散させるマトリックスとしてフルオレン単結晶を選んだ。マトリックスに必要な条件として、アントラセンの吸収領域で透明であること、アントラセンの添加が可能なことが挙げられる。フルオレンはこれらの条件を満たす。また、図1に示すように、分子の形もよく似ており、混晶になりやすいと考えられ、高濃度の試料の育成が可能であることが期待される。

ポリマーからフルオレン単結晶へと分散させるマトリックスを変えた結果、共鳴エ

ネルギー準位の不均一幅は大幅に減少し、アントラセンによる3種類の発光帯を観測できた。これらを高エネルギー側にピークをもつものから順にM,D,Tと呼ぶことにした。試料のアントラセン濃度が高くなるにつれ、M,D,Tの順に相対強度が強くなることがわかっている。T/Mの吸収強度比のアントラセン濃度依存性を図2に示す[2]。この図から、T/Mは濃度に比例して、増加していることがわかる。従って、Mはフルオレン単結晶中で孤立したアントラセン分子による発光と考えたとき、Tは隣り合ったアントラセン2分子による発光と考えられる。

さらに試料の濃度を上げたとき、光学的性質がどのように変化するか知りたいが、



fluorene

anthracene

図1. フルオレン分子とアントラセン分子

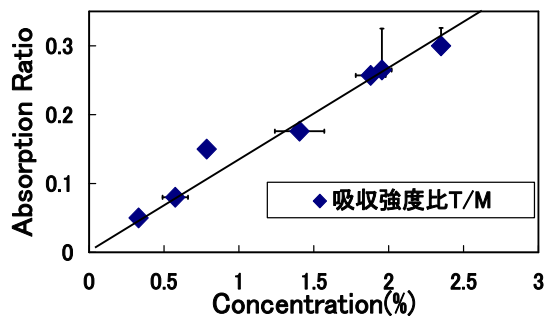


図2. 吸収強度比 T/M の濃度依存性

気相成長法ではアントラセン濃度の調節が難しく、仕込み濃度を上げて3%以上の濃度の試料を作製することができなかった。そこで、仕込み濃度が直接的に試料の濃度に反映されることが期待できるセル法を用いて作製を試みることにした。

セル法では、石英板とフルオレン混晶の熱膨張係数の違いにより、作製温度から測定温度まで冷却した際、試料の面に垂直方向の一軸性引っ張り圧力がかかることが予想される[3]。そこで、本研究では、これまでの気相成長法で作製した試料とセル法によって作製した試料で、アントラセン分子およびその集合体の光学特性がどのように変化するか比較し、圧力の影響について調べた。

2. 試料作製

セル法とは、あらかじめ目的の濃度で仕込んだ固体の試料を融解させ液体にし、2枚の石英板(石英セル)の間に毛細管現象を利用して流し込み、結晶を作製する方法である。具体的には、パイレックスガラス管に試料の混合粉末を入れ、くびれを作り両端を溶接した二枚の石英ガラス(石英セル)を入れる。それを真空封入し、ガスバーナーで試料粉末を加熱する。二種類の粉末が十分に融けた段階で石英セル内に試料を導入した後、自然冷却した。試料の厚みは干渉縞から判断して0.1 μm程度である。

今回、測定した試料の濃度および作製方法は次の表1の通りである。

試料名	濃度	作製方法
試料A	4.4%	セル法
試料B	0.73%	セル法
試料C	0.18%以下	気相成長法
試料D	2.4%	気相成長法
試料E	1.7%	気相成長法

表1. 試料の濃度と作製方法

3. 実験方法

試料をサンプルホルダーに入れ、クライオミニ(岩谷)のコールドフィンガーに取り

付け、3時間かけて約7Kまで冷やした。

発光スペクトルの測定では、Xeランプの光を分光器(Spex1000M)で分光したものを励起光とし、試料からの発光を分光器(ARC,SpectraPro-300i)で切り出し液体窒素冷却CCD(Roper Scientific, LN/CCD-400 EB)で検出した。装置分解能10cm⁻¹であり、感度補正は行っていない。吸収スペクトルは光源に重水素ランプを用いて、発光と同じ検出系で測定した。

4. 実験結果

図3に試料A・B・Eの吸収スペクトルを示す。黒線はb軸偏光の吸収スペクトルである。灰色の線はa軸偏光の吸収スペクトルであるが、Mの吸収においてb軸偏光と重なるように定数倍して表示している。気相成長法で作製した試料EではMの吸収が25900cm⁻¹より高エネルギー側に観測されている。26000cm⁻¹付近の0-0吸収領域は吸収が強いためピークエネルギーを

