

アントラセン分子凝集体の光学特性の母体結晶依存性

野田 健太^A、青木 珠緒^{A,B}、高間 淳史^A、水野 健一^{A,B}

甲南大学 自然科学研究科 物理学専攻^A、甲南大学 量子ナノテクノロジー研究所^B

Optical properties of molecules and clusters anthracene in the host crystal dependence

Kenta Noda,^A 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

Optical properties of clusters of anthracene molecules in different host crystals, fluorene and phenanthrene are investigated. Two differences were found. One is that only one kind of dimer center is found in phenanthrene crystals in contrast to two kinds dimer centers in fluorene. The other is that Stokes-shift energy of luminescence due to trimer or larger clusters is smaller for phenanthrene. Both differences are attributed to the difference in the smallest distance between two adjacent molecules (along *b*-axis) of two crystals.

1. はじめに

これまで、分子凝集体の構成分子数に依存して励起状態のエネルギーや性質がどのように変化するか、という興味から芳香族分子の凝集体について研究を行ってきた。微粒子についてはポリマーである PMMA 中に分散させた系に対して既に研究が行われている[1]。そこで、より少数分子の凝集体およびそのバルクとの関係を調べるため、規則正しい環境を与える結晶を母体とした、アントラセン添加フルオレン結晶についての研究が進められてきた[2][3]。

この研究で、フルオレン単結晶中のアントラセン 2 分子による発光には二種類があり、ひとつは格子緩和を伴わない比較的巾の狭い発光 D_1 、もうひとつは格子緩和を伴った巾の広い発光 D_2 であることがわかった。10%程度まで濃度を増加させると、3 分子以上の凝集体が出現することが期待されるが、そのような濃度においても観測される発光は D_2 型であった。このことは、アントラセンの 3 分子以上の凝集体においても、2 分子上に励起状態が局在して格子緩和した状態が発光始状態になっていること

を示していると考えられる。

芳香族結晶における電子格子相互作用因子 g の値は、いろいろな結晶に対して既に調べられており、図 1 に示したように最近接分子間距離 r と相関があることがわかっている[4]。 r が 5 以上の領域では、 r が大きくなると g が減少する傾向がある。アントラセン単結晶 (図 1(2)) においては g の値は 1 未満で自由励起子が安定になっている。フルオレン単結晶における r の値はアントラセンより小さくなっており、図中 で示したように、 g が増加することが期待される。よって、フルオレン中に添加されたアントラセンがフルオレン分子を置換す

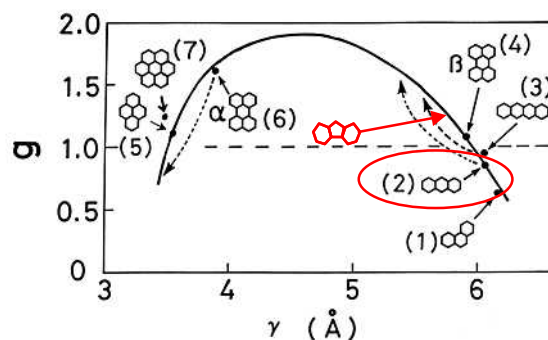


図 0 最近接分子間距離 r と励起子・格子相互作用の大きさ g との関係

る形で入るとすれば、小さな凝集体中でも 2 分子上に局在して格子緩和を伴った発光が優勢になると考えられる。

一方、フェナントレンはアントラセンより r の値の大きな結晶構造を持ち、図 1 の (1) に示されたフェナントレンの g の値は、アントラセンより減少している。よって、フェナントレン中のアントラセン凝集体においては格子緩和が抑制される可能性がある。今回は、10% までの濃度のフェナントレン-アントラセン (P-A) 混晶を作製し、その光学特性をこれまでに調べられたフルオレン-アントラセン (F-A) 混晶と比較して類似点および相違点を明らかにする。

