Osaka University Knowledge Archive

Title	ピコ秒近接場顕微分光による有機分子微結晶の光エネルギー緩和過程に関する研究
Author(s)	吉川, 裕之
Citation	大阪大学, 1999, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3155364
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

甲6879

ピコ秒近接場顕微分光による有機分子微結晶の光エネルギー緩和過程に関する研究

1998年

吉川　裕之

ピコ秒近接場顕微分光による有機分子微結晶の光エネルギー緩和過程に関する研究

1998年

吉川　裕之

目次

第１章：序論
1-1　緒言　1
1-2　有機分子固体の性質　3
1-3　近接場光学顕微鏡を用いた有機分子固体に関する研究　4
1-4　本論文の構成　4

第２章：ピコ秒近接場顕微分光システムの製作
2-1　近接場光学顕微鏡の原理　8
　2-1-1　背景　8
　2-1-2　エバネッセント光発生の原理　8
　2-1-3　近接場光学顕微鏡の特徴　11
2-2　ピコ秒近接場顕微分光システムの構成　14
　2-2-1　近接場光学顕微鏡本体　14
　2-2-2　光検出及びスペクトル測定部　16
　2-2-3　光子計数信号のアナログ信号への変換　17
　2-2-4　光ファイバープローブの製作　19
2-3　ピコ秒近接場顕微分光システムの性能　20
　2-3-1　蛍光像における空間分解能　20
　2-3-2　蛍光スペクトルにおける波長分解能　21
　2-3-3　蛍光減衰波形における時間分解能　22
　2-3-4　システムの光検出効率　23
　2-3-5　ファイバープローブが測定結果に与える影響　24
2-4　まとめ　26

第３章：　テトラセン微結晶における蛍光スペクトルのサイズ依存性
3-1　序　27
3-2　実験　28
3-3　スペクトル変化の考察　33
3-4　まとめ　38

第４章：電荷移動錯体微結晶の蛍光ダイナミックスと表面モルフォロジーの解析
4-1　序　40
4-2　電荷移動錯体結晶の特徴　40

4-3　試料　41
4-4　二成分電荷移動錯体微結晶の蛍光強度の位置依存性　43
4-5　三成分電荷移動錯体微結晶のピコ秒蛍光ダイナミックス　47
　4-5-1　序　47
　4-5-2　蛍光顕微鏡による観察　47
　4-5-3　枝分かれ構造部分の測定結果と考察　49
　4-5-4　結晶欠陥部分の測定結果と考察　52
4-6　電荷移動錯体微結晶の偏光励起蛍光測定　53
　4-6-1　序　53
　4-6-2　実験　54
　4-6-3　結果と考察　54
4-7 まとめ　58

第 5 章：アントラセン-テトラセン二成分昇華膜中のエネルギー移動過程の解析
5-1　序　61
5-2　エネルギー移動　61
　5-2-1　Förster の理論　61
　5-2-2　有機固体中のエネルギー移動　63
5-3　試料の作製　66
5-4　真空蒸着膜中のエネルギー移動過程の空間不均一性　67
5-5　昇華膜中のエネルギー移動過程の空間不均一性　74
　5-5-1　バルクにおける分光特性　74
　5-5-2　アントラセン昇華前後の蛍光特性の変化　77
　5-5-3　アントラセン微結晶中のエネルギー移動過程の不均一性 78
　5-5-4　アントラセン微結晶の成長過程の考察　85
5-6　まとめ　91

第 6 章：総括　93

本研究に関する発表論文　97

謝辞　98

第1章　序論

1-1　緒言

芳香族炭化水素をはじめとするπ電子系有機分子固体（以下、有機分子固体）は紫外、可視域の光に対して様々な応答を示すことから光機能性材料として注目されている。有機分子固体は光を吸収し、エネルギー移動や電子移動、励起子の拡散や熱発生などのプロセスを経て機能発現へと至る。そのようなプロセスは、固体中では分子間相互作用が気相や液相のそれと比べて大きいため起こりやすい面もあるが、反面、フォノンへのエネルギーの散逸や格子欠陥による励起子の捕捉など光機能発現に対し不利な要因もある。従って光機能性の発現や向上、新しい機能の探索を考える上で、固相における分子レベルでの光吸収から機能発現に至るメカニズムの解明が重要である。具体的には励起子の拡散、電子移動やエネルギー移動、熱発生などの励起状態の移行・緩和、結晶構造の変化等が何時、どの順に起こるのか知ること、すなわち光エネルギー緩和過程の動的解析が必要不可欠である。

有機分子固体の光エネルギー緩和過程を考える上でもう一つ重要なことは空間不均一性の存在である。固体中では分子の拡散が無く、しばしば結晶構造の乱れや欠陥、局所的な分子の会合が不均一に存在し、それに伴い光化学反応やその初期過程も場所ごとに異なると考えられる。また、近年の微細加工やマイクロマシン技術の進歩などを念頭に入れると、有機分子固体の微粒子状態、微小領域での光機能に関する研究が21世紀に向けて発展し、光エネルギー緩和過程を個々の微小領域ごとの場所の関数として測定、解析することが今後ますます重要になると考えられる。

従来光エネルギー緩和過程は、蛍光、吸収スペクトル測定、蛍光寿命の測定や時間分解可視紫外吸収測定、ラマン散乱等の非線形光学測定など様々な分光学的、光化学的アプローチで研究されてきた。分光測定の利点としては原子、分子の電子状態、振動状態やそれらを反映した情報を、非接触、非破壊的に測定できることが挙げられる。さらに大きな特徴として高い時間分解能があり、近年の超短パルスレーザーの発展によってピコ秒、フェムト秒の高速な現象のダイナミックスも測定できるようになった。このような高時間分解測定は光以外の測定手法では現在のところ不可能である。近年、増原らのグループによっ

てナノ秒～フェムト秒オーダーの過渡吸収測定が可能な拡散反射時間分解測定法が開発され、有機分子固体の光エネルギー緩和過程に関する研究も大きな前進を遂げた。そこで有機分子固体の分光測定における次の大きなステップは空間分解能を上げることにある。

微小領域の分光測定には光学顕微鏡を利用して光を集光する方法が一般的である。我々のグループにおいても、レーザー光を光源として用いた共焦点型の光学系を用いて、有機分子固体の蛍光スペクトルや蛍光減衰曲線、時間分解可視紫外吸収スペクトルを空間分解測定することにより多くの成果を挙げてきた[1-5]。しかしこのような光学顕微鏡を用いた測定では、光の回折の影響を受ける。そのため空間分解能はレーザーを用いた共焦点顕微鏡の 200 nm 程度が限界であった。

近年、集光光学系とは異なる微小開口を用いた近接場光学顕微鏡（Near-field Scanning Optical Microscope: NSOM）が開発され、空間分解能も 100 nm から高いものでは数 nm という報告もされている。NSOM を用いた測定は 1993 年～1994 年にかけて単一色素分子からの蛍光の観測や、蛍光スペクトル及び寿命測定に成功したことによって注目された。今なお新しいプローブや計測法の開発、得られた像の物理的な解析などが続けられているが、一方で NSOM を用いて微小領域の物性を測定している例も増えてきている。具体的には半導体量子ドットや超格子構造からの発光の解析、染色した生体試料の観測、後に述べる有機分子試料の蛍光解析など物理、化学、生物等の分野にその活躍の裾野を広げてきている。さらに NSOM を単なる測定装置としてだけではなく、高密度光記録や微細光加工等への応用する研究も始まっている[6-15]。しかし NSOM を用いた実験が技術的に難しく、得られた光学像を解析して微小領域における物性を十分に議論、解明している例はほとんどない。特に NSOM を用いてフォトルミネッセンスや蛍光を測定する研究では、強度の分布のみを測定している場合や、発光のスペクトルやダイナミックスを調べている場合にも、そのどちらか一方のみを議論している場合がほとんどである。発光のスペクトルとダイナミックスの両方を測定し、従来のバルクにおける解析と同等の議論をして初めて、NSOM を用いた測定が従来型の測定より真に優れた特徴を備え、新しい可能性を拓くと言うことが出来る。

本研究では NSOM に時間分解分光測定装置を組み合わせ、高空間分解能と高時間分解能を兼ね備えたピコ秒近接場顕微分光システムを開発し、それを駆使

して種々の有機分子微結晶試料の測定を行った。約 100 nm の分解能で測定した微小領域に対するトポグラフィー、蛍光像、蛍光スペクトル、蛍光減衰曲線の結果から、光エネルギー緩和過程を場所や表面形状の関数として解析している。対象としてはバルクでの研究例が数多くあり、性質がよく知られている芳香族分子結晶や、光機能発現や固体反応の基礎となる電子供与体・受容体、エネルギー供与体・受容体といった二成分系有機分子固体試料を取り上げた。

1-2　有機分子固体の性質

有機分子固体は分子同士がファンデルワールス等の弱い分子間力によって結合している。そのため固体の電子状態は分子自身のそれを強く反映しており、蛍光スペクトルや吸収スペクトルの形も気相や液相におけるものと相関が見られる。すなわち固体においては分子の波動関数が周りの分子の影響を受けて元の状態よりも変化しているが、金属や半導体のように完全なバンド構造をとることはない。励起状態においても電子はほぼ一つの分子に局在しており、周りの分子から摂動を受けた個々の分子が励起された状態といえる。このような固体中の励起状態はフレンケル型励起子と呼ばれ、半導体に見られる多くの原子に渡って非局在化しているワニエ型励起子とは区別される。また有機分子固体の励起子は励起状態が失活するまでの間隣接する分子へのエネルギー移動を繰り返して拡散する。このような励起子を自由励起子という。一方、結晶の歪みや格子揺らぎにより分子間距離が短い場所では安定な励起二量体（エキシマー）的構造を作り、励起子がトラップされる場合がある。これを自己束縛励起子という。自己束縛励起子からの発光は一般的に自由励起子からのそれより長波長側にブロードなスペクトルとして現れる。

有機分子固体の種類としては 3 次元的規則構造を持つ結晶や、1 次元的規則構造を持つ J 会合体等の会合体、不規則な構造を持つアモルファスなどがある。同じ分子でも試料の作製条件によって様々な形態をとったり、また分子によってはある形態をとりやすいもの、全くとらないものなどが存在し、興味深い。さらにそれぞれの形態によって、吸収や蛍光スペクトルの形状、さらに蛍光寿命や非線形光学応答性などが異なり、有機分子固体のバラエティーに富んだ分光特性を生み出す要因の一つである。

1-3　近接場光学顕微鏡を用いた有機分子固体に関する研究

有機分子固体の微小領域における分光学的性質を、近接場光学顕微鏡（NSOM）を用いて測定した研究は国内、海外のいくつかの研究グループで行われている。

ミネソタ大学のバーバラらのグループはシアニン系色素の結晶や J 会合体に対して近接場顕微鏡を用いた蛍光像や蛍光スペクトル測定を行った[16-20]。その結果、結晶においては蛍光スペクトルの空間不均一性が存在し、バルクでの測定ではその重ね合わせを観察するためスペクトルがブロードになることを確認した。また、結晶はいくつかの層構造を持ち、各層の間に長波長の蛍光を発する欠陥が存在することを確かめた。さらに J 会合体では NSOM のプローブの微小開口から照射される励起光を用いて会合体中に局所光退色を誘起し、退色した領域の大きさがプローブの開口の大きさである 100 nm とほぼ同じであることから励起子の拡散距離が彼らの NSOM の分解能である 50 nm 以下であると結論している。

他のいくつかのグループも NSOM による有機分子固体を対象とした測定を行っているが、ほとんどが透過光や蛍光の分布を見たものや、蛍光スペクトル測定にとどまっており、蛍光減衰曲線を測定しているものはほとんどなく、さらに蛍光スペクトルと蛍光減衰曲線を併せて議論しているものは皆無と言って良い。本研究では光機能発現機構の解明という立場から蛍光の動的解析が重要であると考え、有機分子固体中個々の微小領域における蛍光スペクトルと蛍光寿命を測定して議論し、トポグラフィーや蛍光像と併せて解析する。

1-4　本論文の構成

第 2 章では NSOM の原理、本研究で製作したピコ秒近接場顕微分光システムの構成や性能について詳しく述べる。NSOM では波長よりも小さな微小開口からの光を利用しているが、これはいわゆるエバネッセント光と呼ばれるもので通常の伝搬光と違い開口の近傍に局在している。第 1 節ではこのエバネッセント光の簡単な理論的解釈について述べる。本研究では近接場光で試料を励起して試料からの蛍光を検出しているが、その強度は非常に微弱であり検出には高感度な検出器を組み合わせて、光子計数法を用いて計測を行っている。また

NSOM においてもう一つ重要な技術としてプローブの作製がある。NSOM の分解能はプローブの開口の大きさで決まるため、プローブがシステムの要であるといっても過言ではない。第 2 節ではこうした装置構成や微弱信号の処理、プローブの作製法について述べる。第 3 節では蛍光像、蛍光スペクトル、蛍光減衰曲線の測定における空間、波長、時間分解能を調べた結果を示す。

第 3 章では本システムをテトラセン微結晶の蛍光スペクトル測定へ応用した結果について示す。テトラセンは低温の基板上に成膜するとアモルファス状になり、温度や圧力によって相転移を起こすなど興味深い性質を持つことで知られる。すなわち結晶構造の自由度が高く、分子の集合状態や結晶構造の歪みに対し敏感にスペクトル形状が変化するため、微小領域の不均一構造をスペクトル形状から解析できると考えられる。本測定ではテトラセン微結晶の蛍光スペクトル形状に結晶の厚みとの相関を見出し、表面・界面層における欠陥密度の違いに起因すると考察した。

第 4 章では試料として電荷移動錯体微結晶を用い、電荷移動蛍光のスペクトル形状や寿命、また励起光の偏光方向による蛍光像の変化について議論する。第 4 節ではアントラセンと 1 種類の電子受容体からなる 2 成分電荷移動錯体試料の蛍光強度の不均一分布を観測し、その原因を電子供与体と受容体のセグレゲーションや配向の違いであると結論した。2 成分試料において蛍光スペクトル変化等は観測されなかったため、第 5 節ではアントラセンと 2 種類の電子受容体からなる 3 成分電荷移動錯体試料を作製し、蛍光スペクトル、蛍光寿命の場所による変化を観測しトポグラフィー像と併せて議論した結果、結晶構造の違いや消光サイトの局在に起因する、結晶の枝分かれやドメイン構造の存在を明らかにした。また電荷移動錯体結晶はπ電子の重なっている方向に大きな遷移双極子モーメントをもつ。従って本システムの励起光源として直線偏光を用いることにより結晶中の局所的な分子配向を知ることが出来る。その結果を第 6 節に示す。

第 5 章では固体中のエネルギー移動に注目し、アントラセンとテトラセンを 2 段階で真空蒸着法及び昇華法によって薄膜を作製し、場所ごとのエネルギー移動効率の違いなどを検討する。有機分子固体の光機能発現機構を考える上で、エネルギー移動は最も基本的かつ重要な光エネルギー緩和過程である。本研究ではバルクでの研究が古くからなされてきたアントラセンからテトラセンへのエネルギー移動を取り上げ、ピコ秒近接場顕微分光によりナノメートルオーダ

一の空間分解能で解析する。第 2 節では理論を含めた有機分子固体中のエネルギー移動機構の説明を行う。第 4 節では真空蒸着膜中におけるエネルギー移動効率の不均一性を測定し、アントラセン結晶表面からテトラセン層表面までの距離に起因すると考察した。第 5 節では昇華膜中に存在する単一アントラセン結晶中のエネルギー移動効率の不均一性を見出し、その原因をアントラセン結晶中のテトラセン分子の濃度分布であると考察し、その結晶成長のモデルについて検討した。

参考文献

[1] K. Sasaki, M. Koshioka, and H. Masuhara, J. Opt. Soc. Am. A 9, 932 (1992).
[2] S. Funakura, K. Nakatani, H. Misawa, N. Kitamura, and H. Masuhara, J. Phys. Chem. 99, 15192 (1995).
[3] K. Sasaki, M. Koshioka, and H. Masuhara, Appl. Spectroscopy 45, 1041 (1991).
[4] M. Koshioka, H. Misawa, K. Sasaki, N. Kitamura, and H. Masuhara, J. Phys. Chem. 96, 2909 (1992).
[5] K. Nakatani, H. Misawa, K. Sasaki, N. Kitamura, and H. Masuhara, J. Phys. Chem. 97, 1701 (1993).
[6] D. W. Pohl and D. Courjon (Eds.), Near Field Optics, NATO ASI Series E, vol. 242, Kluwer, Dordrecht (1993).
[7] M. Nieto-Vesperinas and N. Garcia (Eds.), Optics at the Nanometer Scale - Imaging and Storing with Photonic Near Field -: NATO ASI Series, Series E, Vol. 319, Kluwer, Dordrecht (1996).
[8] E. Betzig and R. J. Chichester, Science 262, 1422 (1993).
[9] D. Birnbaum, S-K. Kook, and R. Kopelman, J. Phys. Chem. 97, 3091 (1993).
[10] J. K. Rogers, F. Seiferth, and M. Vaez-Iravani, Appl. Phys. Lett. 66, 3260 (1995).
[11] J. Hwang, L. K. Tamm, C. Böhm, T. S. Ramalingam, E. Betzig, and M.

Edidin, Science 270, 610 (1995).
[12] M. A. Bopp, A. J. Meixner, G. Tarrach, I. Zschokke-Gränacher, and L. Novotny, Chem. Phys. Lett. 263, 721 (1996).
[13] M. Fujihira, H. Mononobe, H. Muramatsu, and T. Ataka, Chem. Lett., 657 (1994).
[14] T. Ha, Th. Enderle, D. F. Ogletree, D. S. Chemla, P. R. Selvin and S. Weiss, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 93, 6264 (1996).
[15] R. D. Grober, T. D. Harris, J. K. Trautman, E. Bezig, W. Wegscheider, L. Pfeiffer and K. West, Appl. Phys. Lett. 64, 1421 (1994).
[16] D. A. Vanden Bout, J. Kerimo, D. A. Higgins, and P. F. Barbara, J. Phys. Chem. 100, 11843 (1996).
[17] P. J. Reid, D. A. Higgins and P. F. Barbara, J. Phys. Chem. 100, 3892 (1996).
[18] D. A. Vanden Bout, J. Kerimo, D. A. Higgins, and P. F. Barbara, Acc. Chem. Res. 30, 204 (1997).
[19] D. A. Higgins and P. F. Barbara, J. Phys. Chem. 99, 3 (1995).
[20] D. A. Higgins, J. Kerimo, D. A. Vanden Bout, and P. F. Barbara, J. Am. Chem. Soc. 118, 4049 (1996).

第2章　ピコ秒近接場顕微分光システムの製作

2-1　近接場光学顕微鏡の原理

2-1-1　背景

従来、微小領域における光測定は光学顕微鏡等によりレンズで光を集光する手法が用いられてきた。しかしいくら性能の良いレンズを用いても光の集光できるサイズには制限がある。理想的な点光源から発せられる光は全立体角（4π）方向の波数ベクトルを持っている。言い換えると全立体角方向の光を集光しなければスポットサイズは元の点光源の大きさには成らない。どのようなレンズでも半分の立体角以上の光を集めることは出来ないため、集光されたスポットはある広がりをもつ。これがいわゆる光の回折限界で、集光されるスポットの大きさ R は次のように表される。

$$R = \frac{0.61\lambda}{n \cdot \sin\theta} \tag{2-1}$$

ここでλは光の波長、n は屈折率、θは入射瞳の半径が物点において張る角である。集光光学系ではθ> 90°とすることは物理的に不可能であるため、（2-1）式からスポットサイズは波長の半分程度が最小であることが導かれる。

このように点光源から出て広がった光をレンズで集光しても元のスポットサイズまで小さくならないが、広がる前の光を利用すれば回折の影響を受けない。点光源のすぐそばに試料を置き照明すれば、試料にはその点光源とほぼ同じ大きさの光が照射されることになる。光源のごく近傍の回折を起こす前の領域は近接場（near-field）と呼ばれる。この近接場の光を利用し、回折限界による制限を受けない高空間分解測定を実現したのが近接場光学顕微鏡である。以下に近接場光の性質、一般的な近接場光学顕微鏡の装置構成を述べる。

2-1-2　エバネッセント光発生の原理

前節で光源のすぐそばの回折を起こす前の光を利用すれば超解像の光学像が得られることを述べたが、実際に光の波長よりも小さな微小開口から光はほと

んど出ていくことは出来ない。しかし遠くへ伝搬して行かなくても光の電場は微小開口近傍の近接場領域にしみだしており、上述のように試料を近づけることでこの伝搬しない光を利用することが出来る。この伝搬しない光をエバネッセント光という。エバネッセント光の性質を知るため、z方向に延びる導波路を通る光を考える。導波路は完全導体で囲まれ、断面は一辺がaの正方形とする。光の振動数をω、速度をc、z方向の波数をk_z、それと直交する方向の波数をk'とすると、光の波数ベクトルkの大きさは

$$|\mathbf{k}|^2 = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 = k_z{}^2 + k'^2 \tag{2-2}$$

また、横方向の境界条件から

$$k'^2 = \left(n^2 + m^2\right)\frac{\pi^2}{a^2} \tag{2-3}$$

ここでn、mは整数である。（2-2）（2-3）から

$$k_z = \sqrt{\frac{\omega^2}{c^2} - k'^2} \tag{2-4}$$

また、z方向の電場は次のようになる。

$$E_z = A_{nm}\exp(\pm ik_z z)\sin\left(n\frac{\pi}{a}x\right)\sin\left(m\frac{\pi}{a}y\right) \tag{2-5}$$

（2-4）式から、k'> ω/cすなわち（2-3）式からa< πc/ω ~ λ/2（λは光の波長）のときk_zは虚数になり、（2-5）式の指数部分は実数となる。以上から開口の大きさが波長程度の大きさの導波路中では光は進行することが出来ず、z方向に指数関数的に減衰する。これがいわゆるエバネッセント光で、伝搬光ではないため通常の遠視野における測定では検出できない。

上では簡単のため一辺aの導波路を考えたが、直径aの微小開口が存在する場合にも、導波路ほど境界条件が厳しくないため様々なモード（様々なk_z）の光が連続的に存在するが、aが波長よりも小さくなると伝搬光成分（すなわちk_z

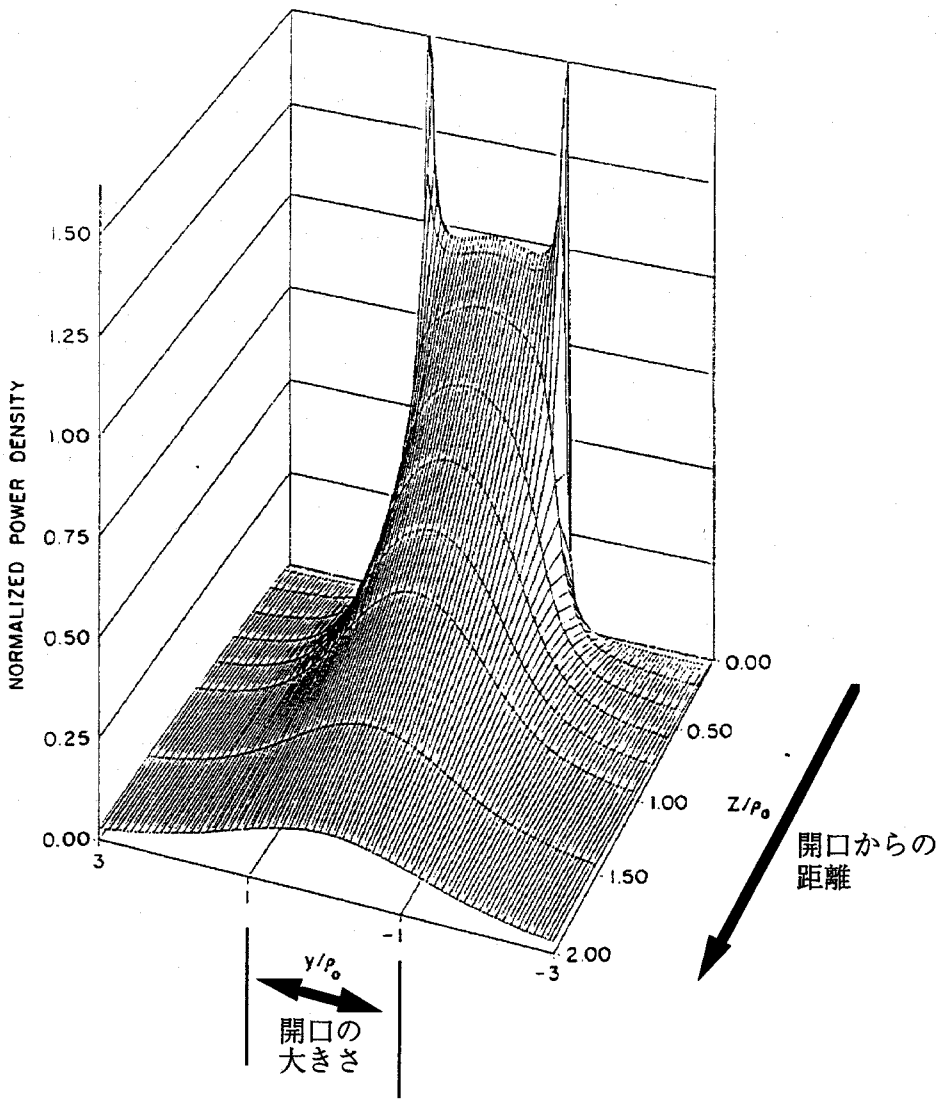


図2-1　計算による微小開口近傍の電場強度分布（文献[1]）。
y-z平面における距離は開口の大きさρ_0で規格化している。開口から離れるにつれ電場強度が指数関数的に減衰し、開口近傍における電場の大きさはほぼ開口の大きさに等しいことが分かる。

が実数）に比べエバネッセント光成分（ k_zが虚数）の割合が大きくなる。エバネッセント光は開口から離れるにつれて指数関数的に減衰するが、開口近傍のエバネッセント光が強く存在する領域を近接場と呼ぶ。このエバネッセント光を検出するためには、開口の近接場領域に試料を置きエバネッセント光を散乱させて伝搬光に変換すればよい。図 2-1 は Leviatan の計算による半径 ρ_0 の開口付近の光の電場強度分布である[1]。ρ_0は波長の 150 分の 1 の大きさで計算し

ている。電場強度は開口から離れるに従って減少しているが、z/ρ_0が 1 よりも小さい、すなわち開口からの距離が波長よりも小さな領域ではエバネッセント光が存在し、その大きさは開口と同程度であることが分かる。

2-1-3 近接場光学顕微鏡の特徴

微小開口からの近接場光を利用した超解像の光測定、いわゆる近接場光学顕微鏡の原理は今から 40 年以上も前の 1955 年、O'Keefe によって提案されている[2]。その後様々な近接場光学顕微鏡の試作が行われたが、当時の技術では光の波長よりも小さな点光源の作製と、試料と点光源の距離をナノメートルオーダーで制御することの 2 点が主に難しく、実用までには至らなかった。

1991 年から 92 年にかけて Betzig らのグループによってこれらの問題が克服され、近接場光学顕微鏡の研究は飛躍的な発展を遂げた。彼らは先鋭化された光ファイバーの周囲にアルミニウムをコートして先端に微小開口を作製し、ファイバーの他端から光を導入して点光源とした[3]。これはファイバープローブと呼ばれ、それ以前に試作されてきた微小開口に比べ光の透過効率も良く、作製は容易で再現性が高い。

また彼らはプローブ先端の微小開口と試料の間の距離をナノメートルオーダーで制御するシェアフォース式距離制御法を開発した[4]。原理図と装置構成を図 2-2、図 2-3 に示す。プローブをピエゾの振動板を用いて固有振動数で横方向に振動させる。横方向からレーザー光をプローブに照射し、その散乱をプローブの固有振動数でロックイン検出して振動の振幅をモニターする。サンプル表面が数十～数 nm の距離に近づくにつれ振動が弱くなり位相も変化するため、振幅の減少や位相のずれを一定にするようにサンプルを上下に動かして距離を制御する。しかしこのままでは試料上の一点の微小領域における測定しか行えない。2 次元像を得るため、シェアフォース制御でサンプル試料間の距離を一定に保ちながら、x-y 方向にもピエゾで試料を走査して試料上各点の微小領域における信号をコンピューターで処理する。すなわち顕微鏡の分類上は原子間力顕微鏡（AFM）や走査型トンネル顕微鏡（STM）と同じ走査型プローブ顕微鏡（SPM）の一種で、正確には近接場走査型光学顕微鏡（Near-field Scanning Optical Microscope; NSOM または SNOM）と呼ばれる。

従来の光学顕微鏡にはない NSOM のもう一つの特徴としては光測定と同時

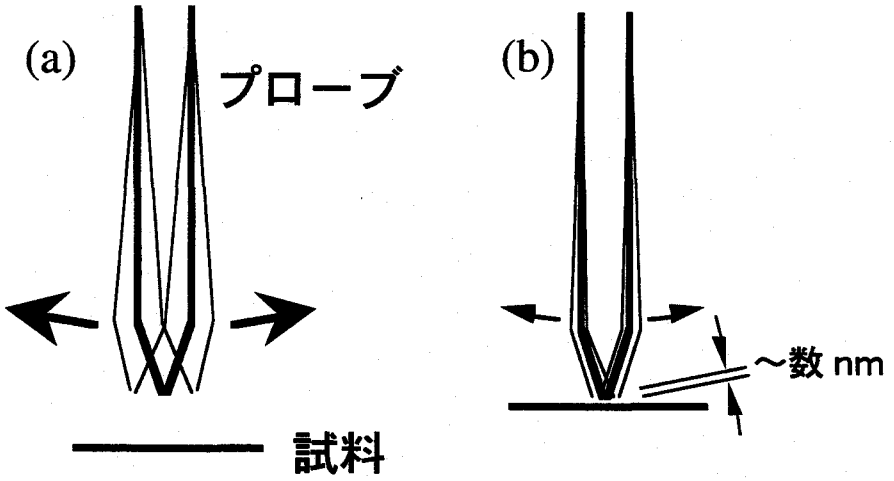


図2-2　シェアフォース距離制御の原理。（a）プローブと試料が離れているとき。（b）プローブと試料の距離が数nmに近づくとプローブの振動振幅が減少（位相も変化）

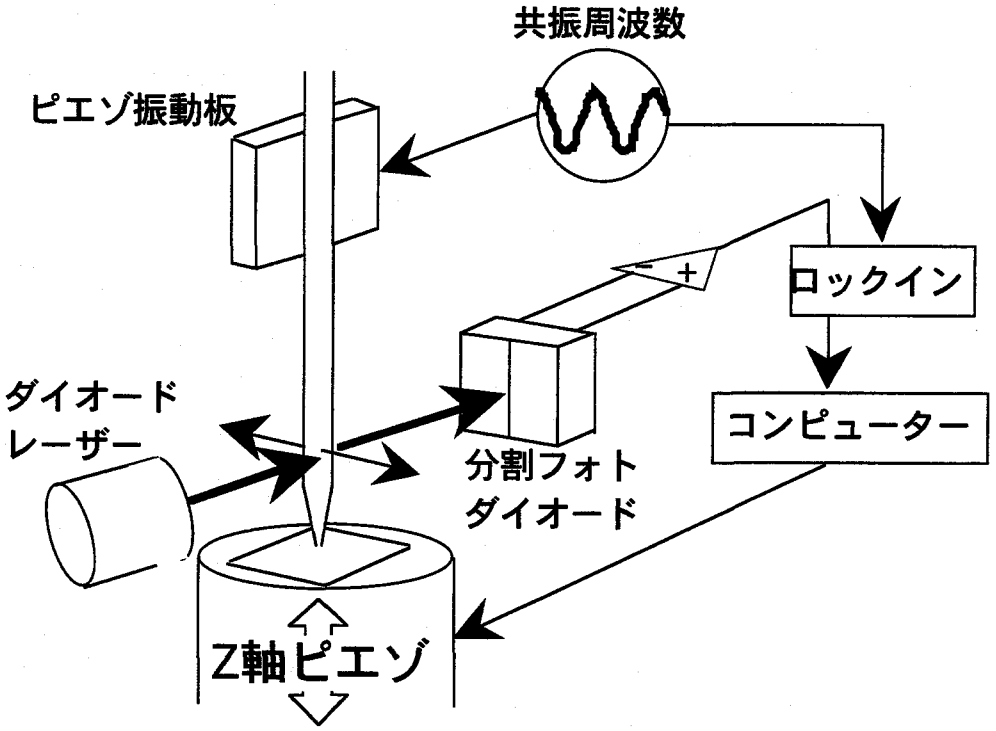


図2-3　シェアフォース型距離制御部の構成

に表面形状も測定できるという点が上げられる。上述のようにNSOMは試料に照射される光強度を一定にするため、試料とプローブの距離が一定になるよう制御している。この信号をモニターすることで表面形状の情報が得られ、光学測定の結果と併せて議論できる。

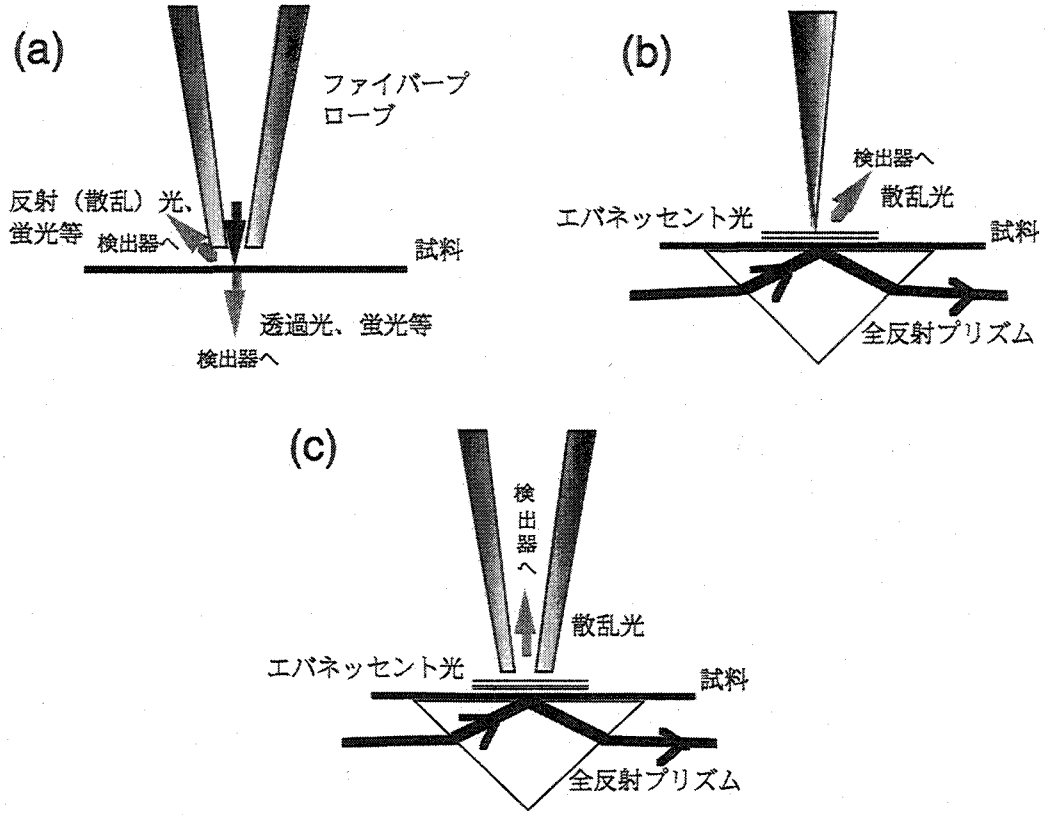


図2-4　各種近接場顕微鏡。（a）照明型（b）散乱型（c）集光型

上に述べてきた近接場光学顕微鏡は微小開口からの光を試料に照明するため照明型（illumination mode）と呼ばれるが、これとは別に散乱型（scattering mode）や集光型（collection mode）と呼ばれる近接場光学顕微鏡もある（図2-4）。エバネッセント光は物体によって光が散乱されたとき、その物体の近接場領域にも存在し、微小開口同様その物体の大きさが小さくなるにつれエバネッセント光成分は伝搬光成分に比べ大きくなる。従って、金属の針などを微小物体に近づけ、針によって散乱されたエバネッセント光を検出することによっても超解像の光測定を行うことが出来る[5]。実際にはバックグラウンド光を押さえるため、プリズムなどを利用して試料の裏側からエバネッセント光を導入

