

# ペリレン結晶及び蒸着膜の蛍光

北川知行\* 高橋欣弘\*

## The Fluorescence Properties in Perylene Crystals and Evaporated Film

Chiko KITAGAWA, Yoshihiro TAKAHASHI

ペリレン結晶には、 $\alpha$ 型と $\beta$ 型の結晶がある。 $\alpha$ 型の結晶及び、蒸着膜における、輻射遷移による減衰時間の温度依存性は、本来禁制である遷移が、対称性をこわす分子内振動が、加わることにより許容遷移になると考えられ、輻射遷移による減衰時間 $\tau_R$ は、 $1/\tau_R = \sum_i \alpha_i \coth \frac{h\nu_i}{2kT}$ で示される。この時、近似的に分子内振動を一成分だけと考えると、結晶では、 $\alpha=9.26 \times 10^8 \text{sec}^{-1}$ ,  $h\nu = 242 \text{cm}^{-1}$ , 蒸着膜では、 $\alpha=1 \times 10^7 \text{sec}^{-1}$ ,  $h\nu=282 \text{cm}^{-1}$ の分子内振動が得られた。

### § 1 序 論

ペリレン結晶では、ピレン結晶におけるような二量体構造をしている $\alpha$ 型と、アントラセン結晶のような単量体構造をもつ $\beta$ 型の二つがある<sup>1)</sup>。それぞれ、その蛍光スペクトルは、 $\alpha$ 型では、振動構造のない励起二量体特有の蛍光スペクトルを示し、 $\beta$ 型では、振動構造をもった蛍光スペクトルを示す。

本実験では、粒状のペリレン結晶及びペリレン蒸着膜における蛍光スペクトル、蛍光の減衰時間の測定を行なって、その蛍光の特性について検討した。

### § 2 実験方法

ペリレン結晶は、化学的に精製され、更にゾーン溶融法で精製したものを使用した。測定には、結晶を一樣の大きさの粒状にし、接着テープに接着し、窒素ガス雰囲気中で約180°Cの温度で1時間の熱処理を行なって使用した。一方、ペリレン蒸着膜は、ピレン蒸着膜の場合と同じ装置で、ガラス基板の上に蒸着したものを使用した。<sup>2)</sup>

これらの試料は、銀ペーストを使って、クライオスタット内の試料取付台に取付けた。温度測定には、銅—コンスタンタン熱電対を使用して測定した。

蛍光スペクトルの測定には、参考文献(2)と同様、ウシオ電機製Xeランプからの光を、日立UV-VIS型モノクロメーターを通して、360m $\mu$ の波長の光を試料に照射し、その蛍光を日立EPU-2A型モノクロメーターを通し、HTV-R446UR光電子増倍管で受け、東亜電波製マイクロボルトメーターでその強度を測定した。尚、日立EPU-2A型モノクロメーターとHTV-R446UR光電子増

倍管は、標準タングステン電球を使って、全体として分光感度補正を行なって使用した。

蛍光の減衰時間の測定は、参考文献(2)と同じ装置を使って測定された。

### § 3 実験結果

ペリレン結晶を粒状にすることによって、結晶表面には多くの欠陥ができ、そのために蛍光の減衰時間が短くなる。図1は、その様子を示したもので、各温度で、約10分、窒素ガス雰囲気中で熱処理して、室温で測定した蛍光の減衰時間である。明らかに熱処理温度と共に、蛍光の減衰時間は長くなっている。そして熱処理温度が約450°K以上では一定になっている。このことから粒状の試料は、表面の欠陥の影響のない状態になるように、窒素がガス雰囲気中で、約180°Cで、1時間の熱処理を行なった。

