

アントラセン結晶の蛍光

北川知行*, 高橋欣弘*

The Fluorescence Properties in Anthracene Crystals

Chiko KITAGAWA, Yoshihiro TAKAHASHI

アントラセン結晶における蛍光の減衰時間の温度変化は、ダビドフ準位により説明できることが報告されている。しかし、常温以上の温度では、蛍光の減衰時間の温度変化は、三つの領域に分けて説明でき、 $300^{\circ}\text{K}\sim 450^{\circ}\text{K}$ では、温度消光により、 $450^{\circ}\text{K}\sim 480^{\circ}\text{K}$ では、再吸収効果の減少のため、蛍光の量子効率 η は減少しないが、蛍光の減衰時間は減少する。 480°K 以上では、結晶が溶融し、その状態での温度消光によるということがわかった。

§ 1 序論

アントラセン結晶における一重項励起子の蛍光は、吸収スペクトルと蛍光スペクトルの重なりによる再吸収の効果により大きく影響され、¹⁾ 蛍光の減衰時間は、この再吸収により長くなる。再吸収は、結晶の大きさが大きくなると、又温度が増加するにつれて増加する。

液体窒素温度より室温までの温度領域では、蛍光の減衰時間の温度依存性は、二つのダビドフ分裂による準位を考えることにより説明されている。²⁾ ここでは室温より溶融温度までの温度依存性について、再吸収の効果を考えて検討した。

§ 2 実験方法

測定に使用したアントラセン結晶は、市販のアントラセンをアセトンで洗浄し、ベンゼン溶液として再結晶を行い、更に高純度のもので得るため、無水マレイン酸を添加してエチレングリコールと共に蒸留を行う。そして最後にゾーン溶融法で精製したものを、内径約5mmのガラス管内に入れ、窒素ガスで置換後、封じて溶融し、液体窒素中に入れ急冷固化して製作したものを、そのまま使用した。

上記のようにして作られた試料は、簡単な電気炉内にセットし、蛍光の温度変化を測定した。温度測定には、試料のガラス管壁に銀ペーストを用いて取りつけられた銅-コンスタンタン熱電対を使用した。

蛍光スペクトル測定は、参考文献(3)と同様に、光源としてウシオ電機製 Xe ランプを使い、日立モノクロメーター (UV-VIS型) を通し、 $360m\mu$ の光を励起光として、電気炉内にセットした試料に照射し、その蛍光を日

立モノクロメーター (EPU-2A型) を通し、HTV-1P28 光電子増倍管で受け、その蛍光強度を、東亜電波製マイクロボルト計で測定した。尚、日立モノクロメーター (EPU-2A型) と HTV-1P28 光電子増倍管は、全体として標準タングステン電球を使って分光感度補正を行い使用した。

蛍光の減衰時間の測定も、参考文献(3)と同様の装置を使用して測定した。

§ 3 実験結果

図1は、アントラセン結晶の室温 (292°K) と 470.5°K における蛍光スペクトル、及び、 20°K における吸収スペクトルを示す。室温より高温になると蛍光強度が減少する。このスペクトルの面積より得られる蛍光の量子効率 η の温度変化は図2に示され、室温より 450°K 付近までと、それ以上では大きな違いが見られる。

ここで再吸収の効果を考えたと蛍光の減衰時間は、 a を再吸収の割合、時間 t での励起分子数を n とし、蛍光の減衰曲線が現象論的に一本の指数関数で示されるとすると、次式が成立する。