し、試料表面にSTM探針やファイバープローブなどを近づけてエバネッセント光を散乱する。この方式の利点としては金属針の場合にはプローブの作成が容易で、原理的にはプローブ先端を小さくするほど分解能が上がる点である。一方、裏側から光を導入するため試料が透明である必要があり、その厚みも限られる。また金属プローブを用いる場合には試料から金属へのエネルギー移動などプローブと試料が強い相互作用を起こす可能性が高い。

また観測する信号にも、透過光や散乱光などの試料に照射した光と同じ波長の光を観測する場合や、蛍光やラマン光などの試料からの 2 次的な光を測定する場合など試料や目的に応じて様々である。試料に照射した光と同じ波長の光を観測した場合には信号強度は強いが、伝搬光と、エバネッセント光が散乱された光との分離が難しく、得られた像の解析が困難である。蛍光やラマン光などの 2 次的な光を検出する場合には強度が非常に弱いため高価な検出器を必要とし、迷光を除去したり高倍率のレンズを用いるため高度な実験技術を要する。しかし単なる強度の情報だけでなく、スペクトルや寿命等の解析から電子状態や中間体を帰属してその緩和過程を考察し、実験結果を人為的効果やプローブによる影響を含め総合的に判断することが出来る。

本研究は近接場光学顕微鏡を利用して、有機分子固体の微小領域における光エネルギー緩和過程を解析するために、試料を光励起し、蛍光を検出してそのダイナミックスを測定する必要がある。従って光吸収の大きい試料を用いるため、全反射を利用した図 2-4(b)(c)の様なタイプの NSOM は適していない。そこで本研究では微小開口を用いた照明型の NSOM を採用して種々の分光測定システムを組み合わせ、試料からの蛍光を検出して蛍光スペクトルや蛍光寿命の測定を行えるピコ秒近接場蛍光分光システムを開発し、有機分子固体の微小領域における光化学的性質を調べた。

2-2　ピコ秒近接場顕微分光システムの構成

2-2-1　近接場光学顕微鏡本体

NSOM はセイコー電子工業の走査型プローブ顕微鏡（SPA300）SNOAM オプションを用いている。図 2-5 に装置構成を示す。NSOM は主に光ファイバープローブとプローブを固定し、振動させるプローブホルダー、シェアフォース

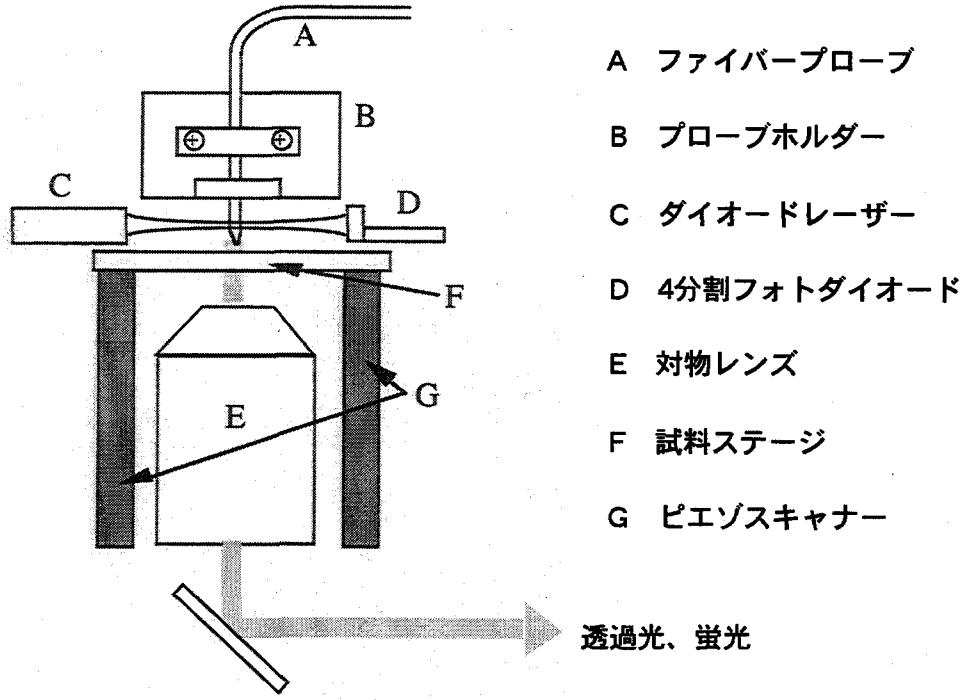


図2-5 NSOM本体の内部構成

制御のためのダイオードレーザーと 4 分割フォトダイオード、光信号（本システムでは主に蛍光）を集光するための対物レンズ、試料ステージとそれを動かすピエゾスキャナーから成る。ただし、オリジナルの装置の以下の点を改造した。

1. オリジナルの装置は試料-プローブ間の距離制御方式としてタッピングモードを採用している[6]。タッピングモードで用いるプローブは、先端付近を曲げ、アルミニウム蒸着後研磨によりミラーを作製する必要がある。本研究ではプローブの作製容易性から形状が真っ直ぐでミラー作製の必要のないプローブを用いるシェアフォース方式を採用した。具体的にはプローブホルダーの固定位置を変え、ダイオードレーザーとフォトダイオードをプローブを挟んで向かい合う位置に固定した。

2. シェアフォース制御用のダイオードレーザーを発振波長 670 nm（松下電器産業, IMSO 600B）から 805 nm（松下電器産業, LN9705. OL）に付け替えた。これは 670 nm のレーザー光は、蛍光測定の際に蛍光の波長域と重なる場合が

あるためである。

3. 光の検出効率を上げるため、対物レンズを倍率 20 倍（Olimpus, ACH-20X; NA = 0.40）から 40 倍（Olimpus, ACH-40X; NA = 0.65）に交換した。

2-2-2 光検出及びスペクトル測定部

ピコ秒近接場顕微分光システムの写真を図 2-6 に示す。NSOM の対物レンズで集められた検出光はいったん集光され、リレーレンズを介して各検出器の受光面に結像するよう光学系を構成した。NSOM を出て 1 番目の焦点の手前にミラーを入れて光路を変更し、イメージインテンシファイア型 CCD カメラ（浜松ホトニクス, C4560）上に焦点を結ぶようになっている。この CCD の画像の中央の位置にファイバープローブから出た励起光が焦点を結んで観察されるよう、近接場光学顕微鏡の対物レンズとファイバープローブの位置を動かして光学系を調整する。光検出器にはマイクロチャンネルプレート型光電子増倍管（浜松ホトニクス, R2809U-11）またはアバランシェフォトダイオード（EG&G, SPCM-AQ）を用いている。前者を使用する場合には受光面が大きく、光を集光しても検出効率が悪くなるため、受光面が焦点位置からややずれた位置になるよう配置する。後者は受光面が直径 200 μm と小さいためリレーレンズと検出器手前のミラーを動かして焦点の位置の微調整を行う。これら光検出器で検出した信号は光電子増倍管の場合は波高弁別器（CFD）（Telnec, TC 454）を介して、またアバランシェフォトダイオードの場合は直接カウンター（EG&G, 996）に接続して光子計数検出し、カウント数として光の強度を得る。光検出器からの信号をアナログ変換し、NSOM 本体と接続して制御を行っているプローブステーション（セイコー電子工業, SPI-3700）に導入する。なお、アナログ変換には 2 種類の方法を用いているが、これについては後に述べる。また、検出器からの信号を直接時間相関単一光子計数装置（Edinburgh Instruments, SPC-300）に接続することにより蛍光減衰曲線を得る。蛍光スペクトル測定部は分光器（日本分光, CT-10）と液体窒素冷却型 CCD カメラ（Photometrics, SDS9000）から成り、分光器のスリットに入射した光が分光され、各波長に分散した光が CCD 上に像を造る。分光器のスリットは解放してあり、スペクトルの分解能は分光器のスリット面における蛍光のスポットサイズで決まるため、必要なときは CCD 像においてファイバープローブからの励起光のスポットが

最小になるよう、リレーレンズで光学系を微調整する。

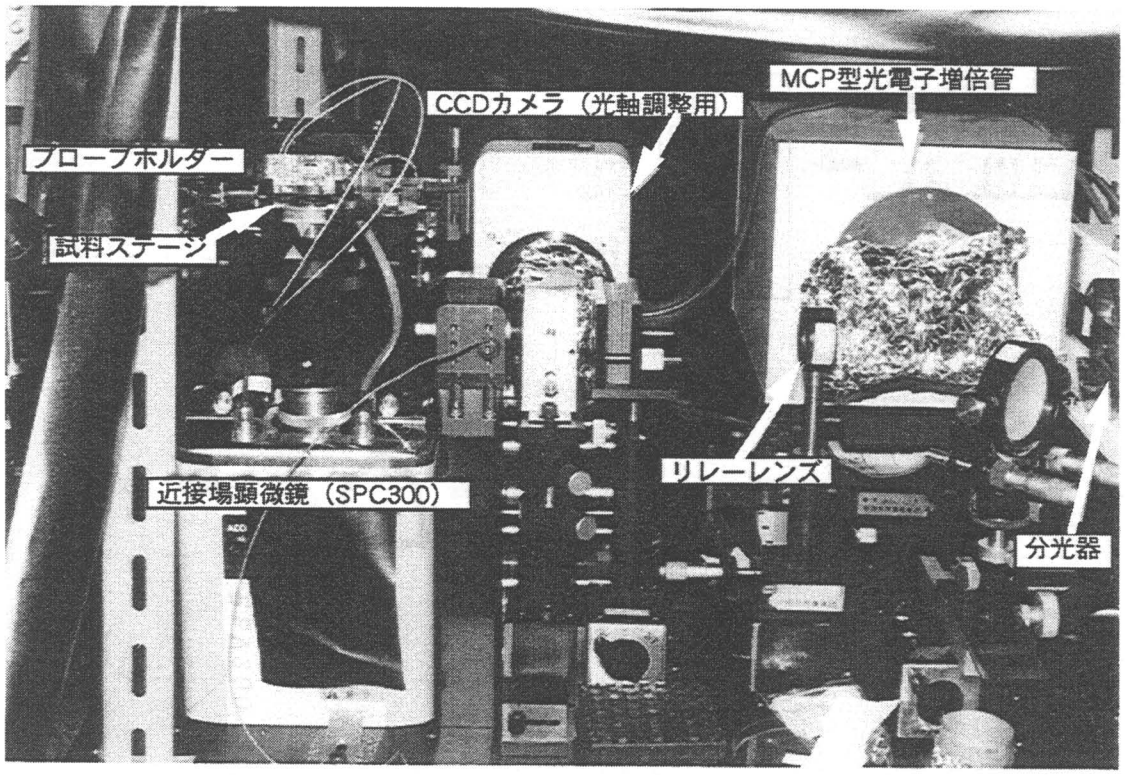


図2-6　ピコ秒近接場顕微分光システムの写真。
システム全体が暗幕で覆われており、測定時は完全な暗室で行う。アバランシェフォトダイオード使用時は光電子増倍管と交換する。

2-2-3　光子計数信号のアナログ信号への変換

NSOM の制御部（SPI-3700）にはアナログ入力端子しかないため、光子計数法で計測したデジタルの光強度をアナログに変換する必要がある。本システムでは、（a）D-A 変換ボードによる変換と（b）信号の積分処理による変換の 2 通りの方法で変換を行った。図 2-7 にシステムのダイヤグラムを示す。（a）の方法ではカウンターからのデジタル信号を GPIB ボードで取り込み、D-A 変換ボードによりアナログ信号（0-10 V）に変換した後 SPI-3700 に導入する。（b）の方法ではカウンターに導入する前の TTL 信号（アバランシェフォトダイオードの場合は直接、光電子増倍管の場合は波高弁別器を通した後）をパルスジェネレーター（Stanford Reserch Systems, DG535）の外部トリガー端子に導入する。パルスジェネレーターは光検出器からのパルス信号をパルス幅 3.3 μs の

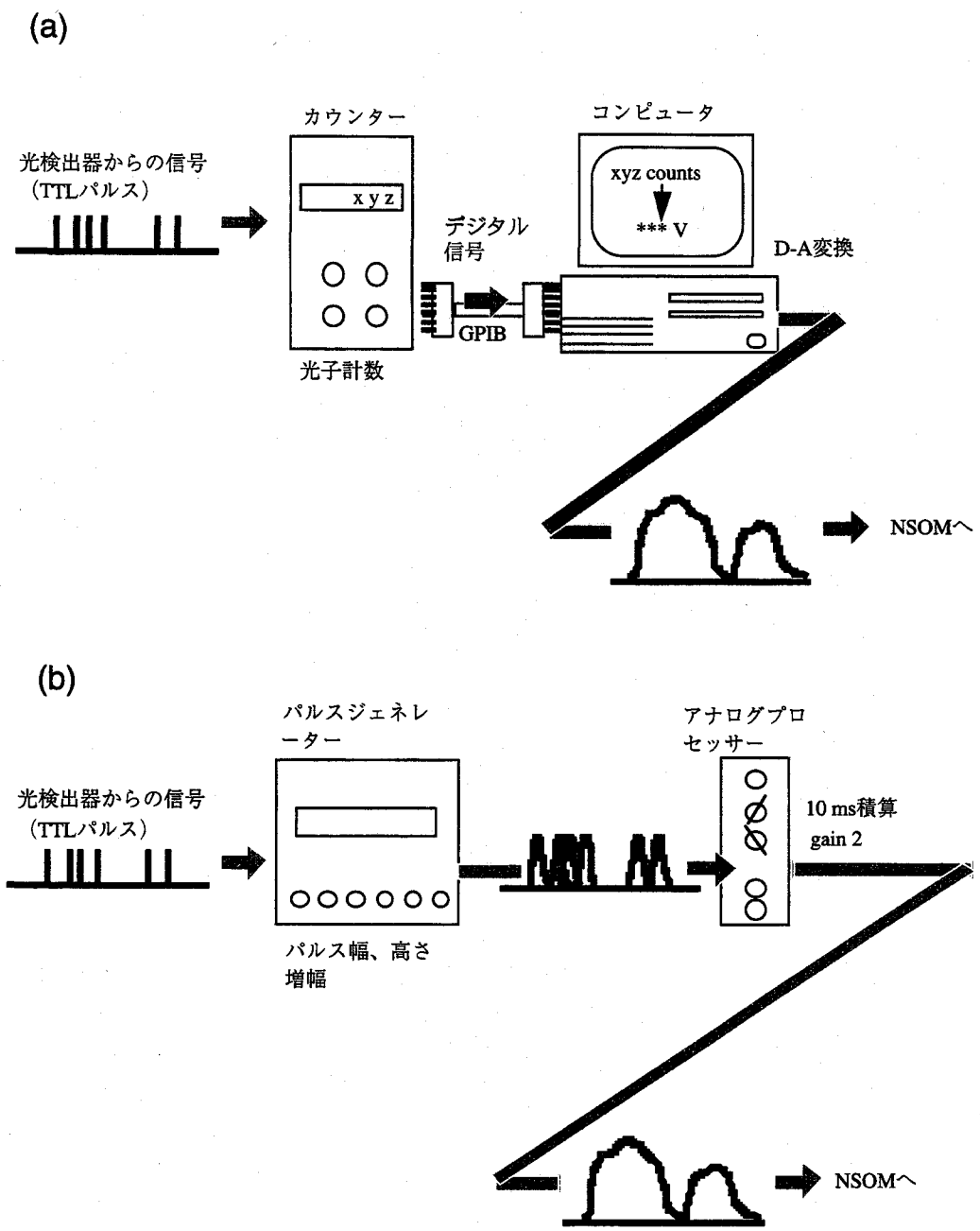


図2-7　光検出器からのデジタル信号のアナログ信号への変換。
(a) コンピューターによるD-A変換
(b) 信号の積分処理による変換

長いパルスに変換し出力する。さらにこの信号がアナログプロセッサー（Stanford Reserch Systems, SR-235）に導入され、2倍に増幅されて 10 ms

積算された後 SPI-3700 導入される。（a）の方式では D-A 変換処理に時間がかかり、1 枚の近接場光像をとるのに 30 分以上かかってしまうが、カウント数のアナログ信号への割り当てを任意に設定できるためダイナミックレンジを調節できるという特徴がある。逆に（b）の方式では信号の取り込み速度は速いがダイナミックレンジが制限される。

2-2-4 光ファイバープローブの製作

前述したように近接場光学顕微鏡の分解能はファイバープローブの開口の大きさで決まるため、プローブの作成は非常に重要である。本システムは光ファイバーに波長 488 nm 用のシングルモードファイバー（3M：コア径：3.5 μm、クラッド径：125 μm）を採用した。これは太さがプローブを作成するのにもっとも適当で、世界的にも一般に用いられている。プローブ作成手順としては、まずこの光ファイバーをマイクロピペットプラー（Sutter Instruments, P-2000）で先鋭化する。このマイクロピペットプラーには CO_2 レーザーが内蔵されており、レーザー光をファイバーの一部に集光して柔らかくし、両側から引っ張りファイバーを伸ばしながら切断することにより先鋭化する仕組みである。レーザー光の強度や、引っ張るタイミングや強さ等を設定できるが、その日の気温や湿度等により先鋭化の条件が異なるため、光学顕微鏡でその都度出来具合を確認し、パラメーターを調整しながら先鋭化作業を行った[7]。光学顕微鏡で観察した写真を図 2-8 に示す。CO2 レーザーのパワーが強すぎる場合にはファイバーが全体的に柔らかくなるため（a）の様に細長くなり、光のスループットが悪い。逆にレーザーのパワーが弱いと先端のみが融点以上となるため（c）のような形状になる。（b）の様に、先端に向かってなだらかに先鋭化されており、かつ細くなっている部分の長さが短いものがよい。次に先鋭化したファイバーに微小開口を作るためアルミニウムを真空蒸着する。真空蒸着装置は我々が（株）グリーンテックに特注し作ったもので、一度に 6 本のファイバーに対しアルミニウムを蒸着することができる。ファイバーの先鋭化された部分を 30 度上に向けて自転させながらアルミニウムを蒸着することで、先端のみがアルミに覆われずに残り、微小開口となる。蒸着の際の真空度は約 2×10^{-6} Torr、蒸着速度は数 nm/s、ファイバーの回転速度は約 60 r.p.m. で行った。光の漏れを防ぐためには約 100 nm 程度のアルミニウムの膜圧が必要であるが、一度に蒸

着するとファイバーが蒸着源からの熱によってひずむため、はじめに 50 nm 蒸着し 10 分ほど置き冷却した後もう一度 50 nm 蒸着した。

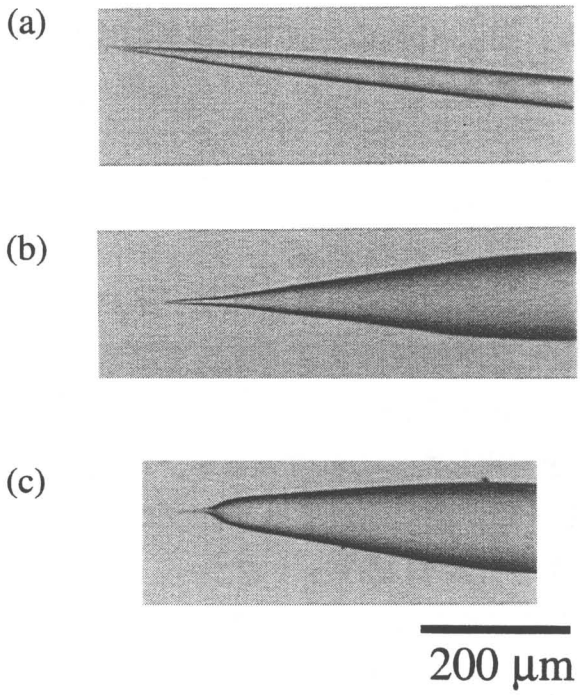


図2-8　先鋭化された光ファイバーの顕微鏡写真。
(a) CO2レーザーの強度が強すぎる場合
(b) 良い形状
(c) CO2レーザーの強度が弱すぎる場合

2-3　ピコ秒近接場顕微分光システムの性能

2-3-1　蛍光像における空間分解能

システムの空間分解能を調べるため、サイズの分かっている市販の蛍光色素のドープされたポリスチレン微粒子の蛍光像を測定した。ポリスチレン微粒子は Molecular Probes 社の Fluospheres, yellow-green で粒径は 93 nm（± 7.4 %）である。これを 1 wt%ポリビニルアルコール水溶液中に体積率 0.001 % で分散し、カバーガラス上にスピンコートした。出来た試料はポリビニルアルコール薄膜中に微粒子が分散したものとなり、表面形状測定装置（日本真空技術, Dektac-Ⅲ）で膜圧を測定したところ約 40 nm であった。図 2-9（a）は本システムで測定した蛍光像である。プローブには励起光としてアルゴンイオンレ

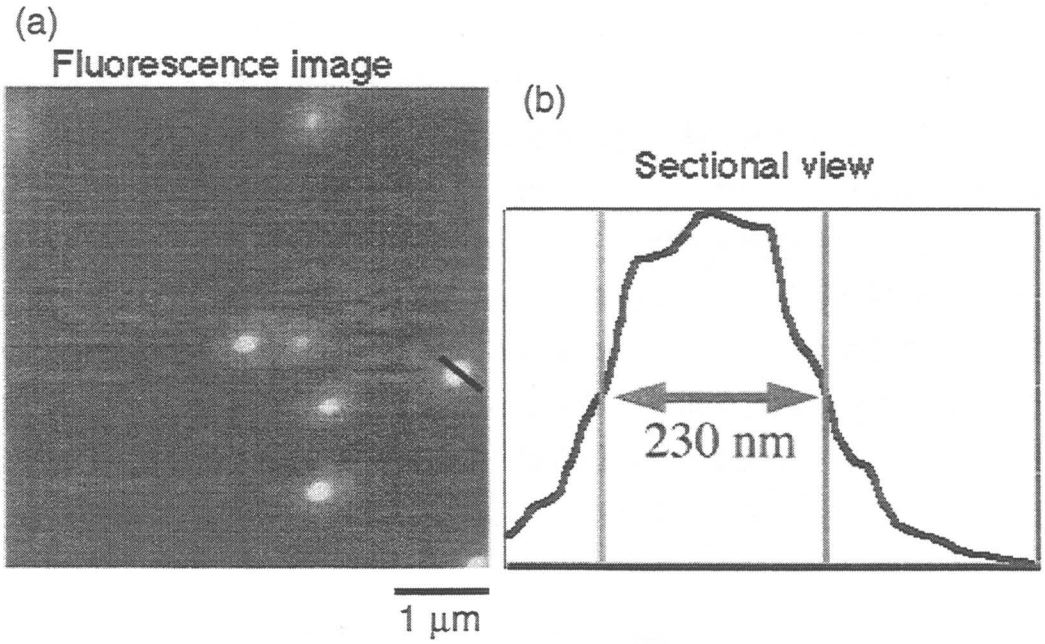


図2-9　本システムで測定した蛍光微粒子（粒径～93 nm）の蛍光像（a）と一つの微粒子の断面（b）

ーザー光（波長 488 nm、数 mW）を導入し、検出器には光電子増倍管を用いた。励起光を遮断するための色ガラスフィルター（Y-52）と光電子増倍管の前にはバンドパスフィルター（550 ± 20 nm）を置き蛍光を検出した。（b）は蛍光像中にラインで示した一つの微粒子の蛍光強度プロファイルである。半値幅で約 230 nm となっている。蛍光像における大きさは蛍光物質が均一に光るものとすると物質の実際の大きさとプローブの開口の大きさの重ね合わせで表される。微粒子の粒径はポリビニルアルコール膜で覆われているため大きくなっていると考えられるが、約 100 nm とするとプローブの開口すなわち分解能はおよそ 130 nm になる。なお蛍光像の分解能は試料への励起光のしみこみが深く、試料が厚いと悪くなる。

2-3-2　蛍光スペクトルにおける波長分解能

本システムにおけるスペクトル測定の精度を調べるため、色素が均一に分散した高分子薄膜を作製し、蛍光スペクトルを本システムと蛍光分光光度計（日立, F-4500）で測定し比較した。試料は濃度 1×10^{-4} ローダミン 6G 色素のエタ

ノール溶液と濃度 1 wt%ポリビニルアルコール水溶液を 1:1 の割合で混合し、カバーガラス上にキャストした。図 2-10 は蛍光分光光度計と本システムで測定した蛍光スペクトルである。両者とも感度補正は行っていない。後者が前者よりも長波長側の蛍光強度が強く見えるのは冷却 CCD の感度が長波長側で高いためと考えられるが、全体的によく一致している。なお本論文における蛍光スペクトルはいずれも感度補正は行っていない。また近接場プローブからの励起レーザー光を測定したところ半値幅 0.5 nm 程度に観測された。この幅は分光器のスリットではなく、本システムの対物レンズで集光された光が分光器のスリットの位置で集光されたスポットの大きさで決まっている。従って測定の際の調整によって波長分解能は多少変わるが、通常悪くとも数 nm の波長分解能は達成されていることを確認している。

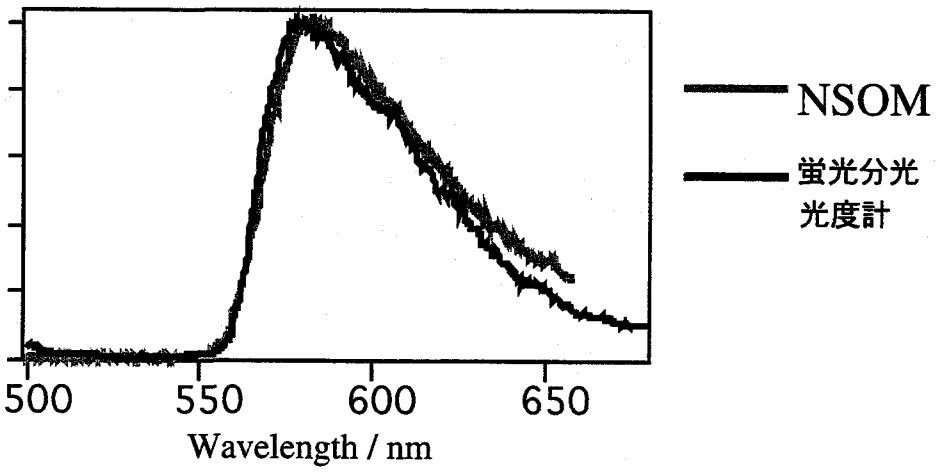


図2-10　ローダミン6G分散膜の蛍光スペクトル。
（灰色）近接場分光測定（黒）蛍光分光光度計を用いた測定。両測定とも同じ色ガラスフィルター（カットオフ波長 520 nm）を使用。励起波長は488 nm。

2-3-3　蛍光減衰波形における時間分解能

蛍光減衰波形の装置関数はファイバープローブから出射したチタンサファイアレーザーの第二高調波パルス光を光電子増倍管により検出し、時間相関単一光子計数法により測定した。図 2-11 に得られた波形を示す。半値幅は約 50 ps

であり、これは使用した時間相関単一光子計数装置で得られる最小のパルス幅と一致する。すなわちファイバープローブに導入したレーザーパルスのパルス幅が、蛍光減衰波形測定の時間分解能に影響するほど広がっていないことが分かる。

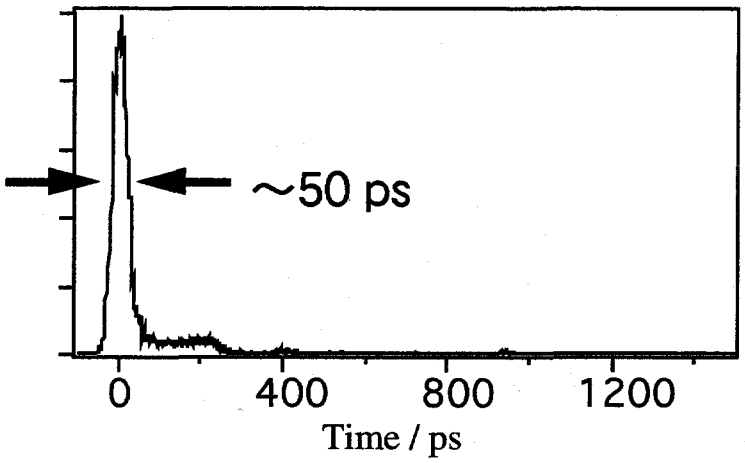


図2-11　ピコ秒近接場顕微分光システムの時間分解測定装置関数

2-3-4　システムの光検出効率

システムの光検出効率、すなわち試料面上での蛍光が検出器で検出される割合は途中のレンズやミラーでの透過率、反射率を 100%とすると主に対物レンズの開口数、フィルターの透過率、光検出器の量子収率で決まる。フィルターや光検出器の性能は光の波長に依存するためシステムの光収率も波長の関数となる。以下にそれぞれで決まる量子収量について考える。

(a) 対物レンズの開口数で決まる光収率

対物レンズの開口数は 0.65 のものを用いている。立体角の計算から

$$\int_0^{\alpha}\sin\theta\cdot d\theta\cdot\int_0^{2\pi}d\varphi = 2\pi(1-\cos\alpha) = 2\pi(1-0.76) = 0.48\pi$$

$(\because \sin\alpha = 0.65)$

従って全立体角 4π より 0.48π / 4π = 0.12、すなわち試料面上に等方的に蛍光を

出す物体があったとすると12%の光が対物レンズで集光されることになる。

(b) フィルターの透過率

測定では通常 2 種類のフィルターを用いる。励起光を遮断するための色ガラスフィルターは励起光の波長よりも約 30 nm 長波長で半分の透過率を持つものを使用し、検出する蛍光波長での透過率はほぼ 100 %である。システムの光検出効率に影響を与えるのは検出器の前に設置するバンドパスフィルターである。フィルターの透過率曲線の半値全幅は約 40 nm、透過率の最大値は約 65 %である。蛍光の透過率は蛍光スペクトルの形状に依存するが最大でも 50 %、通常 10～20 %程度と見積もられる。

(c) 検出器の量子収率

検出器の量子収率も光の波長に依存する。光電子増倍管の場合 400 nm で最大値約 20 %、600 nm では約 5 %である。一方、アバランシェフォトダイオードは光電子増倍管に比べ長波長側の感度が高く、400 nm で約 25 %、600 nm で最大値約 70 %である。

上記の 3 つの要因を考慮すると、検出器の感度が高い波長域の蛍光物質を試料として選択し、理想的なフィルターを用いた場合、試料から出た蛍光の数%が検出されることになる。

2-3-5 ファイバープローブが測定結果に与える影響

NSOM を用いた分光測定では、試料に金属で覆われたプローブを近接させて測定するため、試料そのものの物性がプローブの金属との相互作用によって乱されてしまうのではないかと懸念されている。1994 年に Xie や Ambrose らが、それぞれ単一分子の蛍光寿命がプローブの金属へのエネルギー移動によって短くなることを確かめている [8, 9]。そこで本システムを用いた有機分子固体の蛍光解析におけるこのようなプローブの影響を調べるため、プローブ-試料間の距離に対する蛍光寿命の変化を測定した。図 2-12 (a) は第 4 章で用いた電荷移動錯体結晶であるアントラセン/無水ピロメリット酸 (TCPA) の蛍光減衰曲線を、プローブと試料の距離が約 10 nm のときと約 5 nm のときに測定した結果

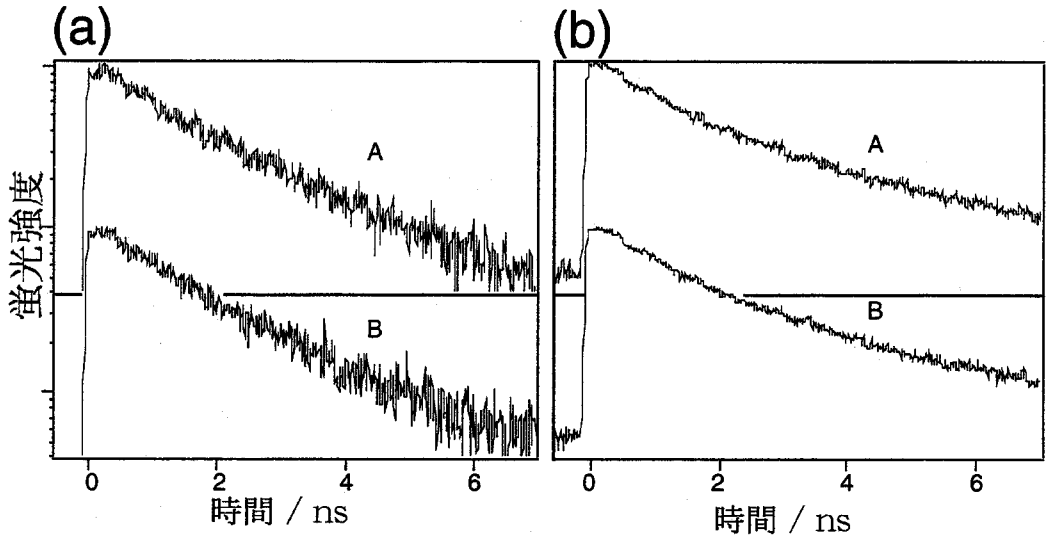


図2-12　蛍光減衰曲線のプローブ-試料間距離依存性。
(a) プローブ-試料間距離が（A）約10 nmと（B）約3 nmのときのアントラセン/PMDAの蛍光減衰曲線。
(b) プローブ-試料間の距離を（A）数μm程度離したときと（B）約5 nmでフィードバック制御しているときに測定したローダミン6G分散膜の蛍光減衰曲線。
全て規格化され、各AとBは比較のため縦方向にずらして表示している。

である。距離はシェアフォース式フィードバックのパラメーターを変えて調節した。両者に違いは見られない。また、図 2-12 (b) はナノメートルオーダーの微小領域においても分子の分布が均一であると考えられる、色素ローダミン 6G をポリビニルアルコール中に分散させた薄膜を用いて蛍光減衰曲線を測定した結果である。この場合、プローブ試料間の距離を約 5 nm で制御しているときと、試料とプローブを数 μm 離した状態とで比較しており、後者においては理論上金属へのエネルギー移動は考えられない。この場合も両者に違いは見られず、プローブと試料の相互作用による測定結果への影響は無いことが分かる。これはエネルギー移動の理論とプローブの先端の構造を考えれば妥当な結果である。

光照射される領域は、横方向には開口の大きさである 100 nm 程度、深さ方向にも励起光のしみこみ深さ等を考慮すると同程度あり、この領域の中の分子の蛍光ダイナミックスを観測していることになる。エネルギー移動は金属と分子の距離が数 nm の距離に近づいて初めて顕著に起こる。本システムではプローブと試料の距離は約 5 nm に保たれており、さらにプローブの周囲にのみアル

ミニウムは蒸着されていて、中心から 100 nm 程度の開口部は石英である。従って、励起されている分子のうち、プローブの金属との距離が数 nm であるごくわずかの分子のみが金属へのエネルギー移動を起こす可能性があるが、ほとんどの分子はそのような領域に存在しないため、測定結果にはプローブとの相互作用は影響しないと予想される。

このように本システムを用いて測定した有機分子固体の蛍光ダイナミックスが、プローブによる影響を受けないことを実験的にも確かめた。

2-4 まとめ

近接場光学顕微鏡（NSOM）に高感度時間分解分光測定システムを組み合わせ、ピコ秒近接場顕微分光システムを製作した。システムの性能としては空間分解能 130 nm の蛍光像を表面形状と共に測定することができ、波長分解能が数 nm の蛍光スペクトル、時間分解能 50 ps の蛍光減衰曲線を 130 nm の微小領域ごとに測定することが可能である。世界的に見ても蛍光スペクトルと蛍光寿命の両方を本システムのような高分解能で達成しているシステムはほとんどない。

参考文献

[1] Y. Leviatan, J. Appl. Phys. 60, 1577 (1986).
[2] J. A. O'Keefe, J. Opt. Soc. Am. 46, 359 (1956).
[3] E. Betzig, J. K. Trautman, T. D. Harris, J. S. Weiner, and R. L. Kostelak, Science 251, 1468 (1991).
[4] E. Betzig, R. L. Finn, and J. S. Weiner, Appl. Phys. Lett. 60, 2484 (1992).
[5] Y. Inouye and S. Kawata, Opt. Lett. 19, 159 (1994).
[6] H. Muramatsu, N. Chiba, T. Ataka, H. Mononobe, and M. Fujihira, Ultramicroscopy 57, 141 (1995).
[7] 早澤紀彦、大阪大学卒業論文 (1996).
[8] X. S. Xie and R. C. Dunn, Science 265, 361 (1994).
[9] W. P. Ambrose, P. M. Goodwin, J. C. Martin, and R. A. Keller, Science 265, 364 (1994).

