

## ペリレンナノ結晶の蛍光特性：温度依存性

(愛媛大学) ○佐々木志乃, 朝日剛

Fluorescence properties of perylene nanocrystal :  
Temperature dependence  
(Ehime Univ.)○Shino Sasaki, Tsuyoshi Asahi

【序】蛍光性有機ナノ粒子の発光特性はバルク固体や溶液分子とは異っており、粒子のサイズや形状に依存してその光学特性が変化することが知られている。代表的な例としてペリレンナノ結晶の蛍光スペクトルのサイズ依存性が報告されている。サイズが小さいほど、エキシマー発光のピーク波長が短波長にシフトしモノマー的な発光の相対強度が増大することがわかっている[1]。これは、サイズの減少とともにエキシマー状態のエネルギー準位が不安定化するためだと考えられる。ペリレンナノ結晶の蛍光スペクトルにおけるサイズ効果の機構を詳細に検討するため、蛍光スペクトルの温度依存性を測定した結果を報告する。

【実験】ペリレンナノ結晶は再沈殿法により作製した[2]。濃度 2.4 mM のアセトン溶液 0.1mL を、マイクロシリンジを用いてよく攪拌した水 10mL へ滴下した。注入後すみやかに攪拌を止め室温で 24 時間静置した。コロイド溶液を石英基板上に滴下し自然乾燥させ、基板上的ナノ結晶集団の蛍光スペクトルを測定した。アセトン溶液を基板上で再結晶させて得たバルク結晶に対しても同様の測定を行った。蛍光スペクトルの測定は顕微蛍光分光装置を用い、その概略図を図 1 に示す。

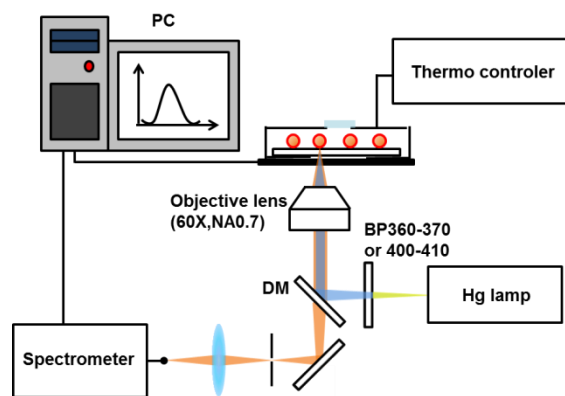


図 1 顕微蛍光分光装置の概略図

【結果】試料基板の温度を 15 から 60°C の範囲で変化させ測定した蛍光スペクトルを図 2 に示す。ナノ結晶ではバルク結晶と同様の 590 nm にピークをもつエキシマー発光が観測され、485 nm の自由励起子からの発光がみられた。温度上昇とともにナノ結晶の蛍光スペクトルはエキシマー発光の割合が減少し、自由励起子から発光の割合は相対的に増加した。図 3 に 485 nm の自由励起子からの発光のピーク強度  $I_M$  と 590 nm のエキシマー発光のピーク強度  $I_E$  の比をプロットした。一方、バルク結晶の蛍光スペクトルはこの温度範囲ではほとんど変化しなかった。

図 4 に  $\alpha$  型ペリレン結晶の自由励起子およびエキシマー状態のポテンシャル図を示す。ペリレンのバルク結晶では格子緩和エネルギーが十分に大きいため、電子励起エネルギーは 2

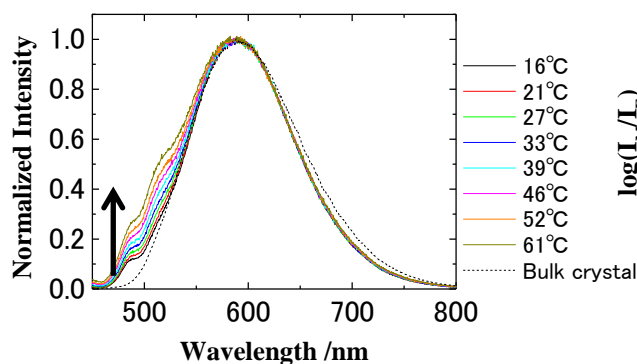


図2 異なる温度でのナノ結晶の蛍光スペクトル (破線はバルク結晶)

