

分子性結晶における自由励起子の緩和

甲南大理 松井敦男 大阪市大工 西村 仁

ピレン結晶やペリレン結晶(α 型と β 型がある)では、励起子と格子の運動が強く相互作用する。蛍光スペクトルおよび光吸収スペクトルを調べることににより、これらの物質中における励起子のふるまいを明らかにすることが出来る。本年度明らかになった事項は、

α -ペリレンについて

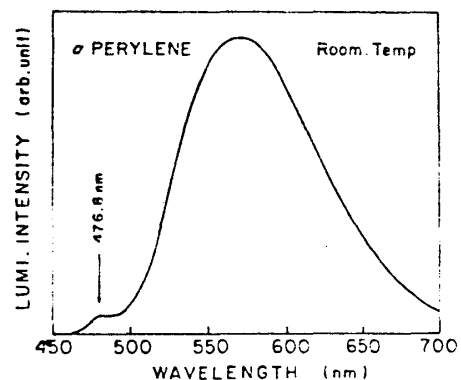
- (a) 室温で自由励起子発光を見出し、自由励起子と自己束縛励起子が、室温近傍の温度では、熱平衡状態にあることがわかった。(ピレン結晶の場合と同じ)
- (b) 励起子帯の幅が 2310 cm^{-1} であることがわかった。

β -ペリレン

- (a) 室温近傍の温度においても、自由励起子発光が見え、その結果、この物質においても、自己束縛励起子状態が安定に存在することがわかった。また、自由励起子と自己束縛励起子が、熱平衡状態にあることがわかった。
- (b) 自己束縛励起子状態には、二種類あることがわかった。
- (c) 光吸収スペクトルから求まる格子緩和エネルギーは、 523 cm^{-1} であり、自己束縛励起子が自由励起子になるための活性化エネルギーは 43 cm^{-1} であることが予測できた。

以下、 α -ペリレンの結果について、簡単に報告する。我々は、すでに、ピレンについて発光の研究を行ない、室温で、自由励起子と自己束縛励起子が共存することを発見している¹⁾。今回は、この研究を発展させる意味で、ピレンと同じように、二量体型の結晶構造の α -ペリレンについて、蛍光スペクトルを測定し²⁾、さらに同時に光吸収スペクトルの研究も行なった³⁾。光吸収スペクトルの研究を行なったのは、二つの理由からである。その一つは、発光のスペクトルを解釈するときに必要の0-0吸収帯のエネルギー位置も正確に知っておきたいからである。もう一つは、光吸収スペクトルの研究から、格子緩和の大きさを求めることで、蛍光測定の結果との対応もみることによって、新しい情報が得られると考へたからである。

第一図が室温における発光のスペクトルである。分光器等装置の波長依存性は補正してないが、以下の議論には支障がない。図で幅の広い発光は、自己束縛励起子(エキサイマ)からの発光である。この発光の短波長側のわずかに、弱いながらも現れた発光帯がみられる。この発光帯のエネルギー位置は、光吸収スペクトルの0-0帯位置(476.8 nm)と一致し、この発光が、自由励起子状態からの発光であることがわかる。



第一図

α -ペリレンにおける励起子の挙動は、ピレンにおける励起子のふるまいとよく似ている。蛍光の減衰時間は、室温で 95 ns で、図のスペクトルのどの波長で測定しても同じ値であった。この

減衰時間は、自由分子からの発光の寿命 5.35 ns と比較して非常に長く、自由励起子と自己束縛励起子が熱的平衡にあることを示している。ピレンにおいても全く同じ状況が見出されている。この減衰時間の 95 ns という値は、ニホマズに α -ペリレンの自己束縛励起子発光について報告している値の中で一番大きい。発光の減衰時間が長いことは、試料結晶中の格子の乱れが少いことを示すものと考えられる。減衰時間が長いことは、自己束縛励起子発光と同時に自由励起子発光が観測されるということとは、密接な関係があるようである。というのは、ピレンの場合がそうであった。自己束縛励起子の発光の減衰時間が 120 ns 以下の試料では、自由励起子発光の観測が困難であり、我々の用いた試料で減衰時間の一番長いものは 180 ns で、報告している最長の減衰時間 (190 ns ; Klöpper) とほぼ同じであった。

