

# フルオレン・アントラセン混晶の 吸収・発光の偏光特性 濃度依存性

高間 淳史<sup>A</sup>、青木 珠緒<sup>AB</sup>、水野 健一<sup>AB</sup>、平井 豪<sup>C</sup>、松村 道雄<sup>D</sup>  
甲南大学大学院自然科学研究科<sup>A</sup>、甲南大学 量子ナノテクノロジー研究所<sup>B</sup>  
立命館大学 理工<sup>C</sup>、大阪大学太陽エネ研セ<sup>D</sup>

**Polarization properties of absorption and luminescence of  
fluorene-anthracene mixed crystals - dependence on anthracene concentration -**

A. Takama<sup>A</sup>, T. Aoki<sup>AB</sup>, K. Mizuno<sup>AB</sup>, T. Hirai<sup>C</sup> and M. Matsumura<sup>D</sup>

*Department of Physics, Graduate School of Natural Science, Konan University<sup>A</sup>*

*Quantum Nano-Technology Laboratory in Konan University<sup>B</sup>*

*College of Science and Engineering, Ritsumeikan University<sup>C</sup>*

*Research Center for Solar Energy Chemistry, Osaka University<sup>D</sup>*

We fabricated mixed crystals of anthracene and fluorene in the whole concentration range by cell method and measured their optical properties. In the low anthracene concentration crystals, optical properties were similar to that observed in samples grown by vapor phase growth and were attributed to isolated anthracene molecules and two types of anthracene molecule pairs. In high concentration samples, Davydov splitting was observed in absorption spectra and luminescence with peak energy similar to that of bulk crystal was observed. It means that large cluster of the anthracene forms a domain of the anthracene bulk crystal. Polarization dependence of luminescence also supports the idea that structure of mixed crystal gradually approaches that of anthracene crystal as concentration increases.

## 1.はじめに

一般的に、1分子、2分子、・・・微粒子、バルク結晶と物質の構成分子数が多くなるほど、最低励起状態への吸収エネルギーは低くなっていく。まだ実験例が少ない、少数分子と微粒子の間の構成分子数での電子状態がどのようになっているのか、明らかにしたい。そこで、発光効率が良く、ポリマー(PMMA)中に分散させた微粒子[1]やバルク結晶についてよく調べられている、アントラセン分子を研究対象とする。そして、アントラセン分子と同程度の大きさを持ち、アントラセン分子の最低吸収エネルギーで透明なフルオレン分子の結晶中にアントラセンを分散させ、光学特性とそのアントラセン濃度依存性を調べてきた。気相成長法によ

って作製した試料ではフルオレン中に孤立したアントラセン1分子による発光帯Mと2分子による発光帯D1、D2が観測できた[2]。しかし、気相成長法では濃度5%以上の試料を作製するのが困難であるという問題があった。そこで、仕込み質量比がアントラセン濃度に反映されやすい、セル法を用いることにした。今回はセル法によって作製したアントラセン濃度0.1%~100%の領域での光学特性について、測定結果を報告する。

## 2.試料作製法

セル法とは、2枚の石英板(石英セル)の隙間に、毛細管現象を利用して、液体に融かした試料を流し込み、試料が冷えるときに石英板の隙間に規則正しく分子が

並び結晶が得られるという結晶成長法である。具体的には、アセトンにて洗浄した厚さ 1mm×縦 13mm×横 7mm の石英板を 2 枚用意し、それらを擦り合わせて、密着させてガスバーナーで熔接し、石英セルを作る。ガラス管にフルオレンとアントラセンの粉末と石英セルを仕込み、試料の酸化防止のために真空引きをし、Ar ガスを入れて封入する。ガラス管内の試料を加熱して融かし、よく混ぜ合わせる。その後、液体になった試料で、石英セルを浸し、セルの隙間に毛細管現象により、試料が流れ込ませ、自然冷却で凝固させ、結晶(混晶)を得た。

### 3. 実験方法

石英セルに入った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、急な温度変化による試料の破壊を防ぐために温度コントローラーでヒーターの出力を調節し 3 時間かけて約 10K まで冷やした。

発光スペクトルの測定においては、Xe ランプの光を分光器(Spex1000M)にて切り出したものを励起光として、試料からの発光を分光器(ARC,SpectraPro-300i)を通して液体窒素冷却型の CCD(Roper Scientific, LN/CCD-400EB)で検出した。装置分解能  $10\text{cm}^{-1}$  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 1 は試料を約 10K まで冷やしたときのアントラセン濃度約 0.1% から 100% までの励起波数  $26000\text{cm}^{-1}$  での発光スペクトル

