

ピレン蒸着膜におけるエネルギー伝達

北川 知行, 高橋 欣弘, 竹松 英夫

Energy Transfer in Pyrene Evaporated Film

Chiko KITAGAWA, Yoshihiro TAKAHASHI, Hideo TAKEMATSU

閃光法により、ペリレンをドーブしたピレン蒸着膜で、ペリレン分子へのエネルギー伝達の確率が測定された。その結果、ピレン蒸着膜における励起二量体の拡散は、結晶の場合と同様、活性化エネルギー 0.072 eVの活性化過程で、拡散係数Dは、 $D = D_0 \cdot \exp[-E/kT]$ ($D_0 = 1.5 \times 10^{-2} \text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$, $E = 0.072 \text{eV}$) で表わされる。しかし、ペリレン濃度が高くなると ($3.04 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$)、Förster型のエネルギー伝達が大きく影響してくることが実証された。

§ 1 序 論

溶液中における励起されたピレン分子は、約400nsecという長い寿命をもっているので、励起されていないピレン分子と容易に、一緒になって、励起二量体となる¹⁾。ピレン結晶においても、その励起状態の寿命が長く、基底状態で二量体構造をしているので、光励起によって、容易に励起二量体が形成される。²⁾

ピレン結晶中の、励起二量体のエネルギー伝達に関しては、その拡散が、活性化過程によることが、報告されている。³⁾

本実験では、試料としてピレン蒸着膜を使用し、不純物として、ペリレンをドーブした試料で、その蛍光スペクトル、及び、蛍光の減衰時間の測定より、ドーブしたペリレン分子へのエネルギー伝達について検討した。

§ 2 実験方法

測定に使用したピレン結晶は、溶液から再結晶を行ない、ゾーン溶融法で精製した。ペリレン結晶は、市販のものを使用した。ペリレンをドーブするには、ピレン結晶とペリレン結晶をガラス管内に入れ、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。蒸着膜の基板としてガラス板を使い、蒸着する前に重クロム酸と硫酸の混合水溶液につけてから水洗いし、乾燥させたのち、蒸着装置にセットし、約 10^{-4}mmHg の真空中で、基板を液体窒素で冷却しながら、試料を、電気炉を使って基板面に蒸着した。

ガラス基板上に蒸着されたピレン、及びペリレンをドーブした蒸着膜は、ガラス板の熱伝導が悪いので、銀ペーストを使って、低温測定用のクライオスタット内に取付けた。試料の温度測定には、銅—コンスタンタン熱電

対を使用した。

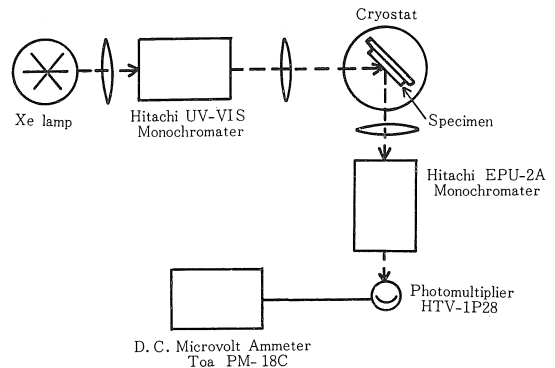


図1 蛍光スペクトル測定概念図

蛍光スペクトルの測定は、図1に示すように、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) を通して、 $360 \text{m}\mu$ の励起光を、上記の方法で取付けた試料に照射し、その蛍光を日立モノクロメーター (EPU-2A型) を通し、HTV-1P28 光

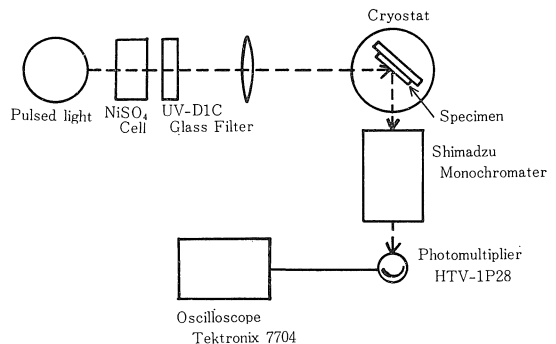


図2 蛍光の減衰時間の測定概念図

電増培管で受け、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 光電増培管は、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。

