

4C01 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

(阪大院工¹, 東北大多元研², JST-CREST³) 朝日 剛^{1,3}, 松根英樹^{1,3}, 増原 宏¹, 笠井 均^{2,3}, 中西八郎^{2,3}

[序] ナノ結晶は限られた空間に原子・分子が閉じ込められていること、表面・界面の寄与が相対的に大きいことから、新しい結晶格子構造や光・電子物性などが期待され、活発な研究が行われている。しかし、ナノ結晶特有のサイズ、形状依存性の本質に迫るには、従来の集団系を対象とした「平均値」の測定では不十分であり、単一ナノ結晶の性質を調べることが必要不可欠である。そこで我々は、顕微分光と走査型原子間力顕微鏡を組み合わせた装置(図1)を開発し、それを用いた単一結晶の分光・形状測定によって有機ナノ結晶の分光特性とそのサイズ効果の機構解明を進めてきた[1,2]。本発表では、ペリレンナノ結晶の蛍光スペクトルのサイズ依存性について報告する。大きさが200 nm以下のペリレンナノ結晶の水分散液が、バルク結晶と異なる吸収・発光特性を示すことが報告されているが、そのサイズ依存性やメカニズムは未だに明確でない[3]。単一ナノ結晶の分光・形状測定によりペリレンナノ結晶の蛍光スペクトルのサイズ依存性を定量的に明らかにし、それらの結果を基にサイズ効果の機構について検討する。

[実験] 再沈澱法で作製したペリレンナノ結晶の水分散液を石英基板上にキャスト・風乾して測定試料とした。原子間力顕微鏡(AFM)を組み合わせた顕微発光分光システムを用いて、単一ペリレンナノ結晶のAFM像とその発光スペクトルを測定した。励起光源には超高圧水銀ランプを用いた。

[結果と考察] 測定例として、3つの単一ナノ結晶のAFM像と蛍光スペクトルを図2に示す。各結晶とも波長600 nm付近に極大を持つブロードなエキシマー発光(E発光)が観察された。これは α 形のペリレン結晶に特徴的なスペクトル形状である。しかし、バルク結晶に比べてエキシマー発光のピークは短波長側にシフトし、またモノマー性の発光(M発光、480 nm付近)の相対強度が高い。さらにナノ結晶ごとに、そのサイズや形状だけでなく蛍光スペクトルも異なることがわかる。M発光の相対強度が高い要因として、粒子表面近傍の分子の乱れやアモルファス性のドメインの影響が考えられる。しかし本システムを用いて、単一ペリレンナノ結晶の蛍光異方性測定を行った結果、M発光、E発光ともに大きな蛍光偏向為方性が観測された。このことはナノ結晶のM発光が結晶構造の大きな乱れに起因するのではなく、結晶状態の分子配列を反映した特性であることを示している。すなわち、単一ナノ結晶形状・分光測定によって、サイズ・形状に依存した蛍光スペクトルがこのナノ結晶の本質的な性質であることを示すことができた。

多数のペリレンナノ結晶の測定結果を図3にまとめる。サイズの減少とともにE発光の極大波長(λ_{\max})が短波長側にシフトし、またM発光のE発光に対する相対強度(I_M/I_E)が増大することが確認された。また、 λ_{\max} の短波長シフトおよび I_M/I_E の増加の関係、AFM観察から見積もった結晶体積(あるいはその3乗根)に対してよい相関関係があることがわかった。このようなサイズ依存性の結果は、ナノ結晶中ではバルク結晶に比べエキシマー状態の安定

化エネルギーが小さいことを強く示唆する。結晶中でのエキシマー生成は、結晶格子の歪(局所的な変形)をとめない、その安定化エネルギーは励起子 - 格子相互作用の強さに依存することが知られている。相対的に表面積の大きなナノ結晶では、表面(界面)自由エネルギーの寄与により格子エネルギーが変化し、その結果エキシマー状態がバルクに比べ不安定化することが予想される。実際、エキシマー安定化エネルギーが結晶の比表面積に比例して減少するモデルで実験結果を半定量的に再現することができた(図3中の破線)。これらの結果をサイズの減少に伴う結晶格子の「熱的ソフト化」の効果の観点から詳細に考察する。

