

# アントラセン二分子状態が伴う格子緩和に対する母体結晶の影響

藤川 賢彦<sup>A</sup>、青木 珠緒<sup>B</sup>、水野 健一<sup>B</sup>

甲南大学 自然科学研究科 物理学専攻<sup>A</sup>、甲南大学 理工学部 物理学科<sup>B</sup>

## Effect of host crystal on lattice relaxation accompanying anthracene dimers

Yasuhiko Fujikawa<sup>A</sup>, Tamao Aoki-Matsumoto<sup>B</sup>, Ken-ichi Mizuno<sup>B</sup>

Department of Physics, Konan Univ.<sup>A</sup>, Faculty of Science and Technology, Konan Univ.<sup>B</sup>

Optical properties of anthracene dimers in three kinds of single crystals, fluorene, phenanthrene and carbazole, are compared. Stokes-shifted dimer luminescence was observed in fluorene and carbazole but not in phenanthrene. Difference in two host crystal systems is length of *b*-axis. It is concluded that *b*-axis length of host crystal controls lattice relaxation accompanying embedded anthracene dimers in excited state; lattice relaxation occurs in host crystals with short *b*-axis and does not occur in host crystals with long *b*-axis.

### 1. はじめに

これまで、フルオレンやフェナントレン単結晶中のアントラセン分子およびその凝集体について研究を進めてきた[1][2]。これらの研究で、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、格子緩和を伴わない比較的中の狭い発光(D<sub>1</sub>)と格子緩和を伴った中の広い発光(D<sub>2</sub>)、があることがわかった。しかし、フェナントレン単結晶中では発光 D<sub>2</sub>は現れなかった。この原因として以下のような考え方を提案してきた。[3]

種々の芳香族結晶に対して励起子格子相互作用因子 *g* の値が調べられており、最近接分子間距離 *r* に図 1 のように依存することがわかっている[4]。フルオレンやフェナントレンの *r* の値は 6 Å 程度であり、その付近では *g* は *r* の減少関数となっている。*r* の小さいフルオレンに対して期待される *g* の値は、約 1.3 であり、*r* が大きいフェナントレンの *g* の値の約 0.7 より大きくな

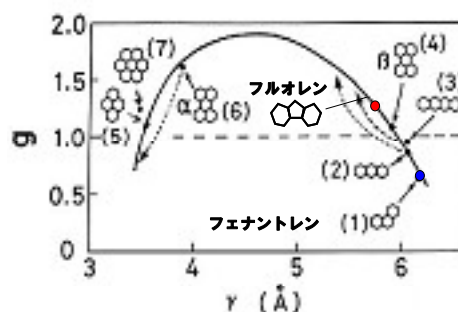


図 1. 最近接分子間距離 *r* と励起子・格子相互作用の大きさ *g* との関係

っている。*g* の値は格子緩和の起きやすさの指標と考えると、フルオレンの方がフェナントレンよりも格子緩和が起きやすいと考えられる。フルオレンやフェナントレンに添加されたアントラセン分子はホスト分子を置換する形で入り、隣接アントラセン対の分子間距離はホストの分子間距離とほぼ等しくなると考えられる。したがって添加されたアントラセン2分子に対しても *g* の大きい母体中は格子緩和が起きやすいと予想される。このような理由でフルオレンでは D<sub>2</sub> が現れ、フェナントレンでは現れな

かったのではないかと考えてきた。

今回は最近接分子間距離がフルオレンとほぼ同程度のカルバゾールを母体結晶とし、その中に添加されたアントラセン分子の光学特性を調べた。その結果をホスト分子がフルオレンやフェナントレンの場合と比較し、異なる母体結晶中のアントラセン二分子について議論する。

## 2. 実験方法

### ・試料作製

カルバゾールは市販の粉末をゾーン精製し、アントラセンはゾーン精製された市販試薬を用い、気相成長法によってカルバゾール-アントラセン(C-A)混晶を作製した。作製された単結晶薄片は昇華性があるため、7φ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枚の石英板との間に封入す

る。試料のアントラセン濃度は、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カルバゾール及びアントラセンの吸収強度比から求めた。

### ・測定方法

試料はクライオミニを用いて冷却し、10Kで測定を行った。偏光吸収スペクトル測定はタングステンランプを光源とし、発光スペクトル測定では、Xeランプの光を分光器(spex1000M)で10cm<sup>-1</sup>程度の幅に切り出したものを励起光とした。検出系は液体窒素冷却 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。