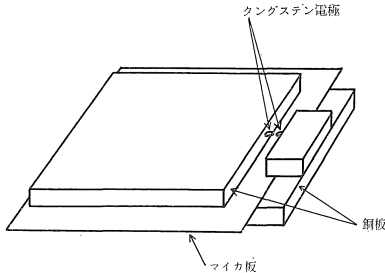


図3 パルス光発生器

蛍光の減衰時間の測定には、図2に示すように、試料を上記の方法と同様にクライオスタット内に取付けた。閃光源としては、図3に示すような装置に2~3KVの電圧をかけた空気中放電を利用したもので、光パルスの半値巾(強度の半分になる時の時間巾)は、10~15nsecである。この閃光源からの光パルスは、硫酸ニッケルのセルと、UV-D1C ガラスフィルターを通して、約360mμの励起光として試料に照射し、その蛍光パルスは、島津ボッシュロム製分光器を通し、HTV-1P28光電増培管で受け、オシロスコープ(テクトロニクス7704)で測定した。測定される蛍光の減衰曲線は、トレースされ半対数方眼紙にプロットし、減衰時間をもとめた。

§3 実験結果

1) ピレン蒸着膜の蛍光

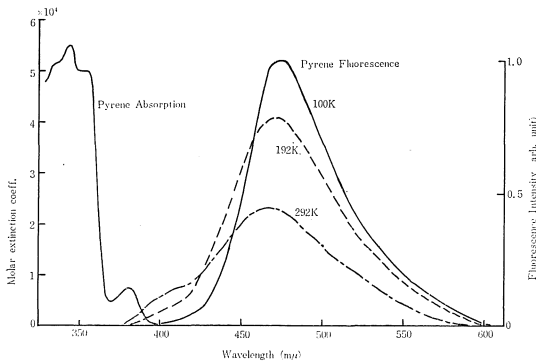


図4 ピレン蒸着膜の蛍光スペクトル及び吸収スペクトル

図4は、ピレン蒸着膜の蛍光スペクトルをピレン結晶の吸収スペクトルと共に示したものである。蛍光スペクトルは、結晶の場合と同様、振動構造のない励起二量体の蛍光を示し、室温より低温になると蛍光量の増加がみられ、この結果より得られる蛍光の量子効率(η)は、図6のように温度の増加に伴い減少する。

閃光法によりパルス光励起した時、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ならば、次式が成立つ。

$$\frac{dn}{dt} = - (P_f + P_q) n \tag{1}$$

ここで、nは励起分子数、P_f、P_qは蛍光及び消光の確率を示す。この時、蛍光の強度Iは、t = 0の時の強度をI₀とすると、

$$I = I_0 \exp [- (P_f + P_q) t] \tag{2}$$

となり、蛍光の減衰時間(τ)は、

$$\tau = [P_f + P_q]^{-1} \tag{3}$$

で示される。

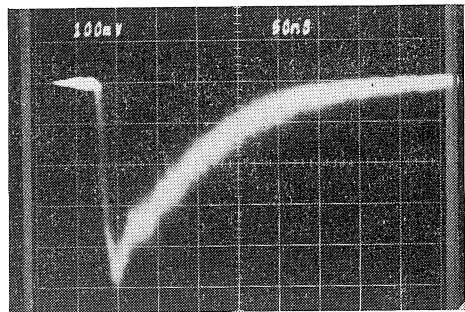


写真1 ピレン蒸着膜の室温における蛍光の減衰曲線

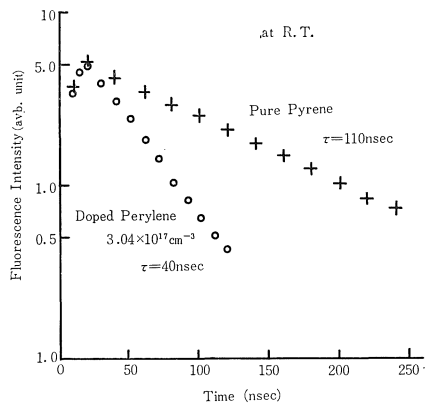


図5 ピレン蒸着膜及びペリレンをドーピングしたピレン蒸着膜の蛍光の減衰曲線

ピレン蒸着膜の蛍光の減衰曲線は、写真1のようになり、半対数方眼紙にプロットすると、図5のように一本の指数関数で示され、(3)式で蛍光の減衰時間が決定される。このようにして得られた蛍光の減衰時間の温度変化は、図6に示される。その温度変化と同様に、温度の増加と共に減少(190nsec から 100nsec に)する。これらの結果より輻射遷移による減衰時間は、τ_R = τ/η で求め、図6にその温度変化を示す。温度に依存しない一定である。