[文献]

- 1) T. Asahi, H. Masuhara, in *Single Organic Nanoparticles*, H. Masuhara, H. Nakanishi, K. Sasaki, Eds., Springer, **2002**, pp 94 -108
- 2) V.V. Volkov et al. , *J Phys. Chem. B*, **108**, 7674 (2004)
- 3) H. Kasai, H. Kamatani, S. Okada, H. Oikawa, H. Matsuda, H. Nakanishi, *J. J. Appl. Phys.*, **35**, L221 (1996)

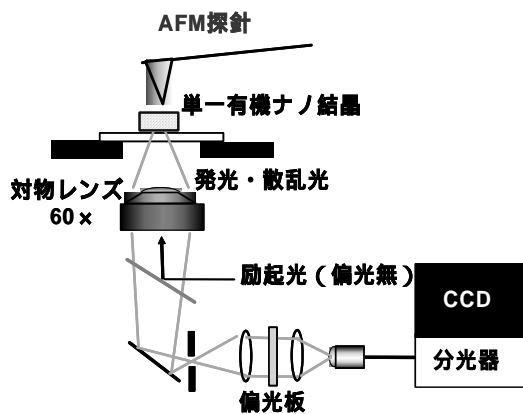


図1 単一粒子形状・分光測定装置

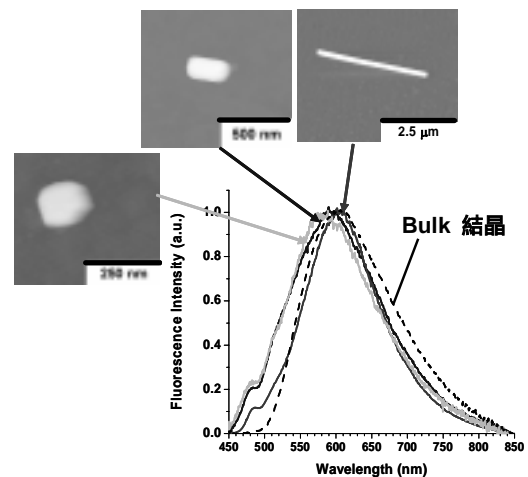


図2 3個のペリレンナノ結晶のAFM像と蛍光スペクトル。比較のためバルク結晶の蛍光スペクトルも示した。

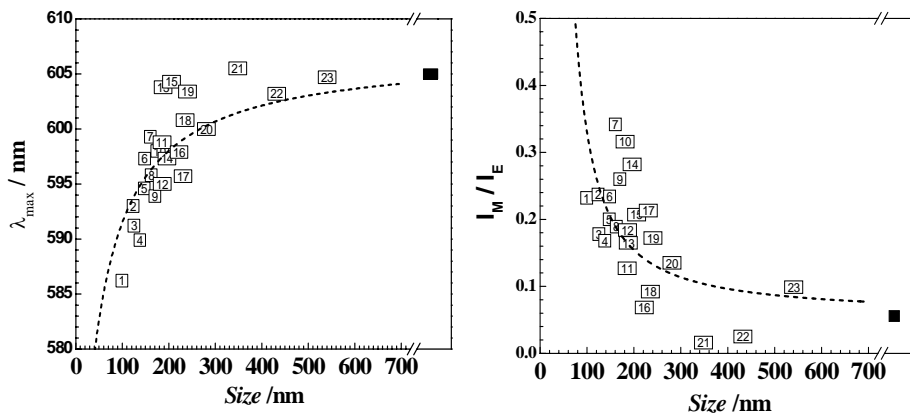


図3 ペリレンナノ結晶におけるエキシマー発光の極大波長 (λ_{max}) およびモノマー発光のエキシマー-E発光に対する相対強度 (I_M/I_E) のサイズ依存性