

再沈法で育成された PVA 中ペリレンの 低温におけるホールバーニング

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

Low-Temperature Hole-burning spectroscopy of aromatic molecules perylene embedded in PVA by precipitation method

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. Sample has wide size distribution. Absorption and luminescence spectra were measured at 8.5K. The 0-0-400-luminescence-line decreased under strong irradiation. Luminescence-dip in phonon sideband was observed blue-shifting the exciting laser wavelength after burnout.

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、微粒子に興味をもた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法では 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、比較的発光効率が低いペリレンを採用する。また芳香族結晶は昇華しやすく強い光を照射すると試料に損傷を与えるので弱励起された研究が多いが、今回はPVAに埋め込まれている

ので強い光で励起することを試みる。

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]。ペリレン微粒子は Poly vinyl alcohol (PVA)をホストマトリックスに用い、再沈法で育成した[4]。

3. 測定結果・考察

3-1 再沈途中の溶液中微粒子の粒径分布

ペリレンのエタノール溶液(0.5mmol/l)をPVA水溶液(30g/l)に噴射、攪拌した後、ペリレン微粒子粒径分布を動的散乱法を用いて測定した(大塚電子株式会社製 FPAR-1000 を使用)。噴射後 3 分毎に粒径分布の時間経過を測定し、Marquadt 法により解析した。その典型的な例を図1(a)に表す。図 1(b)には平均粒径の時間経過を表した。噴射直後にあった小粒径が時間経過と共に減少し、逆に大粒径が増加していることがわかる。噴射直後の粒径は

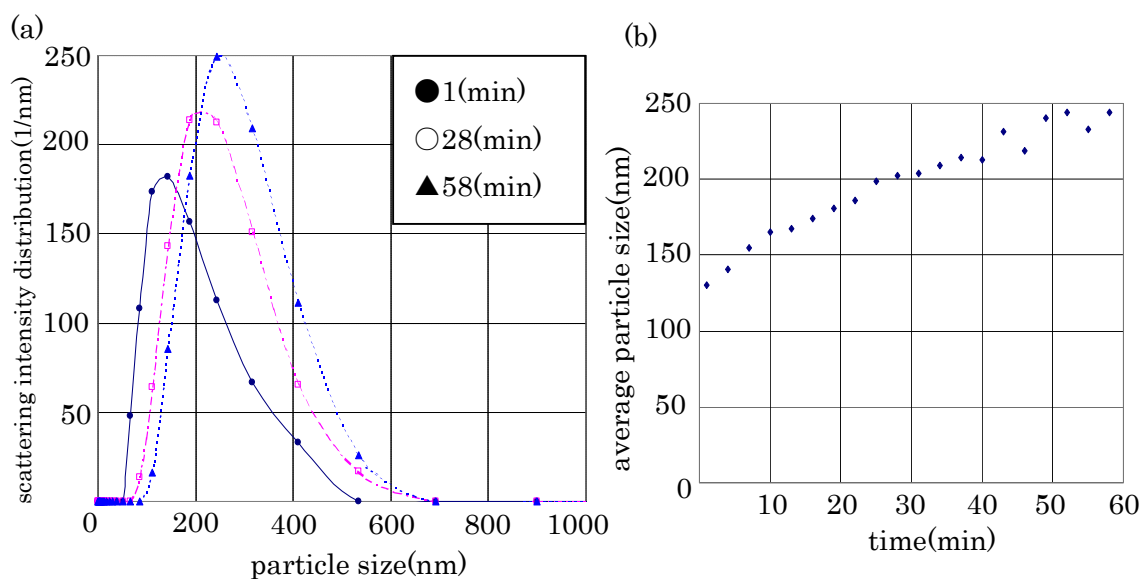


図 1: 動的光散乱法を用いて測定した、室温 PVA 水-エタノール溶液中ペリレンによる散乱強度分布の時間経過。a): 典型的な 3 種の時間による粒径分布。 b): 平均粒径の時間依存性

主に液滴に含まれるペリレン濃度と液滴のサイズに支配される。時間と共に粒径が大粒径化するのには、溶液中に浮遊するペリレン微粒子がブラウン運動し、微粒子同士が結合することによると考えられる。それは大粒径ほど拡散係数が小さいので経過時間と共に平均粒径曲線が緩やかになっていることから窺うことが出来る。この結果より溶媒の蒸発速度を調節して狙った平均粒径分布を持った試料を作製することが可能となる。

3-2 8.5K における吸収と発光スペクトル

今回の実験では小粒径の微粒子を多く含む試料にするため乾燥時間を出来るだけ短時間(3min40s)にし、PVA 薄膜中ペリレン試料の作製を行った。その吸収スペクトルを図 2 に示す。このとき W-lamp からの光を試料に照射し、透過光を分光器 (SPEX1403) に導き光電子増倍管で検出した。