## 3. 実験結果および考察

図3にC-A混晶およびフルオレン-アントラセン(F-A)混晶、フェナントレン-アントラセン(P-A)混晶の発光・吸収スペクトルの

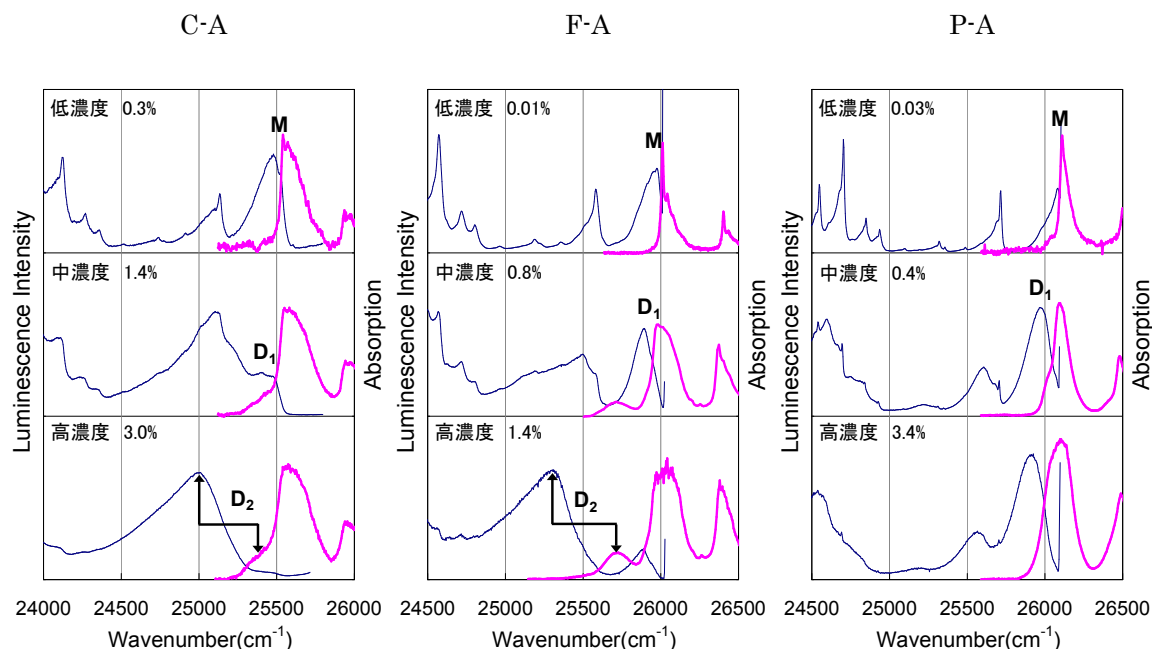


図3. 10Kにおける発光・吸収スペクトルの濃度依存性の図。左、カルバゾール-アントラセン混晶、中央、フルオレン-アントラセン混晶、右、フェナントレン-アントラセン混晶の図。細線は発光スペクトルを太線は吸収スペクトルを示す。

アントラセン濃度依存性を示す。まず F-A、P-A 混晶に注目する。両者とも低濃度試料では孤立アントラセンによる吸収(吸収 M)と発光(発光 M)が  $26000\text{cm}^{-1}$  および  $26100\text{cm}^{-1}$  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 低濃度)。鋭い構造は分子内フォノンによるものである。表 1 に吸収 M の偏光比から求めた孤立アントラセン分子の短軸と  $b$  軸の角度  $\theta_b'$  を宿主分子の短軸と  $b$  軸のなす角  $\theta_b$  とともにまとめた。 $\theta_b'$  と  $\theta_b$  の値が近いことは、アントラセンが母体分子を置換して入っていることを支持する結果である。

濃度を増加させると(図 3 中濃度)、孤立分子の 0-0 吸収の低エネルギー側がふくらむ(吸収  $D_1$ )。発光スペクトルでは、吸収  $D_1$  と同エネルギーに 0-0 遷移を持ち発光 M と同じ分子内フォノンの構造を伴った発光が、発光 M の低エネルギー側に現れる。発光  $D_1$  はストークスシフトがなく濃度とともに発光 M の次に現れるので、隣接するアントラセン 2 分子による格子緩和を伴わない発光である。

さらに濃度を増加させると(図 3 高濃度)、フルオレンにおいては中濃度でも現れていた  $25700\text{cm}^{-1}$  の吸収(吸収  $D_2$ )の強度が増加する。この吸収に対応する発光は  $25300\text{cm}^{-1}$  に 0-0 ピークをもつ中の広い発光  $D_2$  であり、ストークスシフト( $400\text{cm}^{-1}$ )があるので、格子緩和を伴った始状態からの発光である。 $D_2$  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)、 $D_1$  は  $D_2$  発光以外の配置のアントラセン対によるものと考えられる[2]。一方フェナントレンにおいては、 $D_2$  発光は現れず、 $D_1$  が現れ続ける。 $D_2$  発光の有無は、最も格子緩和の起きやすい配置であると考えられる  $b$  軸対の分子間距離が、母体結晶の  $b$  軸の長さ  $r$  と等しく、母体の  $r$  の違いによって格子緩和の起きやすさに違いが生じるためであると考えた。