第3章　テトラセン微結晶における蛍光スペクトルのサイズ依存性

3-1　序

テトラセン分子はベンゼン環が4つ横に並んだ分子構造をもつ（図3-1）。低温基板上に蒸着法により成膜するとアモルファス構造をとり、また結晶も温度や圧力により相転移現象を起こすなど興味ある光物性で古くから注目されてきた[1-6]。こうした固体中の構造の違いは吸収や蛍光スペクトル形状に大きく反映される。従って近接場顕微分光による蛍光スペクトル測定から、微小領域での分子配列の違いや構造変化を観測し、その空間不均一性を考察することが可能であると期待される。

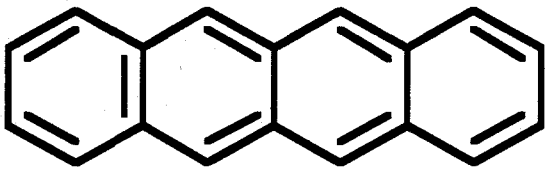


図3-1　テトラセンの分子構造

例えば、ニューヨーク大学のArnoldらは2,3-ベンゾカルバゾールをドープしたテトラセン結晶を用いて、テトラセンの2つの三重項励起子が1つの一重項励起子を生成する過程を観測している[7]。ベンゾカルバゾールの第一励起状態のエネルギーはテトラセンのそれよりも高く、ベンゾカルバゾールはテトラセン励起子に対してエネルギー障壁として働く。彼らはベンゾカルバゾールのドープ量を増やす、すなわち励起子が自由に動ける空間を小さくすると効率よく一重項励起子が生成することを見出した。こうしたテトラセン励起子ダイナミックスのサイズ依存性は、結晶を小さくした場合や、単一結晶の中のドメイン構造など特定の領域にも観測される可能性がある。

テトラセン試料の空間分解スペクトル測定に対して、初めて近接場顕微鏡を応用したのはミシガン大学のKopelmanらのグループである。彼等はテトラセン分子を分散した高分子薄膜を作製し、近接場顕微鏡を用いた蛍光スペクトル測定を行ったが、当時は装置の完成度が低く、空間分解能、スペクトル分解能

共に悪いためバルクと微結晶との違いを議論できるようなデーターは得られていない[8]。

本研究で製作した近接場顕微分光システムは約 100 nm の空間分解能と数ナノメートルのスペクトル分解能を有しており、過去の研究では観測できなかったスペクトル形状の空間不均一性を測定できる可能性がある。本章では、テトラセン微結晶の結晶ごと及び場所ごとの蛍光スペクトルに基づき、スペクトルの結晶サイズ依存性を考察する。

3-2　実験

テトラセン（東京化成工業製）は 2 度昇華精製して、ジクロロメタン（ナカライテスク社製、高速液体クロマトグラフ用）はそのまま用いた。試料作成法

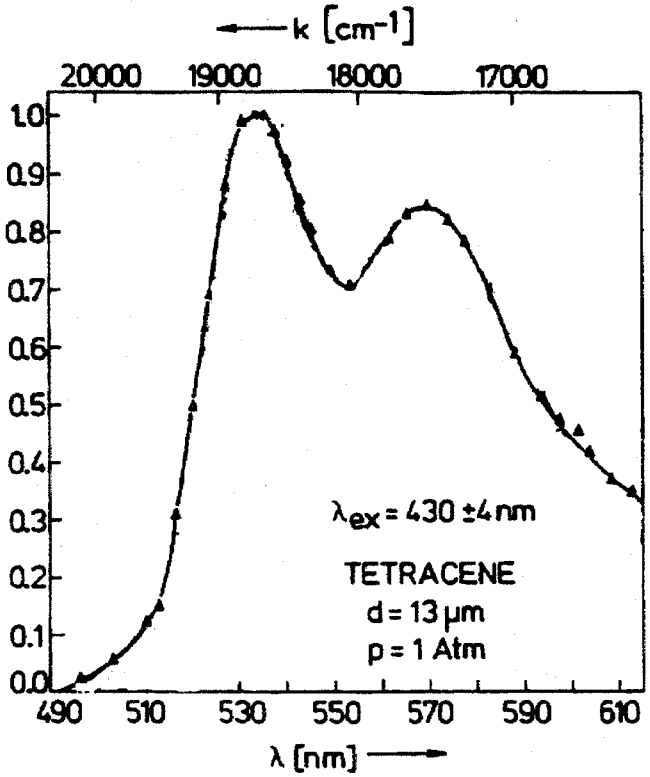


図3-2　バルクのテトラセン結晶の蛍光スペクトル（文献[1]）

は以下の通りである。テトラセンのジクロロメタン溶液（濃度 1×10^{-4} mol/dm^3）をカバーガラス上に数滴滴下し、回転数 2000 rpm でスピンコートして乾燥させた。乾燥後のカバーガラスを蛍光顕微鏡（オリンパス, BX50-FLA）で観察したところ、大きさサブ μm～数十 μm の微結晶が点在し、個々の微結晶から黄緑色の蛍光が観測された。バルクでのテトラセン結晶の蛍光スペクトルを図 3-2 に示す [1]。

近接場顕微分光システムのファイバープローブにアルゴンイオンレーザー（Coherent, INNOVA 300）光を導入し励起光とした。波長は 488 nm、強度は約 1 mW である。励起光遮断用に 520 nm 以下の光をカットする色ガラスフィルターを、また蛍光以外の迷光を遮断するため、550±20 nm の光を透過するバンドパスフィルターを光電子増倍管の前に設置した。

図 3-3 は試料上の微結晶の代表的なトポグラフィー像と蛍光像である。画像はサイズが 3 μm×3 μm、測定点は 1 ライン 256 点×64 ライン、スキャンスピード 20 s / line で測定された。トポグラフィーに見られる結晶の形とよく一致した蛍光像が見られる。そこで図中の A、B、C の 3 点で蛍光スペクトルを測定

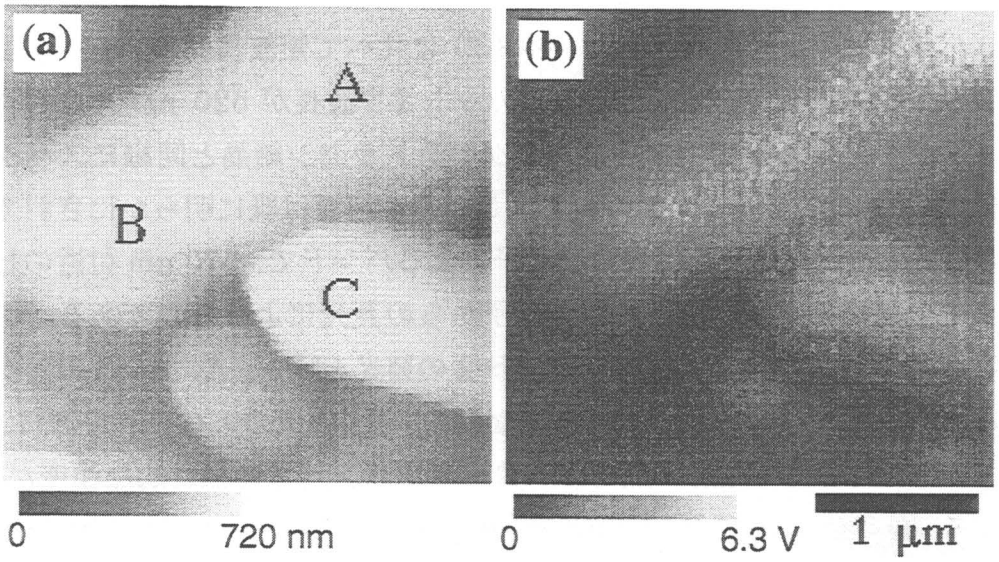


図3-3　代表的なテトラセン微結晶の（a）トポグラフィーと（b）蛍光像。
スキャンスピード 370 nm/s、蛍光強度1 Vは約3300 cps（counts per second）に対応。

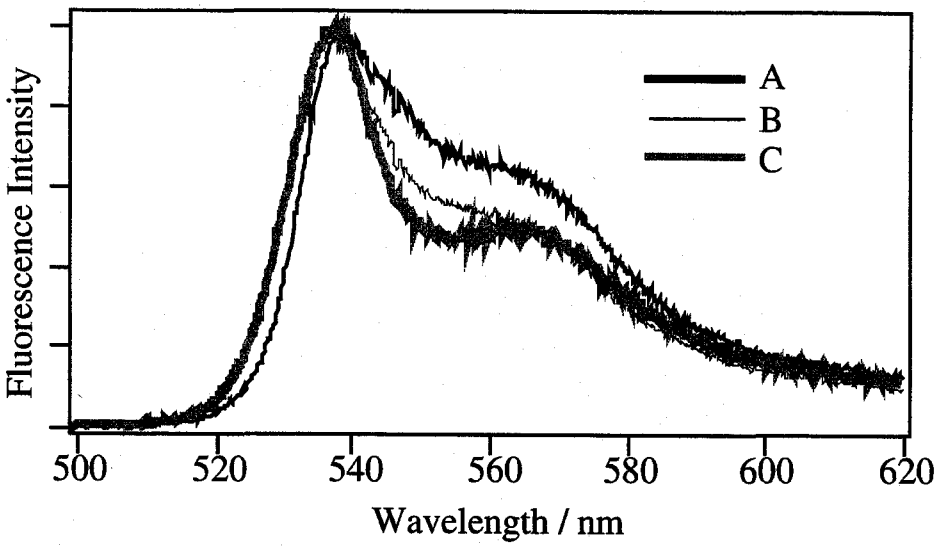


図3-4　図3-3中のA、B、Cの各点で測定した蛍光スペクトル

した結果が図 3-4 である。スペクトルは 538 nm における強度で規格化されている。バルクでの蛍光スペクトル（図 3-2）に比べて短波長側のピークの位置がややレッドシフトしているが、これはカットオフ波長が 520 nm の励起光遮断用フィルターによる影響である。バルクのテトラセン結晶と同様にスペクトル中には主に 2 つのピークが見られる。これらの起源は既に明らかにされている[9]。538 nm 付近のピークは自由励起子によるバンドで、570 nm 付近のピークは結晶中の欠陥にトラップされた励起子からの発光によるものである。ここでは前者をバンド 1 の発光、後者をバンド 2 の発光と呼ぶ。A、B、C の各点で測定したスペクトルの形状がそれぞれ異なっている。C 点のスペクトルはバンド 1 がシャープであるが B 点、A 点ではブロードでバンド 2 の相対的な強度が強い。

図 3-5、図 3-6 は同じ試料上の別な場所の単一微結晶のトポグラフィー、蛍光像と図 3-5 中の A、B、C、D の 4 点で測った蛍光スペクトルである。D 点におけるスペクトルはバンド 1 とバンド 2 の構造がはっきりしているが、他の 3 点では両バンドともブロードな形状を示している。このスペクトル変化は一つの結晶の異なる位置でも現れているため、結晶ごとのサイズに依存しているわけではない。

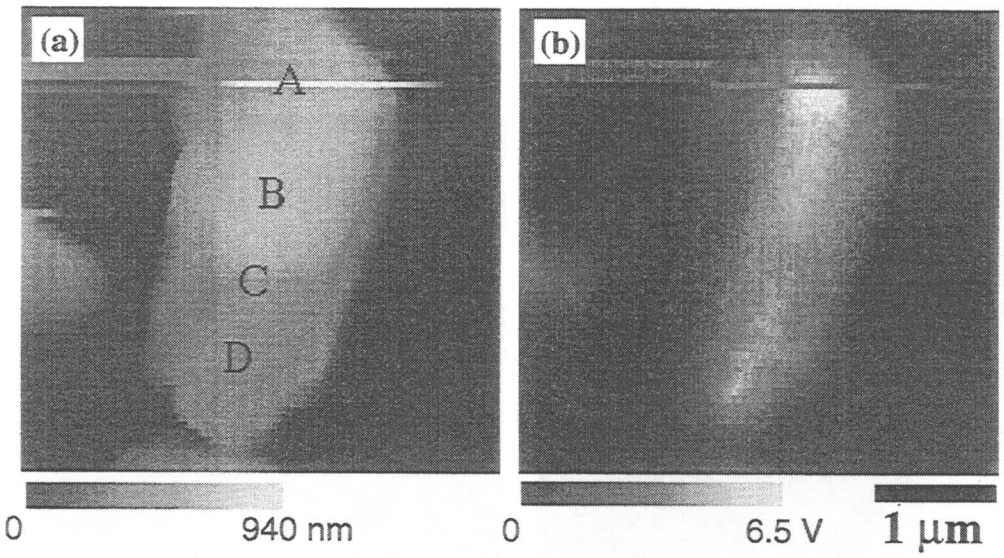


図3-5　単一テトラセン微結晶の（a）トポグラフィーと（b）蛍光像。
スキャンスピード 370 nm/s、蛍光強度1 Vは約3300 cpsに対応。

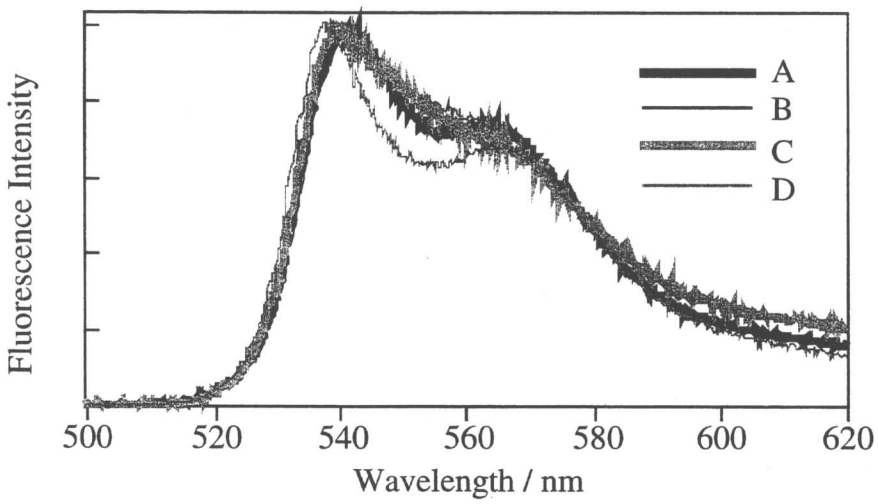


図3-6　図3-5中のA、B、C、D点で測定した蛍光スペクトル

図 3-7 は今回測定した中で最小のテトラセン結晶で、その厚みは約 60 nm である。図 3-8 はその結晶の蛍光スペクトルであるが、バンド 2 の強度が非常に弱いことが分かる。このような蛍光スペクトルを 30 点近く測定した結果、結晶

が薄いほど図 3-8 の様なバンド 1 の強度が強い蛍光スペクトルが観測された。そこでスペクトルを測定した位置における結晶の厚みに注目し、解析を行った。

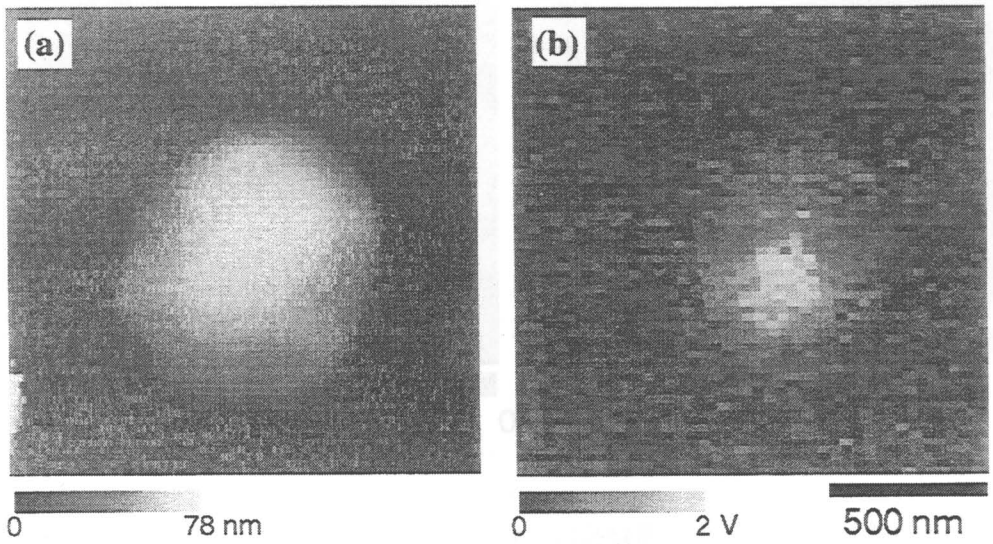


図3-7　今回の測定の中で最も小さいテトラセン微結晶の（a）トポグラフィーと（b）蛍光像。スキャンスピード 370 nm/s、蛍光強度1 Vは約3300 cpsに対応。

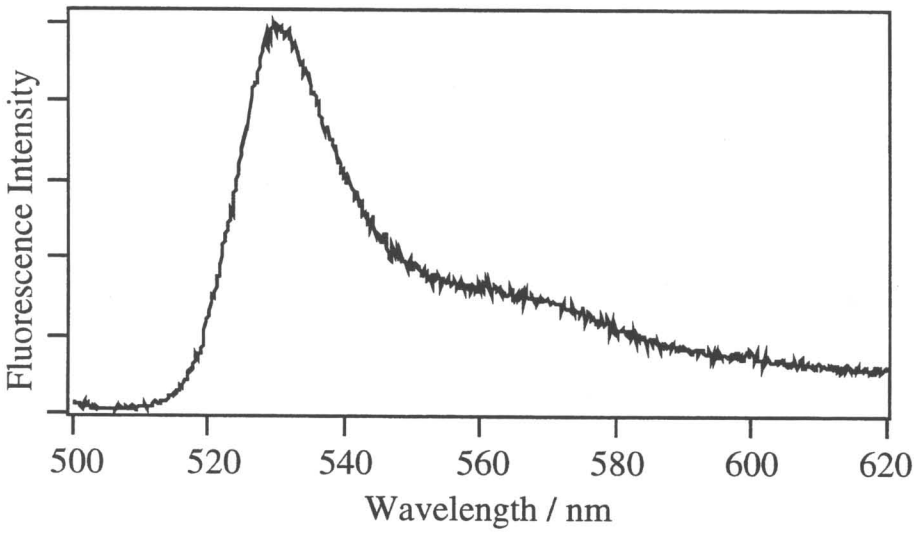


図3-8　図3-7の結晶の蛍光スペクトル

3-3　スペクトル変化の考察

図 3-9 は各蛍光スペクトルの 538 nm と 570 nm における蛍光の強度比、すなわちバンド 2 とバンド 1 の強度比を測定した位置の結晶の厚みに対してプロットしたものである。結晶の厚みが大きくなるにつれてバンド 1 に対するバンド 2 の蛍光強度が大きくなっていることが分かる。この蛍光スペクトルの結晶

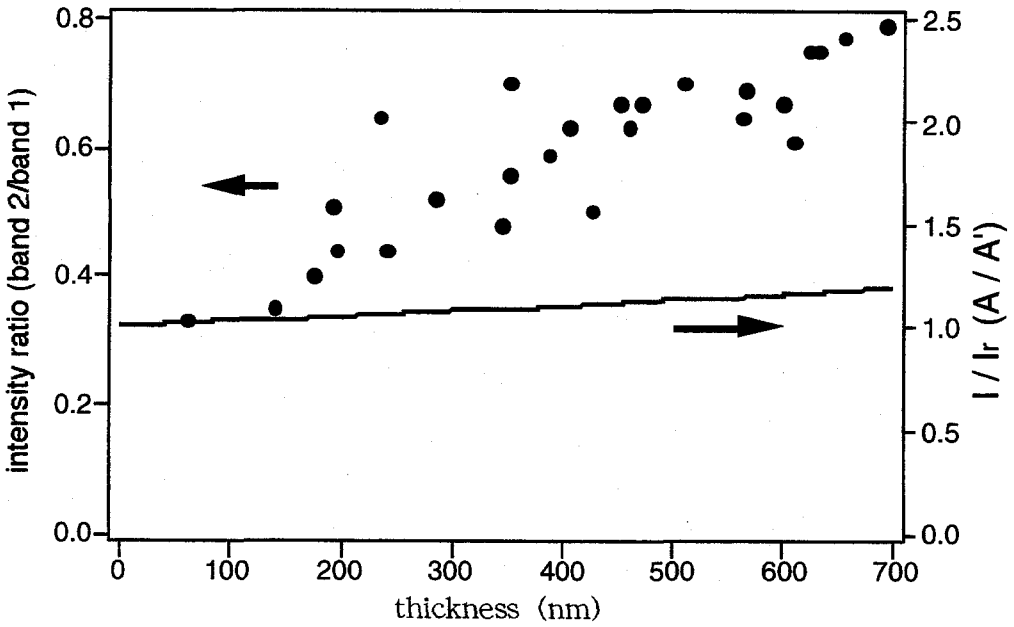


図3-9　黒丸：蛍光スペクトルのバンド2（570 nm）とバンド1（538 nm）の蛍光強度比をスペクトル測定位置の結晶の厚さに対してプロットした図。結晶が厚いほどバンド2（長波長側のピーク）の相対的強度が強いことが分かる。実線：結晶の再吸収に基づく蛍光強度比の結晶の厚みに対する変化を計算した結果。これによると結晶の厚みが100 nmと600 nmのときでは、蛍光強度比は10 %程度しか変化しないことになり、測定結果と矛盾する。

厚み依存性の原因としては、まず第一に再吸収による効果が考えられる。テトラセン結晶は 535 nm 付近に自由励起子端に対応する吸収のピークをもつ。従って波長 538 nm 付近のピークは、結晶が厚いとき再吸収により大きく蛍光強度が減少して観測される。その結果、厚い結晶ではバンド 2 の蛍光強度がバン

ド 1 に対して強く観測される筈である。この再吸収による影響を見積もるためには、テトラセン結晶の正確な吸収スペクトルを知る必要がある。しかし過去の文献では吸光度まで厳密に調べられた研究例はほとんどなく、また数少ない研究例でも吸光度の数値にはばらつきが見られる。そこで実際に今回使用した試料に対して光学顕微鏡を用いて吸収スペクトルの測定を行った。

光学顕微鏡（Zeiss, UMSP-50）に試料をセットし、直径約 300 μm の大きな結晶に焦点を合わせ、一つの結晶を通る光のみが検出されるよう直径 10 μm のピンホールをセットした。コンデンサーレンズを通してタングステンランプの光を照射し、結晶を透過した光をマルチチャンネルアレイ付き分光光度計（浜松ホトニクス, PMA-10）を用いてスペクトル測定した。タングステンランプの光はランダムに偏光している。さらにその結晶の横の結晶の存在しない部分にピンホールの位置を移動させ、その位置で同様にタングステンランプからの光をスペクトル測定した。各波長での後者の光強度を前者のそれで除算し、自然対数を取ることで吸光度表示の吸収スペクトルを得た（図 3-10）。さらに膜厚測定装置（日本真空技術, Dectak-Ⅲ）を用いて結晶の高さプロファイルを測定した結果が図 3-11 である。この結果から顕微鏡下で測定した結晶の厚みは 600

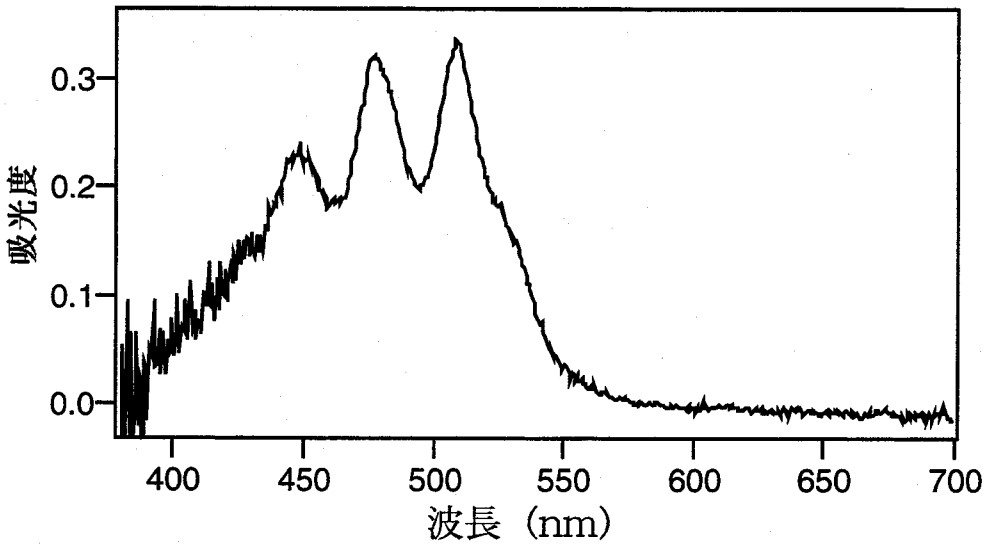


図3-10　光学顕微鏡下で測定したテトラセン結晶の吸収スペクトル

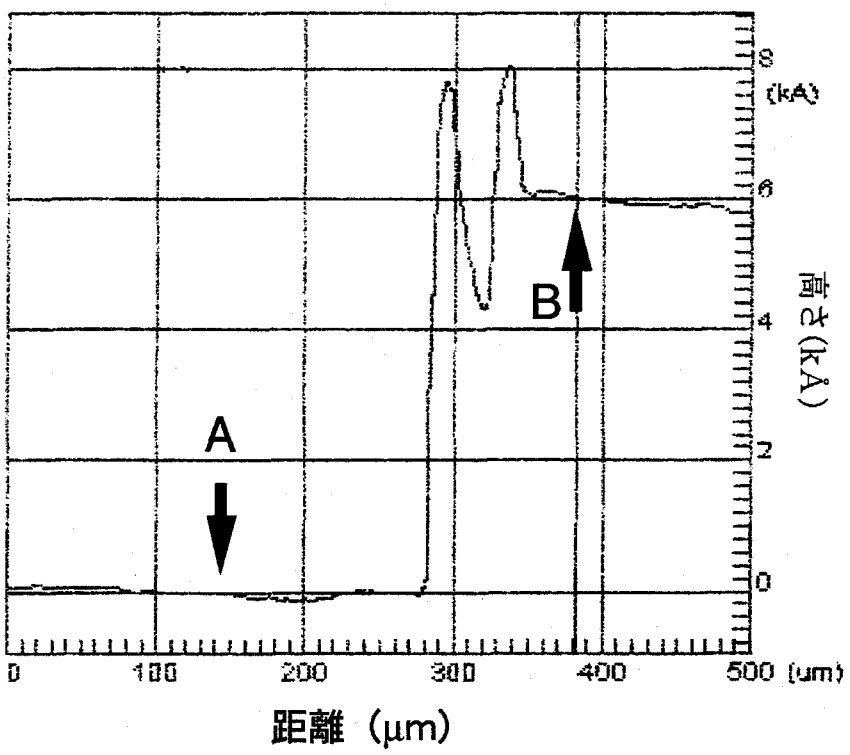


図3-11　図3-10で測定したテトラセン結晶の膜厚計による測定結果。
ガラス基板の位置（A）と結晶中の位置（B）の高さの差は600 nm。

nm という結果を得た。図 3-10 から 538 nm における吸光度は約 0.11 であり、1 cm あたりの吸光度である吸光係数（k_2）は約 1800 となる。また励起光の波長 488 nm における吸光度はおよそ 0.24 で吸収係数（k_1）は 4000 と見積もられた。またバンド 2 の波長 570 nm 付近の吸収はほとんどないことが分かる。従って図 3-9 に示した 2 つのバンドの蛍光強度比の変化の原因が再吸収だけで説明されるとすると、再吸収のない 570 nm の蛍光強度 I と 538 nm における再吸収を受けて出てきた蛍光強度 Ir の比が、バンド 2 とバンド 1 の比に相当する。

488 nm における吸収係数を α_1（$=2.303\times k_1$）、538 nm における吸収係数を α_2（$=2.303\times k_2$）とし、結晶内部では励起光も蛍光もランバート・ベールの法則に従い指数関数的に減衰するとすると、厚み d の結晶に強度 I_0 の励起光を照射し、透過して出てくる蛍光強度を図 3-12 に従って考えることができる。結晶表面からの距離 x における励起光強度 $I_e(x)$は

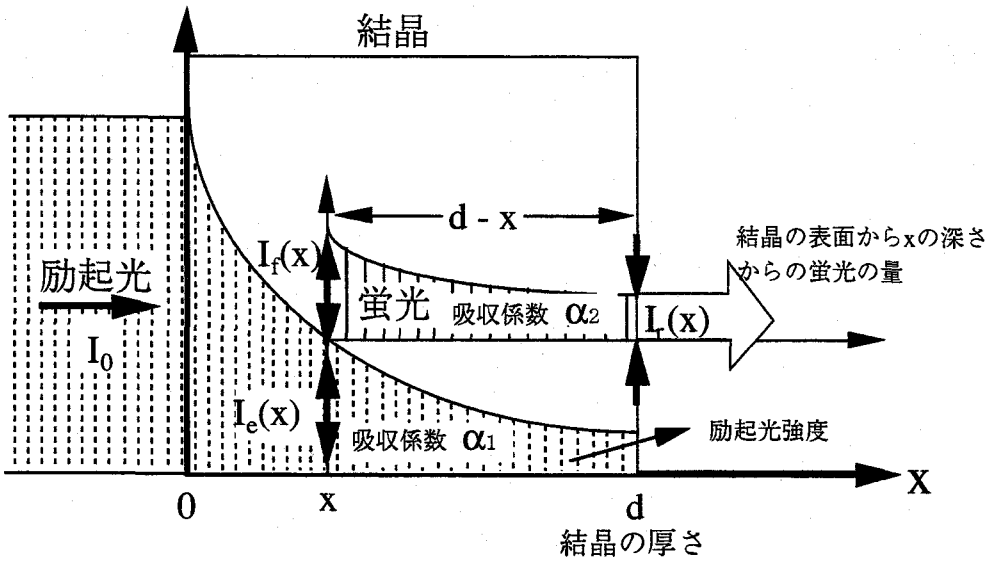


図3-12　結晶による再吸収を考慮した蛍光強度の計算モデル。
励起光（強度 I_0）が結晶中に入射すると結晶による光の吸収（吸収係数 $\alpha 1$）により指数関数的に減衰する。結晶表面から各深さにxおいてその位置での励起光強度$I_e(x)$に比例した蛍光（強度 $I_f(x)$）が発せられる。蛍光も結晶による吸収（吸収係数$\alpha 2$）により指数関数的に減衰しながら伝搬し、結晶を透過し強度 $I_r(x)$で観測される。厚さdの結晶を透過して観測される再吸収を考慮した蛍光強度 I_rは $I_f(x)$を結晶の厚さdだけ積分することにより得られる。

$$I_e(x) = I_0 \exp(-\alpha_1 x) \tag{3-1}$$

で表される。また蛍光強度は励起光強度に比例するため結晶表面からの距離 x の場所で発生し、x 方向へ進む 538 nm の蛍光強度 $I_f(x)$は $A\exp(-\alpha_1 x)$で表せる。結晶を通過するまで d - x の距離を進むから、最終的に 538 nm における吸収係数 α_2の結晶を透過する蛍光強度 I_r は

$$I_r = \int_0^d A\exp(-\alpha_1 x)\cdot\exp(-\alpha_2(d-x))dx = A\exp(-\alpha_2 d)\int_0^d \exp(-(\alpha_1-\alpha_2)x)dx$$
$$= \frac{A\exp(-\alpha_2 d)}{\alpha_1-\alpha_2}[1-\exp(-(\alpha_1-\alpha_2)d] \qquad (3\text{-}2)$$

また波長 570 nm の吸収係数を 0 とすると、その波長における透過光強度 I は

$$I = \int_0^d A'\exp(-\alpha_1 x)dx = \frac{A'}{\alpha_1}[1-\exp(-\alpha_1 d)] \qquad (3\text{-}3)$$