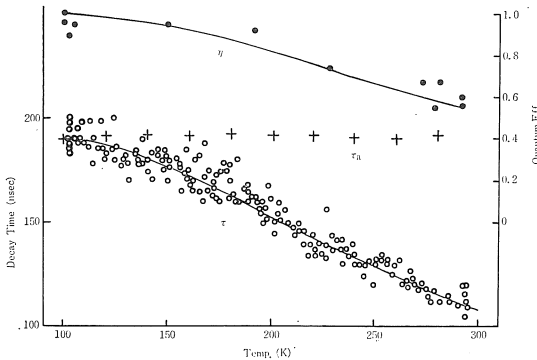


図6 ピレン蒸着膜の蛍光の減衰時間，幅射による減衰時間及び蛍光の量子効率の温度依存性

2) ペリレンをドーブしたピレン蒸着膜の蛍光

図7は，ピレン結晶の吸収帯に相当する，約360mμの波長の，励起下におけるペリレンをドーブした蒸着膜の蛍光スペクトルを示す。ピレン蒸着膜を励起することに

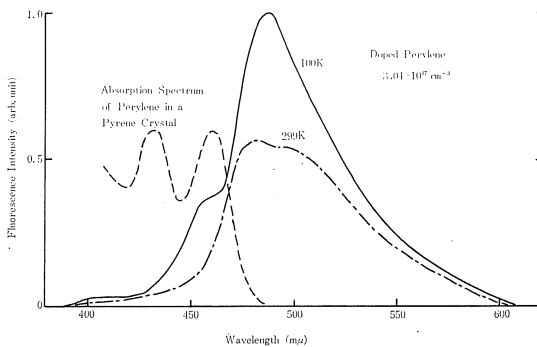


図7 ペリレンをドーブしたピレン蒸着膜の蛍光スペクトル及びピレン結晶中のペリレンの吸収スペクトル

より形成される励起二量体のエネルギーは，ペリレン分子に伝達され，ピレン，ペリレンの異種励起二量体発光を生ずる。この発光帯は，ピレンの励起二量体の発光帯と，ペリレン自身の励起二量体の発光帯(580mμ)との間に存在する。それ故，異種励起二量体は，励起二量体エネルギーがペリレン分子に伝達される時に形成される。又，同図にピレン結晶中の吸収スペクトルを示す。このスペクトルのピーク460mμは，100°Kの蛍光スペクトルの谷と対応している。

ピレン蒸着膜にペリレンをドーブした場合，ピレンの蛍光の減衰時間はペリレンを含まぬ場合に比し，ペリレン分子へのエネルギー伝達のために，減少することが知られている。ペリレンを含む場合，ピレン蒸着膜を閃光源で励起した時，nを励起分子数，ペリレン分子へのエネルギー伝達の確率を P_{tr} とし，ピレン蒸着膜の蛍光の減衰曲線が一本の指数関数で示される時，現象論的に

次式が成立つ，

$$\frac{dn}{dt} = - (P_f + P_q + P_{tr}) n, \quad (4)$$

この時，蛍光の強度Iは， $t=0$ で I_0 とすると，

$$I = I_0 \exp [- (P_f + P_q + P_{tr}) t], \quad (5)$$

よって，蛍光の減衰時間 τ_1 は，次式で示される。

$$\tau_1 = [P_f + P_q + P_{tr}]^{-1} \quad (6)$$

(3), (6)式よりエネルギー伝達の確率 P_{tr} は，

$$P_{tr} = 1/\tau_1 - 1/\tau, \quad (7)$$

となる。

室温において，ペリレンを $3.04 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 含む時のピ

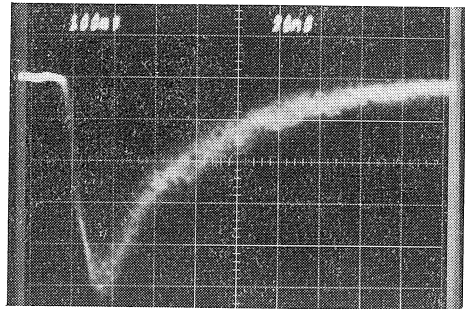


写真2 ペリレンを $3.04 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ ドープしたピレン蒸着膜の蛍光の減衰曲線