次に、カルバゾールに注目すると、低濃度での吸収 M・発光 M の 0-0 エネルギーはフルオレンやフェナントレンよりも  $500\text{cm}^{-1}$  程低エネルギー側の  $25500\text{cm}^{-1}$  にシフトしている。これはカルバゾール分子に含まれる窒素の影響と考えられる。表 1 の  $\theta_b'$  と  $\theta_b$  の値はカルバゾールの場合も近く、アントラセンは母体分子を置換して入っていると考えられる。中濃度においては  $25400\text{cm}^{-1}$  に格子緩和を伴わない隣接 2 分子による発光  $D_1$  が現れる。さらに濃度を増加させると、 $D_1$  の低エネルギー側  $25000\text{cm}^{-1}$  にフルオレンと同様にストークスシフトした格子緩和を伴った始状態からの発光  $D_2$  が観測される。 $D_2$  の吸収は M の吸収のすそにありピーク位置が判断しにくい  $D_2$  発光は約  $350\text{cm}^{-1}$  ストークスシフトしていると考えられる。最近接分子間距離がフルオレンと同程度に短いカルバゾールにおいて発光  $D_2$  が現れたことは、母体結晶の最短分子間距離が添加されたアントラセン二分子の格子緩和を支配するという上記の考え方を支持するものである。

図 3 の F-A 高濃度における発光・吸収スペクトルとセル法で作製した F-A 混晶の発光・吸収スペクトルを図 4 に示す。セル法で作製した F-A 混晶は気相成長法で作製した F-A 混晶より高エネルギー側に発光・吸

	フルオレン	カルバゾール	フェナントレン
$\theta_b'$	36.7°	31.3°	31.8°
$\theta_b$	34.5° [5]	29° [6]	30° [7]

表 1. 三種類の母体結晶の  $\theta_b$  および  $\theta_b'$

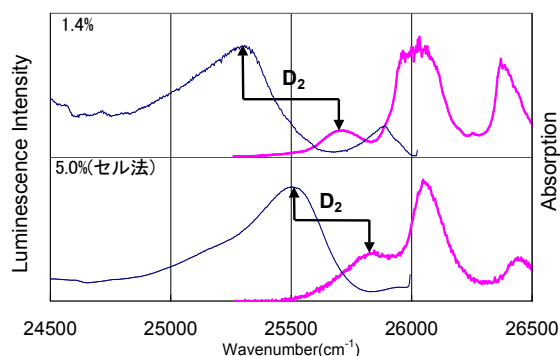


図4. 気相成長法で作製した F-A 混晶とセル法で作製した F-A 混晶の発光・吸収スペクトルの図。細線は発光スペクトルを太線は吸収スペクトルを示す。

収のピークが現れる。またストークスシフトの大きさは  $310\text{cm}^{-1}$  であり、気相成長法と比べて  $90\text{cm}^{-1}$  近く小さくなる。セル法で作製した結晶は、石英と比較して結晶の熱膨張率が大きいために、冷却する際に F-A 結晶が石英板に引っ張られるような力が掛かる。試料面は *ab* 面なので、この力によって *a* 軸、*b* 軸方向の分子間距離は引き伸ばされると考えられる。よって、この結果も、*b* 軸の長さが長くなると、格子緩和が抑制されることを示していると考えられる。

三つの母体の *b* 軸の長さアントラセン二分子に起因する発光の特性を表2にまとめた。まず、*b* 軸の長さが長いフェナントレンでは  $D_2$  発光が現れないのに対し、短いフルオレン、カルバゾールでは現れた。また、 $D_2$  発光のストークスシフトを比べるとフルオレンとカルバゾールで同程度の値である。これらの結果はホスト分子の最近接分子間距離が格子緩和の起き易さを決めるとする考え方と合う。

#### 4. まとめ

単結晶中に添加されたアントラセンの二分子状態に伴う格子緩和は、母体結晶の *b*

	フルオレン	カルバゾール	フェナントレン
<i>b</i> 軸の長さ(Å)	5.72[5]	5.73[6]	6.16[7]
$D_2$ 発光の有無	○	○	×
ストークスシフトの大きさ( $\text{cm}^{-1}$ )	400	350	—

表2. 三つの母体の *b* 軸の長さアントラセン二分子に起因する発光の特性

軸方向の分子間距離が長さ *r* に依存し *r* が短いと格子緩和を伴う2分子発光  $D_2$  が観測され、*r* が長いと観測されない傾向が3種類の母体結晶において確認された。また同一の母体結晶においても作製方法の違いによって *r* の長さが変化すると格子緩和の大きさが変化することが確認された。このことは母体によってアントラセン分子間距離を変えることにより、格子緩和の起き易さを制御できる可能性を示している。

#### 参考文献

- [1] T. Aoki - M. et al., phys. stat. sol. (e) **3**, No.10, p.3480 (2006)
- [2] T. Aoki - M. et al., J.Lumin. **129**, p.1531(2009)
- [3] 野田健太ら、第19回光物性研究会予稿集 II B-64(2008)
- [4] K. Mizuno, M. Furukawa and A. Matsui: J. phys. Soc. Japan **60**, p.2768 (1991).
- [5] D.M. Burns and J. Iball., Proc. Roy. Soc. **A227** (1954) 200.
- [6] M. Kurahashi, M. Fukuyo, A. Shimada, A. Furusaki and I. Nitta: BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN, **42**, 2174 – 2179 (1969)
- [7] J. Trotter, Acta Cryst. **16**, 605 (1963)