となる。ここで A 及び A'は励起光強度や蛍光の量子収量に依存する定数である。もし図 3-9 に示したスペクトル変化の原因が再吸収だけであれば、これらの比 I / Ir の膜厚 d に対する変化が図 3-9 の膜厚に対する変化と一致するはずである。図 3-9 に実線で I / Ir のグラフを示す。例えば結晶の厚みが 100 nm と 600 nm の場合を比較すると、再吸収の影響を考えないシミュレーション結果ではピークの強度比の違いは 10 %程度であるが、実験結果では約 2 倍になっている。このような結晶の厚みに依存した大きな蛍光スペクトル形状の変化は、再吸収だけでは説明できないことが分かる。

さらに図 3-4 を見てもスペクトル変化の原因が再吸収のみでは説明できないことが分かる。図 3-4 の 3 つのスペクトルは 540 nm 付近のピークの位置で規格化されているが、再吸収のない 600-620 nm 付近も強度がほぼ同じになっている。しかし、550-580 nm にかけての強度は大きく異なっている。再吸収が唯一の原因であるならば再吸収を受けるバンド 1 のピークで規格化したとき、再吸収のない長波長側ほど蛍光強度の変化が大きくなるはずであり、図 3-4 のようにバンド 2 の部分のみが変化することはない。すなわち本研究で明らかになったテトラセン微結晶における蛍光スペクトルの結晶厚依存性は再吸収以外に別の原因が存在する。

他に考えられる原因としては結晶の表面、界面層の影響がある。単一の結晶においても表面・界面層は特殊な構造を取り、電子状態も異なっていると考えられる。結晶の厚みが薄くなるにつれて表面・界面層の寄与は大きくなる。特に今回は 570 nm 付近のバンドが結晶の欠陥に束縛された励起子からの発光であることに注目した。溶液や蒸着などによって基板上に結晶を成長させる場合、まず層状に結晶が広がり、次に核がそのうえに形成されて縦方向にも結晶が成長していくことが多い。すなわちできあがった結晶は平らで、幾層かの層構造をもっている[10]。このような層と層の境は結晶構造の不連続性に起因する欠陥

が存在すると考えられる。実際にミネソタ大学の Barbara らのグループは色素分子の結晶を近接場顕微蛍光分光により調べ、層状の結晶構造を確認し、層と層の間に存在する欠陥からの発光を観測したと結論している[11]。本研究では結晶の厚みが薄いほど欠陥からの発光の割合が小さいという結果を得た。これは結晶厚が薄くなるにつれて結晶の第一層、すなわち欠陥の少ない領域からの発光の寄与が大きくなったと考えれば説明が付く。この概念図を図 3-13 に示す。

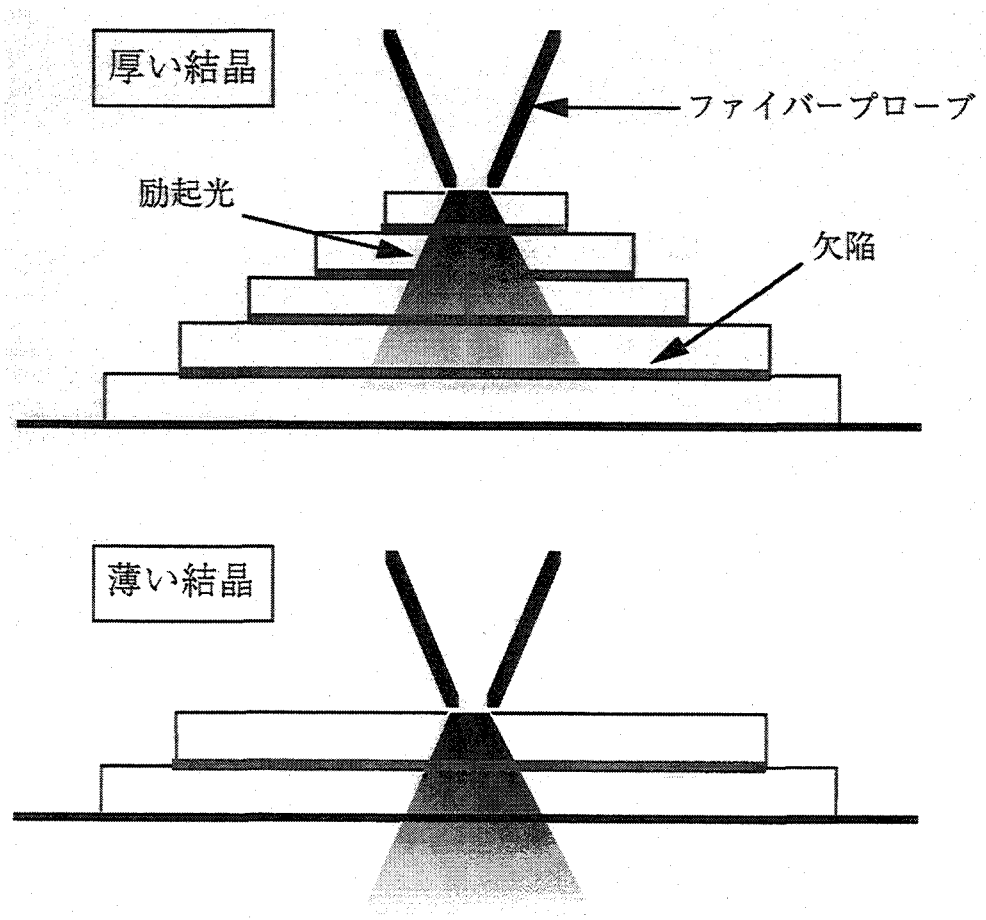


図3-13　蛍光スペクトルの結晶厚さ依存性の説明図。
太線は結晶中の各層に存在する欠陥を表す。厚い結晶では励起光の照射領域に多くの欠陥が含まれる。

3-4　まとめ

近接場顕微蛍光分光によってテトラセン微結晶の蛍光スペクトルの形状が結

晶の厚さに依存することを明らかにした。結晶の再吸収による影響と表面・界面層の寄与という 2 つを考えられうる原因について考察し、再吸収のみでは説明できないことを示し、後者の寄与が大きいと結論した。本研究は表面形状を数 nm の高さ分解能で測定でき、かつその場所での蛍光スペクトルを測定できる近接場顕微分光システムを用いて初めて実現された。また、現在までは単なる再吸収の影響であると考えられていた他の分子種の結晶におけるスペクトル形状の変化にも、近接場顕微分光による検証が必要であると考えられる。

参考文献

[1] J. Kalinowski, R. Jankowiak, and H. Bässler, J. Lumin. 22, 397 (1981).
[2] G. Peter and H. Bässler, Chem. Phys. 49, 9 (1980).
[3] D. D. Kolendritskii, M. V. Kurik, and Yu. P. Piryatinskii, Phys. Stat. Sol. (b) 91, 741 (1979).
[4] W. Hofberger, Phys. Stat. Sol. (a) 30, 271 (1975).
[5] J. Kalinowski and R. Jankowiak, Chem. Phys. Lett. 53, 56 (1978).
[6] J. M. Turlet and M. R. Philpott, J. Phys. Phys. 62, 4260 (1975).
[7] S. Arnold, R. R. Alfano, M. Pope, W. Yu, P. Ho, R. Selsby, J. Tharrats, and C. E. Swenberg, J. Chem. Phys. 64, 5104 (1976).
[8] D. Birnbaum, S-K. Kook, and R. Kopelman, J. Phys. Chem. 97, 3091 (1993).
[9] M. V. Kurik and Yu. P. Piryatinskii, J. Lumin. 31, 619 (1984).
[10] 稲岡紀子生、八瀬清志、真空中で分子を並べる、共立出版（1998）
[11] D. A. Vanden Bout, J. Kerimo, D. A. Higgins, and P. F. Barbara, J. Phys. Chem. 100, 11843 (1996).

第 4 章　電荷移動錯体微結晶の蛍光ダイナミックスと表面モルフォロジーの解析

4-1　序

近接場蛍光分光法による有機固体の研究には、一成分の分子から成る微結晶の不均一な結晶構造や励起状態ダイナミックスについて議論している場合が多い。しかし実際に有機分子を光機能材料として用いる場合には、多成分の分子から成る薄膜、微粒子、微小構造体を作製し、光化学反応や分子間励起移動などを利用して、光や電気のエネルギーを他のエネルギーや大きさの違うエネルギーに変換する必要がある。従って本システムをそのような多成分分子固体における光化学反応やその初期過程の測定に応用することは重要な意味を持つ。また多成分分子固体は分子種の多さに起因して不均一構造をとりやすく、光エネルギー緩和過程の空間分解測定を目的として開発した本システムの性能や有効性を議論する上で格好の測定対象である。このような観点から本章では近接場顕微分光システムを用いて電荷移動錯体微結晶の電荷移動蛍光ダイナミックスやその不均一構造を測定、解析した。

4-2　電荷移動錯体結晶の特徴

イオン化ポテンシャルが小さく電子を出しやすい分子である電子供与体と、電子親和力が大きく電子を受け取りやすい分子である電子受容体との間では前者から後者への電荷の部分的な移動が起こり、錯体を形成することがある。これは電荷移動錯体と呼ばれ、1952 年に Mulliken によって量子化学的理論に基づく説明がなされた[1]。この理論によると弱い電荷移動錯体の波動関数 ψ_{CT} は、近似的に電子供与体と電子受容体の波動関数がその形を変えることなく接触している状態（非結合状態）$\phi_0(D...A)$と、電子供与体から電子受容体へ完全に電子が移動して正負イオン対になった状態 $\phi_1(D^{+}\text{-}A^{-})$の一次結合で表される。

$$\psi_{CT} = a\phi_0(D...A) + b\phi_1(D^{+} - A^{-}) \qquad (4\text{-}1)$$

弱い電荷移動錯体では式（4-1）の係数 a、b は$|a| \gg |b|$であり、基底状態で

はほとんど中性であることが分かる。励起状態は

$$\psi'_{CT} = a'\phi_1(D^+ - A^-) - b'\phi_0(D...A) \tag{4-2}$$

で表され|a'|≫|b'|から励起状態はイオン的であることが示された。すなわち電荷移動錯体は励起状態においてある種の電荷分離を起こすことから光半導体として注目されてきた。このψ_{CT}からψ'_{CT}への電子遷移は電荷移動（CT）吸収と呼ばれ、電荷移動錯体の吸収スペクトルは電子供与体と受容体それぞれの吸収帯である局在励起（LE）吸収帯とCT吸収帯からなる。さらにψ'_{CT}からψ_{CT}への遷移による発光は電荷移動錯体（CT）蛍光と呼ばれ、通常電子供与体や受容体の蛍光よりも長波長側の可視域にブロードな蛍光スペクトルとして観測される。CT蛍光は電子供与体が受容体に（部分的に）電子を渡して正負の電荷分離を起こした励起状態が、電荷の再結合により基底状態に戻るときの発光であると近似的に考えることもできる。

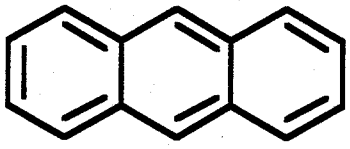
分光学的手法を用いて電荷移動錯体の電荷移動度や電荷分離再結合ダイナミックスに対する研究が数多くなされてきた[2-5]。とくに溶液系では吸収スペクトルや時間分解蛍光スペクトル測定、時間分解可視紫外吸収スペクトル測定などの数多くの研究がなされ、大きな成果を上げている。一方、電荷移動錯体結晶に関しても我々の研究グループによる時間分解拡散反射測定により、バルクでの電荷移動・再結合ダイナミックスが明らかになってきている[6,7]。

このように応用面でも期待され、その性質も数多くの研究によって解明されてきた電荷移動錯体結晶であるが、電子供与体と受容体という二成分の分子から成る結晶であるため、結晶中に不均一な構造が現れる可能性がある。また、そのような微小領域における特殊な構造が電荷移動・再結合ダイナミックスにどのような影響を与えるのか調べることは、現在残された有意義かつ大変興味深いテーマである。

4-3　試料

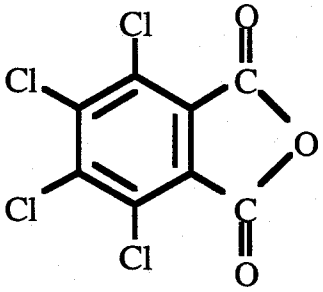
本研究ではバルクの電荷移動錯体結晶としての性質がよく知られているという点から、電子供与体としてアントラセン、電子受容体として四塩化無水フタル酸（以下TCPA）及び無水ピロメリット酸（以下PMDA）を用いた[8-10]。

電子供与体

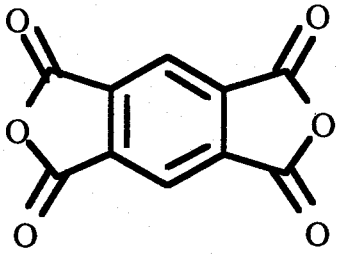


アントラセン
Anthracene

電子受容体



四塩化無水フタル酸
Tetrachlorophthalic Anhydride
(TCPA)



無水ピロメリット酸
Pyromellitic Dianhydride
(PMDA)

図4-1　電子供与体及び電子受容体の分子構造

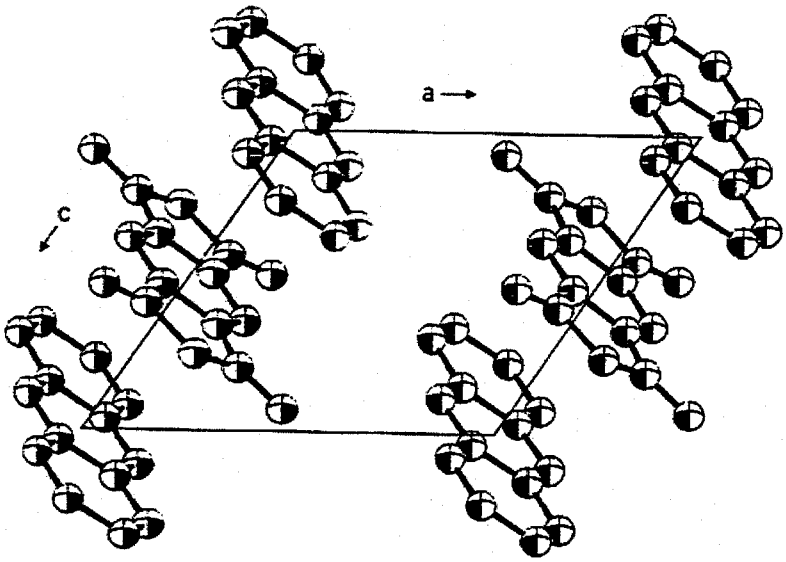


図4-2　(010) 面におけるアントラセン/PMDA電荷移動錯体結晶の結晶構造。
電荷移動相互作用によりC軸方向にアントラセンとPMDA分子が交互に積層している。

アントラセン/PMDA 結晶の構造式を図 4-1 に示す。電子親和力は TCPA に比べ PMDA の方が大きく、電子受容性が高い。また分子の立体構造もアントラセンと PMDA は似通っているため、アントラセン/PMDA はアントラセン/TCPA に比べてより安定な錯体を形成する。アントラセン/PMDA 結晶の結晶構造を図 4-2 に示す[11]。電荷移動相互作用により c 軸の方向にドナーとアクセプターが交互に積層した構造をとっている。

アントラセン、TCPA、PMDA はそれぞれゾーン精製を行い、plate sublimation 法 [12] によりアントラセン/TCPA 及びアントラセン/PMDA の単結晶を成長させた。それぞれの結晶のアセトニトリル溶液（濃度 3×10^{-6} mol/dm^3）を準備し、顕微鏡用カバーガラス上に溶液を滴下して室温で乾燥させるキャスト法で微結晶を得た。試料には次の 3 種類のものを用意した。

(a)　アントラセン/TCPA 溶液をキャストして得たアントラセン/TCPA 微結晶

(b)　アントラセン/PMDA 溶液をキャストして得たアントラセン/PMDA 微結晶

(c)　アントラセン/TCPA 溶液とアントラセン/PMDA 溶液を 2 : 1 で混合した溶液をキャストして得たアントラセン/TCPA/PMDA 微結晶

4-4　二成分電荷移動錯体微結晶の蛍光強度の位置依存性

図 4-3 は共焦点顕微鏡（Zeiss; LSM 410 invert）を用いて観測したアントラセン/TCPA 試料の蛍光像である。励起光は共焦点顕微鏡に付属のアルゴンイオンレーザーの 488 nm のラインを用い、550 nm 付近の CT 蛍光を観測している。多くの結晶が長さ 10 μm 程度の針状結晶であることが分かる。これら一つずつの微結晶のより詳しい蛍光特性を近接場顕微分光システムで測定した。励起光としてアルゴンイオンレーザーの 488 nm のラインをファイバープローブに導入した。試料からの蛍光は、励起光遮断用の色ガラスフィルター（Schott, GC 515）及び透過波長 550±20 nm のバンドパスフィルターを透過した後、光電子増倍管で検出された。図 4-4 に代表的な微結晶のトポグラフィーと蛍光像及びトポグラフィーの断面図を示す。まずトポグラフィーと断面図から結晶が平らな面をもち、端付近では階段状の構造を取っていることが分かる。蛍光像とト

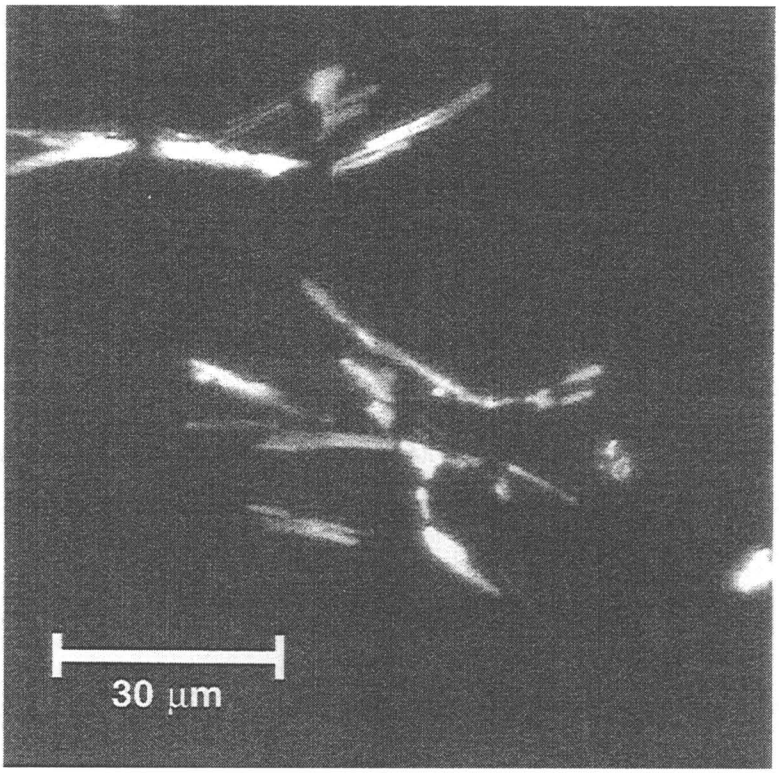


図4-3　アントラセン/TCPA微結晶の共焦点蛍光顕微鏡像。
電荷移動錯体結晶の特徴である針状の結晶が見られる。
（共焦点顕微鏡は大阪大学大学院工学研究科応用物理学専攻
河田研究グループの好意により使用させて頂いた。）

ポグラフィーを比較すると強く光っている平らな部分の上に蛍光強度の弱い球状の物体が存在する。さらに強く光っている平らな面の上部にも帯状に蛍光強度の弱い部分が観測される。これら蛍光強度の場所による変化の原因として次の４つが考えられる。

(a)　アントラセンとTCPAのセグレゲーション
(b)　同じ結晶構造であるが結晶軸が回転したドメインの存在
(c)　結晶構造の違うドメインの存在
(d)　不純物の存在

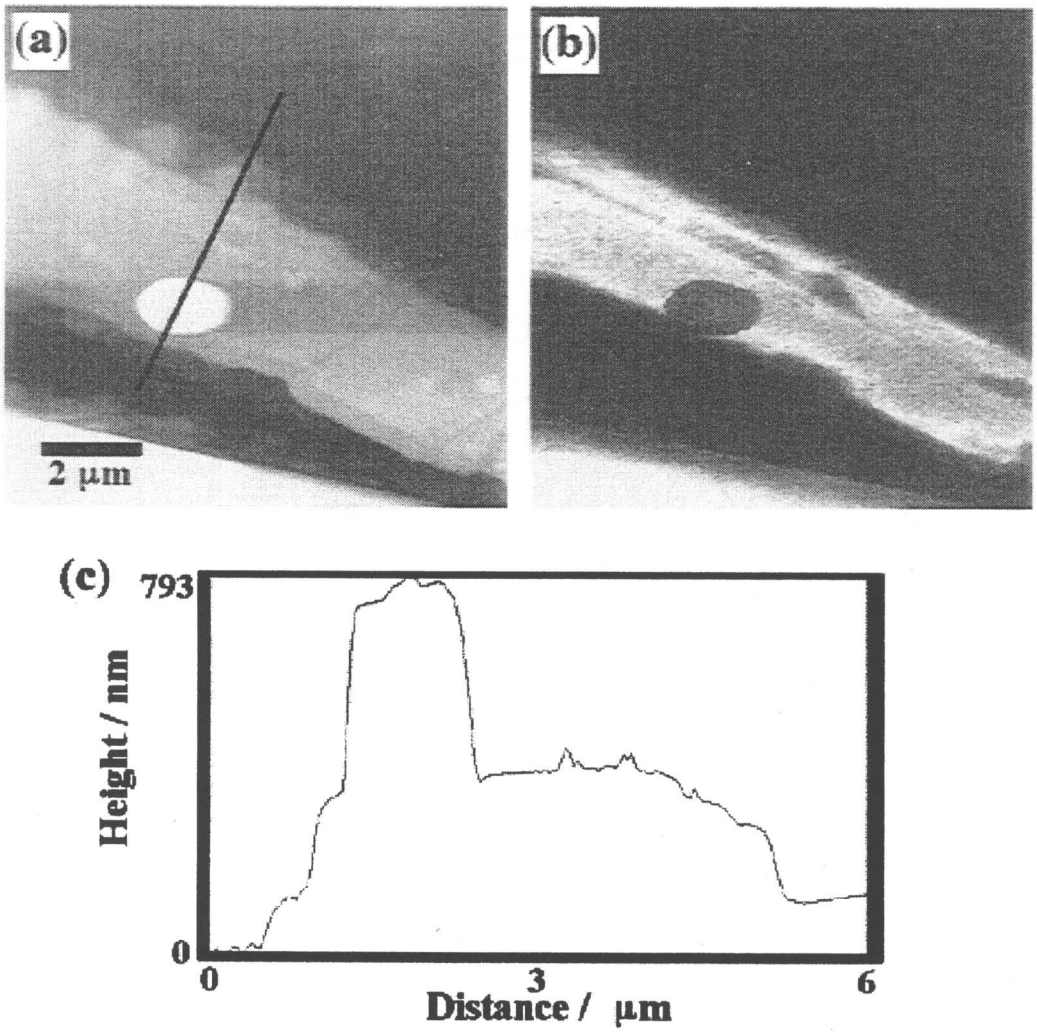


図4-4　アントラセン/TCPA微結晶の（a）トポグラフィー、（b）蛍光像、（c）トポグラフィー中に実線で示した部分の断面図。
スキャンスピードは500 nm/s、測定点は横256×縦256点。

上記のどれが主たる原因か調べるため、いくつかの結晶や一つの結晶中のいくつかの場所において蛍光スペクトルを測定した（図 4-5）。ここで注目すべきことは、各場所で測定した蛍光スペクトルには違いが見られなかったことである。したがってアントラセンと TCPA は結晶中のどの場所においても同じ幾何学配置の安定な錯体を形成していることが分かる。上記（c）が原因の場合には、蛍光の量子収率が低く蛍光強度が落ちた場所では、スペクトル変化を伴うと考えられる。従って上記（c）を原因として考えるのは不適切である。（a）のセ

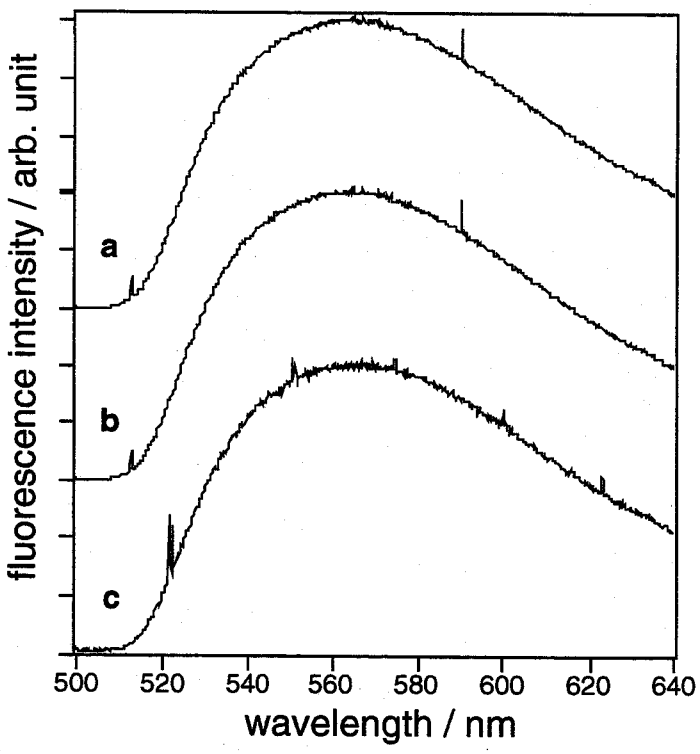


図4-5　図4-4(a)中の3カ所で測定した蛍光スペクトル

グレゲーション、すなわち部分的に錯体を作らずアントラセンと TCPA がそれぞれ別々に会合している場所が存在する場合、アントラセン及び TCPA には 488 nm に吸収がないため、蛍光強度の減少を伴うがスペクトルに変化は現れない。しかしこの場合、アントラセン/TCPA 結晶中に別な結晶構造をもつアントラセンや TCPA のみのドメインが存在するため、トポグラフィーの変化も伴うはずである。従って図 4-4 中に見られた球状の物体の部分の蛍光強度が弱くなっている場所はこの（a）の原因が考えられる。（b）が原因の場合には結晶中に配向の違いが存在し、吸収の双極子モーメントの違いが生じて蛍光強度が不均一になる。アントラセン/TCPA 結晶は、アントラセン-TCPA 間の相互作用が強いため・・-A - TCPA - A - TCPA - ・・という一次元的カラム構造が集まった結晶構造をもつ。CT 吸収の双極子モーメントはこのカラム構造の方向に平行である。励起光は円偏光で、サンプル面に平行であるため、サンプル面に垂直に・・-A - TCPA - A - TCPA - ・・構造が配向している領域が結晶中に存在するとその部分の蛍光強度は弱くなる。図 4-4 の結晶上部に長軸に沿ってみられる蛍光強度の弱い部分は、トポグラフィーとの明瞭な相関が見られないため（b）が原因

である可能性が高い。（d）の不純物の存在は試料を注意深く精製したため考えにくい。以上の議論からアントラセン/TCPA 結晶中の蛍光強度の不均一性は、アントラセンと TCPA のセグレゲーション及び結晶中のカラム構造の配向が原因であると考えられる。

4-5　三成分電荷移動錯体微結晶のピコ秒蛍光ダイナミックス

4-5-1　序

前節で示したようにアントラセン/TCPA 電荷移動錯体結晶中には錯体の配向の違いやドナー・アクセプター分子のセグレゲーションに基づく蛍光強度の場所依存性は見られたが、蛍光スペクトル中には違いは現れなかった。すなわち電荷移動度や電荷分離再結合ダイナミックスの異なる特殊なサイトは微小領域においても確認されなかった。そこで他のアクセプターである PMDA を混合したアントラセン/TCPA/PMDA 電荷移動錯体微結晶を作製し、微小領域におけるドメイン構造の存在や二成分系との違いについて調べた。蛍光減衰曲線の測定を行うため励起光としてチタンサファイアレーザーの第二高調波（λ = 390 nm）を導入した。励起光遮断用のフィルターとして、波長 420 nm 以下の光を通さない色ガラスフィルターと、透過波長 600±20 nm のバンドパスフィルターを用いた。

4-5-2　蛍光顕微鏡による観察

図 4-6 は蛍光顕微鏡（オリンパス：BX50-FLA）で観測した（a）アントラセン/TCPA、（b）アントラセン/PMDA、（c）アントラセン/TCPA/PMDA 試料の蛍光像である。励起光には高圧水銀ランプの波長 366 nm の共鳴線を使用した。アントラセン/TCPA 試料は他に比べて結晶が大きく、錯体を形成しなかったアントラセンからの青い蛍光も多く見られた。これはアントラセン/TCPA がアントラセン/PMDA に比べ電荷移動相互作用が弱く、錯体を形成しにくいためである。アントラセン/TCPA/PMDA は幅 2 ~ 3 μm、長さ数百 μm の細長い繊維状で、これは電荷移動錯体結晶の一次元的な結晶構造を反映していると考えられる。さらに他に比べて多くの枝分かれ構造も見られ、これは 2 種類のアクセプ

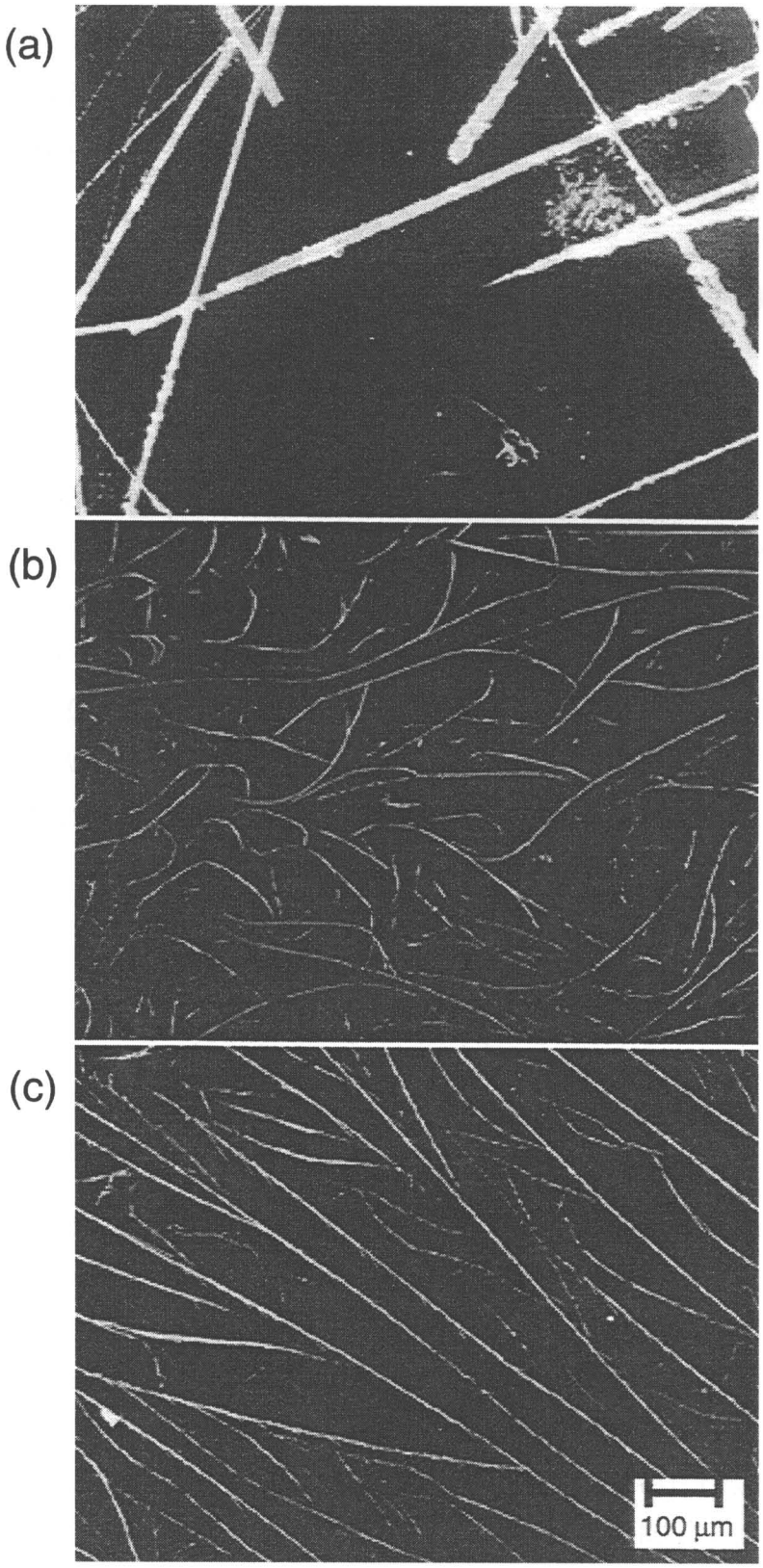


図4-6　電荷移動錯体微結晶の蛍光顕微鏡写真。
(a) アントラセン/TCPA、 (b) アントラセン/PMDA、
(c) アントラセン/TCPA/PMDA。

ター分子を含んでいる影響が現れていると考えられる。さらにアントラセン/TCPA に見られるようなアントラセンからの発光は観測されず、ほぼ全てのドナーとアクセプター分子が錯体を形成していることが分かる。

4-5-3　枝分かれ構造部分の測定結果と考察

前節で述べたように、アントラセン/TCPA/PMDA 結晶に見られる枝分かれ構造は二成分結晶にはあまり見られず、三成分結晶に特有の構造である。そこで枝分かれ部分をピコ秒近接場蛍光分光システムで測定した。図 4-7（a）は 10