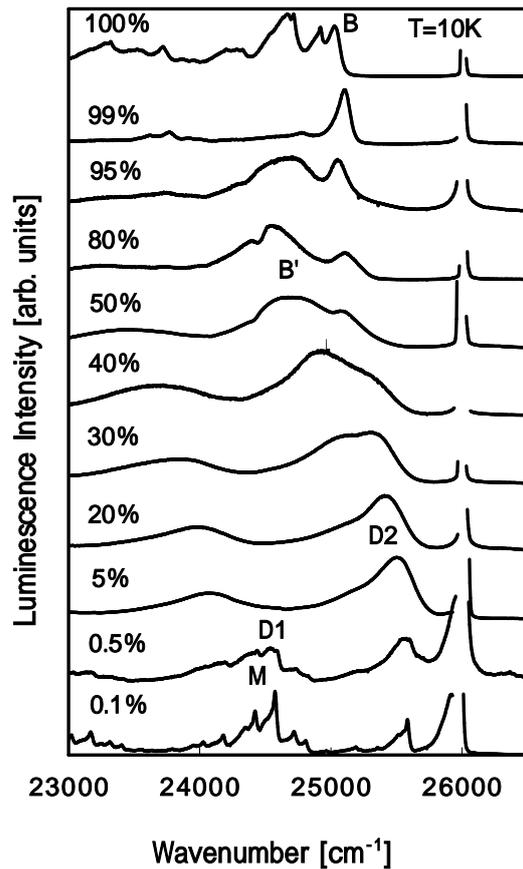


図 1. 発光スペクトルの濃度依存性  
10K、励起波数は  $26000\text{cm}^{-1}$   
濃度はアントラセン仕込み質量比

ルである。この励起エネルギーでは、試料中のアントラセン単分子や凝集体、バルク結晶的な領域の全てが発光する。図 1 の濃度 20% までの試料で観測できた発光帯は、気相成長でも観測できそれぞれ M、D1、D2 と呼んでいる。これらはそれぞれ、フルオレン中に孤立したアントラセン 1 分子による発光帯と二種類の 2 分子による発光帯である。30% から 100% の試料では、 $25000\text{cm}^{-1}$  付近に気相成長法で作製した試料では観測できなかった新たな発光帯を観測した。これを B と呼ぶ。50% 以上の試料では、さらに低エネルギー側に発光帯を観測でき、これを B と呼ぶ。

図 2 は約 10K で測定したアントラセン

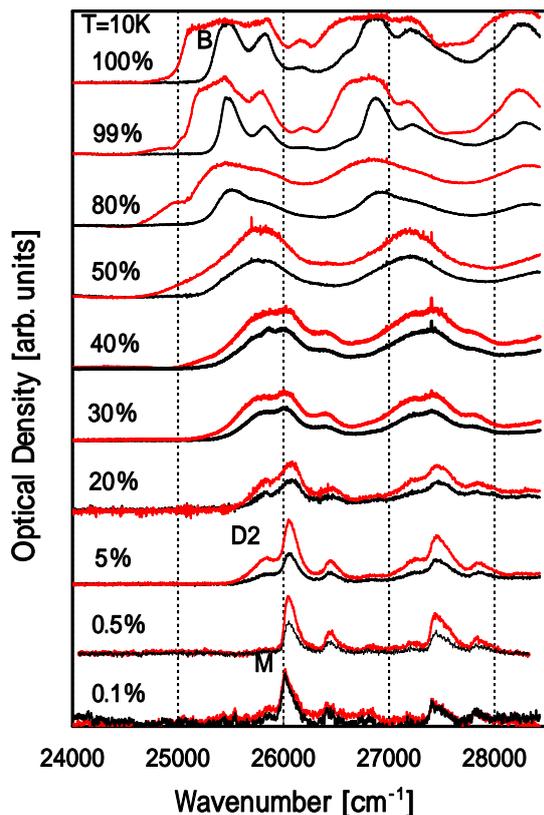


図 2. 吸収スペクトルの濃度依存性  
10K、濃度はアントラセン仕込み質量比

濃度 0.1% から 100% の試料の偏光と吸収スペクトルである。吸収強度が強い方が b 軸偏光に対応する。0.1% 濃度の試料では、M の吸収帯のみが観測でき、濃度 5% 程度から D2 の吸収帯があらわれる。また、30% 以上の濃度では、a 軸と b 軸での吸収の立ち上がり位置に差が生じ始めた。これは、ダビドフ分裂によって生じたと考えられる。

これらの測定結果より、発光 B が観測された濃度ではダビドフ分裂が観測されるので、発光 B はアントラセンバルク結晶的な領域での励起状態からの発光であると考えることができる。さらに、B は B よりも低エネルギー側に現れる発光であるため、アントラセンバルク領域に

フルオレンが不純物として混入し、励起状態が局在することにより生じる発光帯であると考えられる。また、同じ B の発光帯でも試料によってピーク位置がわずかにずれている。これは、試料の厚みがそれぞれ異なっており、厚みの違いから石英セルから受ける引っ張り圧力[3]が異なり、ピークシフトの大きさが異なることから生じた違いだと考えられる。