図2は、このような試料の293°Kと99°Kにおける蛍光スペクトルを示す。蛍光スペクトルは、励起二量体特

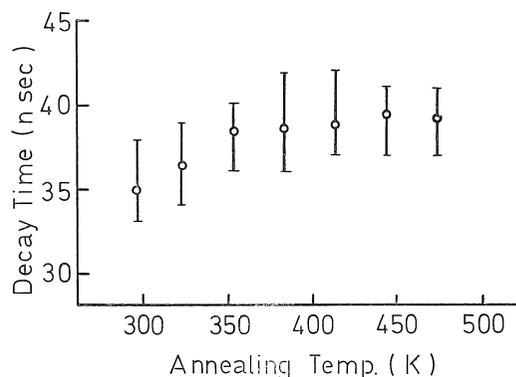


図1 ペリレン結晶の熱処理効果

有の、振動構造のないスペクトルで、低温になると蛍光強度が増加する。図3は、蒸着膜の287°Kと99°Kにおける蛍光スペクトルを示し、同じ励起二量体の蛍光スペクトルを示している。この蛍光スペクトルの面積より、蛍光の量子効率 ( $\eta$ ) を、各温度において求め、図示すると、結晶の場合、図4に、蒸着膜は、図5のようになり、同様の温度変化を示している。

写真1(a)は、ペリレン結晶の293°Kにおける蛍光の減衰曲線であり、写真1(b)は99°Kにおける蛍光の減衰曲線を示す。この減衰曲線を半対数方眼紙上にプロットすると、一本の指数関数で示されることから、参考文献(2)の(3)式によって蛍光の減衰時間 ( $\tau$ ) が決定される。蒸着膜の場合も同様に、蛍光の減衰曲線は一本の指数関数で示されるので、蛍光の減衰時間 ( $\tau$ ) も同様に求まる。こうして得られた蛍光の減衰時間 ( $\tau$ ) を室温から液体窒素温度までの範囲で図示すると、結晶の場合は図6に蒸着膜の場合は図7に示される。

一方、輻射遷移による減衰時間 ( $\tau_R$ ) は、 $\tau_R = \tau / \eta$  で示されるので、図4・図5及び図6・図7より結晶及び