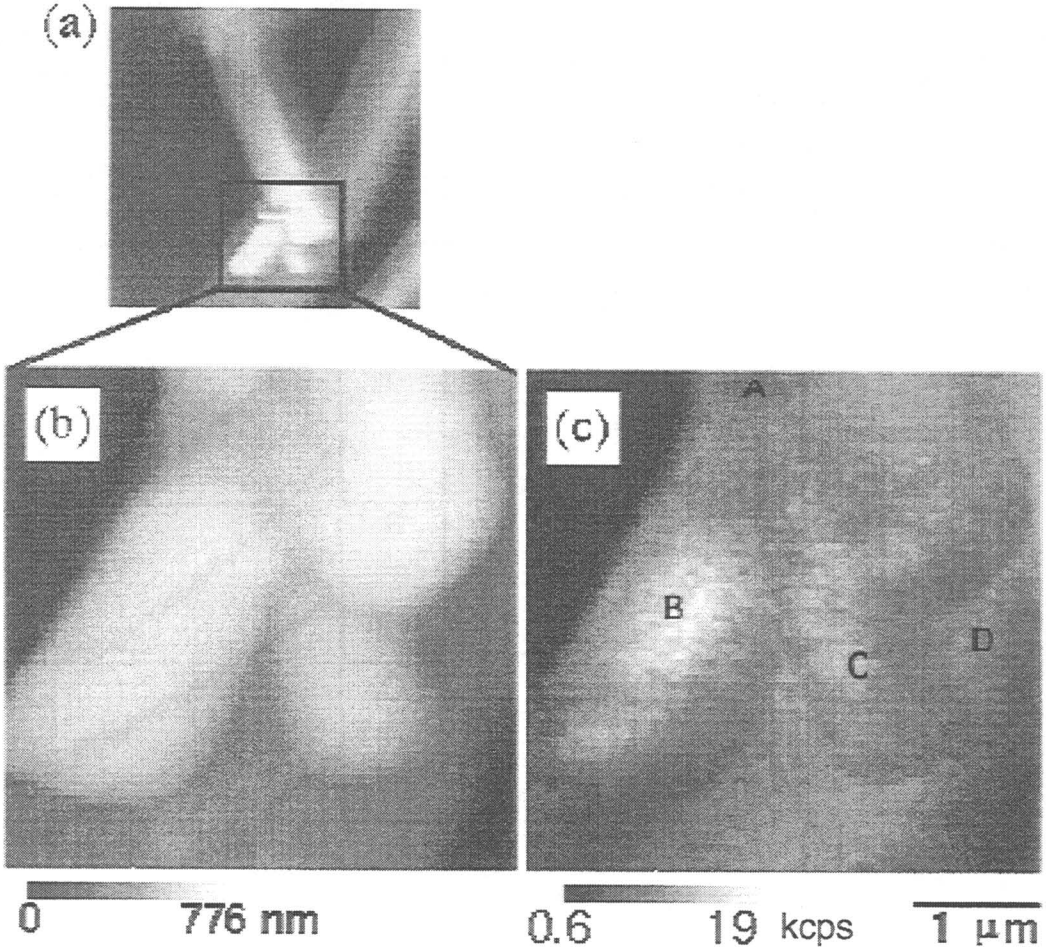


図4-7　アントラセン/TCPA/PMDA微結晶の（a）トポグラフィー、（b）その拡大像、（c）（b）に対応する蛍光像。（a）は10×10 μmの図で2つの結晶が中央やや下で枝分かれしていることが分かる。（b）と（c）はその枝分かれ部分（実線で囲われた部分）において測定したトポグラフィーと蛍光像。スキャンスピードは320 nm/s、測定点は横256点×縦64点。

×10 μm の範囲で観測される枝分かれ構造で、さらにその中央部分を拡大して測定したのが（b）及び（c）のトポグラフィーと蛍光像である。いくつかのドメイン構造が確認される。そこで（c）中のA～Dの場所における蛍光スペクトルと蛍光減衰曲線を測定した。図 4-8（c）に蛍光スペクトルを示す。本試料中の各結晶や各結晶中の異なる位置において同様の測定を繰り返した結果、C、D点の蛍光スペクトルで代表されるような 550 nm 以下に裾を引くものと、A、B

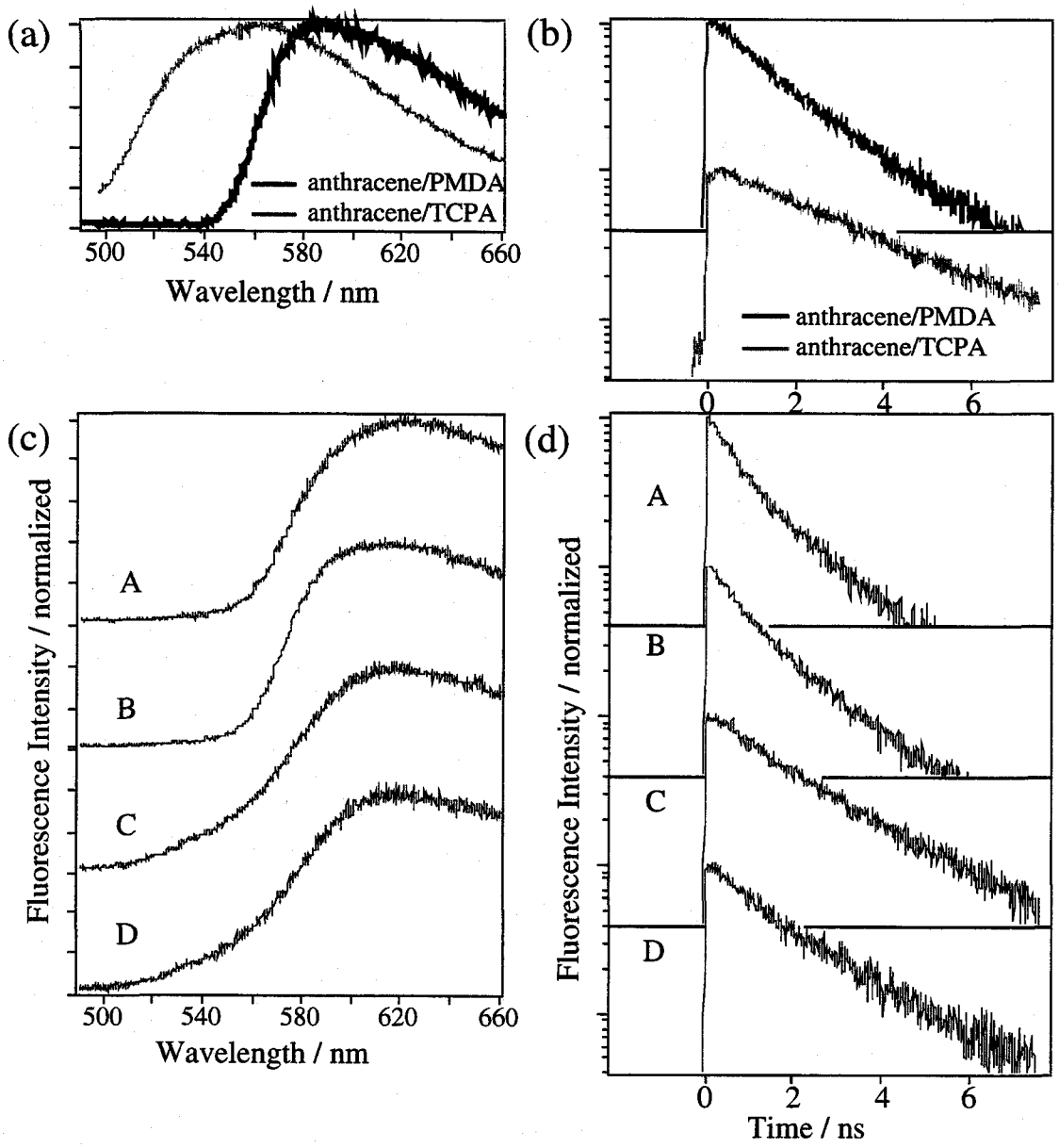


図4-8　(a)，(b) アントラセン/TCPA、アントラセン/PMDA微結晶の蛍光スペクトルと蛍光減衰曲線。(c)，(d) 図4-7 (c) 中の各点で測定した蛍光スペクトルと蛍光減衰曲線。

点で代表されるような550 nm以下に裾を引かないものの2種類の蛍光が観測された。ここでは前者をタイプI、後者をタイプIIの蛍光と呼ぶ。比較のため図4-8（a）にアントラセン/TCPAとアントラセン/PMDA試料に対して同じ条件で測定した蛍光スペクトルを示す。タイプI、タイプIIのスペクトルともに、アントラセン/TCPAとアントラセン/PMDAの蛍光スペクトル、及びその重ね合わせの蛍光スペクトルでは表せないことが分かる。アントラセン/TCPAからアントラセン/PMDAへのエネルギー移動がある確率で起こりスペクトル変化が現れたとすると、それはアントラセン/TCPAとアントラセン/PMDAのスペクトルの純粋な重ね合わせで表される筈であり、さらにそれぞれの強度比が異なる様々なスペクトルが存在し、タイプIとタイプIIの様な2種類のスペクトルしか見られなかった今回の結果とは矛盾する。従ってアントラセン/TCPA/PMDA中のスペクトル位置依存性の原因は、アントラセン/TCPAからアントラセン/PMDAへのエネルギー移動ではなく、三成分電荷移動錯体に特有の少なくとも2種類の安定な錯体が存在するためであると考えられる。

蛍光寿命測定によってもこの議論を裏付ける結果を得た。図4-8（d）にA~D点で測った蛍光減衰曲線を示す。C、Dすなわちタイプ I の蛍光に対応する蛍光寿命は約2 nsで、A、Bすなわちタイプ II の蛍光スペクトルに対応する寿命は約1.1 nsであり、それぞれの蛍光対応する蛍光寿命を得た。これらは図4-8（b）に示したアントラセン/TCPA及びアントラセン/PMDAの蛍光寿命（3.3 ns及び1.7 ns）とは一致しない。さらにこれら蛍光寿命は励起光強度及びプローブ-サンプル間距離には依存しないことを確認している。すなわち寿命の観点からもアントラセン/TCPA/PMDA結晶はアントラセン/TCPA及びアントラセン/PMDAとは異なる特有の安定な2種類の錯体から成ることが明かとなった。

注目すべきことはこのような2種類の蛍光は枝分かれ以外の部分では同時に観測されないことである。上述の枝分かれは図4-7（a）に見られるように2本の枝の付け根に当たる。これら2本の枝の中央付近で蛍光スペクトルを測定したところ、左の枝からはタイプIIのスペクトル、右の枝からはタイプIのスペクトルが観測された。このように枝分かれ以外の場所であるファイバー状の結晶上で測定した蛍光スペクトルはどちらか一方のタイプの蛍光しか示さず、同じ枝上で2つのタイプの蛍光スペクトルが観測されることはなかった。これは図4-6で見たように枝分かれ構造が二成分系のアントラセン/TCPAやアントラセン/PMDAの試料ではほとんど観測されなかった結果を説明する。すなわち二

成分系では1種類の安定な錯体しか存在しないが、三成分系では安定な錯体が2種類存在し、それぞれが枝を作り枝分かれ構造を取る。さらに枝分かれが起こる部分にはそれぞれの錯体から成るドメイン構造が存在することが近接場測定により明らかになった。

4-5-4　結晶欠陥部分の測定結果と考察

このサンプル中にはトポグラフィーと蛍光像が良い対応を示さない領域が存在した。図4-9にそのような領域で測定したトポグラフィーと蛍光像を示す。

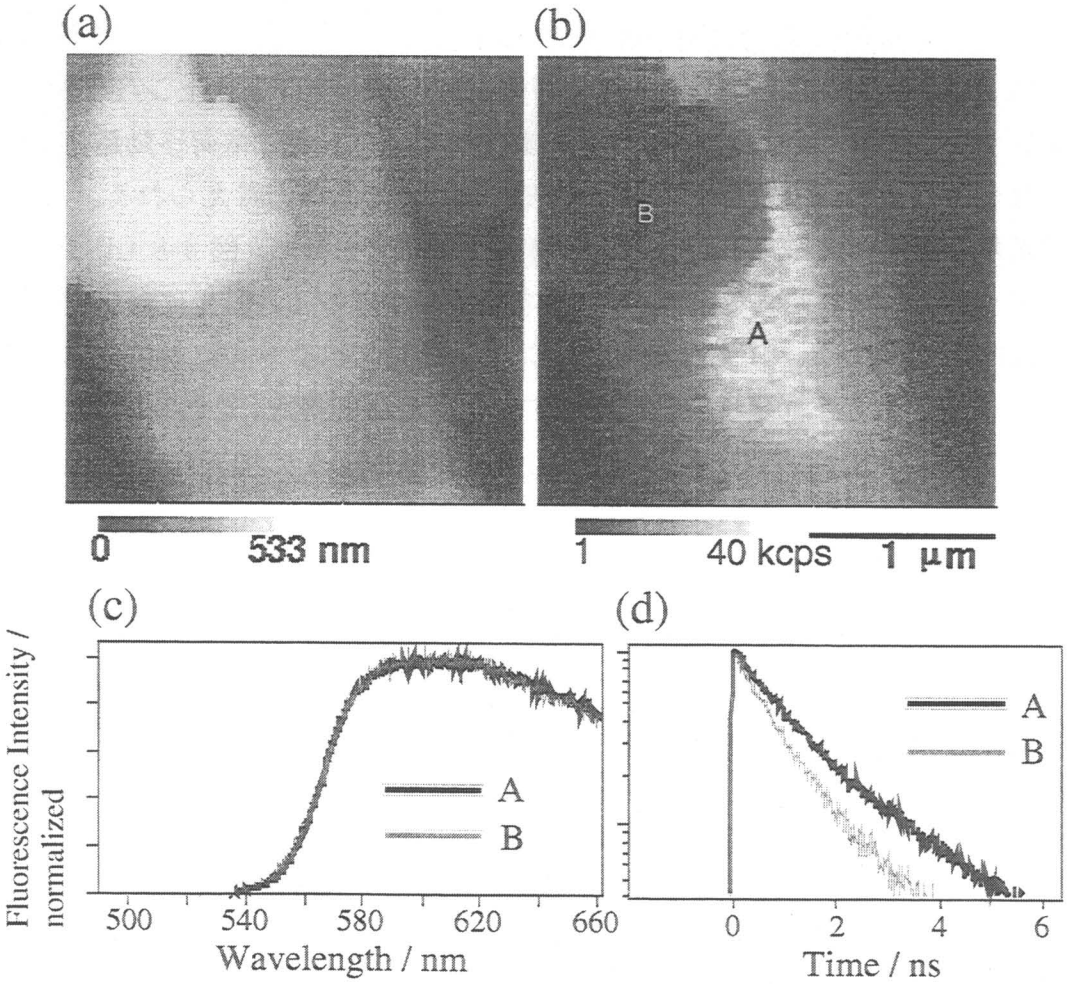


図4-9　アントラセン/TCPA/PMDA微結晶の（a）トポグラフィーと（b）蛍光像。スキャンスピードは200 nm/s、測定点は横256×縦64点。（c）（d）は（b）中のA、B点で測定した蛍光スペクトルと蛍光減衰曲線。

蛍光強度の弱い構造が多く存在し、急激な溶媒の蒸発によって錯体形成が安定に行われなかったと考えられる。図 4-9 中の A の場所では強い蛍光が観測され、B の場所は球状の構造が存在するが蛍光強度は弱い。そこで A、B の位置で蛍光寿命と蛍光スペクトルを測定した。蛍光スペクトルはタイプ II のもので形状の位置依存性は見られないが、蛍光寿命は明らかに B において測定したものの方が短い。B の場所で蛍光強度が弱い原因としては、結晶が厚いことによる再吸収も考えられるが、その場合蛍光寿命にはほとんど変化がないか、もしくは長くなる筈である。また結晶構造の違いが原因であるとすると蛍光寿命と同時にスペクトルにも変化が現れる。蛍光強度、蛍光寿命が減少し、スペクトルに変化が見られないことから、B のドメインには非発光性の消光分子が存在していると考えられる。すなわち、錯体の励起状態から消光分子へのエネルギー移動が起こり、CT 蛍光の強度と寿命が減少し、消光分子は非発光性のためスペクトルに変化が現れなかったと結論した。次に消光分子について考える。試料は精製されているので他の分子は考えにくい。錯体を形成しなかったアントラセン及び TCPA が存在する場合、アントラセンの蛍光が観測されるはずである。しかし同じ領域においてアントラセンの蛍光波長（450 nm）の蛍光像を測定したが蛍光は検出されなかった。また、エネルギー的に見てもアントラセンや TCPA が消光分子として働くとは考えにくい。従って消光物質としてはアントラセンと TCPA、PMDA の配列、組成比が異なる他の幾何学配置をとった電荷移動錯体を考えざるを得ない。急激な溶媒の蒸発等によって、上述の安定な 2 種類の錯体とは別の錯体が形成され、タイプ II の錯体とともに B の様なドメイン構造を形成して蛍光を消光したとするのが妥当である。

4-6　電荷移動錯体微結晶の偏光励起蛍光測定

4-6-1　序

前節では蛍光スペクトルや減衰挙動から 2 種類の安定な錯体や消光物質の存在について明らかにした。電荷移動錯体はドナー・アクセプターの一次元配列方向に遷移双極子モーメントを持ち、結晶状態では励起光や蛍光の偏光依存性を強く示す。本章では励起光に偏光光を用い、蛍光像の励起光偏光依存性から結晶中の分子、錯体の配向について議論する。

4-6-2　実験

励起光としてアルゴンイオンレーザー（Omnichrome；543-AP）の 488 nm のラインを使用した。レーザーは偏波面保存光ファイバーで導かれ、バビネソレイユ補償板により任意に偏光面を回転できる。プローブから出射した励起光の偏光面は偏光フィルムで確認され、バビネソレイユ補償板を回転させて任意の偏光方向に調整する。図 4-10 に偏光実験の光学系を示す。励起光の偏光方向に平行及び垂直な偏光成分の強度比、いわゆる消光比は約 10：1 であった。試料にはアントラセン/TCPA 及びアントラセン/TCPA/PMDA 微結晶を用い、プローブの振動方向に平行な方向と垂直な方向に励起光を偏光させたときの蛍光像を測定、比較した。

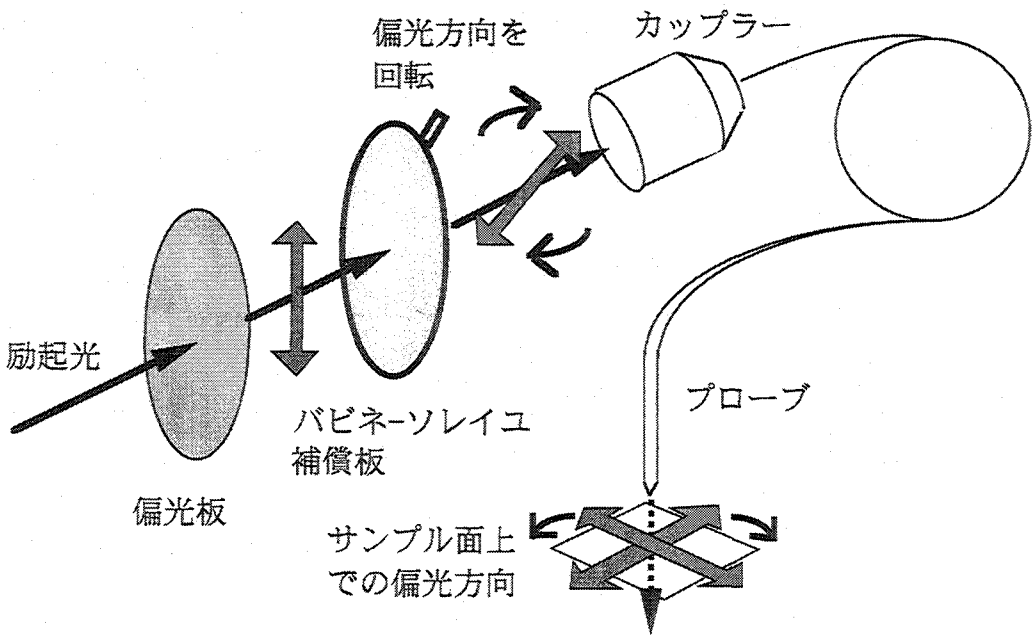


図4-10　励起光偏光実験の光学系
偏光板で直線偏光とした励起光をバビネ-ソレイユ補償板で偏光面を回転させる。あらかじめ試料と検出器の間に偏光板を入れて、試料面上での励起光の偏光方向とバビネ－ソレイユ補償板の回転角度との関係を調べておく。なお蛍光測定の際には検出器側の偏光板（いわゆる検光子）は使用していない。

4-6-3　結果と考察

図 4-11 はアントラセン/PMDA 微結晶のトポグラフィー及び 2 つの互いに垂直な偏光の励起光で測定した蛍光像である。スキャンスピードは 400 nm/s、測定点は横 256×縦 64 点である。蛍光は 600 nm のバンドパスフィルターを用いて観測した。（b）では（c）に比べ縦方向にのびる結晶からの蛍光が強く観測され、励起光の偏光が結晶の長軸方向と平行に近いとき強い蛍光が観測されると考えられる。また、真ん中よりやや左上に見える枝分かれ部分には 2 μm 程度

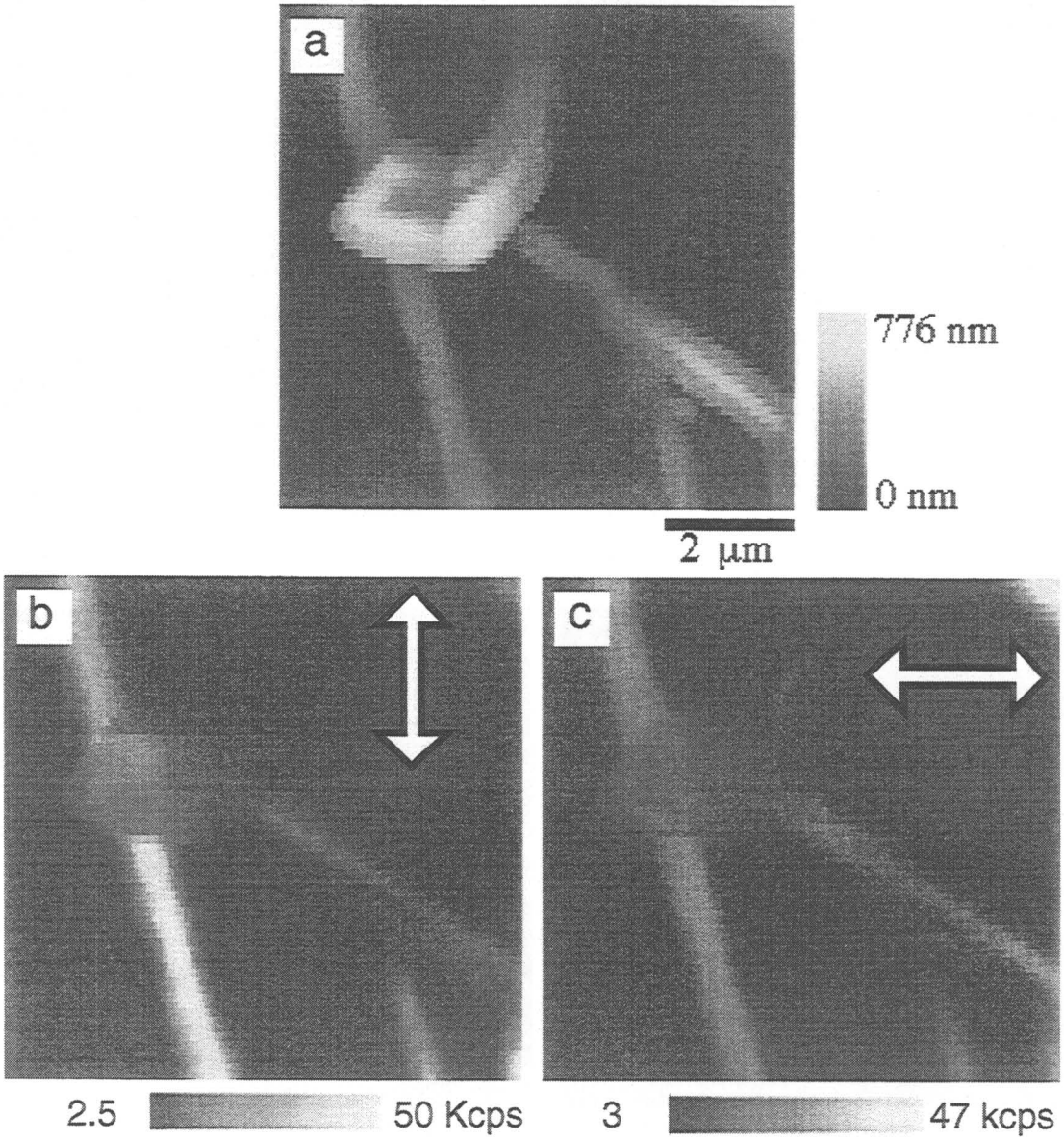


図4-11　アントラセン/PMDA微結晶の（a）トポグラフィーと（b）（c）蛍光像。（b）と（c）はそれぞれ直交する偏光方向の励起光を用いた。図中の矢印は励起光の偏光方向を表す。

のドメインが見られる。蛍光像ではほとんど観測されていないことから上述のような非発光性の錯体が局在していると考えられる。

図 4-12 は別なアントラセン/PMDA 微結晶の同様の蛍光像である。結晶の長軸に平行な横方向に偏光した励起光を照射したとき強い蛍光が観測されている。電荷移動錯体結晶はドナー・アクセプターの 1 次元的配列の方向（図 4-2 の c 軸）に遷移双極子モーメントを持つ。よって微結晶の長軸方向にドナー・アク

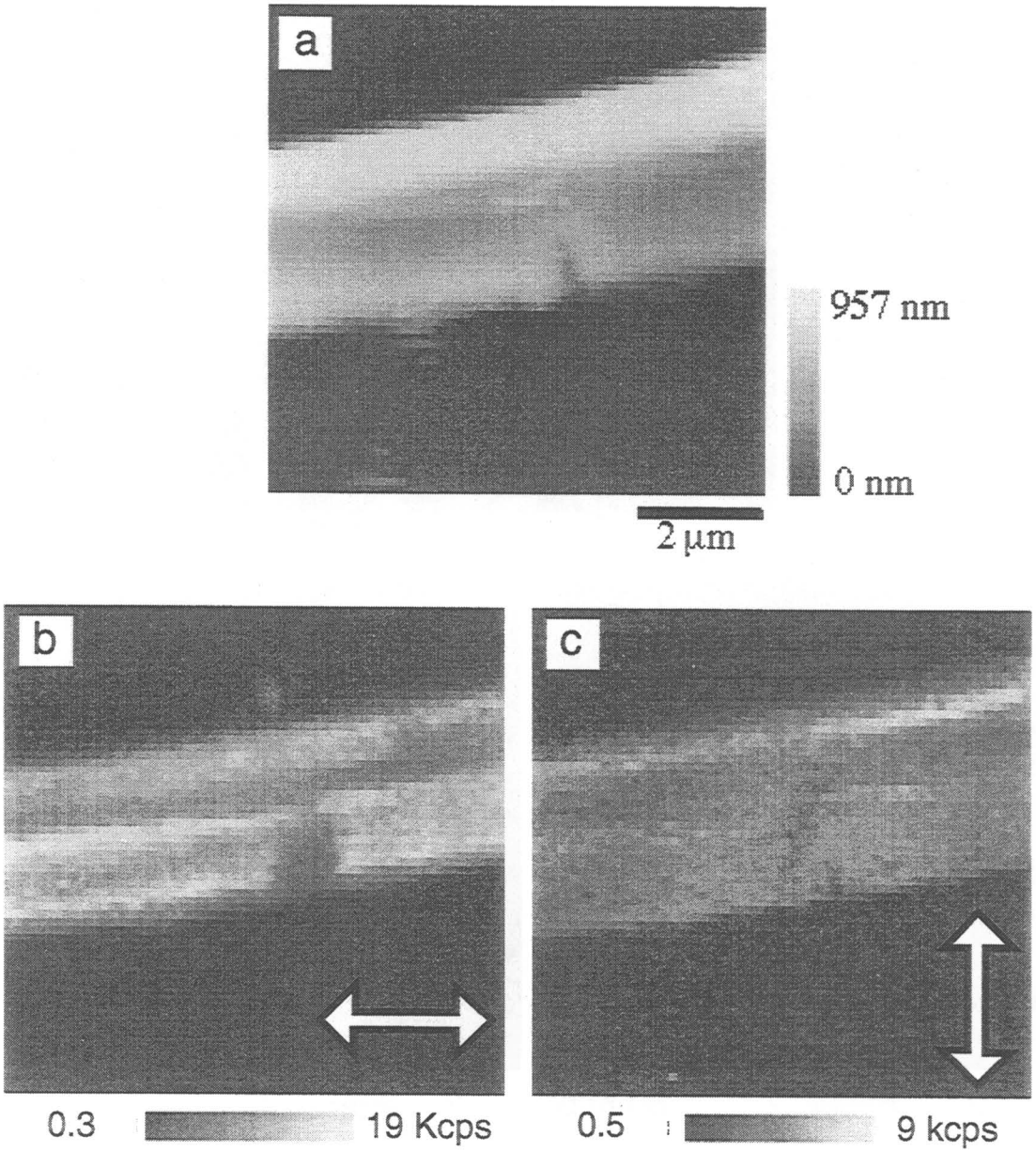


図4-12　アントラセン/PMDA微結晶の（a）トポグラフィーと（b）（c）蛍光像。（b）と（c）はそれぞれ直交する偏光方向の励起光を用いた。図中の矢印は励起光の偏光方向を表す。

セプターが配列し、一次元的結晶構造は強い電荷移動相互作用が反映されたものであることが確認された。また、結晶の上部に結晶の長軸に平衡に蛍光強度の弱い部分が見られる。これは 4-4 節で観測された現象と類似しており、結晶軸が回転したドメインが存在すると考えられる。

図 4-13 はアントラセン/TCPA/PMDA 三成分電荷移動錯体結晶のトポグラフィーと偏光励起蛍光像である。やはり結晶の長軸と平行な横方向の偏光におい

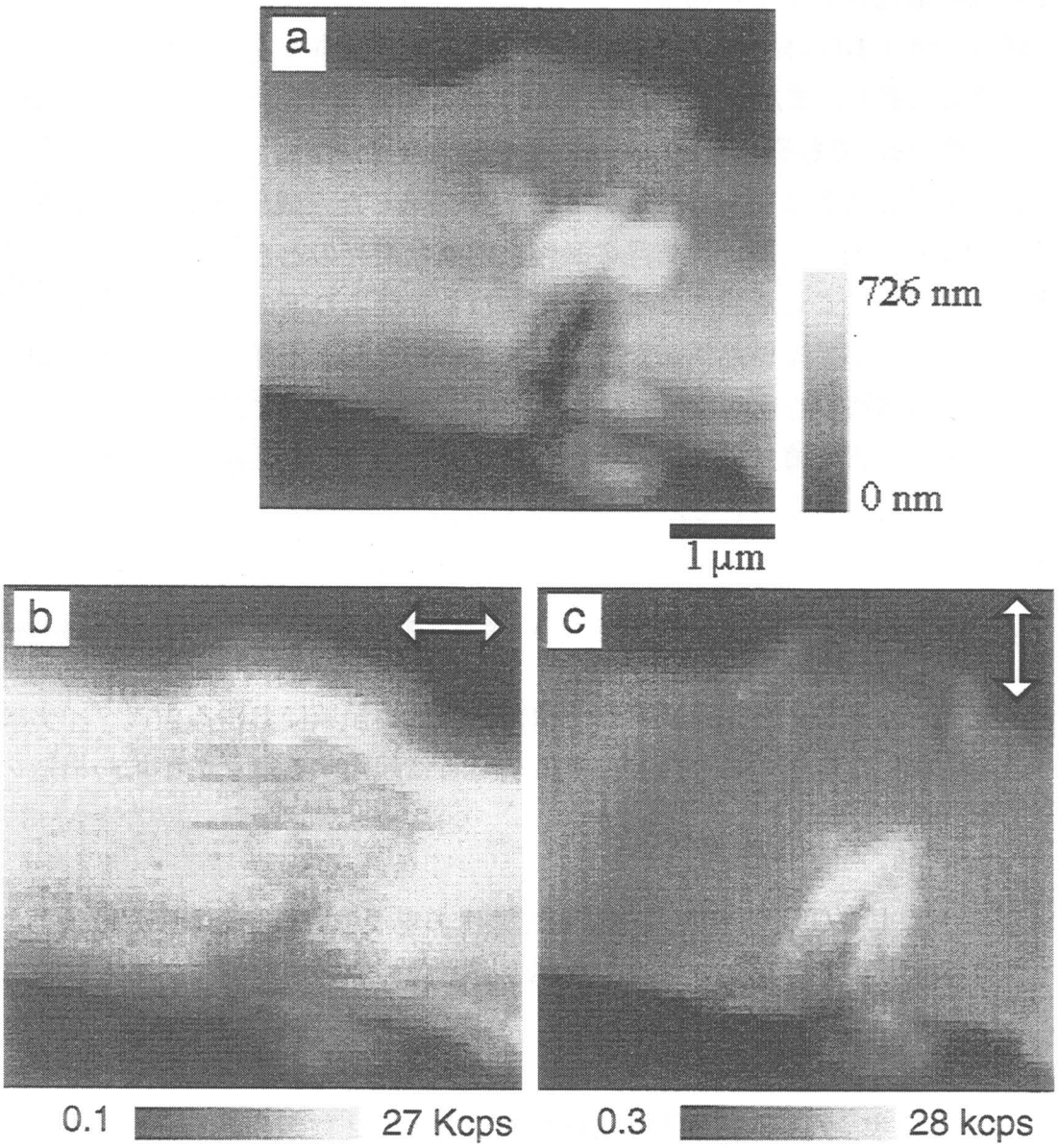


図4-13　アントラセン/TCPA/PMDA微結晶の（a）トポグラフィーと（b）（c）蛍光像。（b）と（c）はそれぞれ直交する偏光方向の励起光を用いた。図中の矢印は励起光の偏光方向を表す。

て強い蛍光が観測されている。トポグラフィー中の真ん中付近に見られるくぼみはプローブを近づける際に結晶が物理的に削られた部分である。興味深いことに、この部分からは励起光の偏光が縦方向の時（図 4-13（c））強い蛍光が観測されている。すなわち表面からやや下の部分でドナー・アクセプターの配列方向が縦方向になっていると考えられる。図 4-12 のアントラセン/PMDA 結晶においても中央にプローブによって削られたくぼみが見られるが、この場合には励起光の偏光がどちらの場合にも、くぼみの部分で強い蛍光は見られていない。従って図 4-13 に見られる現象は三成分電荷移動錯体結晶に特有な現象であるとも考えられる。また図 4-13（a）には上部にやや突き出たような構造も見られ、蛍光像（c）でもその部分の両端にやや強い蛍光が観測される。この上部に突き出しているように見える部分が 4-5 節で議論した三成分結晶に特有の枝分かれ構造であると考えると、結晶の長軸と垂直な偏光のときくぼみの部分に強い蛍光が見られたことを説明できる。すなわち表面より下の部分では枝の伸びていく方向に対応する結晶構造が存在し、結晶の上部と下部で電荷移動錯体の一次元的積層構造の方向がほぼ直交している。表面が削られて下の面が露出し、結晶軸の違う下部が直接励起されるためにその他の部分とは逆の励起光の偏光依存性を示したと考えられる。

4-7　まとめ

近接場蛍光分光により電荷移動錯体微結晶の微小領域における蛍光ダイナミックスを測定し、以下のような結晶構造や配向に起因する種々の不均一構造の存在を明らかにした。

（a）アントラセン/TCPA 微結晶中に蛍光強度の場所依存性を観測し、電子供与体・受容体分子のセグレゲーション及び分子配向の違いが原因であると結論した。

（b）アントラセン/TCPA/PMDA 微結晶中において 2 種類の不均一構造を明らかにした。微結晶中には枝分かれ構造が存在し、それぞれの枝は 2 種類の安定な錯体から成り、枝分かれ部分ではマイクロメートルサイズのいくつかのドメインを形成していた。また非発光性のドメインも存在し、他の錯体が局在して

消光物質として働いていると考えられた。

(c) アントラセン/PMDA、アントラセン/TCPA/PMDA 微結晶の CT 蛍光像が励起光の偏光方向に依存し、ドナーとアクセプターの CT 相互作用に基づく一次元的配列の方向が結晶の長軸方向に一致することが分かった。また三成分結晶の内部では表面と異なる配向方向となっている領域が存在し、枝分かれ構造と関連していると考えられた。

参考文献

[1] R. S. Mulliken, J. Amer. Chem. Soc. 72, 600 (1950); J. Amer. Chem. Soc. 74, 811 (1952); J. Phys. Chem. 56, 801 (1952); J. Phys. Chem. 61, 20 (1964).
[2] N. Mataga, T. Okada, and H. Masuhara (Eds.), Dynamics and Mechanisms of Photoinduced Electron Transfer and Related Phenomena, Elsevier, Amsterdam (1992).
[3] J. B. Torrance, J. E. Vazquez, J. J. Mayrele, and V. Y. Lee, Phys. Rev. Lett. 46, 253 (1981).
[4] M. Kuwata-Gonokami, N. Peyghambarian, K. Meissner, B. Flugel, Y. Sato, K. Ema, R. Shimano, S. Mazumdar, F. Guo, T. Tokihiro, H. Ezaki, and E. Hanamura, Nature 367, 47 (1994).
[5] N. Mataga, Y. Kanda, T. Asahi, H. Miyasaka, T. Okada, and T. Kakitani, Chem. Phys. 127, 239 (1988).
[6] T. Asahi, Y. Matsuo, and H. Masuhara, Chem. Phys. Lett. 256, 525 (1996).
[7] Tsuyoshi Asahi, Yasutaka Matsuo, Hiroshi Masuhara, and Hideko Koshima, J. Phys. Chem. A, 101, 612 (1997).
[8] W. Mühle, J. Krzystek, J. U. von Schütz, and H. C. Wolf, Z. Natureforsch. 44a, 610 (1989).
[9] J. Prochorow, private communication (1993).
[10] D. Haarer and N. Karl, Chem. Phys. Lett. 21, 49 (1973).
[11] A. Brillante and M. R. Philpott, J. Chem. Phys. 72, 4019 (1980).