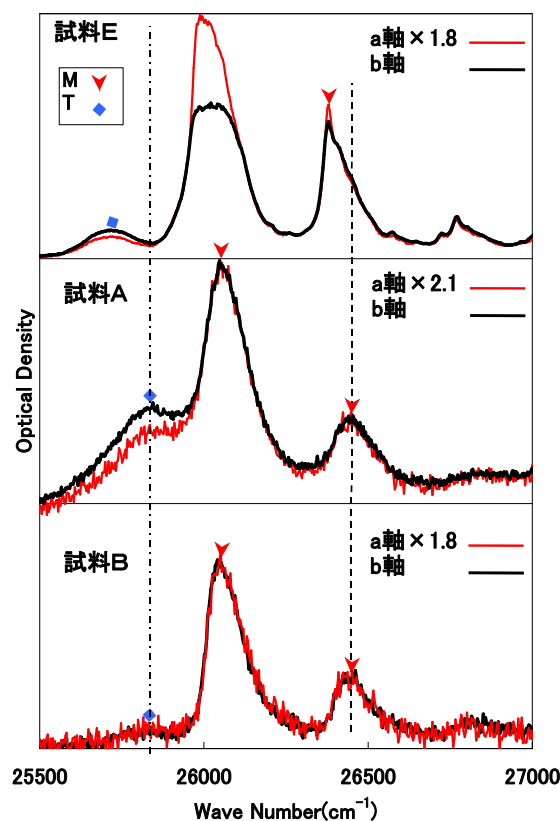


図3. 試料A、B、Eの吸収スペクトル(7K)

求められないが、 400cm^{-1} の分子内フォノンの放出を伴った $0-0+400\text{cm}^{-1}$ の吸収ピークエネルギーは 26380cm^{-1} であることがわかる。また、それらの低エネルギー側の 25700cm^{-1} に T の吸収が見られる。セル法によって作製した低濃度試料 B においては M の吸収が主に観測されており、 26430cm^{-1} に現れる $0-0+400\text{cm}^{-1}$ のピークのエネルギーを試料 E と比較すると、 50cm^{-1} 、高エネルギー側にシフトしている。また、セル法で作製した高濃度試料 A においては、T の吸収が M の $0-0+400\text{cm}^{-1}$ のピークと同程度の強度で現れている。試料 E のものと比較すると M に対する T の吸収強度が数倍大きくなっている。このことから、確かにアントラセン濃度が高いことがわかる。また、試料 A での T のピークエネルギーは試料 E に比べて 150cm^{-1} 程、高エネルギー側にシフトしている。

試料 A (セル法、高濃度)、B (セル法、低濃度) と試料 C (気相、高濃度)、D (気相、

低濃度) の 7K での発光スペクトルを図 4 に示す。気相成長法で作製した低濃度試料 D では M の発光、高濃度試料 C では T の発光が顕著に現れている。セル法で作製した試料の発光スペクトルを気相成長法で作製した試料と比べると、低濃度試料 B では、発光のピークエネルギーが M と同様なので、M の発光が現れていると考えられる。ただし、ピークの幅が広くなり、ピーク位置が 50cm^{-1} 程高エネルギー側にシフトしている。また、高濃度試料 A の発光は試料 C の T の発光と形状がよく似ているので T の発光と考えられるが、そのピーク位置は 200cm^{-1} 程高エネルギー側にシフトしている。吸収の場合では、気相成長法との T のピークエネルギー差は 150cm^{-1} であったことと比べると、セル法の試料 A での T の発光のストークスシフトは気相成長法の試料のものに比べて 50cm^{-1} 小さくなったことになる。

次に試料の偏光特性に関する結果を述べる。表 2 は、試料 A, B, E の M と T の吸収の偏光特性をまとめたものである。表の値は *b* 軸偏光と *a* 軸偏光の吸収強度比である。アントラセン分子の双極子モーメントは、分子の短軸方向を向いているが、*a* 軸、*b* 軸となす角を θ_a 、 θ_b としたとき、上の比は $\cos^2 \theta_b / \cos^2 \theta_a$ と等しくなる。セル法による低濃度試料 B と気相成長法の試料 E では M の吸収の値がともに 1.8 である。このことは試料 B と E でアントラセン分子の傾きが同じであることを示す。また、セル法で作製した高濃度試料 A では M の比が 2.1 とほかの試料より大きく、*b* 軸への傾きが大きいことがわかった。T の比は試料 A、E とともに M より大きく、A と E で比べると M と同様に A の方が大きかった。T の始状態は M より分子の *b* 軸への傾きが大きく、その傾きは試料 A が E より大きいことになる。