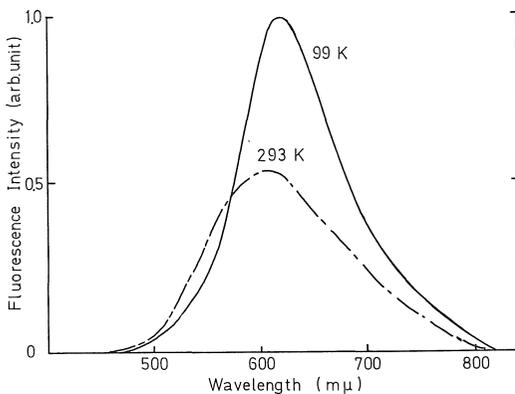


図2 ペリレン結晶の293°K及び99°Kにおける蛍光スペクトル

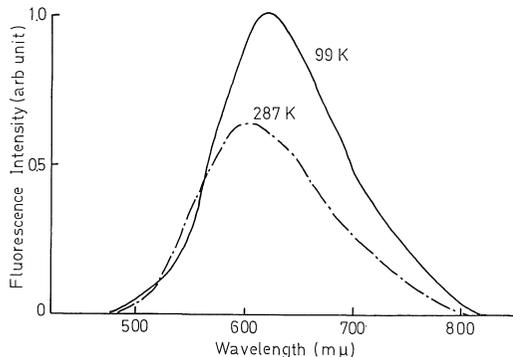


図3 ペリレン蒸着膜の287°K及び99°Kにおける蛍光スペクトル

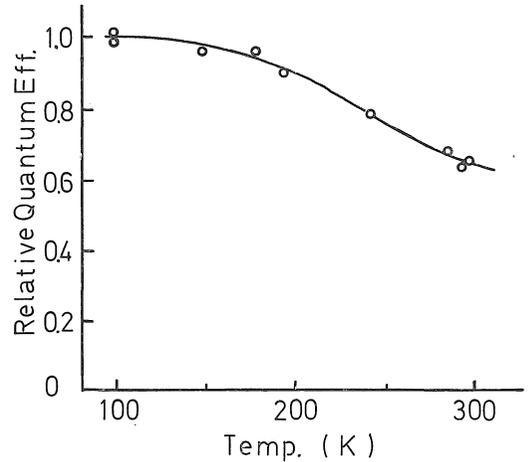


図4 ペリレン結晶の相対的な蛍光の量子効率の温度依存性

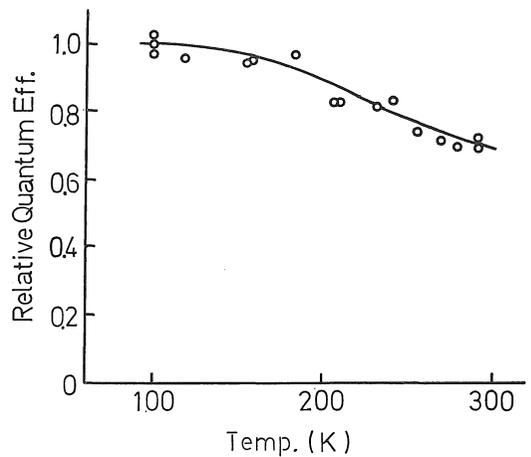
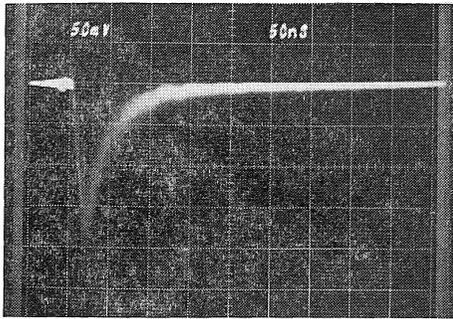


図5 ペリレン蒸着膜の相対的な蛍光の量子効率の温度依存性

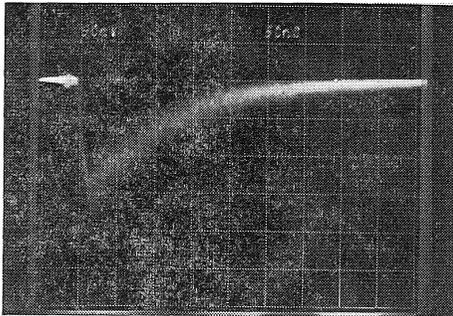
蒸着膜の場合の $\tau_R$ の温度依存性は、図8・図9のようになる。どちらの場合も同じように、 $\tau_R$ は高温になるにつれて減少している。これはピレン結晶の場合と異なっている。<sup>2)</sup>

#### §4 考 察

図2、図3に示すように、蛍光スペクトルの形、及び図6、図7に示すように蛍光の減衰時間が長いことから、粒状のペリレン結晶及び蒸着膜は、 $\alpha$ 型の結晶であ