[12] H. C. Freyhardt (Eds.), Crystal growth, properties and application, Springer, Berlin (1980).

第5章　アントラセン-テトラセン二成分昇華膜中のエネルギー移動過程の解析

5-1　序

本章では励起エネルギー緩和過程や光化学反応初期過程として電子移動と共に重要なエネルギー移動についてとりあげた。近年、有機分子固体は光機能材料として注目されており、有機EL（Electro Luminesncence）デバイス等が既に実用化されてきている。このようなデバイス中では与えられたエネルギーを目的のエネルギーに変化させるため分子間のエネルギー移動が多く利用されている。本研究では混合結晶の状態でエネルギー移動を起こす2分子として古くから知られているアントラセンとテトラセンを採用し、有機結晶中のエネルギー移動過程を調べた。アントラセン結晶中にテトラセン分子をドープした結晶を作製し、アントラセンのみが吸収する波長の光を照射すると、テトラセンからの緑の強い蛍光が観測される。これはアントラセンからテトラセンへのエネルギー移動によって生じるいわゆる増感蛍光で、その機構は固体中のエネルギー移動過程を解析するためのモデル系として1970年から80年代にかけていくつかのグループによって研究されている。しかし当然それらの実験はバルクに対して行われたものであり、エネルギー移動の空間的な不均一性は考慮されていない。もちろんこのような不均一性は試料作製時のエネルギー供与体・受容体2分子の拡散や混合状態に大きく依存する。本研究ではアントラセンとテトラセンを2段階にガラス基板上に真空蒸着法および昇華法により薄膜を作製し、ピコ秒近接場蛍光分光によりエネルギー移動の不均一性を観測し、薄膜作製時における2分子の拡散や混合状態についても考察した。

5-2　エネルギー移動

5-2-1　Förster の理論

励起状態にある分子が基底状態にある分子と近距離にあるとき、2つの分子の遷移モーメント間の双極子-双極子相互作用や電子交換相互作用により励起エネルギーが移動する場合がある。これがエネルギー移動と呼ばれる現象である。

溶液中のアントラセン-テトラセン間に見られるような多くの場合のエネルギー移動は、双極子-双極子相互作用による長距離クーロン型エネルギー移動（long-range coulombic energy transfer）によって説明される。双極子-双極子相互作用によるエネルギー移動の統一的な理論は Förster によって発展させられた。それによるとエネルギー移動の確率 W は

$$W = \frac{9000\kappa^2(\ln 10)k_e}{128\pi^5 n^4 N R^6}\int f_{M1}(\tilde{\nu})\varepsilon_{M2}(\tilde{\nu})\frac{d\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}^4} \tag{5-1}$$

で与えられる。ここで k_e は供与体分子の蛍光の遷移確率、N はアボガドロ数、$f_{M1}(\tilde{\nu})$は供与体分子の蛍光量子スペクトル、ε_{M2}は受容体の分子吸光係数、R は供与体・受容体間の距離、$\tilde{\nu}$は光の振動数である。κは供与体・受容体分子の遷移双極子の配向因子で、供与体と受容体の双極子モーメントがなす角を θ_{DA}、供与体及び受容体の双極子モーメントが供与体・受容体間を結ぶ軸となす角をそれぞれ θ_{DR}、θ_{AR} とすると

$$\kappa = \cos\theta_{DA} - 3\cos\theta_{DR}\cos\theta_{AR} \tag{5-2}$$

と表される。また（5-1）式は次のように書くこともできる。

$$W = \frac{1}{\tau_{M1}}\left(\frac{R_0}{R}\right)^6 \tag{5-3}$$

ここでτ_{M1}は供与体分子の蛍光の実測寿命であり、R_0は次式で与えられる。

$$R_0{}^6 = \frac{9000\kappa^2(\ln 10)\eta_{M1}}{128\pi^5 n^4 N}\int f_{M1}(\tilde{\nu})\varepsilon_{M2}(\tilde{\nu})\frac{d\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}^4} \tag{5-4}$$

η_{M1}は供与体の蛍光の量子収率である。 R_0はエネルギー移動確率が供与体の蛍光の遷移確率と等しくなるときの供与体・受容体分子間距離であり、通常数～数十Åの距離である。

以上よりエネルギー移動の移動確率は

（a）分子間距離 R の 6 乗に逆比例する

(b) 両分子の遷移双極子モーメントの二乗に比例する
(c) 供与体の蛍光スペクトルと受容体の吸収スペクトルの重なりに比例する
(d) 両分子の配向に依存し、遷移双極子モーメントの向きが同じで両分子を結ぶ軸と平行なとき最大となる

ことが分かる。一般的にエネルギー移動は両分子の距離が約 5 nm 以内で蛍光過程に匹敵するか、それより高い確率で起こる。

5-2-2　有機固体中のエネルギー移動

有機固体中のエネルギー移動には同種分子間のエネルギー移動と異種分子間のエネルギー移動が存在し、前者は励起子の移動、後者は励起エネルギーの動的消光や増感蛍光に関係する。

有機分子固体は分子同士がファンデルワールス力等の弱い相互作用で結びついて形成されており、励起状態においても個々の電子は非局在化せずほぼ 1 個の原子核に束縛されたフレンケル励起子となる。励起子の移動は隣の基底状態の分子への同種分子間のエネルギー移動により達成される。

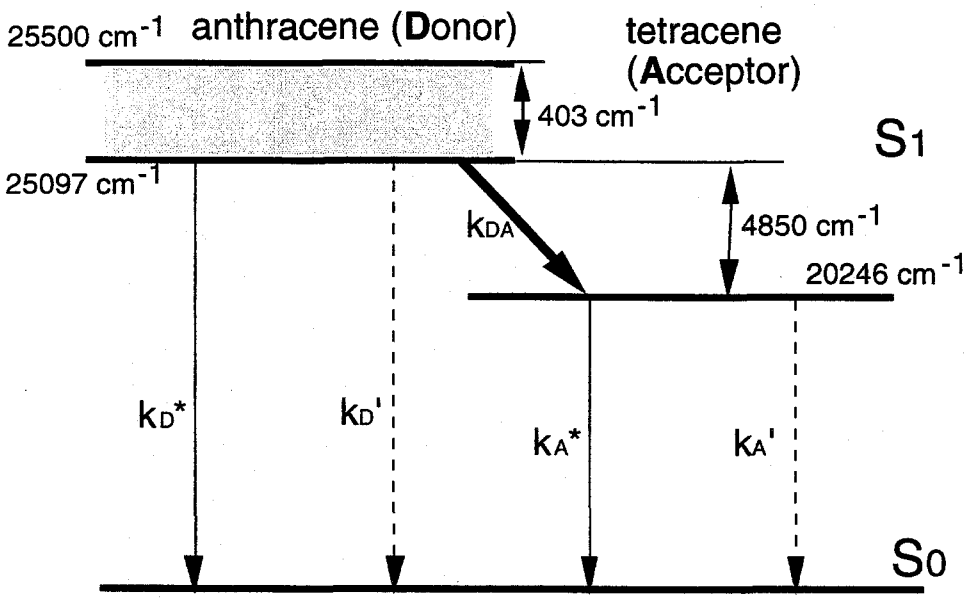


図5-1　テトラセン分散アントラセン結晶のエネルギーレベルダイヤグラム（文献[1]）

また有機固体中の強い増感蛍光の機構について過去に多くの議論がなされた。例えばモル比で 10^{-3}～10^{-5} 程度のテトラセンをドープしたアントラセン結晶において、分子間距離と理論式から見積もられるよりもはるかに強いテトラセンからの増感蛍光が観測されることが知られている。このアントラセンからテトラセンへのエネルギー移動がどのような機構で起こるのか、過去盛んに研究された[1-6]。図 5-1 はテトラセンが分散したアントラセン結晶のエネルギーレベルダイヤグラムである。k*、k'は輻射及び無輻射失活の速度定数で添字の D、A はアントラセン（ドナー）とテトラセン（アクセプター）を表している。灰色の部分はアントラセン結晶の励起子帯を表している。k_{DA} はエネルギー移動の速度定数で、固体中のエネルギー移動を理解する上で重要である。

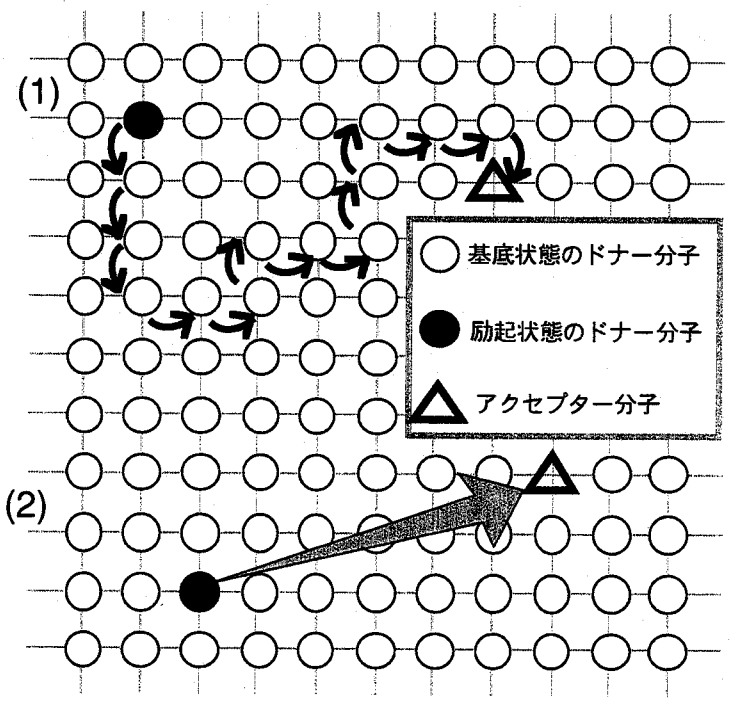


図5-2　有機固体中における異種分子間エネルギー移動機構の概念図。
エネルギー供与体（ドナー）からなる結晶中にエネルギー受容体（アクセプター）分子がドープされた混合結晶を表す。白丸が格子点のドナー分子、△がドープされたアクセプター分子、黒丸が光によって励起されたドナー分子（励起子）である。図上部の（1）では励起エネルギーが次々に隣接分子に移動して最終的にアクセプター分子へエネルギー移動する励起子拡散による機構を、（2）では励起子が双極子-双極子相互作用により直接アクセプター分子にエネルギー移動する機構を表している。

有機固体中のエネルギー移動は供与体の励起子が移動（ホッピングと呼ばれる）して受容体に隣接する位置に来たときエネルギー移動する機構と、Förster 型のエネルギー移動により直接励起移動する機構と 2 種類が考えられていた[7,8]。図 5-2 に両者のエネルギー移動機構の概念図を示す。

前者の場合、供与体分子の励起状態の緩和は、通常の輻射・無輻射失活と拡散方程式を組み合わせた次式で表される。

$$\frac{\partial n_D}{\partial t} = G(t) - k_D n_D + D\nabla^2 n_D \tag{5-5}$$

ここでn_Dは供与体分子の励起状態（励起子）密度、G(t)は励起光のパルス形状に依存した励起状態生成確率、k_D は受容体が無いときの供与体の蛍光寿命、D は供与体励起子の拡散係数である。供与体の励起子が受容体に確実にトラップされる距離を相互作用距離と定義し、R と置くと、エネルギー移動の速度定数 k_{DA} は

$$k_{DA}(t) = 4\pi DRN_A\left[1 + R(\pi Dt)^{-1/2}\right] \tag{5-6}$$

となる。N_A は受容体分子の濃度である。R は通常隣接分子間距離で考える。（5-6）式の括弧内の第 2 項は $t \ll R^2/D$ を満たす早い時間でのみ有効で、一般的には R^2/D は 10^{-11} のオーダーであり無視できる。すなわちエキシトン拡散モデルでは、エネルギー移動の速度定数 k_{DA} は時間に依存しないことが分かる。

一方、後者の直接エネルギー移動過程では、供与体結晶中の個々の供与体励起子から受容体分子へのエネルギー移動確率は（5-1）式で表される。結晶中には多数の励起子が生成するため、ランダムな供与体と受容体の配向を考えると、エネルギー移動の速度定数は

$$k_{DA} = \frac{1}{2}N_A\left(\frac{4\pi R_0^{\,3}}{3}\right)(\pi k_D)^{1/2}t^{-1/2} \tag{5-7}$$

と表せる。 受容体の近くに生成した励起子はエネルギー移動確率が高いため励起後の早い時間にエネルギー移動を起こして消滅し、受容体から離れて生成した励起子はエネルギー移動の確率が低いため遅くまで消滅しない。すなわち $t^{-1/2}$

の時間依存性は、時間が遅くなるにつれてエネルギー移動確率が低くなることを表している。このように両者の機構はエネルギー移動速度定数の時間依存性の有無で区別できると考えられ、過去、いくつかの研究グループが蛍光減衰曲線を測定して議論してきたが、その結果はグループ間で異なり、両方の機構が混在していると考えられていた[9]。しかし 1982 年の Wolf らの注意深い測定によると励起光強度が弱く、励起子密度が低いときには供与体の蛍光減衰曲線は 1 次の指数関数であり、エネルギー移動の速度定数は時間に依存せず、固体中のエネルギー移動の機構はエキシトンの拡散が支配的であるとしている[4]。そこで時間に依存しない k_{DA} を用いると、供与体及び受容体の蛍光強度の時間変化は次のように表される。

$$I_D(t) = I_D(0)\exp\left[-\left(k_D + k_{DA}\right)t\right] \tag{5-8}$$

$$I_A(t) = I_A(0)\left|\exp\left[-\left(k_D + k_{DA}\right)t\right] - \exp\left(-k_A t\right)\right| \tag{5-9}$$

ここで $k_D = k_D^* + k_D'$、 $k_A = k_A^* + k_A'$である。また

$$I_A(0) = \frac{k_{DA}}{k_A - k_D - k_{DA}} \frac{k_A^*}{k_D^*} I_D(0) \tag{5-10}$$

なる関係がある。（5-8）式から供与体の蛍光減衰曲線は k_{DA} が時間に依存しない限り単一指数関数となることが分かる。

5-3　試料の作製

テトラセンは東京化成社特級を 2 回昇華精製したものを用いた。アントラセンは Merk 社シンチレーショングレードをそのまま使用した。以下の方法でアントラセン、テトラセン 2 分子からなる薄膜を作製し、試料とした。

（a）真空蒸着膜

10^{-5} Torr の真空チャンバー中で、はじめに蒸着源の基板温度約 220 ℃でテトラセンを、次に約 150 ℃でアントラセンを同じカバーガラス上に蒸着した。蒸着源とカバーガラスの距離はテトラセン蒸着時で約 3.7 cm、アントラセン蒸着時で約 1.7 cm であった。

(b) 昇華膜

テトラセンをサンプル管に入れその口を顕微鏡用カバーガラスで覆う。ヒーターで約130℃に15分間熱してテトラセンを昇華させ、カバーガラス上にテトラセンを蒸着する。次にそのカバーガラスをアントラセンの入ったサンプル管にのせ、約100℃で5分間熱してアントラセンを昇華させてカバーガラスに蒸着する。また、他の作製条件は同じでアントラセンの昇華時間を90秒にした薄膜も作製した。

5-4　真空蒸着膜中のエネルギー移動過程の空間不均一性

アントラセン-テトラセンの真空蒸着膜にピコ秒近接場顕微分光を適用し、エネルギー移動機構の空間不均一性を見出し、考察した。第1層のテトラセン蒸着膜はオレンジ色をした透明な薄膜で、光学的に平坦であることが確認できた。2層目のアントラセン層は、後のトポグラフィー像に示すように厚さ300 nm程度の不定形な結晶から出来ていることが分かる。

図5-3はそれぞれほぼ同じ領域を測定した真空蒸着膜のトポグラフィーとそれに対応する蛍光像である。図5-3 (b) はアントラセンからのエネルギー移動によるテトラセンの増感蛍光を、図5-3 (d) はアントラセンの蛍光を観測している。励起光は波長390 nmを用いてアントラセンを励起し、増感蛍光の観測には550±20 nm、アントラセンの蛍光の観測には450±20 nmのバンドパスフィルターを光電子増倍管の前に設置して蛍光を測定した。アントラセンの蛍光を観測した場合には（図5-3 (d)）トポグラフィーに見られる結晶の厚みの大小と蛍光像の強度の強弱に正の相関が見られる。一方、増感蛍光像（図5-3 (b)）と対応するトポグラフィー（図5-3 (a)）には、結晶の端付近、すなわち結晶の厚みの小さいところで蛍光強度が強いという逆の相関が見られる。増感蛍光が強いということはエネルギー移動効率が高いということを示唆している。そこで結晶の端に近いよく光っている図5-3 (a) に示したA点と、結晶の中央付近のB点において蛍光スペクトルを測定した。図5-4 (a) にその結果を示す。波長450 nm以下に見られる2本のピークはアントラセン結晶の蛍光スペクトル形状と一致する。また480 nm以上の3本のピークはテトラセンモノマーのスペクトルと一致する。励起光の波長は390 nmであり、この波長におけるテトラセンモノマーの吸収係数は0に近いためテトラセンのみではほとん

ど蛍光を示さないことから、励起されたアントラセンからのエネルギー移動によってテトラセンが発光していることが明かである。また、A点における蛍光

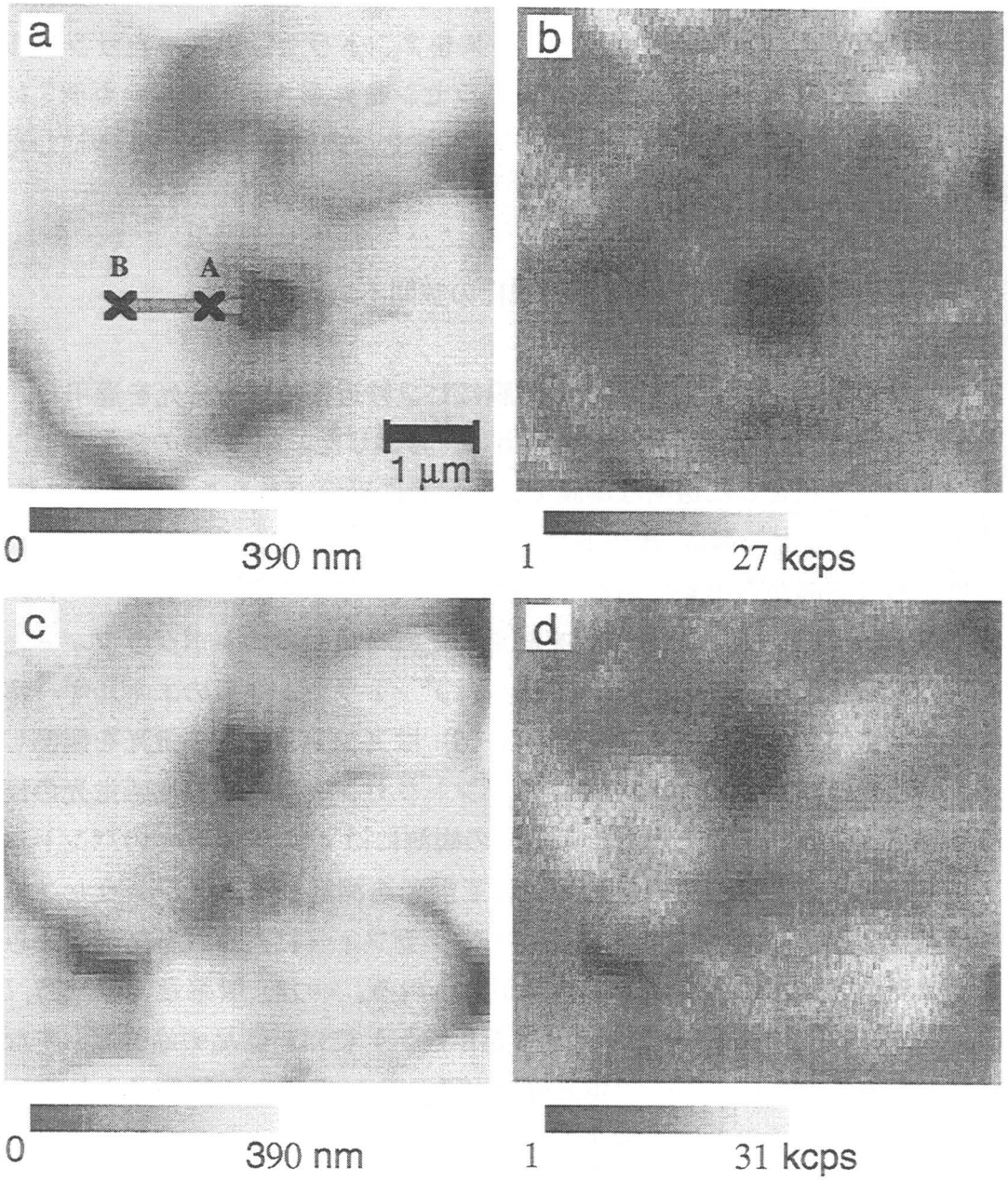


図5-3　アントラセン-テトラセン真空蒸着膜のトポグラフィーと蛍光像。
(a)トポグラフィーと（b）それに対応する増感蛍光像。ほぼ同じ領域で測定した
(c)トポグラフィーと（d）それに対応するアントラセンの蛍光像。励起波長は380 nm。増感蛍光、アントラセンの蛍光の観測波長はそれぞれ550±20 nmと450±20 nm。トポグラフィー、蛍光像測定のスキャンスピードは400 nm/s、測定点は縦256×横64点。

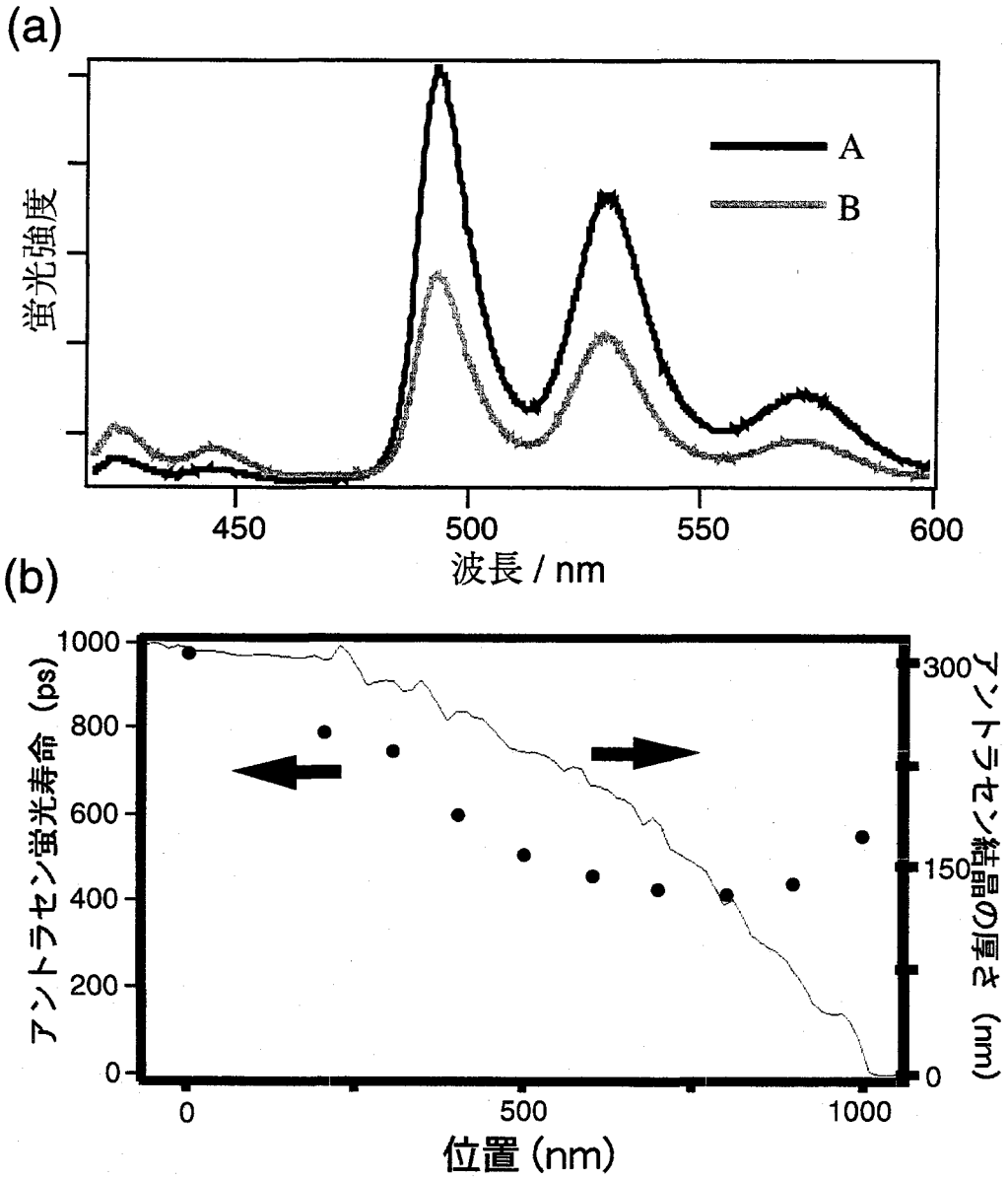


図5-4　(a)：図5-3 (a) 中のA、B点で測定した蛍光スペクトル。(b)：図5-3 (a) 中のラインに沿った100 nmずつ離れた点で測定したアントラセンの蛍光寿命（黒丸）とその部分のトポグラフィーの断面図（実線）。
励起波長は380 nm。蛍光寿命は観測波長450±20 nmの蛍光減衰曲線を2成分の指数関数でフィティングし、早い成分の寿命を採用している。なお遅い成分は2.2±0.2 nsである。

スペクトルは B 点におけるそれに比べて、アントラセンの蛍光が弱く、逆にテトラセンの増感蛍光が強いことが分かる。すなわち A 点の方がエネルギー移動効率の高いことを示している。さらに詳しく調べるため、結晶の端から 1 μm 程

度の距離に渡る、図 5-3（a）中のラインに沿った 100 nm づつ離れた位置で、アントラセンの蛍光減衰曲線を測定した。図 5-4（b）に蛍光寿命を測定場所に対してプロットした図と、その場所でのトポグラフィーの断面図を示す。アントラセンの蛍光寿命は、二成分の指数関数を用いて蛍光減衰曲線をフィッティングし、早い成分の寿命をプロットした。この理由については後で述べる。アントラセンの蛍光寿命を見ると結晶の中央付近（0 nm の位置）に近づき、膜が厚くなるにつれ蛍光寿命が長くなり、エネルギー移動効率が下がっていることが分かる。スペクトルを測定した A 点、B 点に相当する場所を図中に示しているが、蛍光寿命が A 点の方が短いことからも、エネルギー移動効率が A 点の方が B 点に比べて高いことが分かる。さらに結晶の端に近づくと（図 5-4（c）の横軸 700 nm 以上）、逆にアントラセンの蛍光寿命がわずかに増加する現象が観測されている。このような増感蛍光およびアントラセン蛍光寿命の不均一性について以下に考察する。

アントラセン結晶が厚くなるにつれてエネルギー移動効率が減少していることから、図 5-5（a）（b）に示すような 2 つのモデルを考えた。モデル I（図 5-5（a））では製膜時のテトラセン分子の拡散によって生じる、場所によるテトラセン濃度の分布を考えている。アントラセン結晶中のテトラセン濃度は、アントラセン結晶が薄くなるほどテトラセン層に近いため、テトラセン濃度が高くなる。従って（5-6）式のエネルギー移動の速度定数も大きくなり、アントラセンの蛍光寿命も短くなる。このモデルではアントラセンの膜厚が薄くなるにつれて蛍光寿命が減少する理由は説明できるが、図 5-4（b）の横軸が 700 nm 以上の領域に見られるような、アントラセン結晶がさらに薄くなったときの蛍光寿命の増加を説明できない。また、結晶の厚さが 300 nm 付近から蛍光寿命の減少が起こっていることから、テトラセンがアントラセン結晶中に 100 nm 近く侵入していることになり、このような長距離に渡る分子の侵入を考えることは難しい。

一方、モデル II（図 5-5（b））は、励起子が拡散してテトラセン層に到達するために必要な距離の違いを考えている。アントラセン結晶を励起すると、結晶表面近傍に励起子が生成する。励起子の拡散距離よりもアントラセン結晶の厚みが大きい場合には、アントラセン励起子は拡散の後、輻射、無輻射失活し、通常のアントラセン結晶の蛍光寿命が観測される。一方、アントラセン層が薄い場合、アントラセン励起子は失活する前にテトラセン層にたどり着き、エネ

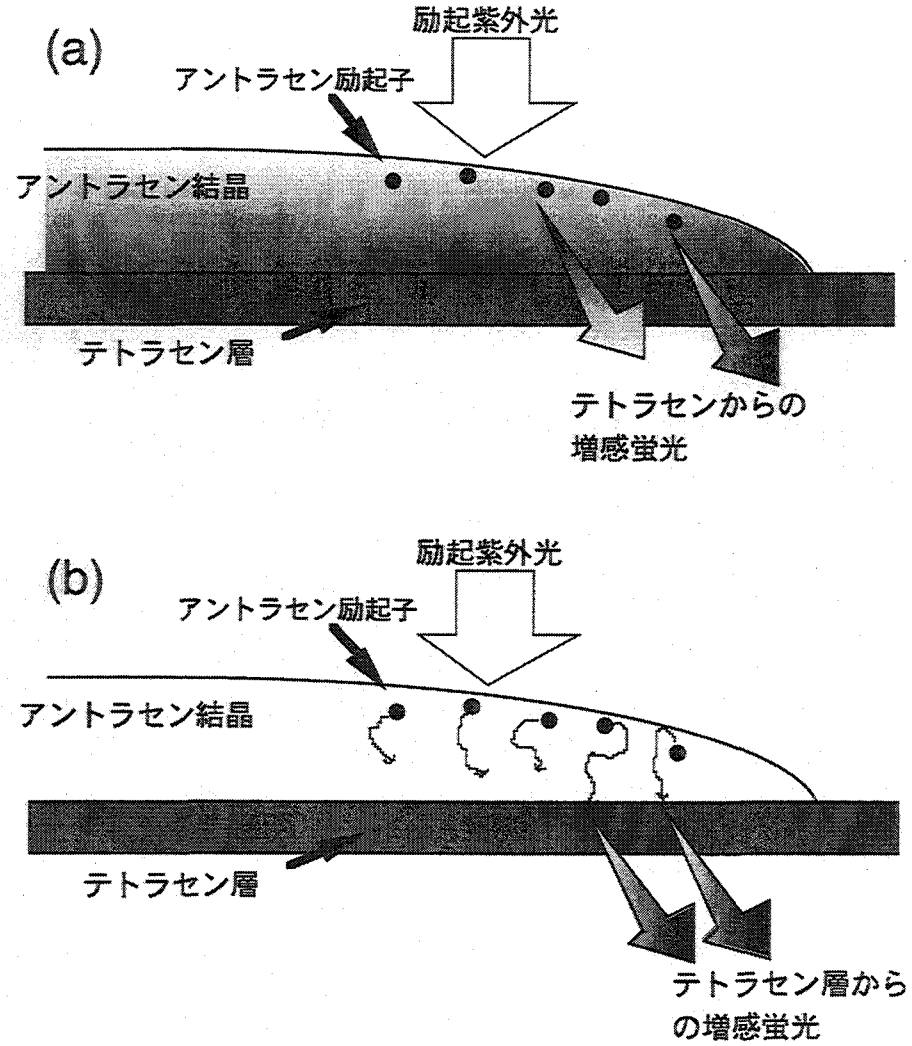


図5-5　アントラセン-テトラセン真空蒸着膜中のエネルギー移動効率の不均一性を説明するための2つのモデル。(a) は本文中のモデルIを、(b) はモデルIIを説明。
(a) アントラセン結晶の端ではテトラセン濃度が高いためにエネルギー移動効率が高くなる。
(b) アントラセン結晶の端ではテトラセン層までの距離が近いためにエネルギー移動効率が高くなる。

ルギー移動によってテトラセンからの緑の増感蛍光として観測される。この際アントラセンの蛍光減衰曲線はエネルギー移動がないときの長寿命成分と、エネルギー移動による寿命の早い成分の足し合わせとなる。早い減衰の時定数は励起子の拡散距離に依存するため、アントラセン層が薄いほど小さくなる。このような理由から図 5-4 (b) にはエネルギー移動に関係する早い成分の蛍光寿