次に発光スペクトル測定を行った結果を図 3 に示す。このとき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。そのとき試料は He 循環式冷凍機 Cryomini (岩谷瓦斯 CRT-006-2000) のコールドフィンガーに取りつけられ 8.5K に保たれた。約 17 cm^{-1} の半値幅を持つ励起光波長を変化させてそれぞれの発光スペクトルを測定した。図.3 発光のスペクトルは鋭いピークが励起光波長の変化に伴ってシフトする。これは分子の不均一幅又は微粒子の粒径分布中を選択励起することにより現れる発光と考えられる。

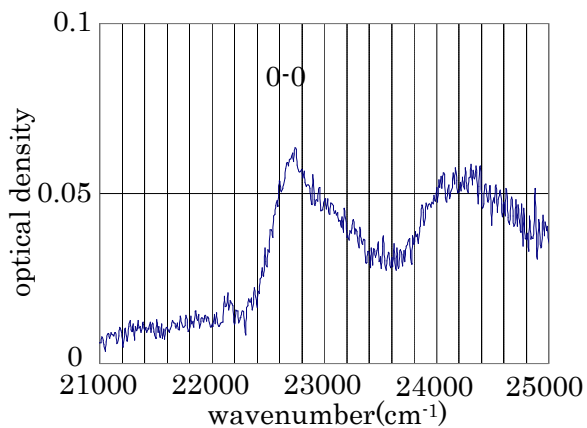


図 2: PVA 薄膜中ペリレンの 8.5K における吸収スペクトル

3-3 発光スペクトルのホールバーニング効果

次に励起光としてレーザー (Spectra Physics 製 Tsunami(Ti:SapphireLaser)) を $22570(\text{cm}^{-1})$, 1.05mW を用いて試料に照射した(半値幅 4cm^{-1})。

レーザー照射開始時の発光スペクトルは図 4(a)に表され, 0-0-400 ラインの強度が Phonon Side Band(PSB)に比べ高い。図 4(b)にはレーザー照射中における 0-0-400 ラインの強度と照射時間の関係がプロットされ, 発光強度が時間と共に減少し, そしてある強度で飽和することを表している。図 4(c)はレーザー照射 78 分間の 0-0-400 ラインと PSB の様子が示され, 照射開始時のものに比べ 0-0-400 ライン強度が約 1/3 に減り, PSB も若干減少している。

さらにレーザー照射強度を 30mW に上げ照射 1 時間後に発光測定を行うと図 5(b)が観測された。図 4(c)スペクトルよりもさらに 0-0-400 ラインが減少した。その直後にレーザー波数をレッドシフト(-15cm^{-1})させると図 5(a)のスペクトル, ブルーシフト(53cm^{-1})させると図 5(c)のスペクトルが観測された。図 5(a)のスペクトルはレーザー照射の前後で

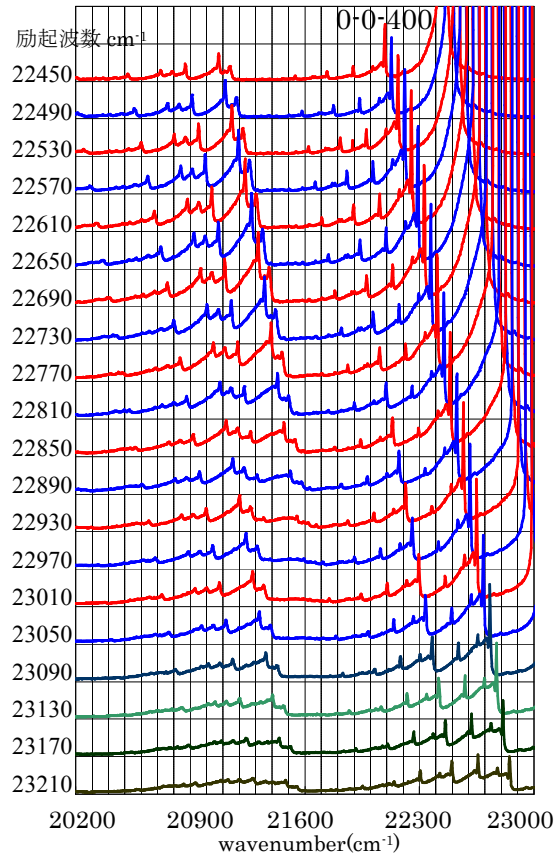


図 3: PVA 薄膜中ペリレンの 8.5K における発光スペクトル(励起波数のシフトと共に発光スペクトルがシフトしている)

形状に変化が見られないが図 5(c)スペクトルは PSB に著しい変化が見られる。図 5(b)