(a) 293 °K



(b) 99 °K

写真1 ペリレン結晶の蛍光の減衰曲線

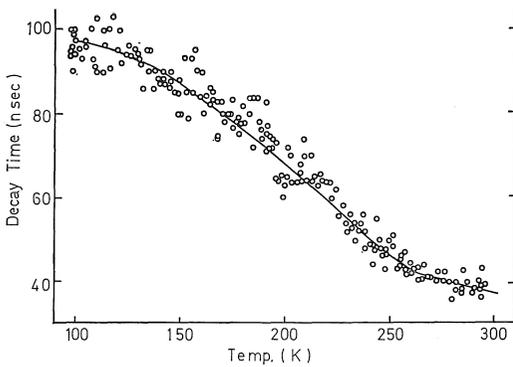


図6 ペリレン結晶の蛍光の減衰時間の温度依存性

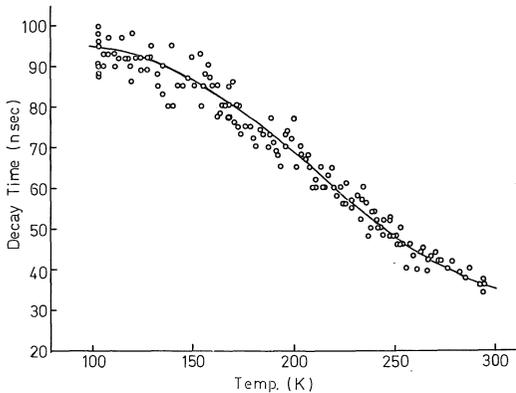


図7 ペリレン蒸着膜の蛍光の減衰時間の温度依存性

ると言える。

一般に、蛍光の減衰時間の温度変化の原因として次の三つが考えられる。

- (1) 温度消光による蛍光の減衰時間の温度依存.
- (2) ダビドフ分裂による、二つの準位に起因する蛍光の減衰時間の温度変化.
- (3) 0-0 遷移が禁制遷移で、分子内振動が加わることにより、許容遷移となるための蛍光の減衰時間の温度変化.

(1) の場合、輻射遷移による減衰時間( $\tau_R$ )は、温度によらず一定となる。これはピレン結晶の場合で、ペリレン結晶の場合にはあてはまらない。(2) の場合、ダビドフ分裂によって生ずる二つの準位からの遷移が関係することによる  $\tau_R$  の温度変化で、アントラセン結晶の場合、これによるものとして説明されている<sup>3)</sup>。しかし、

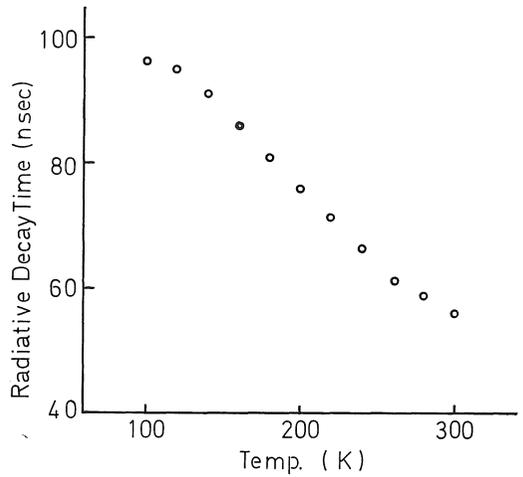


図8 ペリレン結晶の輻射遷移による減衰時間の温度依存性

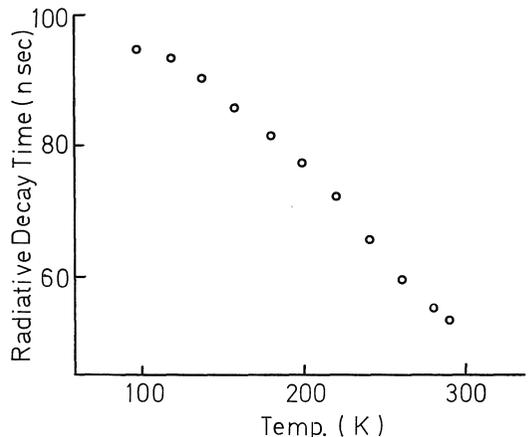


図9 ペリレン蒸着膜の輻射遷移による減衰時間の温度依存性

ペリレン結晶の場合は、この場合を考えると逆の温度変化となり説明できない。

以上のことから考えて、ペリレン結晶の蛍光の減衰時間の温度変化は、(3)の場合として解析してみる。(3)の場合、対称性をこわす振動準位がないとき、禁制である双極子遷移が、対称性をこわす振動が加わることにより許容遷移となる時、その振動子強度の温度変化は、

$$f = a \sum_i \alpha_i \coth \frac{h\nu_i}{2kT} \quad (1)$$

で示される。<sup>4)</sup> ここで、 $a$ 、 $\alpha_i$  は定数であり、 $\nu_i$  は対称性をこわす振動数である。よってペリレン結晶の場合も、遷移が禁制で、分子内振動が加わることにより、対称性が変わり、許容遷移となり、蛍光が観測されると考える。(1)式で振動子強度  $f$  は、輻射遷移による減衰時間 ( $\tau_R$ ) に反比例するので次式で示される。