自由励起子が自己束縛励起子と熱平衡にあり、自己束縛励起子の熱励起によって自由励起子が生まれるので、自由励起子の数、つまりは自由励起子発光の強度は、温度と共に指数関数的に変化する。強度変化から求めた活性化エネルギーは 650 cm^{-1} (0.08 eV) であった。第二回にボアーマン・エネルギー曲線を示した。 650 cm^{-1} という値は、格子緩和エネルギー E_{gr} と励起子帯の半幅 B の差である。励起子とフォノン(格子振動)の相互作用の大きさは、

$$g = E_{\text{gr}} / B \quad (1)$$

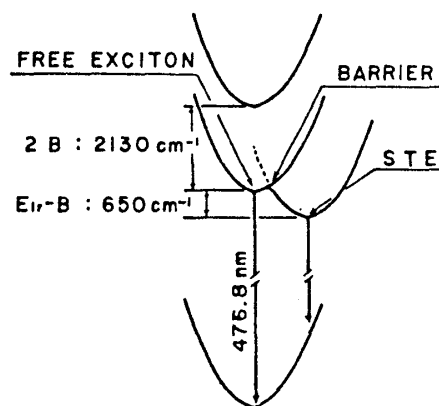
で与えられる。この g は、主に励起子吸収線の Urbach 則から求める σ (吸収線の勾配を与える) と

$$\sigma = S / g \quad (2)$$

の関係で結びかかっている。 S の大きさは、単純立方格子に於いては 1.5 であり、結晶構造により依存しないことが Schreiber・Toyozawa によって報告されている。 α -ペリレンの場合にも $S=1.5$ であるとして、Urbach 則から求めた σ の値を用いて g を求めた。 1.61 と得た。

$E_{\text{gr}} - B$ は 650 cm^{-1} であり、(1) 式を用いて、励起子帯幅 $2B$ を算出すると 2130 cm^{-1} (0.26 eV) であった。光吸収スペクトルから求める励起子帯幅の下限は 1900 cm^{-1} と推定している³⁾ が、この値はそれに近い。

励起子帯の幅は、結晶構成分子間の相互作用によって生ずる。 α -ペリレン結晶の励起子帯幅は、平進操作により重なることのできる分子間の相互作用と、重なることのできない分子間の相互作用の和により与えられる。後者の相互作用は、いわゆる Davydov 分裂を与える。 α -ペリレンの Davydov 分裂の大きさは 1580 cm^{-1} であるから、励起子帯幅を定めている分子間相互作用は、平進操作で重なることのできる分子間の相互作用によって、ほぼ定まることとなる。ピレンについても、励起子帯の幅を見れば、同じように考察をしてみると、ピレンで、励起子帯幅は大きく与えられるのは、平進操作で重なることのできる分子間の相互作用であることとなる⁴⁾。発光スペクトルの形や位置などから、ピレンと α -ペリレンはよく似た物性を考えられるが、励起子帯の幅を定める要因には、たいへん違いがあることがわかった。



第 四 図

第一図をみると、 476.8 nm の自由励起子発光帯は、 β -ペリレンの山と重なっている、自己束縛励起子帯との分岐目は、深い谷と重なっている。これは、自由励起子状態と自己束縛励起子状態の間にあるポテンシャルの山がごく低いものであることを暗示している。 α -ペリレンの温度を、液体窒素温度以下に下げると、波長 500 nm より長波長側には、三つばかりの山をもつ発光帯がでてくる。これは γ 発光と呼ばれている。 γ 発光の最短波長側のピーク位置は約 500 nm にあり、自由励起子発光帯 476.8 nm から約 1000 cm^{-1} (0.12 eV) 長波長側にある。 γ 発光が局在した状態からの発光であることがわかる。詳しいことは省略するが、 γ 発光は、 α -ペリレン固有の発光とは考えにくいので、第二図には γ 発光に関係する状態は描いていない。

発表・引用論文

- (1) A. Matsui and H. Nishimura: J. Lumin 24/25 (1981) 445, A. Matsui and H. Nishimura: J. Phys. Soc. Jpn 49 (1980) 657.
- (2) H. Nishimura, A. Matsui and M. Iemura: J. Phys. Soc. Jpn 投稿中.
- (3) A. Matsui, K. Mizuno and M. Iemura: J. Phys. Soc. Jpn 投稿中.
- (4) A. Matsui, K. Mizuno and M. Iemura: J. Phys. Soc. Jpn 投稿中.
- (5) M. Iemura and A. Matsui: Memoirs of Kanazawa Univ. Sci. Ser. No 27 (1977) 7. Crystal Growth of α - and β -Perylene by a Vacuum Sublimation Method.
- (6) K. Tomioka, M. Iemura and A. Matsui: J. Phys. Soc. Jpn 50 (1981) 2078, Reflectance Spectra and Optical Constants of Perylene Crystals.