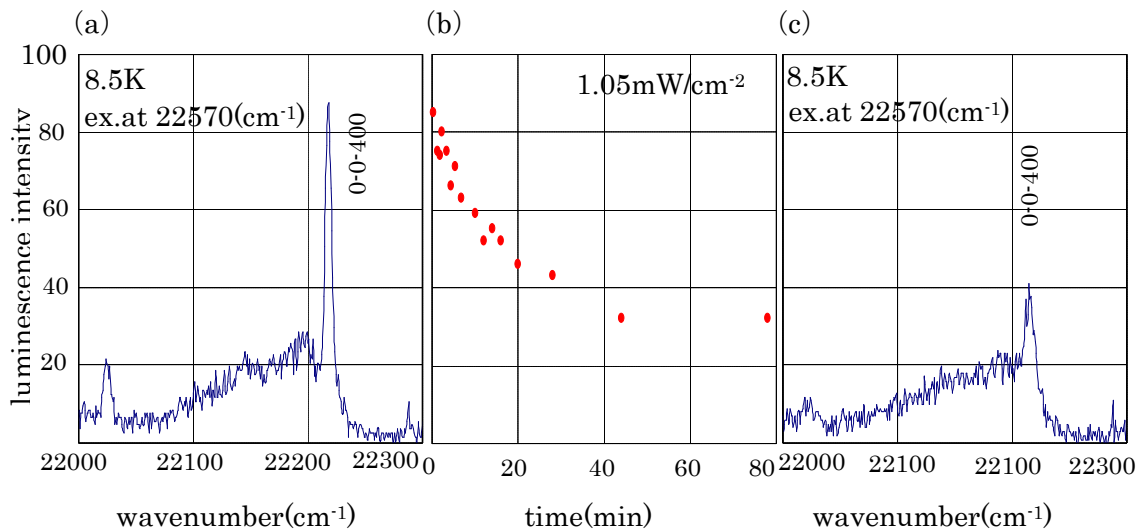


図 4: 試料の 0-0-400 ラインと Phonon Side Band(PSB)。a)スペクトルのレーザー照射直後。b):減少中の 0-0-400 強度の時間依存性。c):スペクトルのレーザー長時間照射後。

の共鳴励起に当る波長域に窪み、窪みの高エネルギー側に膨らみが出来た。それよりこの現象はホールバーニングの結果生じた発光の振る舞いであると考えられる。そしてレーザー照射後 3 時間暗所で放置すると 0-0-400 ラインが回復していた。これはホールバーニングの特徴でもある。

最低励起吸収エネルギーは大粒径ほど低い[1]ことから、もし共鳴エネルギーの分布が微粒子の粒径分布を反映しているとする、それが PSB 分布の形状にも反映され、共鳴励起にある微粒子がレーザー照射と共に減少し、暗所で放置すると増加していることになる。

芳香族分子においてホールバーニングが起るモデルは光化学的[5],[6], 熱的な変化[7]等が報告されており、分子の環境の不均一性に因るが、本研究では試料作製方法の観点から微粒子径の不均一性に因るものと言及したい。

4. まとめ

○PVA を用いた再沈法による試料作製は噴射後の経過時間に伴って平均粒径が大きくなる。溶媒を乾燥させる時間を調節することで希望の粒径分布をもった試料が得られる。

○低温における発光は励起光の波長を変化させると発光ピークもその変化に応じてシフトする。

○レーザーの強い光で照射すると 0-0-400 発光ラインの強度が減少する。発光強度の減少の度合いと飽和強度は励起光強度によって異なる。

○発光強度減少後、励起光をブルーシフトさせると PSB 中に窪みと新たな膨らみが観測された。

5. 今後の課題

○吸収スペクトルによるホールバーニングの観測。

○PVA 中ペリレンに於けるホールバーニング現象の由来の解明。

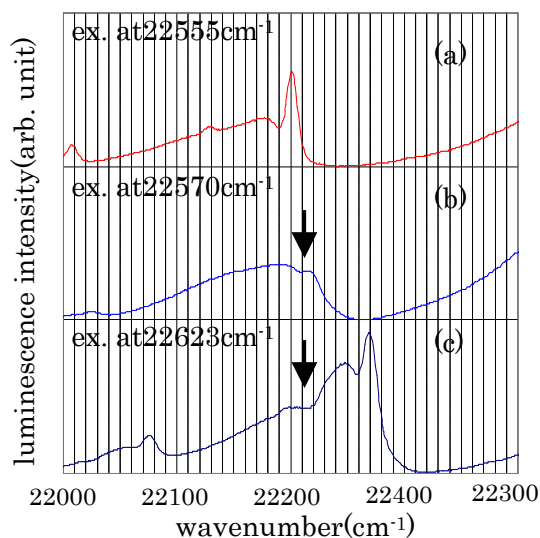


図 5:レーザー照射後における 0-0-400 ラインと PSB スペクトルの励起波数依存性

謝辞

本研究の動的光散乱法による粒度分布測定では大塚電子株式会社の FPAR-1000 を使用させていただきました。また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
- [5]Herbert Balzer, Dissertation, Universität Regensburg(2002)
- [6]A. A. Gorokhovskii, J. V. Kikas Appl. Phys. B 29, (1982) 235-250
- [7]U. Bogner, R. Schwarz Phys. Rev. B24, (1981) 2846-2849