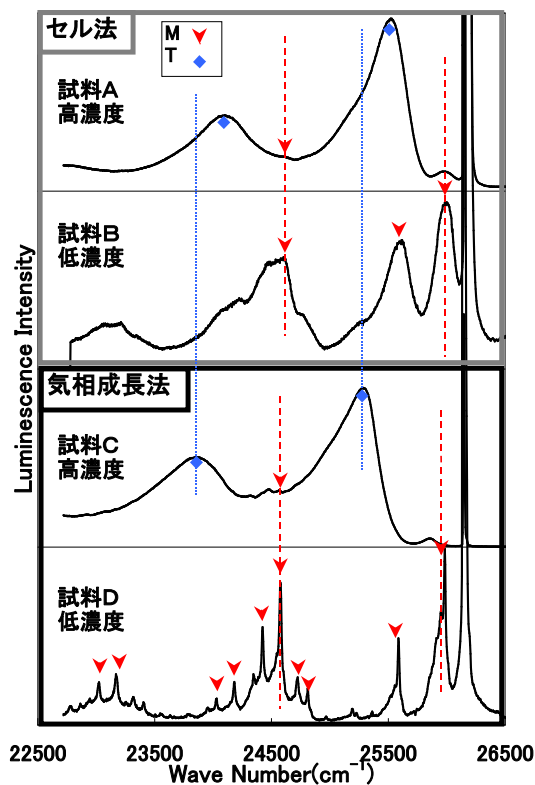


図 4.セル法、気相成長法の低・高濃度試料発光スペクトル(7K)

試料名	M(<i>b</i> 軸/ <i>a</i> 軸)	T(<i>b</i> 軸/ <i>a</i> 軸)
試料A	2.1	2.5
試料B	1.8	—
試料E	1.8	2.3

表 2.吸収スペクトル軸の傾き

図5に試料AのTの発光の偏光特性を示す。黒線はa軸偏光、薄い灰色の線はb軸偏光の発光スペクトルである。黒線を2.3倍すると太い黒線となりb軸偏光の発光スペクトルと重なるので、試料AのT発光のb軸/a軸偏光の発光強度比は2.3となる。Tの吸収の強度比は2.5なので、発光始状態においては基底状態よりも分子の短軸の向きがa軸側に振れていることになる。

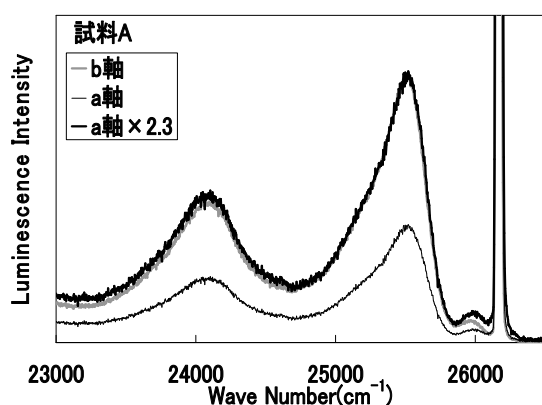


図5.試料A 発光スペクトル偏光依存

5.考察

セル法では、気相成長法よりも高濃度のアントラセン濃度 4.4%の試料を作製することができた。試料の濃度が高いことは吸収スペクトルにおいてMに対するTの吸収強度比が大きいことによっても確認できた。

セル法で作製された試料には引っ張り圧力がかかると考えられる。M,Tのピークの位置が気相成長の試料に比べてそれぞれ 50cm^{-1} , 150cm^{-1} 高エネルギー側にシフトしていたのは、この引っ張り圧力の効果でフルオレンマトリックスの格子定数が増大したためではないかと考える。また、発光Tのストークスシフトエネルギーが気相成長の場合と比べて 50cm^{-1} 減少したことは、励起状態での格子緩和が減少したことを示している。格子緩和の種類としては、Tの吸収に比べて発光はb軸/a軸の偏光強度比が減少したので、分子の短軸がa軸方向へ少し向きを変えるような緩和が考えられる。また、セル法で作製した試料Bについて発光スペクトルの幅が広がった理由は圧力

の不均一性によると考えられるが、試料の冷却が不十分で、スペクトル幅が広がった可能性も除外できない。

フルオレン結晶とアントラセン結晶の構造に対して、構成分子の短軸がa軸、b軸となす角の余弦の2乗の比 $\cos^2 \theta_b / \cos^2 \theta_a$ を計算すると、それぞれ2.2と7.9である。これは、アントラセンの方がフルオレンよりも短軸がb軸方向へ傾いているということである。これを踏まえて吸収スペクトルの偏光特性を考察すると、アントラセン濃度の濃い試料Aの方がM、Tともに比の値が大きくなるのは、濃度が濃くなるにつれて、アントラセン結晶に軸の傾きが近づいているからだと考えられる。MよりTの比が大きいことも、アントラセン2分子が隣り合うと、アントラセン結晶の配向に近づくと考えたと説明できる。

6.今後の課題

セル法の試料では、発光スペクトルにおいてM、Tについては確認できたが、Dを確認することが出来なかった。このため、Dが相対的に最も強くなる中濃度の試料を作製し、セル法での、低・中・高濃度試料の光学特性の確認が済めば、セル法を導入した本来の目的である、より高濃度の試料を作製し、2分子以上の集合体の光学特性を調べ、どのようにバルクアントラセンにつながるかを明らかにする。

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. Takeshima, K Mizuno and A.H. Matsui :固体物理 35 No.12(2000)p.961-967
- [2] 高野淳史, 青木珠緒, 水野健一:日本物理学会講演概要集 2007 秋季大会 23pPSA-105
- [3] N.Ohno, S. Hashimoto and M. Itoh:JPSJ 59(1990)1881.