

4P003

ペリレン結晶の不安定相 (β -相) の新規作製方法とその分光分析評価
(産総研) ○矢後友暁、玉城喜章、古部昭広、加藤隆二

【序】ペリレン結晶は大きな電荷キャリア移動度を示すことから、有機電子材料の重要なモデルとして、その光学的また電気的特性に関する研究が進められている。ペリレンは、温度、圧力に依存して結晶構造が変化し、これまで α 相および β 相の2種類の結晶相が報告されている。常温、常圧の条件下では α 相が安定相、 β 相が不安定相である。有機結晶の物性は分子の性質に加え、その分子間相互作用つまり結晶構造にも強く依存することから、ペリレンは結晶物性の集合状態の影響を評価する格好のモデル系といえる [1]。しかし、常温、常圧下におけるペリレンの β 相結晶の作製法は確立されていない。これまで偶発的に得られる β 相結晶が分光研究に用いられてきた。今回、我々は制御した条件下で、 β 相のペリレン結晶が再結晶により選択的に生成することを見出したので報告する。

【実験】和光純薬から購入したペリレンは α 相の微結晶であった。このペリレンをトルエン溶液から2種類の方法で再結晶を行った。得られた結晶を蛍光顕微鏡で観察し、結晶形状と蛍光色を評価した。ペリレンの α 相および β 相結晶はそれぞれ橙および黄緑の蛍光を示すことから、2種の結晶相を容易に識別できる。

[再結晶法 1] ペリレン濃度 45 mM のトルエン溶液を 350 K まで熱した後、室温 (300 K) まで冷却することにより再結晶をおこなった。350 K においては、試料溶液はほぼ飽和している。冷却速度を変化させ、 α 相および β 相の比を評価した。

[再結晶法 2] ペリレンを溶かしたトルエン溶液を 350 K まで熱した後、この溶液を室温のスライドグラスに滴下した。スライドグラス上では、溶液の冷却およびトルエンの揮発により再結晶が起こる。試料溶液中のペリレンの濃度を変化させ、 α 相および β 相の比を評価した。

【結果】図 1 に再結晶法 1 によって、得られたペリレン結晶の蛍光顕微鏡画像を示す。溶液を急冷 (-30 K/min) することにより再結晶を行ったところ、黄緑の蛍光を示す β 相結晶が優先的に生成した。一方、溶液をゆっくり冷却 (-1 K/min) することにより再結晶を行った場合、橙色の α 相結晶のみが選択的に生成した。得られた結晶の粒形は、 α 相および β 相とも 100 μ m 程度であった。

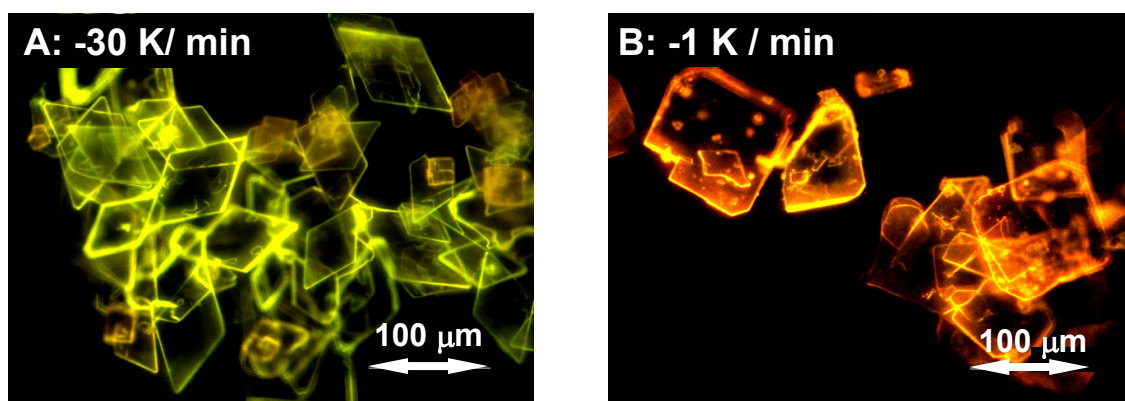


図 1 再結晶法 1 により得られたペリレン微結晶の蛍光顕微鏡画像。A: 急冷 (-30 K/min) による再結晶で得られた β 相結晶。B: 徐冷 (-1 K/min) による再結晶で得られた α 相結晶。