レンの蛍光の減衰曲線は，写真2に示され，半対数方眼紙に示すと図5のように一本の指数関数で示される。よって τ_1 が決まる。しかし，図8に示すように100°Kに

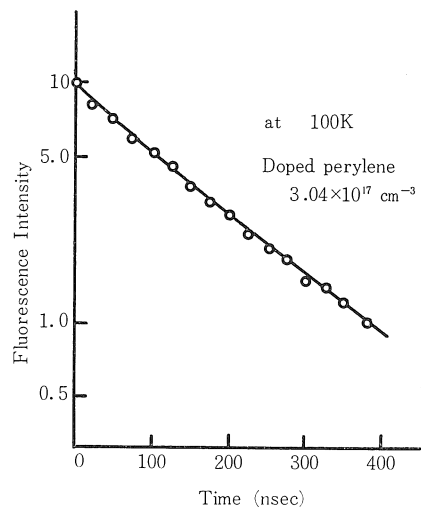


図8 ペリレンを $3.04 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ドープしたピレン蒸着膜の 100Kにおける蛍光の減衰曲線

るとペリレン濃度が $3.04 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の時一本の指数関数で示されなくなるが，近似的に一本の指数関数にのるとして τ_1 を求めた。図9は，ペリレンを $3.04 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ $3.04 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 含む時の τ_1 の温度変化を示す。点線は，ペリレンを含まぬピレン蒸着膜の蛍光の減衰時間 τ

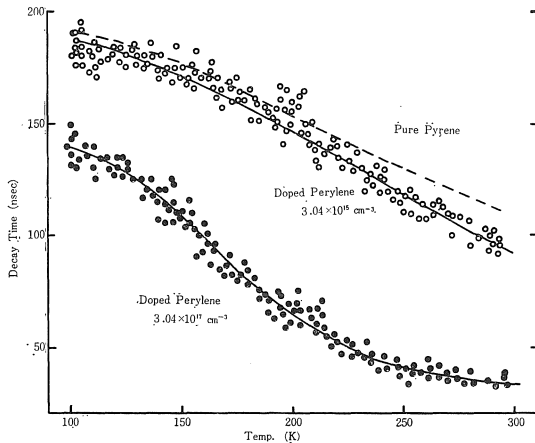


図9 ペリレンを $3.04 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$, $3.04 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$, $3.04 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ドープしたピレン蒸着膜の蛍光の減衰時間の温度依存性

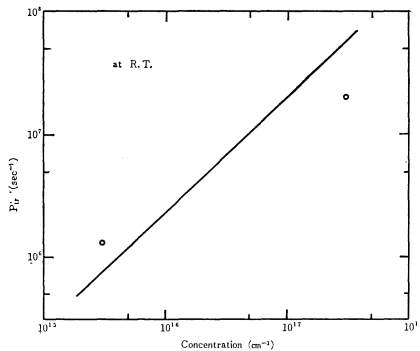


図10 室温におけるエネルギー伝達の確率 (P_{tr}) のペリレン濃度依存性

の温度依存性である。

τ , τ_1 を使って(7)式より P_{tr} を求め、ペリレン濃度に対し示すと図10のようになる。実線は結晶の場合の濃度依存性で、蒸着膜の場合もほぼ同じ依存性を示している。図11は P_{tr} の温度依存性を示し、ペリレン濃度が $3.04 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の場合と $3.04 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ の時の温度変化に違いがみられる。

§ 4 考 察

1) ピレン蒸着膜の蛍光

図6に示したように、ピレン蒸着膜における輻射遷移による減衰時間の温度変化はなく、蛍光の減衰時間 τ の温度依存性は、Thermal quenching によると考えられる。その時次式が成立つ、