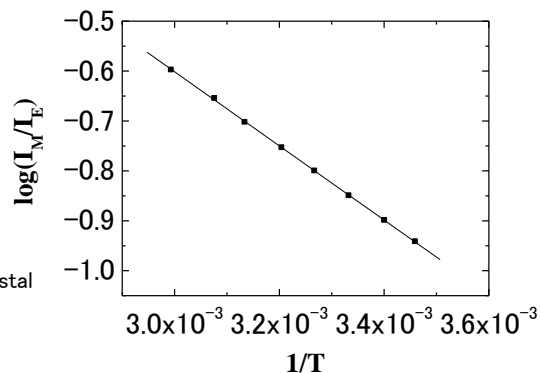


図3 自由励起子から発光強度( $I_M$ )とエキシマー発光強度( $I_E$ )の比  $I_M/I_E$  の温度依存性

分子間に局在化し、自己束縛励起子(エキシマー)を形成する。エキシマー形成の際の安定化エネルギーが自己束縛エネルギー $E_{st}$ である。自由励起子とエキシマー状態は室温で熱平衡であり、その発光の強度比  $I_M/I_E$  は、

$$I_M/I_E = k_M/k_E \exp(-E_{st}/(kT))$$

と表わされることが知られる。ここでの  $k_M$  および  $k_E$  はそれぞれ自由励起子およびエキシマーの輻射遷移速度定数である。ナノ結晶の  $I_M/I_E$  から  $E_{st}$  を見積もると  $E_{st} = 516 \text{ cm}^{-1}$  となった(図3)。バルク結晶では  $E_{st} = 650 \text{ cm}^{-1}$  であり[3]、バルク結晶と比べて自己束縛エネルギーが小さいということが示された。ペリレンナノ結晶の蛍光スペクトルにおけるサイズ依存性の機構として、比表面積が大きいナノ結晶では格子振動や硬さの低下が起こる。これらはエキシマーのエネルギー準位の不安定化を導き、その結果として粒子サイズに依存してピーク比が変化すると考えられている[1]。実験結果から得られたバルク結晶より小さいナノ結晶の自己束縛エネルギーはこの考えを示唆する結果となった。

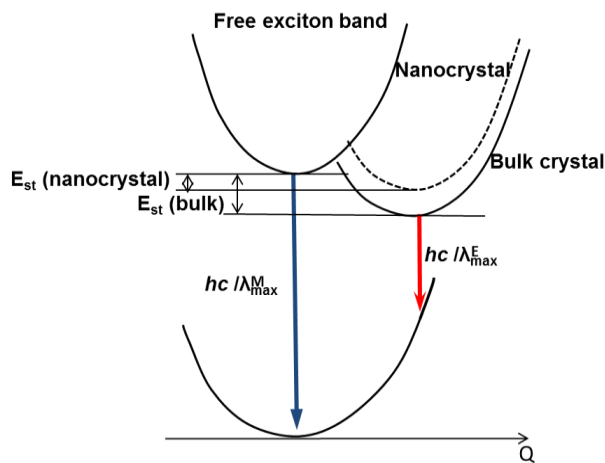


図4  $\alpha$ 型ペリレン結晶における自由励起子およびエキシマー状態のポテンシャルダイアグラム

#### 【参考文献】

- [1] T. Asahi, et al.; *Acc. Chem. Res.*, **2008**, 41, 1790
- [2] H. Kasai, et al.; *Jan. J. Appl. Phys.*, **1992**, 31, 1132
- [3] H. Nishimura, et al.; *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1980**, 49, 657