命をプロットしている。遅い成分の蛍光寿命は 2.2±0.2 ns でほぼ一定であった。アントラセン励起子の拡散距離 L と蛍光寿命 τ の関係は、異方性のないランダムな励起子の拡散を考えた場合 $L=(D\tau)^{1/2}$ となる。実際には生成した励起子の濃度分布や、アントラセンとテトラセンの境界における両分子の混合領域が存在するため、励起子の拡散距離 L と本研究のアントラセン結晶の厚みを単純に対応させることは出来ないが、いま拡散係数の値として Wolf らが見積もった値 $D = 0.8\times10^{-2}$ を採用すると[4]、蛍光寿命 τ = 500 ps の時の拡散距離は L ~ 20 nm と見積もられる。図 5-4（b）から蛍光寿命が 500 ps のときのアントラセン結晶表面からテトラセン層までの距離は 150 nm 程度あり、励起光のしみこみ深さ（約 100 nm）を考慮すると妥当な値である。しかし、理論上蛍光寿命 τ は L^2 に比例する量で、すなわちアントラセン結晶の膜厚の 2 乗に比例してアントラセンの蛍光寿命が増加しなければならない。図 5-4（b）では τ と L がほぼ比例関係にある。この原因としては励起子の濃度分布の影響やアントラセン-テトラセン境界面における分子の混合によって、単純な理論式とのずれが生じている可能性がある。また励起子の拡散にも異方性が存在すると考えられており、今のように 1 次元的な励起子の拡散長を問題にする場合には拡散係数の値も変わると考えられる。今後の課題としては低温基板上に分子を蒸着し、分子の拡散の無視できる試料を作成することが必要である。

イギリスの Sympson は同様の実験系を用いて、アントラセン励起子の拡散距離の見積もりを試みた[10]。ここで興味深いことに、モデル I では説明できなかった、アントラセン結晶が非常に薄い領域に見られる蛍光寿命の増加が、モデル II を扱った Sympson の研究から示唆されることである。今アントラセン結晶表面に原点をとり、基板に垂直な方向に x 軸をとると、一定強度の励起光を照射し続けたときの励起子の拡散、生成・消滅は次の方程式に従う。

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{n}{\tau} + D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + kI\exp(-kx) \qquad (5\text{-}11)$$

ここで I は励起光強度、n は励起子の濃度、τ は励起子の寿命、k は吸光係数である。（5-11）式の右辺の第一項は輻射・無輻射失活による励起子の消滅を、第二項は x 方向への励起子の拡散を、第三項は x 方向の励起光強度の分布を表している。境界条件としてアントラセン結晶表面における励起子の反射 dn / dx = 0（x = 0）とテトラセン層における励起子の完全な消滅 n = 0（x = d : d は結

晶の厚さ）を導入し、定常状態$\partial n / \partial t = 0$における（5-11）式を計算すると、単位時間、単位面積あたりにテトラセン層に流入する励起子数は

$$S_{(x=d)} = -D\frac{dn}{dx} = \frac{Ik^2l^2}{k^2l^2-1}\left\{\sec h(d/l) - e^{-kd}\left(1+\frac{\tanh(d/l)}{kl}\right)\right\} \tag{5-12}$$

で表される。ここで拡散距離 $l = (D\ \tau)^{1/2}$ とした。 Sympson はエネルギー受容体層として 1/300 のテトラセンを含むアントラセンをアントラセン結晶層の上に蒸着し、アントラセン層の厚さと増感蛍光強度の関係を調べた。その結果、（5-12）式に $k = 8.2\times104\ \mathrm{cm}^{-1}$、$l = 4.6\times10^{-6}\ \mathrm{cm}$（46 nm）を用いて実験結果がフィティング出来ることを示し、アントラセン励起子の拡散長が 46 nm であると結論した（図 5-6）。

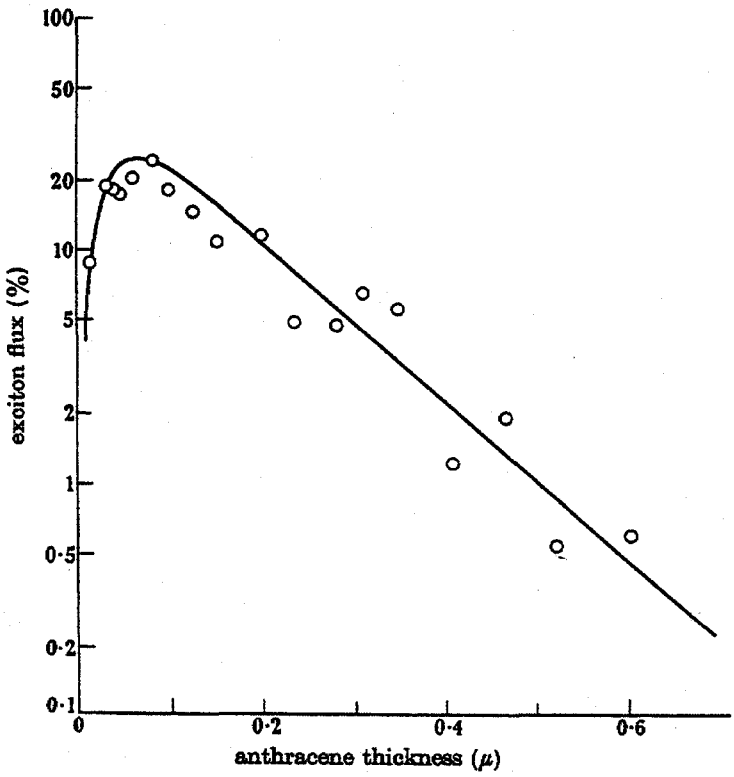


図5-6　白丸：テトラセンの蛍光強度から単位時間、単位面積当たりにテトラセン層に到達した励起子の数を計算し、アントラセン結晶の膜厚に対してプロットしたグラフ。実線：本文中の理論式（5-12）を用いて実験結果をフィティングした曲線。パラメーターとしてアントラセン励起子の拡散距離 l = 46 nmを代入。（文献[10]）

彼等の研究は連続光照射時の定常状態におけるエネルギー移動効率について調べた結果であり、また敏感に効くと思われる試料の作り方、質なども違うので単純に本実験と対比することは出来ない。しかし、膜厚が小さくなるにつれて励起子がテトラセン層に到達し易くなりエネルギー移動効率が上がっている点、さらにアントラセン結晶の厚みが約 100 nm より薄い領域において逆に励起子が到達しにくくなっている点が本研究の結果と類似している。このような膜厚の薄い領域におけるエネルギー移動効率の違いが過去の研究、及び本研究においても観測されていることは興味深い。原因としては、アントラセン結晶表面近傍に浅いトラップ準位が存在して、励起子の拡散が遅くなること等が考えられる。いずれにせよ、このような結晶表面に特有の励起子の振る舞いが実験結果に現れたと考えられる。

このように真空蒸着膜において観測された増感蛍光やエネルギー移動効率の不均一性に対して 2 つのモデルをたて、考察を行った。実験結果との比較から、不均一性の原因が励起子の拡散距離の違いによるとする後者のモデルがより有力であると考えられた。

5-5　昇華膜中のエネルギー移動過程の不均一性

5-5-1　バルク状態における分光特性

近接場測定の前に、通常の蛍光顕微鏡や蛍光分光光度計を用いてバルクにおける膜の分光特性を測定した。図 5-7（a）は蛍光顕微鏡で観察したアントラセンを昇華する前のテトラセン膜の蛍光像である。励起光には高圧水銀ランプの 366 nm のラインを使用している。小さなテトラセン微結晶がほぼ均一に分散していることが分かる。このテトラセン膜の蛍光スペクトルが図 5-8（a）である。

励起光の波長は 390 nm でテトラセンの吸収がほとんどないため蛍光が弱く S/N も悪いが、第 3 章と同様のテトラセン結晶の蛍光スペクトルが確認できる。次にこのテトラセン膜の上にアントラセンを昇華し、アントラセン-テトラセン昇華膜を作製した。図 5-7（b）は蛍光顕微鏡による蛍光像で、図 5-7（a）とは違い、比較的大きな結晶が観測され、後から昇華したアントラセン結晶であると考えられる。図 5-8（b）は図 5-8（a）と同様の条件で測定した蛍光スペクトルである。アントラセンの昇華前と異なり、強度の強い 3 本のピークが見られ、

これはテトラセンモノマーの蛍光スペクトルと一致する。さらに 450 nm 付近にはアントラセン結晶の弱い蛍光も観測される。すなわち上述の様に、アントラセン結晶からテトラセンモノマーへのエネルギー移動が起こっていることが

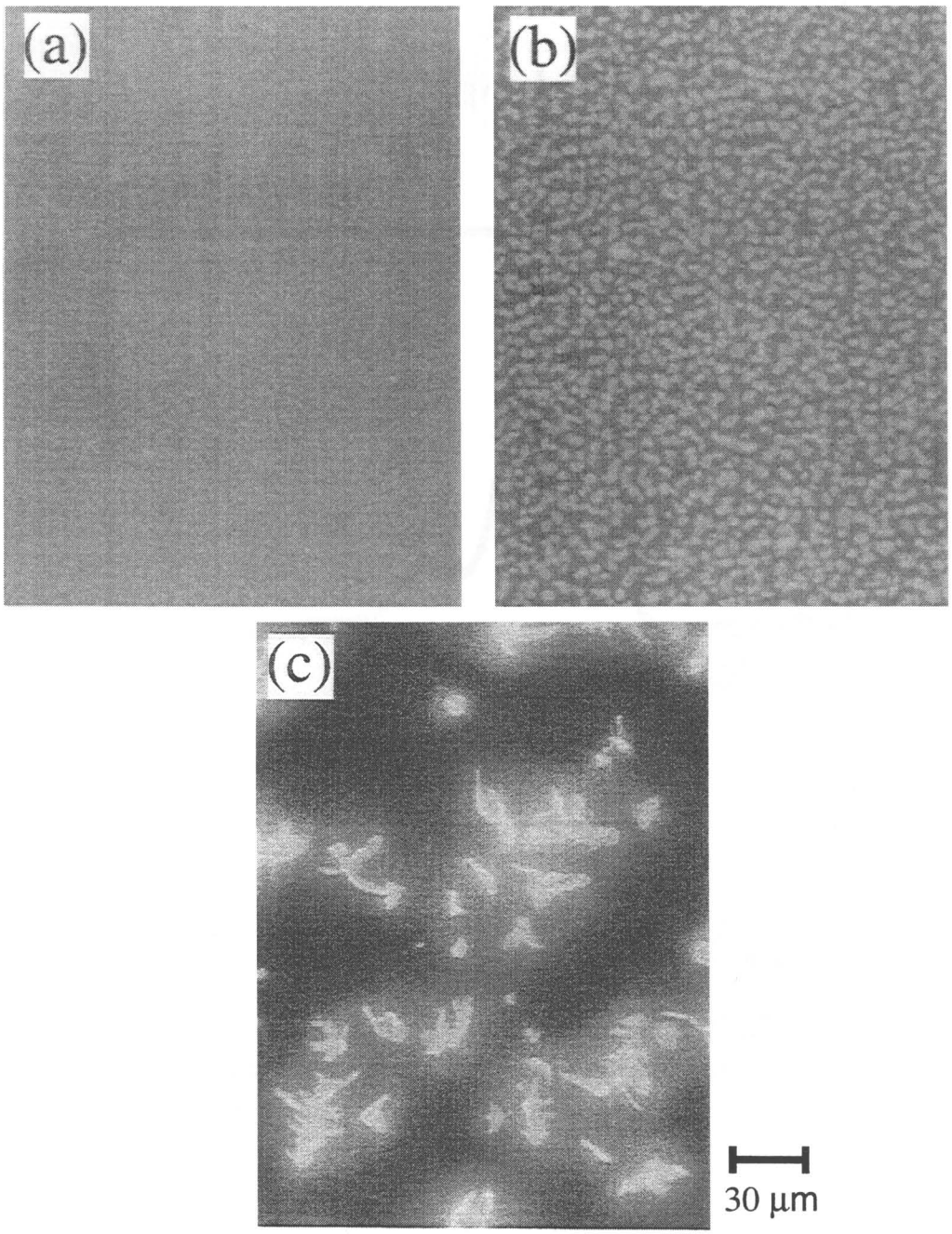


図5-7　蛍光顕微鏡写真（励起波長 366 nm）。
(a) テトラセン昇華膜、 (b) アントラセン-テトラセン昇華膜、
(c) アントラセン昇華膜。

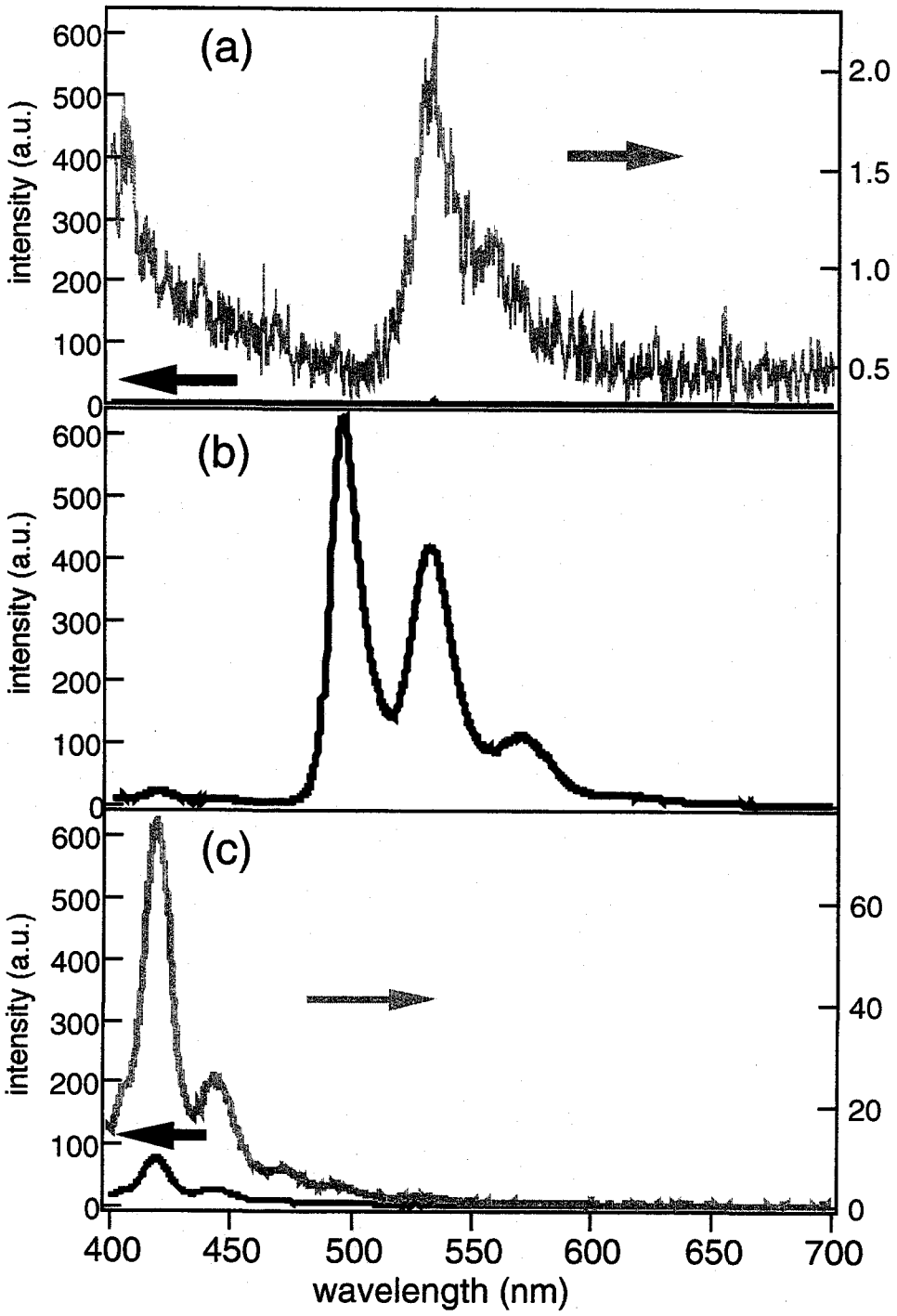


図5-8　蛍光分光光度計によるバルクでの各試料の蛍光スペクトル。
(a) テトラセン昇華膜、 (b) アントラセン-テトラセン昇華膜、 (c) アントラセン昇華膜。黒色は同じ条件で測定されたスペクトル。灰色は拡大したスペクトル。

分かる[1-6]。図 5-7（c）と図 5-8（c）は、アントラセン-テトラセン昇華膜の作製において二層目のアントラセンを昇華した時間と同じだけ、ガラス基板に直接アントラセンを昇華した膜の蛍光写真とスペクトルである。基板によって単位時間当たりのアントラセンの吸着量が変わることも考えられるが、（c）の膜のアントラセンの量が（b）の二成分昇華膜と同じであるとして図 5-8（b）と図 5-8（c）の蛍光スペクトルを比較すると、テトラセン上にアントラセンを昇華することによって、10 倍近くテトラセンの蛍光強度が増加していることが分かる。すなわちエネルギー移動により膜全体の発光の量子収量が 1 桁近く増加することになる。このような効率の良いエネルギー移動の原因としては、アントラセン結晶とテトラセンモノマーの量子収量の違いも考えられるが、アントラセン結晶の量子収量も純度の高い単結晶では約 0.9 であり、単純にこの原因だけでは説明できない。更なる機構の解明には、エネルギー移動効率を膜厚や膜の表面形状と共に議論する、ミクロスコピックな解析が必要である。以下に、近接場蛍光分光測定を行った結果と考察について述べる。

5-5-2　アントラセン昇華前後の蛍光特性の変化

初めにテトラセン昇華膜を用意し、アントラセンを昇華する前の膜の蛍光特性と、さらにその膜にアントラセンを昇華した後の蛍光特性を近接場分光システムを用いて測定した。図 5-9（a)(b）はアントラセンを昇華する前のテトラセン昇華膜のトポグラフィーと蛍光像である。励起光はアルゴンイオンレーザーの 488 nm のライン、蛍光は 550 nm のバンドパスフィルターを用いて観測した。幅が 1 μm 程度、厚さが 300 nm 程度の細長い結晶が観測されている。次にこの膜にアントラセンを昇華した後のアントラセン-テトラセン昇華膜のトポグラフィーと蛍光像を図 5-9（c)(d）に示す。励起光は波長 390 nm のチタンサファイアレーザーで、蛍光の観測は 550 nm のバンドパスフィルターを用いて行い、テトラセンからの増感蛍光を観測した。トポグラフィー中には先ほどのテトラセン微結晶の上に高さが 700 nm、幅が数 μm 程度のアントラセン微結晶が観測されている。さらに蛍光像において、そのアントラセン結晶からのみエネルギー移動による強い増感蛍光が観測されていることが分かる。つぎにこの増感蛍光が観測されるアントラセン結晶に注目した。

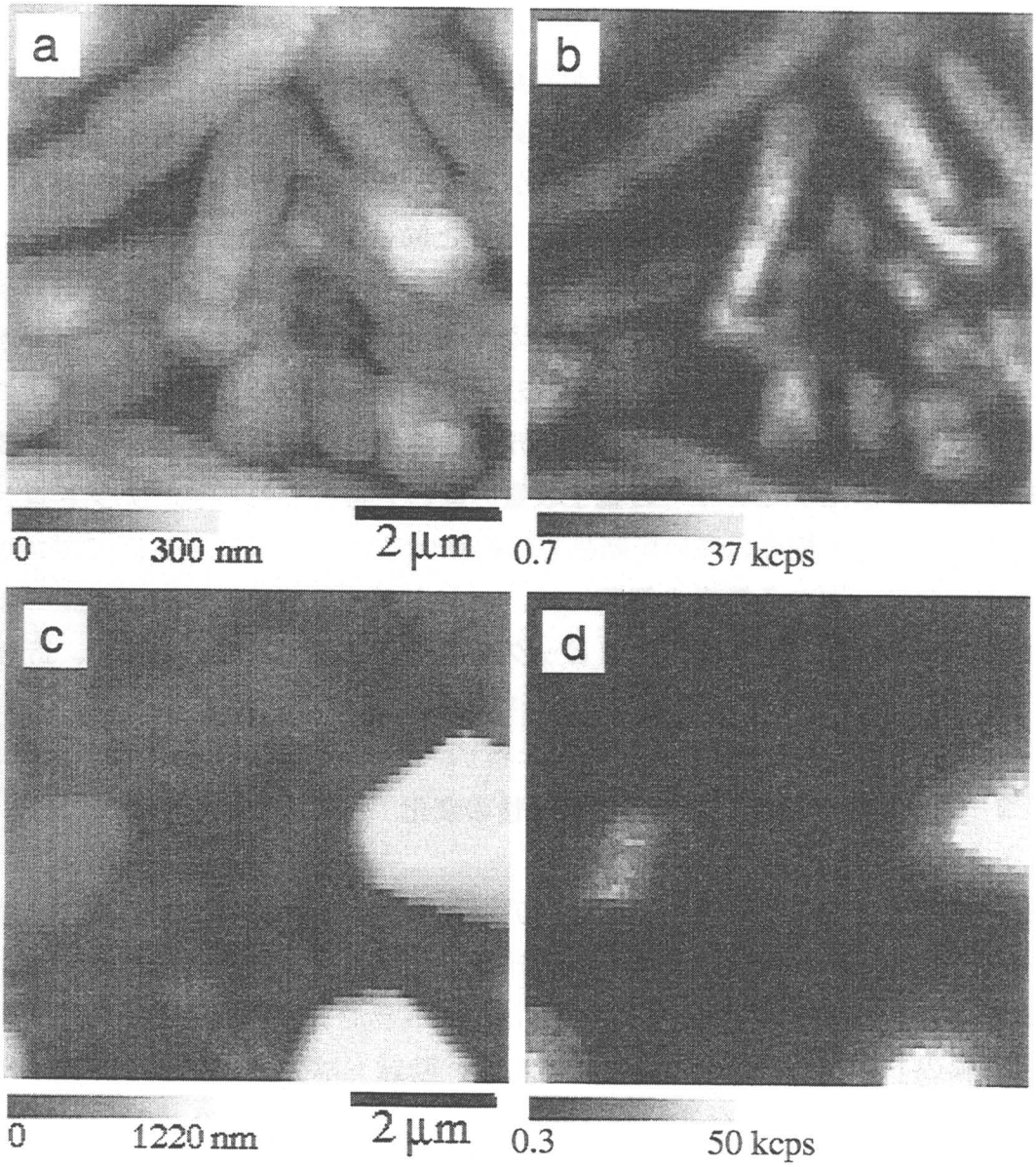


図5-9　アントラセン昇華前と昇華後の試料のトポグラフィーと蛍光像。
上段：テトラセン昇華膜の（a）トポグラフィーと（b）蛍光像（励起波長 488 nm、観測波長 550±20 nm）
下段：アントラセン-テトラセン昇華膜の（c）トポグラフィーと（d）蛍光像（励起波長 380 nm、観測波長 550±20 nm）
スキャンスピードは700 nm/s、測定点は横256×縦64点。

5-5-3　アントラセン微結晶中のエネルギー移動過程の不均一性

膜中のアントラセン結晶から強い増感蛍光が観測されることが分かったため、次にその一粒のアントラセン結晶中における増感蛍光の場所依存性を測定した。

図 5-10 はアントラセン-テトラセン昇華膜中の（a）トポグラフィーと（b）(c) 蛍光像である。図の真ん中に強い蛍光を発するアントラセン微結晶が見られる。（b）と（c）はテトラセンからの増感蛍光及びアントラセンからの蛍光で測定したものである。（b）の蛍光像は（c）に比べ蛍光の強い部分がより中心付近に集中している。すなわち結晶の中央付近は増感蛍光が強いことから、テトラセン分子の濃度もしくはエネルギー移動効率が高いと考えられる。これは各結晶の端付近で強い増感蛍光が見られた真空蒸着膜とは逆の結果であり、興味深

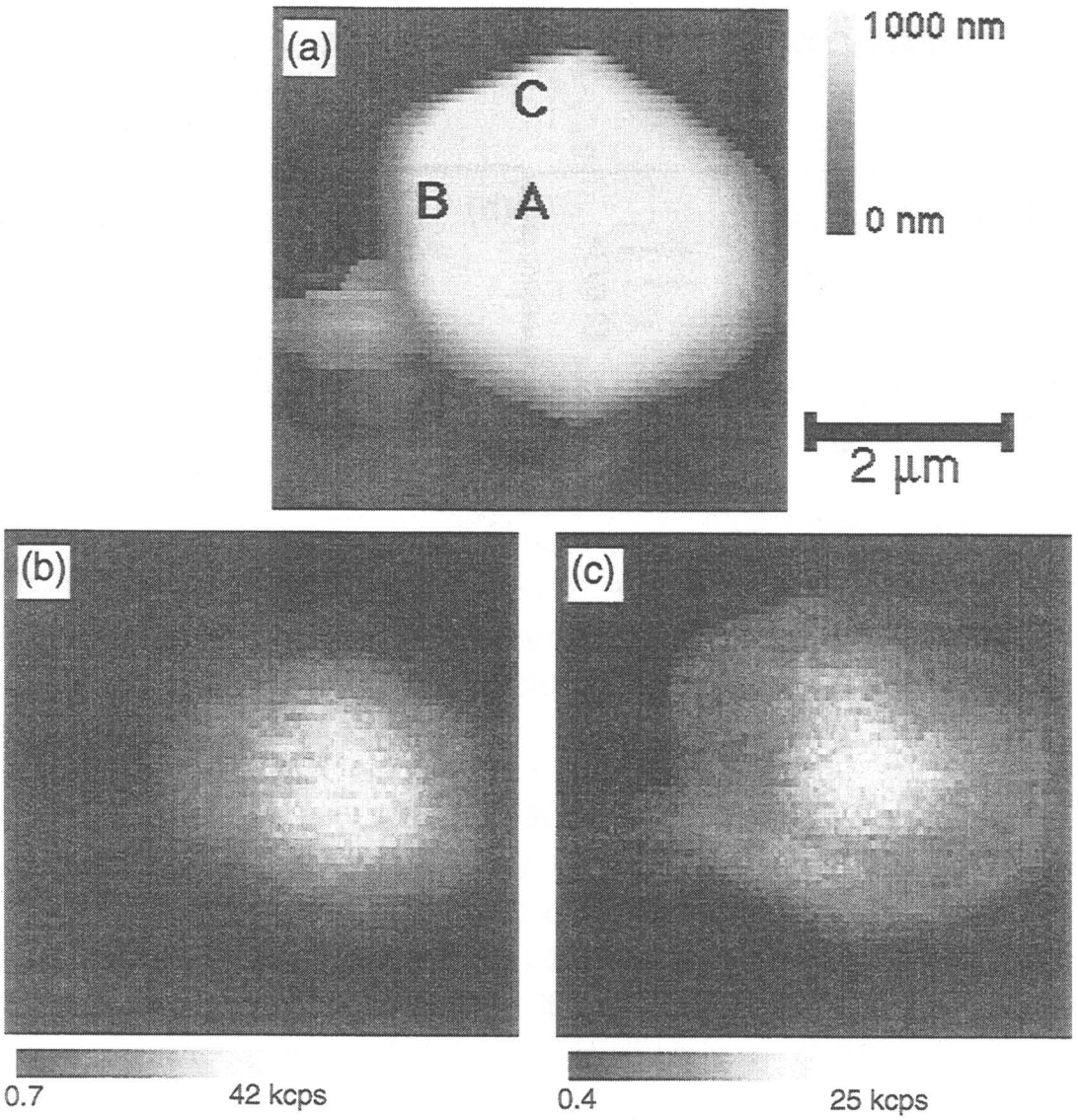


図5-10　アントラセン-テトラセン昇華膜の（a）トポグラフィーと観測波長（b）550±20 nm（c）450±20 nmにおける蛍光像。励起波長は380 nm。スキャンスピードは400 nm/s、測定点は横256×縦64点。

い。そこで増感蛍光が強い結晶の中央付近の A 点（図 5-10（a）中）と増感蛍光の弱い結晶の端に近い B、C 点において蛍光スペクトルと蛍光寿命を測定した。図 5-11 (a) は各点での蛍光スペクトルである。再吸収の影響のない 570 nm 付近の蛍光強度で規格化してある。テトラセンモノマーに特有の 3 本のピークを持った蛍光スペクトルが見られる。図 5-11（b）は 450 nm 付近のアントラセンの蛍光スペクトルのピークを拡大したものである。相対的なアントラセンの蛍光強度が測定した場所に依存しており、結晶の中心に近い A 点では最も小さいことが分かる。これは中心付近でアントラセンからテトラセンへのエネルギー移動効率が高いため、A 点でアントラセンの蛍光が強く消光されたためであると考えられる。

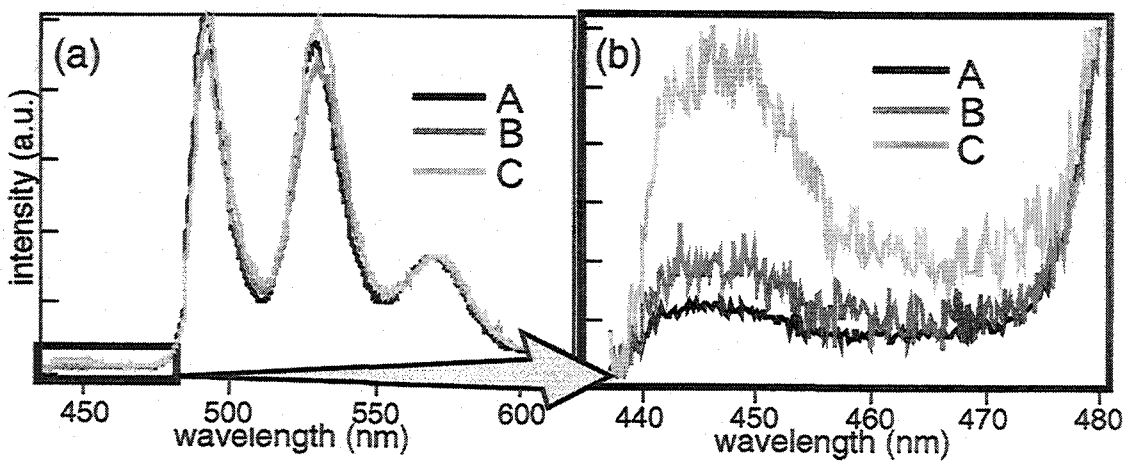


図5-11　図5-10中のA、B、C点での蛍光スペクトル。（b）は（a）中の黒枠部分の拡大図。570 nm付近の強度で規格化されている。

図 5-12 は同じ場所でテトラセンとアントラセンの蛍光減衰曲線を測定した結果である。（a）のテトラセンからの蛍光寿命はおよそ 13 ns であり、場所による違いは見られず、テトラセンモノマーの蛍光寿命と一致した。ところが（b）のアントラセンの蛍光寿命は場所によって異なり、結晶の中央付近（A 点）で測った寿命は他よりも短いことが分かる。昇華膜の測定では先の真空蒸着膜と同様、アントラセンの蛍光減衰曲線は単一指数関数ではない。しかしその原因は真空蒸着膜とは異なる。昇華膜の場合、エネルギー移動効率が非常に高いためにテトラセンからの増感蛍光が強く、蛍光寿命の長い成分は、フィルターでカットできなかったテトラセンからの蛍光によるものである。すなわち、アントラセンの蛍光測定には 450±20 nm のバンドパスフィルターを用いたが、図 5-11 でも分かるようにテトラセンの蛍光強度が非常に強いために完全にカットできない。従って 450 nm の蛍光減衰曲線はアントラセンからの蛍光による早

く減衰する成分と、テトラセンからの蛍光のゆっくり減衰する成分の重ね合わせとなって現れる。結局、この場合にもエネルギー移動効率を議論するには 450 nm の蛍光減衰曲線の減衰の早い成分の寿命を調べればよい。図 5-12（b）の結果から、A 点において明らかに蛍光寿命の減少が見られ、昇華膜中のアントラセン結晶の中心付近ではエネルギー移動効率が高く、アントラセンの蛍光がより強く消光されていることが分かる。

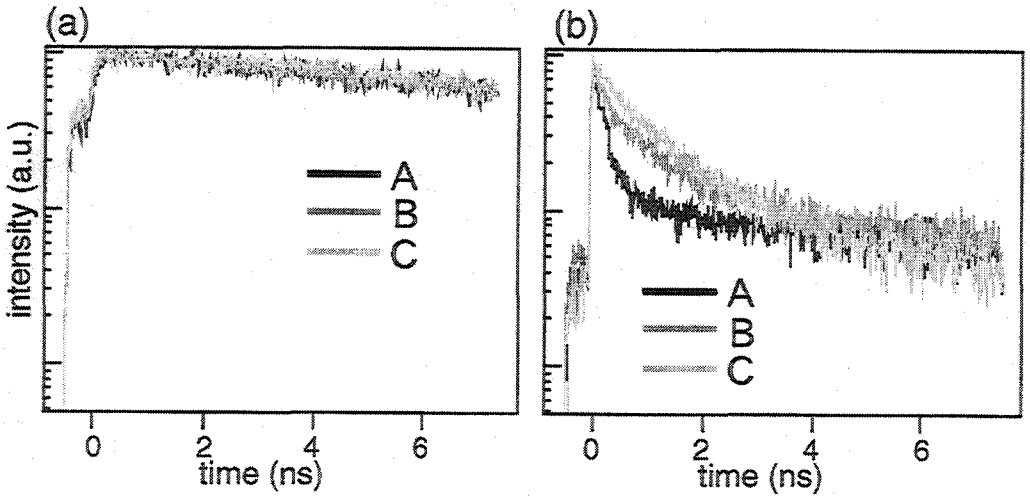


図5-12　図5-10中のA、B、C点での蛍光減衰曲線。
観測波長（a）550±20 nm　(b) 450±20 nm。

さらに詳しく調べるためアントラセンの蛍光減衰曲線を 200 nm ずつ離れた場所で測定した。図 5-13 は別な結晶における図 5-10 と同様のトポグラフィーと蛍光像である。先ほどと同様、テトラセンからの増感蛍光を測定した蛍光像（b）の方がアントラセンからの蛍光を測定した蛍光像（c）に比べ中央付近で蛍光強度が強い。そこで（a）中に×印で示した 14 点でアントラセンの蛍光減衰曲線を測定した。各点は 200 nm ずつ離れている。蛍光減衰曲線を二成分の指数関数でフィッティングし、アントラセンの蛍光寿命に相当する早い成分の減衰の時定数を測定場所の関数としてプロットしたものが図 5-14 である。やはり結晶の中央付近では端に近いところよりも蛍光寿命が短いことが分かる。さらに注目すべき点としては、蛍光寿命が結晶の端から約 500 nm 付近を境にして不連続的に変化していることである。図 5-15 も同様のトポグラフィーと蛍光像である。（a）中の 200 nm づつ離れた×印の 14 点でアントラセンの蛍光減衰曲線を測定した（図 5-16）。左端の 0 nm の点が結晶中の一番上の×印に対応する。図 5-14 同様中央付近で蛍光寿命が短く、上端から 800 nm、下端から