図 3 は、10K での濃度 30% の試料での、偏光発光スペクトルで、a 軸偏光および b 軸偏光での発光スペクトルと、a 軸偏光の発光スペクトルを発光帯 B、D1 のピークで b 軸偏光のスペクトルと重なるように定数倍したものである。それぞれの発光帯で重ね合わせる際に、a 軸偏光の発光スペクトルに掛けた数 (a 軸と b 軸での発光強度比) の濃度依存性を図 4 のグラフにプロットした。

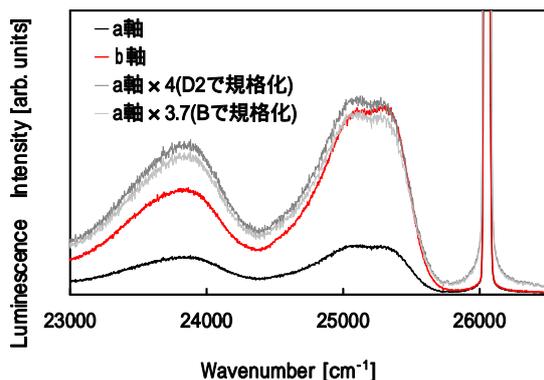


図 3. 偏光発光スペクトル 10K、a 軸と b 軸偏光の発光スペクトルと D2、B のピークで b 軸偏光のスペクトルと重なるように、a 軸偏光を定数倍したスペクトル。

図 4 を見ると、アントラセン濃度が濃くなるにつれて、a 軸偏光に対する b 軸偏光の強度が強くなっていることがわかる。濃度が 95% 以上の試料では、b 軸偏光の発光強度に対して a 軸偏光の強度があまり

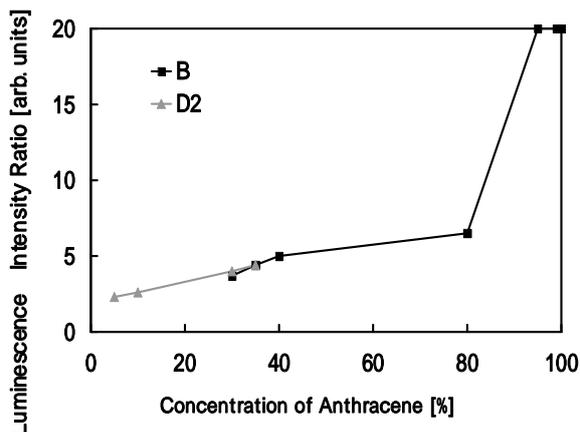


図 4. a 軸と b 軸偏光の発光強度比の濃度依存性。発光帯 D2 あるいは B のピークで二つの偏光方向のスペクトルが重なるように a 軸に掛けた数を様々な濃度で求めプロットした。

りに弱く  $b/a$  が 20 以上であるということしかいえなかった。アントラセン分子の遷移双極子は分子の短軸方向を向いているが、分子短軸はフルオレン結晶中よりもアントラセン結晶中の方で b 軸側に傾いている。このことから、濃度が濃くなるほどフルオレン結晶の構造からアントラセン結晶の構造に近づいていき、双極子モーメントの傾きが、より b 軸側へ傾いたために、b 軸偏光度が上がったと考えられる。また、アントラセンバルク的な領域ではダビドフ分裂が発生し、最低励起状態は b 軸偏光に対して許容となるので、偏光発光スペクトルを測定すると 0-0 遷移においては b 軸成分のみを観測できる。だから、ほぼ全域がアントラセンのバルク的な領域である 90%以上の試料では発光の a 軸成分はほとんど観測できない。

#### 4. まとめ・今後の課題

発光スペクトルのアントラセン濃度依存性では、アントラセン濃度が低濃度側から高濃度側にかけて、アントラセン 1

分子の励起状態からの発光帯 M、2 分子からの発光帯 D1、D2、バルク的な領域からの発光帯 B と B に不純物としてフルオレンが混じり励起状態が局在化することによる発光帯 B が観測された。偏光吸収スペクトルでは、濃度 0.1%では、M の吸収帯が観測でき、5%からは D2 の吸収帯が観測できた。30%以上の濃度では、ダビドフ分裂だと考えられる立ち上がりの差が観測でき、アントラセンバルク的な領域が形成されたことが示唆された。また、偏光発光スペクトルの a 軸と b 軸偏光の発光強度比からも高濃度の試料では、バルク的な領域が形成されて、ダビドフ分裂が起こっていることが示唆された。

今後の課題として、厚みの違いによってピークの位置がシフトする可能性があるため、試料の厚みを制御し、光学特性の厚み依存性を調べる。また、発光スペクトルでは、発光帯 B は試料中のアントラセンが偏析すると、他の発光帯と比べて強度が強くなり、スペクトルの形状が変化する可能性がある。だから、試料が偏析を起こすことによって、スペクトル変化するのかを確認する。

#### 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] 高間淳史、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.