$$\frac{1}{\tau_R} = \sum_i \alpha_i \coth \frac{h\nu_i}{2kT} \quad (2)$$

図10、図11は、図8、図9の  $\tau_R$  の逆数を温度に対してプロットしたもので、それぞれ結晶、蒸着膜の場合であり、○印で実験値を示してある。一方、(2)式で分子内振動が一つだけ関係するとして、(2)式を使って結晶の場合、 $h\nu=242\text{cm}^{-1}$ 、 $\alpha=9.26 \times 10^6 \text{sec}^{-1}$  として計算した結果を図10の実線で示す。ほぼ実験値と一致している。他方、蒸着膜の場合は、 $h\nu=282\text{cm}^{-1}$ 、 $\alpha=1 \times 10^7 \text{sec}^{-1}$  として計算した結果を図11に実線で示してある。この場合は、高温で実験値からはずれている。これは、分子内振動の他の成分が関係しているためと考えられる。一方、ナフタレン結晶においても同様の解析の結

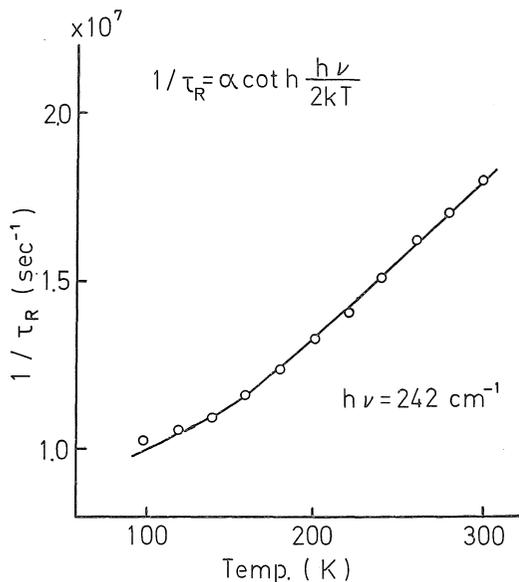


図10 ペリレン結晶の輻射遷移による減衰時間の逆数の温度依存性

果、 $h\nu=400\text{cm}^{-1}$  という値を得ている。<sup>5)</sup>

以上のように、ペリレン結晶の輻射遷移の減衰時間 ( $\tau_R$ ) の温度変化は、(2)式で示されるような、本来禁制遷移であるものが分子内振動が加わることにより、許容遷移になるものと考えられる。

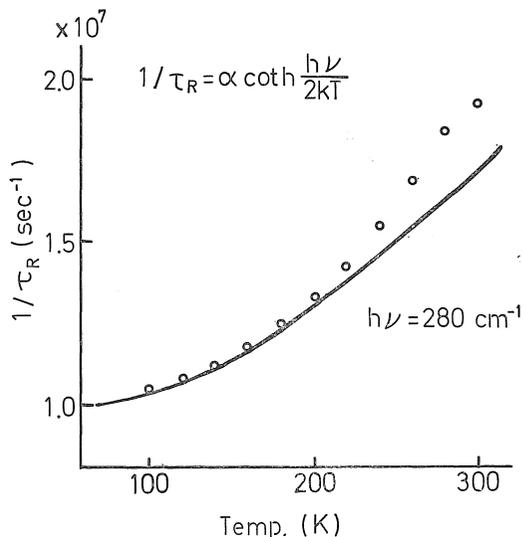


図11 ペリレン蒸着膜の輻射遷移による減衰時間の逆数の温度依存性

#### 参考文献

- 1) J. Tanaka : Bull. Chem. Soc. Japan 36 (1963) 1237
- 2) 北川知行, 高橋欣弘, 竹松英夫 :  
愛知工大研報 8 (1973) 191
- 3) Y. Takahashi and M. Tomura :  
J. Phys. Soc. Japan 31 (1971) 1100
- 4) A. p. Liehr and C. J. Ballhause :  
Phys. Rev. 106 (1956) 1161
- 5) k. Uchida, and M. Tomura :  
J. Phys. Soc. Japan, to be published