$$\frac{1}{\tau} = k_0 + k' \exp \left[\frac{-E}{kT} \right] \quad (8)$$

ここで k_0 は温度に依存しない成分で、 k' は頻度係数と呼ばれる定数である。E は活性化エネルギーを示す。

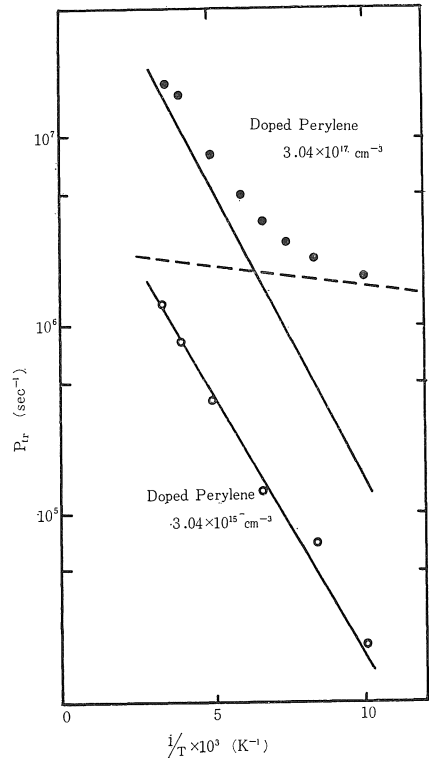


図11 エネルギー伝達の確率の温度依存性

今、 $k_0 = 5.2 \times 10^6 \text{sec}^{-1}$, $k' = 3.2 \times 10^7 \text{sec}^{-1}$, $E = 0.055 \text{eV}$ として、(8)式を使って図示すると図6の実線のようにになる。実験結果と比較すると、良い一致が見られる。又、この活性化エネルギー0.055eV は、Birks 等によってピレン結晶で得られた値0.066eVに近い値といえる。²⁾

2) ピレン蒸着膜におけるエネルギー伝達

励起二量体エネルギーがドープしたペリレン分子へエネルギーを伝達する機構として、次の三つが考えられる。

- (1) 励起二量体とペリレン分子間の双極子-双極子相互作用による伝達 (Förster 型のエネルギー伝達)
 - (2) 励起二量体が結晶中を移動し、ペリレン分子と衝突することによるエネルギー伝達
 - (3) 励起二量体が結晶中を移動中、ペリレン分子と双極子-双極子相互作用によるエネルギー伝達
- 第1の場合、両者は結晶のどこかに固定されており、励起二量体の蛍光の減衰曲線は次式で示される^{3) 6) 7)}。

$$I(t) = I_0 \exp \left[-2 \left(\frac{C_G}{C_{G0}} \right) \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^{1/2} \right] \quad (9)$$

ここで τ_0 はピレンの輻射遷移による減衰時間、 C_G はペリレン濃度を、 C_{G0} は、

$$C_{G0} = \frac{3}{2} \left[(\pi)^{3/2} N_0 R_0^3 \right]^{-1} \quad (10)$$

で示され、 N_0 は ml 当りの分子数、 R_0 は Critical

transfer distance である。一方、 R_0 は、Förster equation⁶⁾ に従って

$$R_0^6 = 9.0 \times 10^{-25} K^2 (\phi_D/n^4) \times \int f_D(\nu) \epsilon(\nu) (d\nu/\nu^4) \quad (11)$$

で示される。ここで ϕ_D はピレンの蛍光の量子効率で、 n は屈折率、 K はピレンとペリレンの相互の向きを表わす量、 $f_D(\nu)$ は、ピレンの 1 に規格化した蛍光スペクトル、 $\epsilon(\nu)$ はペリレンの分子吸光係数である。ここで (9)式に見られるように蛍光の減衰曲線は一本の指数関数で示されない。

参考文献 9) によれば、ペリレン濃度がわりあい少なく、ピレン、ペリレンの相対的な拡散が小さくない時、ピレンの蛍光の減衰曲線は、近似的に一本の指数関数で示される。拡散係数 D がむしろ大きい時、

$$Ptr = 4\pi NDr \quad (12)$$

D が小さい時

$$Ptr = 0.676 \times 4\pi N \alpha^{1/4} D^{3/4} \quad (13)$$

で示され、それぞれ、(12)(13)式は、上記、エネルギー伝達の (2)(3) に対応する。ここで r は、ペリレン分子の半径であり、 α は、 $\alpha = R_0^6/\tau_0$ で示され、 N はペリレンの濃度を示す。ピレン結晶の蛍光スペクトルとペリレンの吸収スペクトルの重なりより、 R_0 を (11) 式を使って求めると、 $R_0 = 33.5\text{\AA}$ と計算され、 α は、 $\tau_0 = 190\text{nsec}$ として、 $7.5 \times 10^{-38} \text{cm}^6 \text{sec}^{-1}$ と求まる。この計算では、ペリレン分子の吸収スペクトルは、ペリレン分子が結晶中に 1 個の分子として存在するので、結晶の場合の吸収スペクトルより、溶液中のものを使うべきである。