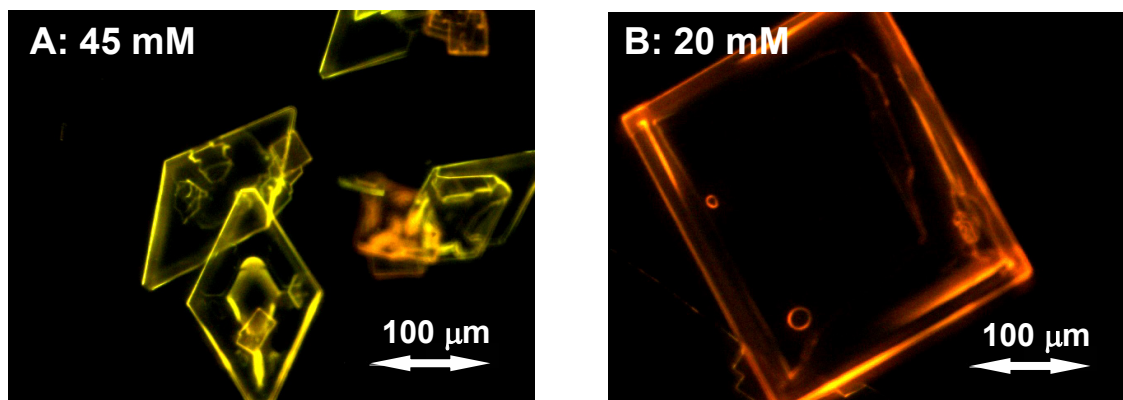


図2 再結晶法2により得られたペリレン微結晶の蛍光顕微鏡画像。A: ペリレン濃度 45 mM のトルエン溶液を用いて得られた β 相結晶。B: ペリレン濃度 20 mM のトルエン溶液を用いて得られた α 相結晶。

図2に再結晶法2によって、得られたペリレン結晶の蛍光顕微鏡画像を示す。ペリレンが高濃度(45 mM)の場合、 β 相結晶が優先的に生成した。これは、試料溶液をスライドガラス上に滴下した直後に溶液の冷却により速やかに再結晶化が進行したためと考えられる。一方、ペリレンが低濃度(20 mM)の場合、 α 相結晶のみが選択的に生成した。これは試料の滴下直後には再結晶が起こらず、トルエンの揮発により徐々に再結晶が進んだためと考えられる。図2に示されるように、低濃度からの再結晶においては比較的大きい結晶が得られた。これは結晶化が緩やかにすすんでいることを反映していると考えられる。

【考察】再結晶法1および再結晶法2のどちらの場合においても、再結晶の速度が速い場合には β 相、遅い場合には α 相の結晶が得られた。この原因について以下のように考察した。

まず、試料溶液の過飽和の状態から β 相の結晶核が生成する。この段階で α 相の結晶核は生成していない。結晶成長速度が速い場合、 β 相の結晶核からそのまま β 相の結晶が成長する。一方、結晶成長が遅い場合 α 相がより安定であるために、結晶は成長過程で β 相から α 相に変化する。つまり、再結晶においては β 相の結晶核からの(1) β 相結晶の成長と、(2) α 相結晶核への変化の二つの過程が競合しており、結晶成長が速い場合には過程(1)が優先され、遅い場合には過程(2)が優先される。このような機構により得られた実験結果を解釈した。

また、本研究においては再結晶法1および再結晶法2のどちらの方法においても100 μm 程度のペリレン微結晶が得られた。これは空間分解能を有する分光法によって容易に測定が可能な大きさである。再結晶法1は通常の再結晶と同様な方法であり、一度に大量の α 相または β 相のペリレン結晶を得ることができる。しかし、この方法で得られたペリレン微結晶は多くの場合凝集している。一方、再結晶法2によって生成した結晶は比較的分散しており、単一粒子の分光分析を容易に行うことができる。現在、我々は再結晶法2によって作製された試料を用いて、空間分解-超高速過渡吸収研究を進めている[2]。

[1] Furube et al. J. Phys. Chem. A 110 (2006) 6465.

[2] 古部昭広、矢後友暁、玉城喜章、加藤隆二、光化学討論会 2006、1P081.