2. 実験方法

・試料作製

P-A 混晶は気相成長法によって作製した。作製された単結晶薄片は昇華性があるため、6 の石英板上に少量のアロンアルファで貼り付け、リング状に切ったテフロンテープを介してもう 1 枚の 6 石英板との間に封入する。P-A 混晶の濃度は、フェナントレン粉末とアントラセン粉末の質量比（仕込み濃度）で調整する。育成された結晶の濃度は仕込み濃度とは異なるので、測定後の結晶をシクロヘキサンに溶かした溶液の吸収スペクトルにおけるフェナントレンおよびアントラセンの吸収強度比から求めた。

・測定方法

図 1 に光学系を示す。試料はクライオミニを用いて冷却し、低温測定は 10K で行った。吸収スペクトル測定では、重水素ランプを光源とし、偏光フィルターを使用して偏光特性も調べた。発光スペクトル測定では、Xe ランプの光を分光器 (Spex1000M) で 10cm^{-1} 程度の幅に切り出したものを励起光とした。検出系は吸収、発光スペクト

ル測定ともに、液体窒素冷却 CCD (Roper) 付き分光器 (Acton SpectraPro300i) を用いた。発光スペクトルの感度補正は行っていない。

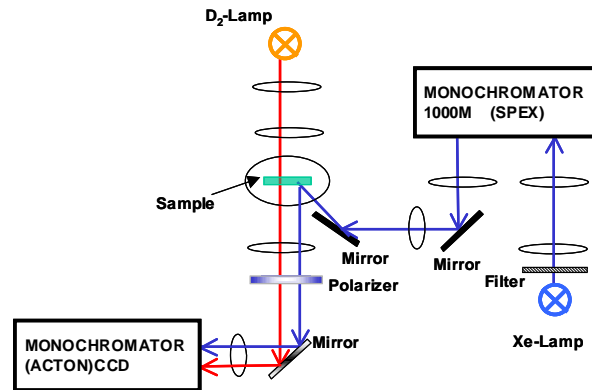


図 2 測定光学系

2. 実験結果および考察

図 3 に F-A 混晶および P-A 混晶の発光・吸収スペクトルのアントラセン濃度依存性を示す。フルオレン、フェナントレンともに最低濃度試料では吸収（吸収 M）と発光（発光 M）がともに鋭い構造からなっており、 26000cm^{-1} および 26100cm^{-1} の 0-0 遷移エネルギーを境に鏡像関係になっている（図 3(1),(a)）。これは母体結晶中の孤立アントラセン分子によるもので、構造は分子内フォノンによるものである。（図 3(a) の 27900cm^{-1} 付近の構造はフェナントレンによるものである）

濃度を増加させると（図 3(2),(b)）、吸収スペクトルの巾は広くなり、孤立アントラセン分子の 0-0 遷移の低エネルギー側がふくらむ（吸収 D_1 ）。発光スペクトルにおいては、吸収 D_1 と同じエネルギーに 0-0 遷移をもち発光 M と同様な分子内フォノンの構造を伴っている発光が、発光 M の各ピークの 100cm^{-1} 程度低エネルギー側が膨らむ形で現れる。発光 D_1 はストークスシフトがなく格子緩和を伴わない発光である。発光 D_1