本実験の場合、 $3.04 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の 100°K の場合を除いて、蛍光の減衰曲線は一本の指数関数で示されるので、(12)(13)式のどちらかが使用される。この時、 Ptr の測定値から考え、拡散係数はそれ程大きくなく、むしろ、(13)式で拡散係数は求められる。図11で二つのペリレン濃度に対し実線で示されるような関係 ($3.04 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ の濃度ではうまくのっている) で示されるとすると、(13)式を使って D と $1/T$ の関係が求まる。 $3.04 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ のペリレン濃度の時の D と $1/T$ の関係は、図12に示されるように、励起二量体の拡散は活性化エネルギー 0.072eV の活性化過程であると考えられ、その時、拡散係数 D は、

$$D = D_0 \exp(-E/kT) \quad (14)$$

で示される。ここで $E = 0.072\text{eV}$ 、 $D_0 = 1.5 \times 10^{-2} \text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ である。この値は、ピレン結晶の場合とよく一致している。³⁾ このことは、励起によって二量体構造のピレン分子が 0.072eV の自己エネルギーを得て、同じ二量体構造の最隣接分子と一緒になり、励起二量体になるこ

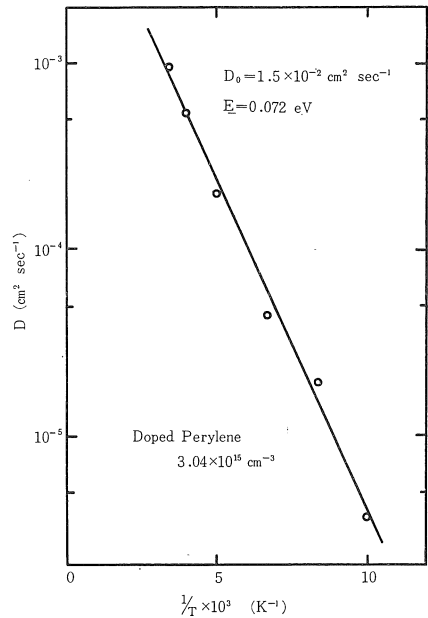


図12 拡散係数 D の温度依存性

とを意味している。即ち、励起二量体は、活性化エネルギーを得て隣接した対のピレン分子へ移動することができる。

一方、 $3.04 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ のペリレン濃度の時、図示するように、 Ptr は、低温で実線よりずれる。これは、高濃度になるとエネルギー伝達機構の(1)の場合が大きく影響してくるためと考えられる。⁷⁾ その場合、蛍光の減衰曲線は、(9)式で示されるはずである。図8の 100°K の減衰曲線で(9)式を考えてみる。 $C_G = 1 \times 10^{-4} \text{g/g}$ 、 $C_{G0} = 1 \times 10^{-8} \text{g/g}$ を(9)式に代入してその結果を図8に実線で示すと、実験値とよく一致する。このとき(10)式を使って Critical transfer distance R_0 を求めると、 44.5\AA となり、(11)式より求めた、 $R_0 = 33.5\text{\AA}$ と少し差がみられる。これは、低温においてもまだ(3)によるエネルギー伝達の影響があるためと考えられる。

一方、図7に見られるように、ピレン結晶中のペリレンの吸収スペクトルの $460\text{m}\mu$ のピークは、ピレン蒸着膜の $460\text{m}\mu$ の谷に対応し、これは再吸収効果によるもので、Förster 型のエネルギー伝達を意味している。

以上のように、ピレン蒸着膜におけるエネルギー伝達は、結晶中の移動中の双極子-双極子相互作用によることがわかり、その拡散は、活性化過程によると考えられる。しかし、高濃度になると、(1)の場合の Förster型の双極子-双極子相互作用によるエネルギー伝達が主になると考えられる。

参 考 文 献

- 1) J. B. Birks et. al. : Proc. Roy. Soc. 275 (1963) 575
- 2) J. B. Birks et. al. : Proc. Roy. Soc. 291 (1966) 556
- 3) M. Tomura and Y. Takahashi : J. Phys. Soc. Japan 31 (1971) 797
- 4) e.g. R.M. Hochstrasser : J. Chem. Phys. 36 (1962) 1099
- 5) R.G. Bennett : J. Chem. Phys. 41 (1964) 3037
- 6) H. Nishimura et. al. : J. Phys. Soc. Japan 28 (1970) 128
- 7) Nori Y.C. Chu et. al. : J. Chem. Phys. 55 (1971) 3059
- 8) Th. Förster, in Modern Quantum Chemistry, edited by O. Sinanoglu 3 (1965) 93
- 9) M. Yokota and O. Tanimoto : J. Phys. Soc. Japan 22 (1967) 779