$$\frac{dn}{dt} = -\left\{ (1-a) P_f + P_q \right\} n \quad (1)$$

ここで、 P_f 、 P_q はそれぞれ蛍光及び消光の確率を示す。この時、蛍光の減衰時間 (τ) は次式で示される。

$$\tau = \frac{1}{(1-a) P_f + P_q} = \frac{\tau_0}{1-a\eta_0} \quad (2)$$

ここで、 $\eta_0 = P_f / (P_f + P_q)$ で再吸収を含まない時の螢

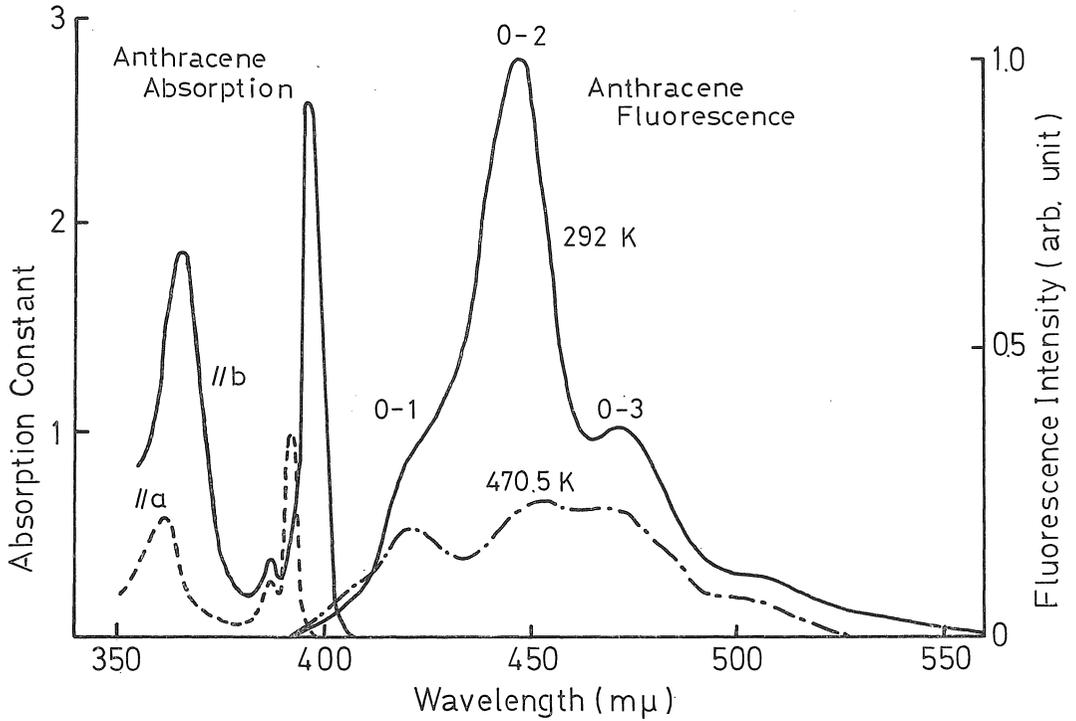


図1 アントラセン結晶の292°K, 470.5°Kにおける蛍光スペクトル及び20°Kにおける吸収スペクトル

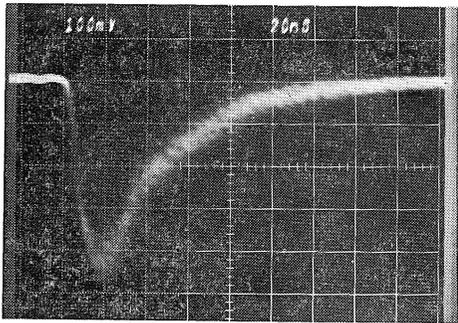


写真1 アントラセン結晶の300°Kでの
蛍光の減衰曲線

光の量子効率を現わし、 τ_0 は再吸収がないときの蛍光の減衰時間、すなわち $\tau_0 = 1/(P_f + P_q)$ である。(2)式より蛍光の減衰時間(τ)は再吸収がない場合より $1/(1-a)\eta_0$ 倍に増加する。測定される蛍光の減衰曲線は、写真1のように一本の指数関数で示されるので、蛍光の減衰時間(τ)は、(2)式で決定され、その温度変化は図2に示される。又、輻射遷移による減衰時間(τ_R)は τ/η で与えられ、同図にその温度依存性を示す。

§4 考察

アントラセン結晶の蛍光の温度依存性は、蛍光の量子

効率の温度変化(図2)で示されるように、室温より450°Kまでとそれ以上では違いが見られる。そこで蛍光の温度依存性を三つの温度領域に分けて検討する

- 1) 室温~450°Kの温度領域

再吸収があるときの蛍光の量子効率(η)は

$$\eta = \frac{(1-a)P_f}{(1-a)P_f + P_q} = \frac{(1-a)\eta_0}{1-a\eta_0} \quad (3)$$

で示される。今、 $P_q = S \exp(-\Delta E/kT)$ とおくと次式となる。

$$\eta = \frac{(1-a)P_f}{(1-a)P_f + S \exp(-\Delta E/kT)} \quad (4)$$

ここで、 S は頻度係数と呼ばれる定数で、 ΔE は活性化エネルギー、 k はボルツマン定数である。(4)式を変形すると。

$$\frac{1-\eta}{\eta} = A \exp(-\Delta E/kT) \quad (5)$$

ここで、 $A = S/\{(1-a)P_f\}$ となり、温度の逆数に対して $(1-\eta)/\eta$ をプロットすると図3の実線で示されるような関係が得られる。この直線の傾きより、 ΔE は0.26eVと求まる。ここでは、無輻射遷移の確率(P_q)の温度変化