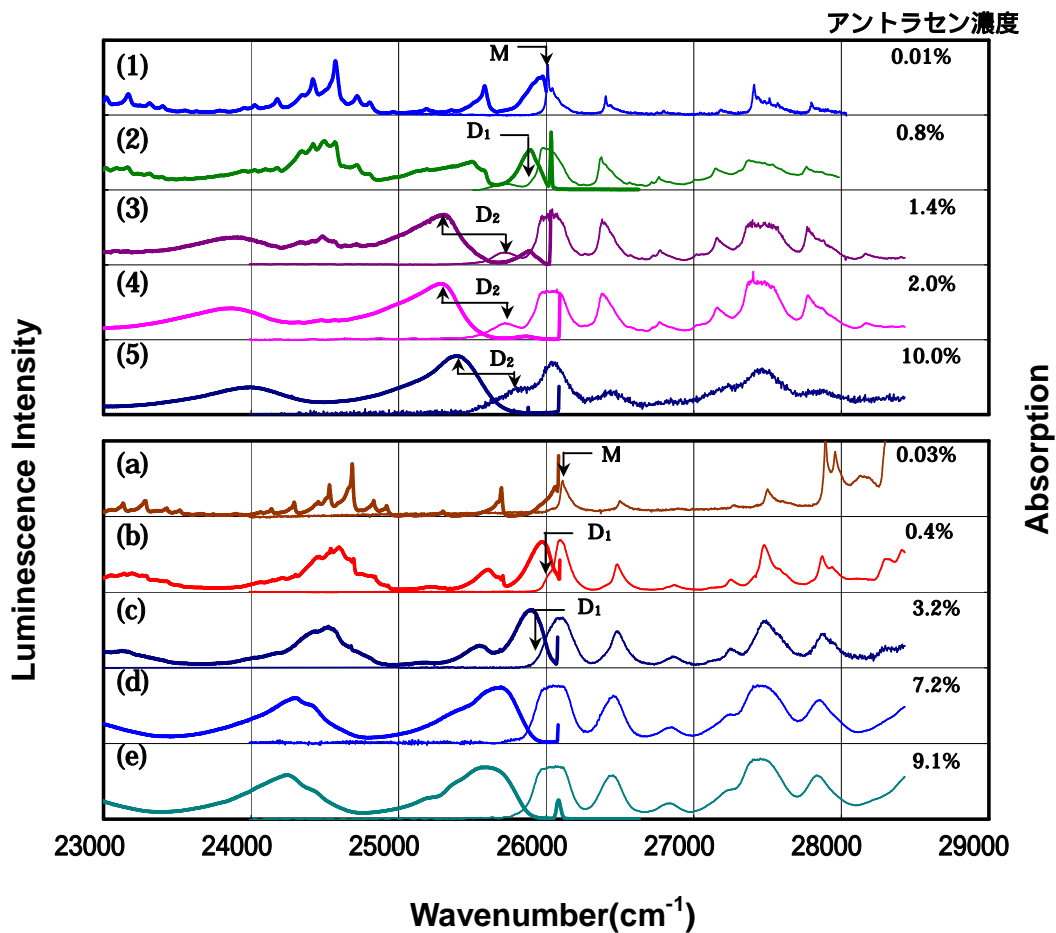


図 3 10K における発光・吸収スペクトルの濃度依存性の図。上, フルオレン アントラセン混晶、下, フェナントレン アントラセン混晶の図。

は濃度増加とともに孤立分子による発光Mの次に現れる発光なので、隣接アントラセン2分子による発光であると考えられる。フェナントレンにおいては濃度が3%になっても、発光スペクトルは発光D₁によるものである(図3(c))。

フルオレンにおいては、25700cm⁻¹に新しい吸収帯(吸収D₂)が吸収Mとは分離して現れる(図3(2-4))。吸収D₂に対応する発光は高濃度の試料で顕著になる25300cm⁻¹および23900cm⁻¹にピークをもつ巾の広い発光D₂である。この発光は400cm⁻¹ストークスシフトしており、格子緩和を伴った発光である。詳細は省略するが、発光D₂は分子間距離が最も短い**b**軸方向に並んだアントラセン対(**b**軸対)の上に局在し

た励起状態からの格子緩和を伴った発光と考えられる。発光D₁はD₂以外の配置のアントラセン分子対によると考えられる。フェナントレンにおいて発光・吸収D₂が3%の濃度でも現れないのは、フェナントレンの**b**軸方向の分子間距離rがフルオレンより長いこと、**b**軸対が他の配置から分離して現れないことだと思われる。

A-F 混晶は気相成長法では2%程度までしかアントラセンを添加することができないので、10%の試料(図3(5))はセル法[3]を用いて作製したものである。引っ張り圧力によってピークシフトしている[3]が、10%という高濃度においても発光はD₂型である。この濃度において3分子以上の凝集体がないとは考えがたいので、この結果

はアントラセン分子が3個以上集まった凝集体においても発光始状態は二分子上に局在した状態であることを示唆している。

フェナントレンにおいては、高濃度域でも吸収Mから分離した吸収は現れないが、偏光吸収スペクトルの結果より、吸収M、 D_1 の低エネルギー側裾に新しい吸収が高濃度領域で現れると考えられる。図3は図2(a)(b)(d)(e)の4つの試料に対してa軸偏光吸収スペクトルを定数倍してb軸のスペクトルと重ねて示したものである。低濃度の吸収スペクトル(図4(a)(b))では、b軸吸収が飽和している部分を除けば、二つの吸収スペクトルは全域でずれなく重なっている。このことは吸収Mと吸収 D_1 の偏光度が同じであることを示している。より高濃度の図4(d)(e)においては、最低吸収の低エネルギー側の領域 25800cm^{-1} 付近でb軸偏光成分が相対的に大きくなっている。このことは、吸収M、 D_1 よりもb軸方向に強く偏光した吸収(吸収T)が新たに現れたことを示している。吸収Tが現れるのに伴って、発光スペクトルは巾が広がりフルオレンに

おける発光 D_2 と似たような形状になる(発光T)(図3(d)(e))。しかし、そのピークエネルギー(高エネルギー側)は 25600 、 25700cm^{-1} と濃度に応じて変化し、は $100 \sim 200\text{cm}^{-1}$ 程度と小さい。このことはフェナントレン中のいろいろな配置の3分子以上の凝集体中に局在して、弱く格子緩和を伴った状態からの発光であると考えれば説明できる。発光Tが3%という高濃度(図2(c))でもまだあらわれなかった理由としては、P-A混晶ではアントラセンが均一に混じり易く、3分子以上の凝集体がより高い濃度までできにくい可能性が考えられる。フェナントレン結晶にはアントラセンが混じりやすいことは、気相成長法で高濃度試料の作製が可能であることから予想されることである。

よって、フルオレンとフェナントレンの母体としての違いは、アントラセンの混じりやすさとb軸方向の分子間距離rの違いによる。前者より、現れる凝集体の大きさと濃度の関係が変わる。後者からは、近接二分子間の相互作用や格子緩和の起こりやすさが変わり、二分子状態の種類が異なったり、3分子以上の凝集体の発光における格子緩和の程度が異なるといった違いが現れると考えられる。

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. 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 (2003) p.156-166.
- [2] T.Aoki-Matsumoto *et al.*: phys. stat. sol. (c) 3, No. 10, p3480-3483 (2006), 青木珠緒, 高間淳史, 水野健一:第17回光物性研究会論文集(2006)p9-12
- [3] 高間淳史, 青木珠緒, 水野健一, 平井 豪: 第18回光物性研究会論文集(2007)p19-22
- [4] K Mizuno, M.Furukawa and A. Matsui: J. Phys. Soc. Japan 60 (1991) 2768

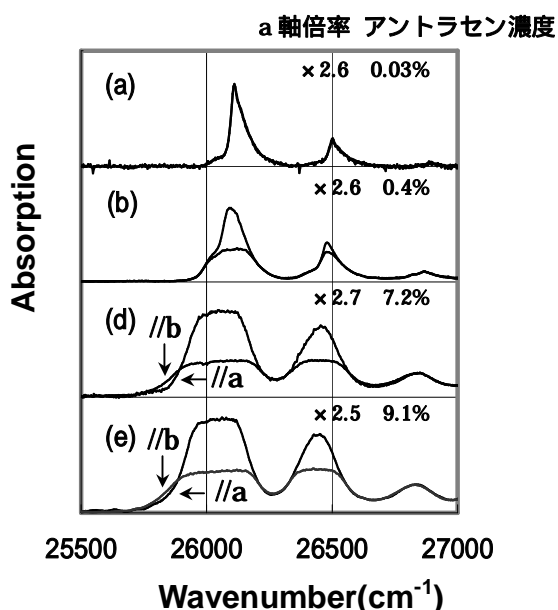


図4 フェナントレン アントラセン混晶の偏光吸収スペクトルの濃度依存性