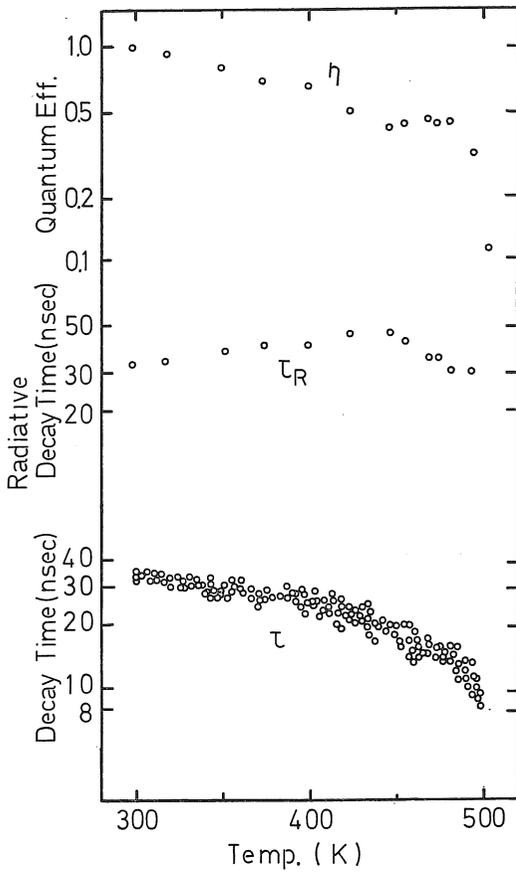


図2 アントラセン結晶の蛍光の量子効率 (η), 蛍光の減衰時間 (τ) 及び輻射遷移による減衰時間 (τ_R) の温度変化

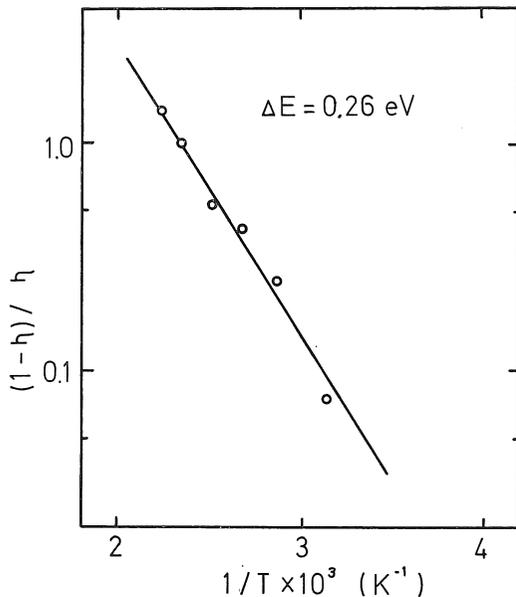


図3 $(1-\eta)/\eta$ と 温度の逆数 ($1/T$) の関係

よりも、再吸収の割合 (a) の温度変化が小さく、温度変化が無視できると考えられる。一方、輻射遷移の減衰時間 (τ_R) は、

$$\tau_R = \frac{\tau}{\eta} = \frac{1}{(1-a) P_f} \quad (6)$$

となり、再吸収の効果が温度と共に増加するものとする、 τ_R は増加することが予想される。図2で τ_R の温度変化はゆるやかであり、再吸収効果の温度変化は少ないと考えられる。

以上のことから、この温度領域では、蛍光の温度依存性は、主に、温度消光によると考えられる。

2) 450°K~480°K

この温度領域では、結晶は一部溶けた状態になっている。図2より η と τ の温度変化が異なる。ここで再吸収を含まない蛍光の量子効率 (η_0) と、再吸収の割合 (a) の関係を見ると、(3)式より a が減少すると η は増加するが、一方、蛍光の減衰時間 (τ) は減少する。この関係は図2に示される η と τ の温度依存性に一致する。すなわちこの温度領域では、再吸収が減少するために(6)式に示されるように、輻射遷移の減衰時間 (τ_R) も減少すると考えられる。一方、図1の蛍光スペクトルは、470.5°Kでは、その振動構造の0-1遷移に相当するスペクトルが、292°Kに比し大きくなっている。これは、再吸収が減少した証拠であると考えられる。このように、この温度領域での蛍光は、再吸収効果の影響が大きくなっていくと考えられる。

3) 480°K以上

480°K以上になると、アントラセン結晶全体が溶融してくる(アントラセンの融点は、489.2°K)。このため溶融後の蛍光の温度消光により、蛍光は急激に消光する。

以上のように、アントラセン結晶の蛍光の常温以上の温度における特性は、三つの部分に分けて考えられ、第1に 300°K~450°K では、その蛍光は温度消光により、第2に 450°K~480°K では、再吸収効果が逆に減少するため、蛍光の量子効率は減少しないが、蛍光の減衰時間は減少している。第3に480°K以上では、結晶が溶融した状態で、その状態での温度消光によると考えられる。

参考文献

- 1) J. B. Birks : Proc. Phys. Soc. 79 (1962) 494
- 2) Y. Takahashi and M. Tomura : J. Phys. Soc. Japan 31 (1971) 1100
- 3) 北川知行, 高橋欣弘, 竹松英夫 : 愛知工大研報 8 (1973) 191