500 nm 付近で急激に蛍光寿命が変化している。

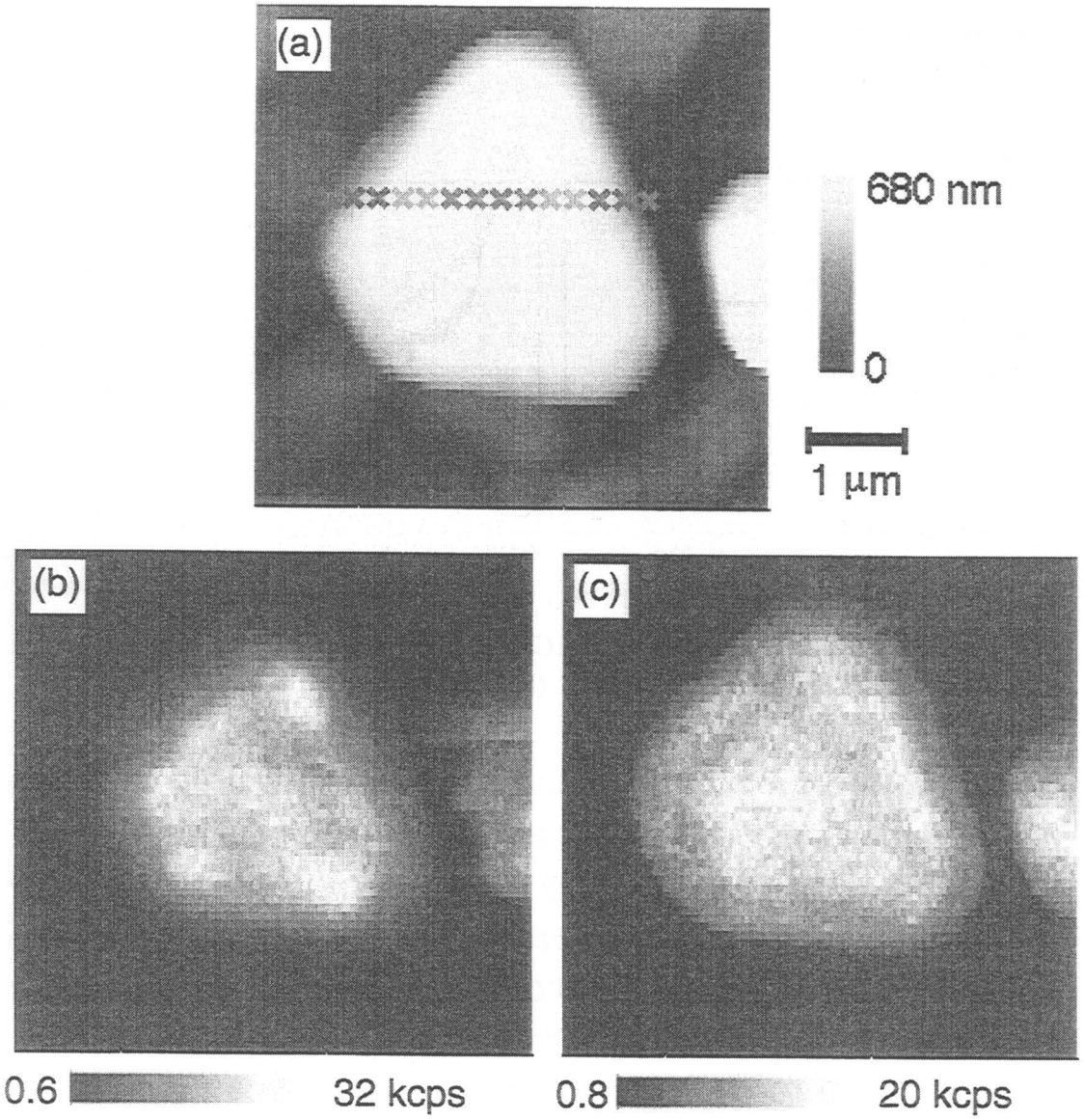


図5-13　アントラセン-テトラセン昇華膜の（a）トポグラフィーと観測波長（b）550±20 nm（c）450±20 nmにおける蛍光像。
スキャンスピードは500 nm/s、測定点は横256×縦64点。

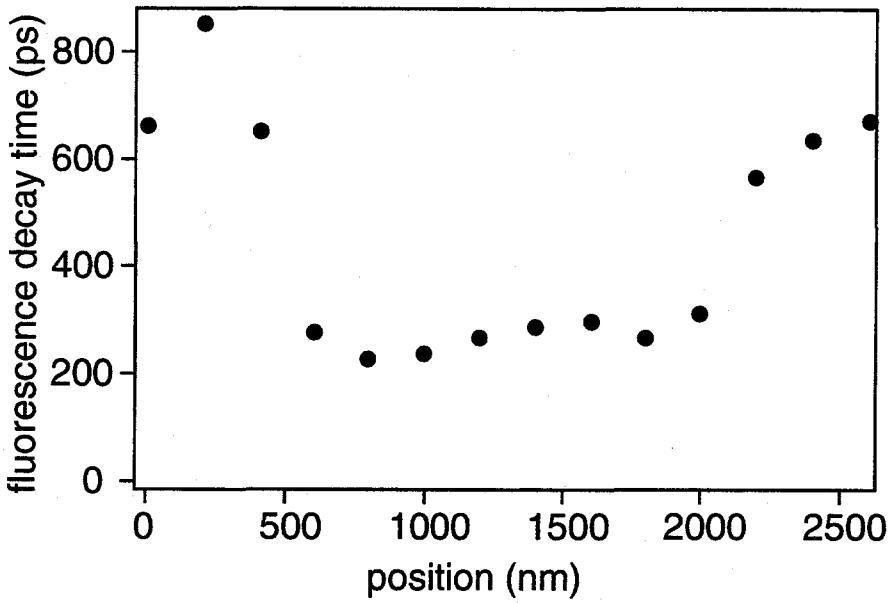


図5-14　アントラセン蛍光寿命の場所依存性。
それぞれの測定点が図5-12（a）の×印の位置に対応する。結晶の両端から約500 nmの場所で、アントラセンの蛍光寿命が大きく変化していることが分かる。

ここで膜中のアントラセン結晶から強い増感蛍光が観測される原因について考える。アントラセン結晶の 390 nm における分子吸光係数から考えると、励起されている領域は表面から高々100 nm 程度である。図 5-13 や図 5-15 から分かるようにアントラセン結晶の厚みは基板表面から 1 μm 程度あり、第一層のテトラセンの膜厚（約 300 nm）を差し引いても 700 nm 以上である。もし第一層のテトラセンと第二層のアントラセンが拡散せず、混じり合っていないと考えると、アントラセン結晶表面で生成した励起子が数百 nm の距離を移動してアントラセン-テトラセン界面に到達し、エネルギー移動を起こしていることになる。過去の研究例からアントラセン励起子の拡散距離は室温で約 50～300 nm という見積もりが一般的であり、このような長距離の励起子の移動は通常考えられない。さらに結晶の端付近でエネルギー移動効率が高いという結果も、真空蒸着膜と異なる原因が存在することを示している。また、アントラセンからの蛍光をテトラセンが吸収して蛍光を出す機構も考えられるが、その場合テトラセン濃度に依存してアントラセンの蛍光強度は変化するが、寿命は常に一定

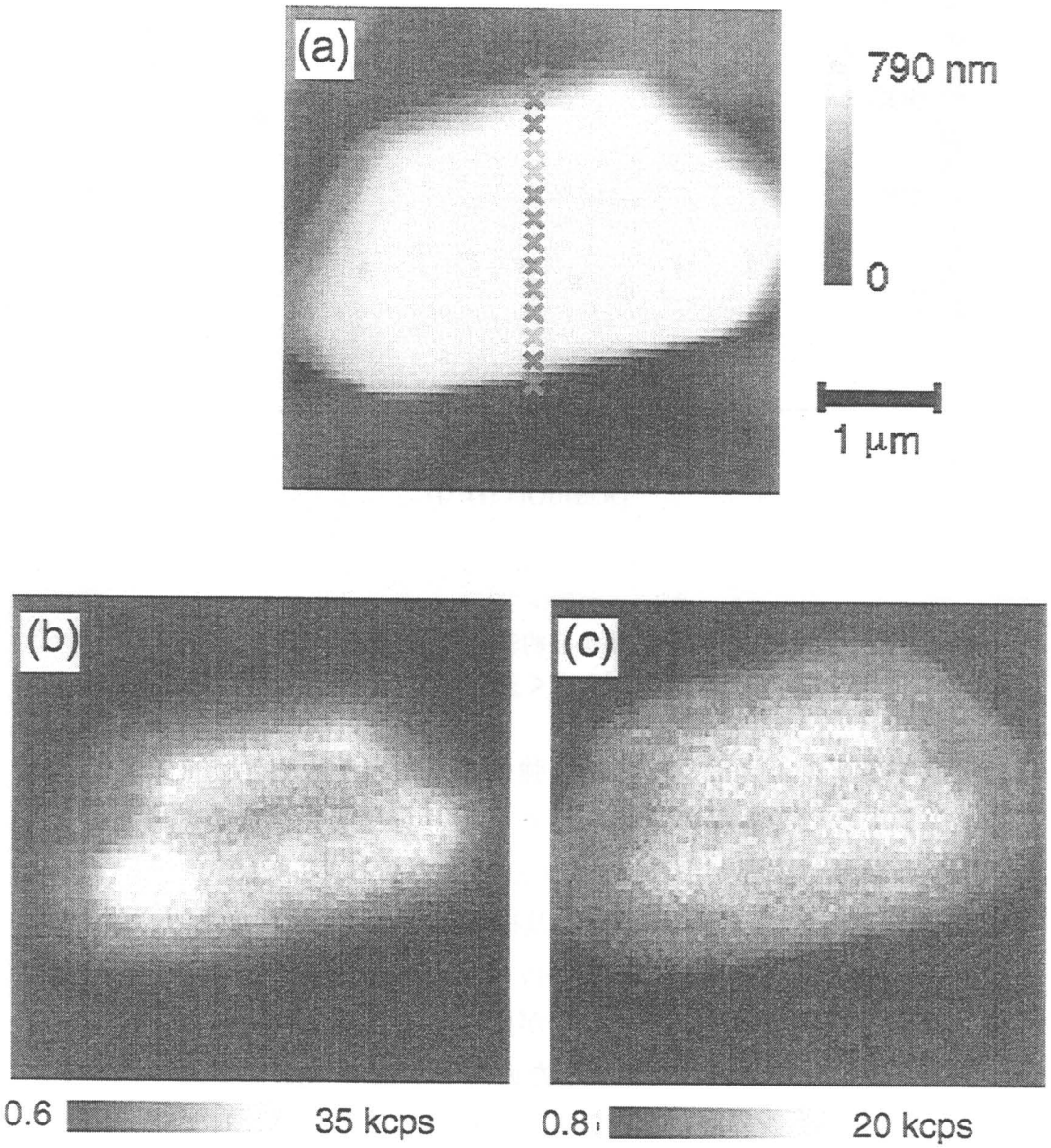


図5-15　アントラセン-テトラセン昇華膜の（a）トポグラフィー及び観測波長（b）550±20 nm（c）450±20 nmにおける蛍光像。
スキャンスピードは500 nm/s、測定点は横256×縦64点。

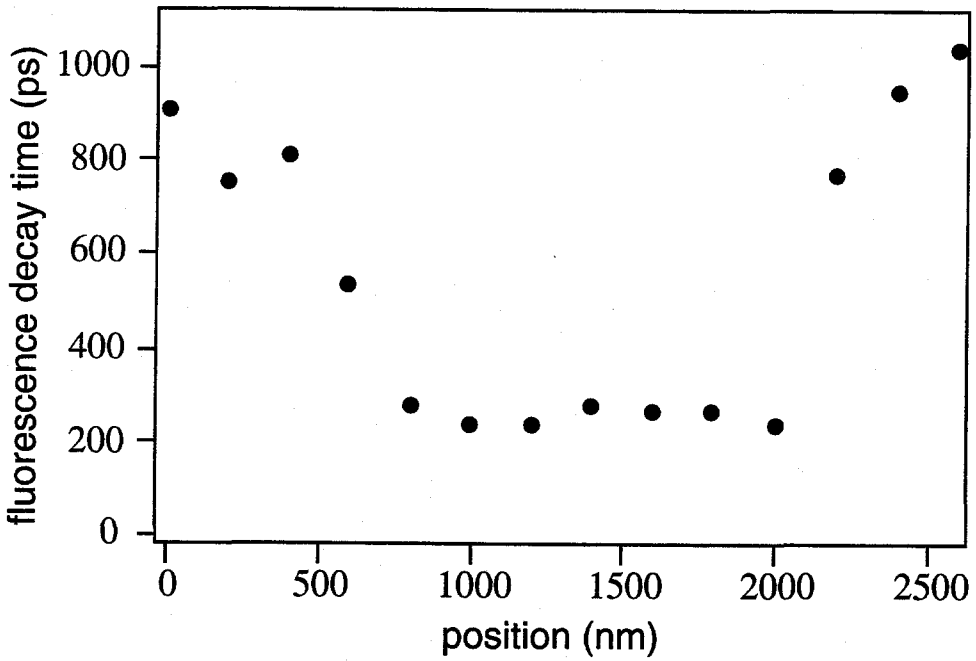


図5-16　アントラセン蛍光寿命の場所依存性。
それぞれの測定点が図5-14（a）の×印の位置（一番上が0 nm）に対応する。図5-13同様、結晶の両端でアントラセンの蛍光寿命が長い。

であり、図 5-11、5-8 で示したようなアントラセンの蛍光強度に対応する蛍光寿命の変化を説明できない。従ってアントラセン結晶中にはテトラセン分子が取り込まれており、過去に研究されてきた混合結晶のようになっていると考えるのが妥当である。

5-5-4　アントラセン微結晶の成長過程の考察

アントラセン結晶中にテトラセン分子が分散していると考えられるが、テトラセンはアントラセン結晶成長と同時に取り込まれていったのか、またアントラセン結晶の形成後、界面層からの拡散によって侵入していったのか、以下ではその結晶成長プロセスについて議論する。図 5-14 や図 5-16 から分かるように、結晶の端からある距離を境にエネルギー移動効率の異なる領域が存在している。本系でのエネルギー移動は上述のようにアントラセン結晶からテトラセンモノマーへのエネルギー移動であり、過去のドープ系結晶での研究例と同様

アントラセン結晶中のテトラセンモノマーの濃度がエネルギー移動効率を決めている。従ってこのような特殊なテトラセンの濃度分布に至った結晶成長過程を調べることが重要である。そこでアントラセン結晶成長の初期過程を調べるため、テトラセンの昇華時間は同じで、アントラセンの昇華時間を 90 秒と短くした試料を作成し、トポグラフィーと蛍光像を測定した。図 5-17 に代表的な結果を示す。トポグラフィーに見られる結晶の一部からのみ蛍光が観測されており、その強い蛍光を発している部分は他の結晶の上に位置している。すなわちアントラセン結晶がテトラセン結晶上に吸着していることが分かる。このように増感蛍光を発するアントラセン結晶は常にテトラセン結晶上に観測され、ガラス基板上から直接成長しているものはなかった。

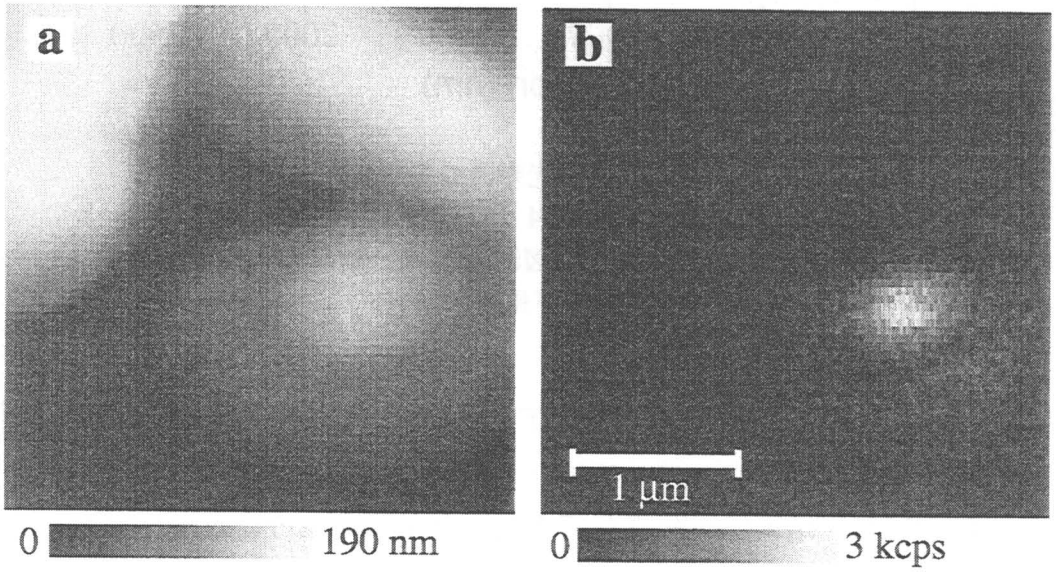


図5-17　アントラセンの昇華時間が90秒のアントラセン-テトラセン二成分昇華膜における（a）トポグラフィーとそれに対応する（b）増感蛍光像。蛍光強度はアバランシェフォトダイオードを用いて検出した。スキャンスピードは1000 nm/s、測定点は横256×縦64点。

第 3 章において述べたように、通常基板上に直接結晶が成長する場合には、核成長と層形成を繰り返す結晶成長過程が一般的で、基板の温度が高いときには基板との相互作用により不定形な形状となる。実際にガラス基板上から直接成長したアントラセンは図 5-1（c）のように複雑な構造をとっていることが分かる。ところがアントラセン-テトラセン昇華膜中のアントラセン結晶はほとん

どが図 5-10、図 5-13、図 5-15 に示すように六角形の構造を持っている。さらに前章のテトラセン結晶や一般的に基板から成長した結晶は、端の部分がなだらかに基板と接触しているが、アントラセン-テトラセン昇華膜のアントラセン結晶は、結晶の端の部分の立ち上がりが鋭い。このことからアントラセンはテトラセン上に核を形成し、その核が成長して基板との相互作用を受けずに結晶が形成されたと考えられる。

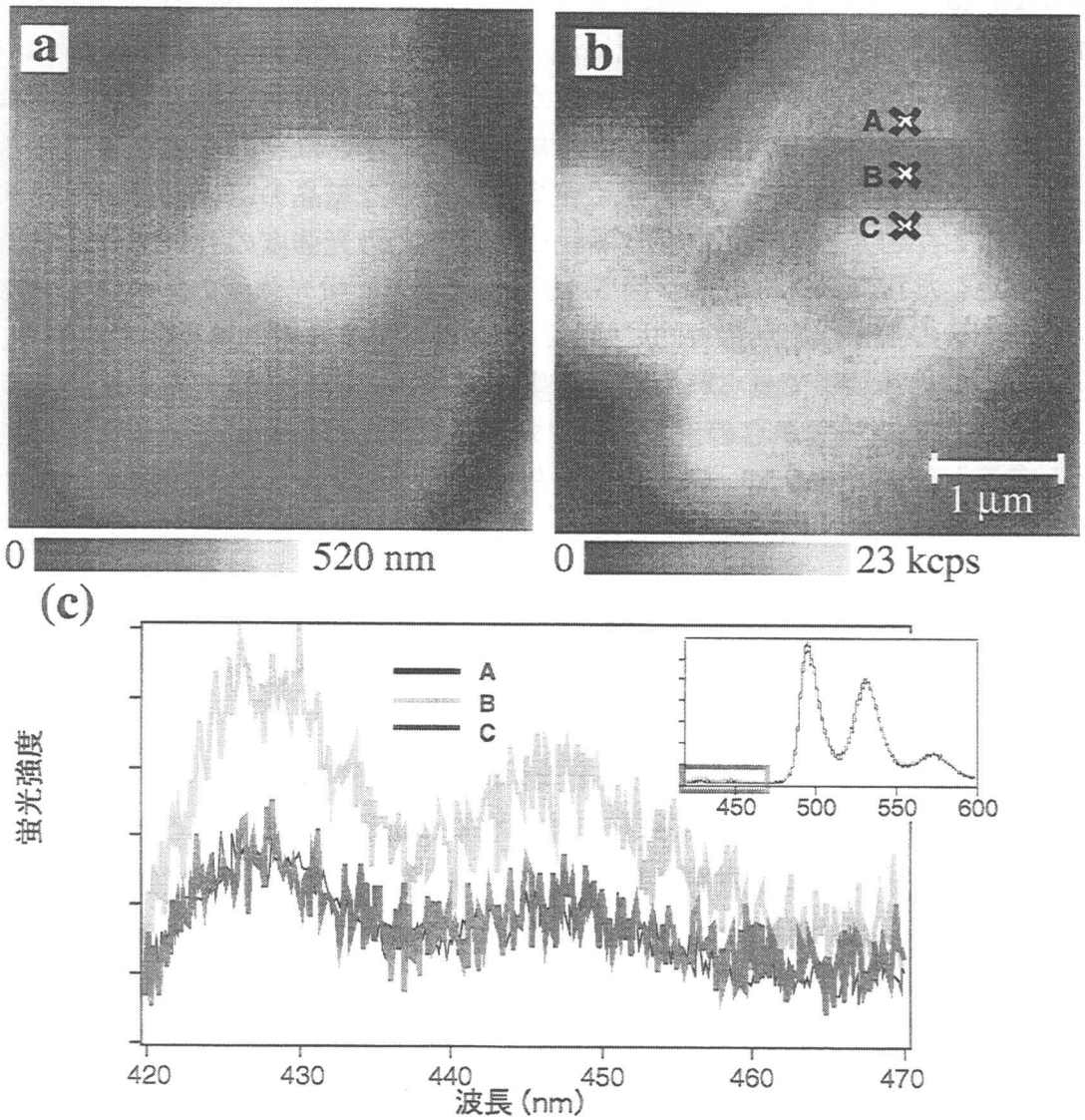


図5-18　アントラセン-テトラセン昇華膜の（a）トポグラフィーと（b）蛍光像（励起波長380 nm、観測波長550 nm）。スキャンスピードは1250 nm/s、測定点は横256×縦64点。（c）は蛍光像中の×印の位置で測定した蛍光スペクトルで、右上の小さなスペクトル（570 nmのピークで規格化）の450 nm付近を拡大したもの。B点で測定したものは相対的なアントラセンの蛍光強度が強い。

次にテトラセン分子がアントラセン結晶中に取り込まれるメカニズムについて考える。アントラセン結晶中へのテトラセン分子の混合のメカニズムとしては次の2種類が考えられる。1つは第一層のテトラセン結晶からその上のアントラセン結晶への界面を介したテトラセン分子の拡散、もう1つはテトラセン結晶から脱離したテトラセン気体分子の混入である。しかし、前者のメカニズムを否定する次のような結果を得た。

図5-18（a）（b）は二成分昇華膜中のアントラセン結晶のトポグラフィーと蛍光像である。ほとんどの結晶が既に述べたように六角形の形状としてトポグラフィーに観測されたが、一部にこのようなより複雑な形状の結晶が観測された。トポグラフィーから、平らな大きな結晶の上に小さな結晶が重なっていることが分かる。蛍光像を見ると、上に位置する小さな結晶の端の部分の蛍光強度が弱いことが分かる。トポグラフィー中に示した蛍光強度の強い部分と弱い部分で測定した蛍光スペクトルが図5-18（c）である。蛍光強度の弱い部分ではアントラセンの蛍光強度が相対的に強い、すなわちエネルギー移動効率が低く、これは上述の昇華膜中で見られた結晶の端の部分と同様の結果である。テトラセン-アントラセン界面からのテトラセン分子の拡散により2分子の混合が起こったとすると、アントラセン結晶上に存在する第二のアントラセン結晶からのこのような強い増感蛍光は説明できない。したがって考えられる2分子の混合メカニズムとしては、基板表面近傍にテトラセン結晶から脱離したテトラセン分子が気体として存在していて、それを取り込みながらアントラセン結晶が成長したと考えられる。次にこのようなテトラセン雰囲気下におけるアントラセン結晶の成長を検討する。

図5-19にアントラセン結晶の成長をモデル化した図を示す。図5-10、図5-13、図5-15のトポグラフィーに見られるように、結晶は上から見ると六角形の形状をとり、基板に垂直な方向に比べ基板に平行な方向に大きく成長した平らな結晶となっている。簡単のため半径a、高さb（a > b）の円柱形の結晶の成長を考える。図5-19の下の図は結晶成長を横方向から投影して見た図である。上述のように、結晶成長の機構として層形成と核成長を繰り返す結晶成長ではなく、小さな核が最終的な形に成長していく過程を考える。テトラセン雰囲気下でアントラセン結晶が成長していくとき、単位時間当たり各結晶面にはその面積に比例したテトラセン分子が吸着すると考えられる。従って単位時間当たりに上面と側面に吸着するテトラセン分子の比は $\pi a^2 : 2\pi ab = a : 2b$ となる。最終的に上面の成長によって出来た領域Ⅰと側面の成長による領域Ⅱの体積比は $(1/3)\pi a^2 b : (2/3)\pi a^2 b = 1 : 2$ だから、領域Ⅰと領域Ⅱにおけるテトラセンの濃度

比は a / 1 : 2b / 2 = a : b となる。いま a > b であるから、図 5-19 下図に灰色の領域で示すように、テトラセン濃度の高い領域が結晶下部中心から上面へ向かい放射線状に広がっている。次にこのようなテトラセンの濃度分布を持つアントラセン結晶を近接場分光測定した場合を考える。

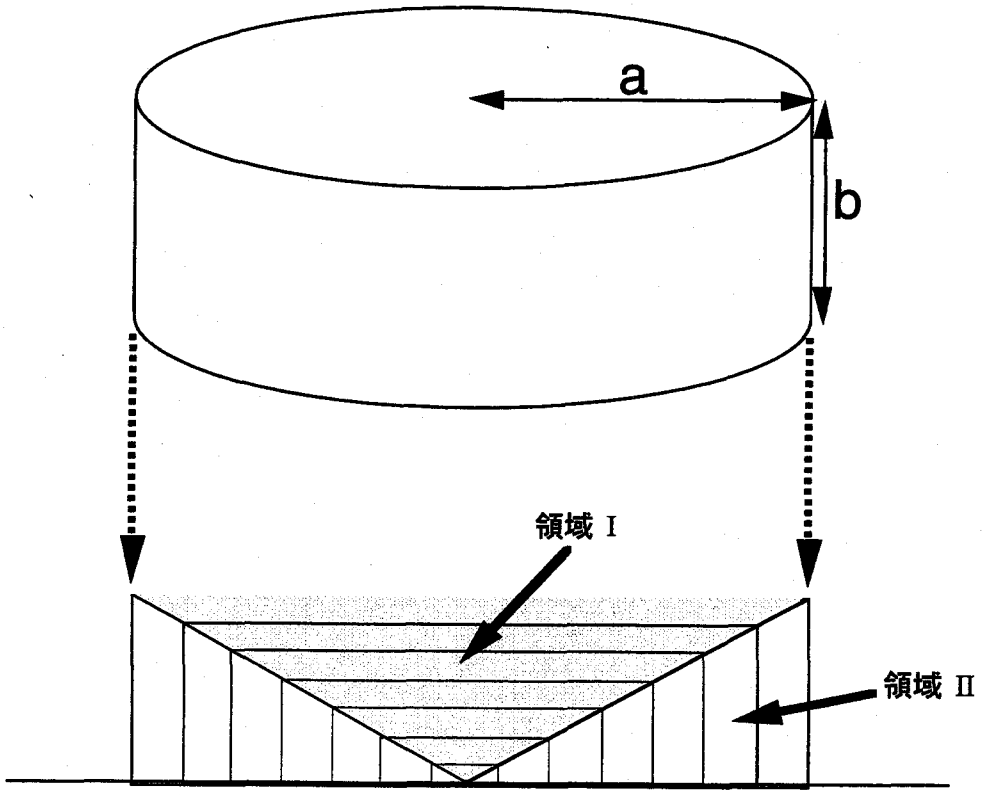


図5-19　アントラセン結晶成長の模式図。
半径a、厚みbのアントラセン結晶と、横方向から見たその成長過程。テトラセン雰囲気下で成長するため、各面にはその面積に比例した量のテトラセンが吸着し、取り込まれていく。最終的に、上面から構成される領域I中のテトラセン濃度は、側面によって形成される領域IIの濃度よりも高くなる。

図 5-20 (a) は横方向から見たアントラセン結晶とテトラセン濃度分布を示している。図 5-14 の様に、結晶を横断するようにアントラセンの蛍光寿命を測定するとき、結晶の側面近傍 (i) では励起光のしみこみ深さ (約 100 nm) がテトラセン濃度の高い領域の厚みを越えるため、励起光がテトラセン濃度の低い領域に達する。一方、結晶の中心付近 (ii) ではテトラセン濃度の高い領域のみが励起される。従ってアントラセンの蛍光寿命は中心付近ではエネルギー移動効率が高いために短く、側面の近くではエネルギー移動効率が低いために長く

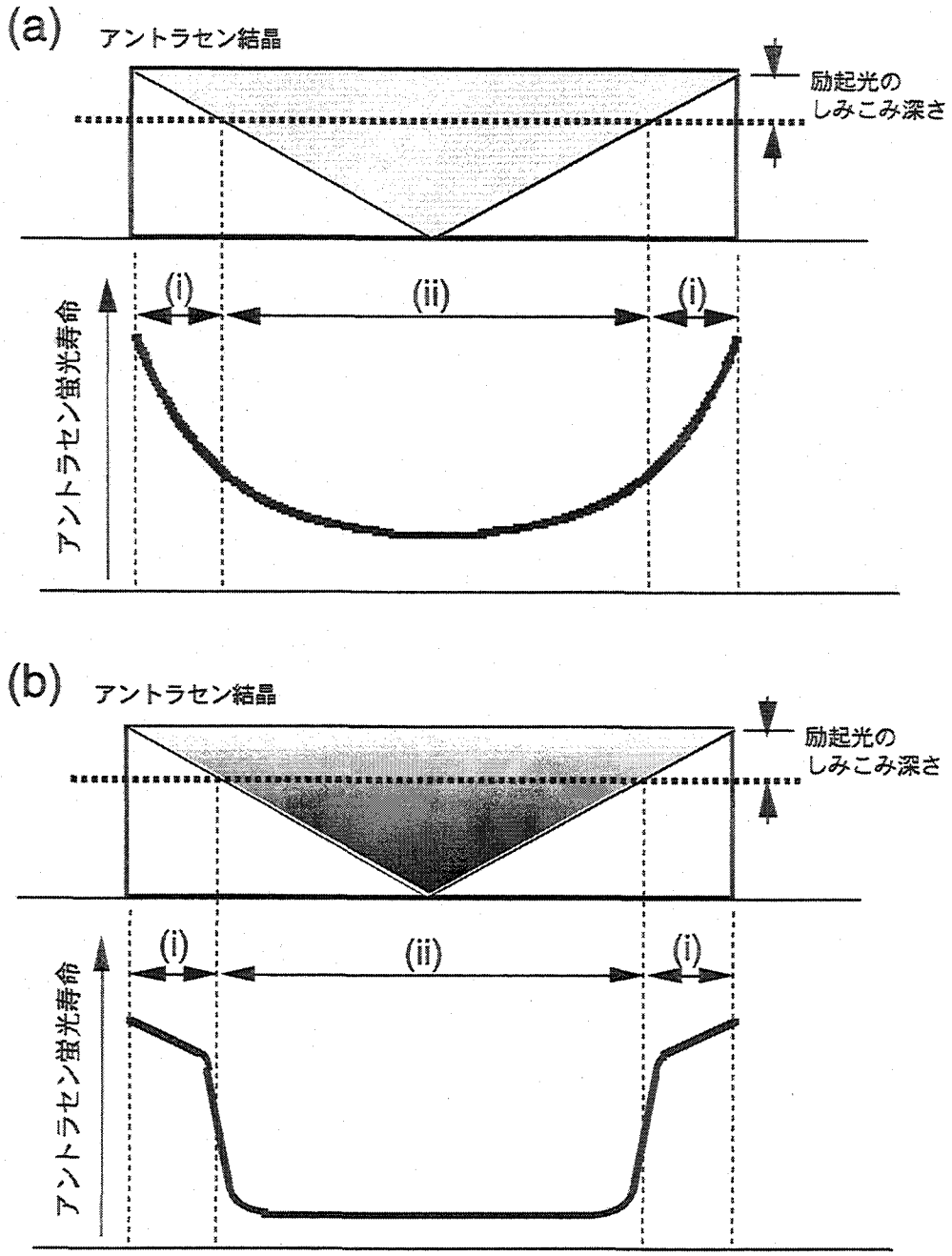


図5-20　(a) 図5-19に示したテトラセンの濃度分布のあるアントラセン結晶と、結晶上の各位置において測定したアントラセンの蛍光寿命の関係。励起光のしみこみ深さとの関係から、(i)の領域では主にテトラセン濃度の低い部分を、(ii)の領域では主にテトラセン濃度の高い部分を測定することになる。(b) はテトラセンの濃度勾配を考慮した場合。アントラセン蛍光寿命の場所による違いがより顕著になり、実験結果をうまく説明できる。

なり、図 5-20 (a) の下図のようになる。実際の昇華膜作成時は、ヒーターの温度が上がりサンプル管中のアントラセンの分圧が上がるに従いテトラセンの濃度が減少していき、結晶成長のはじめと終わりで結晶中のテトラセン濃度に勾配が生じると考えられる。このとき図 5-20 (b) に示すようにアントラセン蛍光寿命が結晶の中央に近づくに従い急激に変化し、図 5-14 や図 5-16 の結果をよりうまく表せる。このように実験結果との比較から、アントラセン結晶の成長及びテトラセン分子との混合のモデルの妥当性を示すことができた。

5-6　まとめ

エネルギー受容体であるテトラセンとエネルギー供与体であるアントラセンからなる二成分真空蒸着膜および昇華膜を作製し、膜中における供与体・受容体の蛍光ダイナミクスを各微小領域において測定し、表面形状と共に解析した。その結果、真空蒸着膜、昇華膜にそれぞれ特有のエネルギー移動効率の不均一性が観測され、それぞれの不均一性が、真空蒸着膜においてはエキシトンの拡散距離の違いに起因し、昇華膜においてはアントラセン結晶中のテトラセン濃度分布に起因すると考えられた。

参考文献

[1] R. C. Powell, Phys. Rev. B 2, 1159 (1970), Phys. Rev. B 2, 2090 (1970).
[2] M. Kawabe, K. Masuda, and S. Namba, Chem. Phys. Lett. 8, 448 (1971).
[3] T. Kobayashi and S. Nagakura, Mol. Cryst. Liquid Cryst. 25, 153 (1974).
[4] A. Braun, U. Mayer, H. Auweter, H. C. Wolf, and D. Schmid, Z. Naturforsch. 37a, 1013 (1982).
[5] G. Peter, B. Ries, and H. Bässler, Chem. Phys. 80, 289 (1983).
[6] D. Huppert and D. Rojansky, Chem. Phys. Lett. 114, 149 (1985).
[7] R. C. Powell and Z. G. Soons, J. Lumin. 11, 1 (1975).
[8] U. Gösele, M. Hauser, U.K.A. Klein, and R. Frey, Chem. Phys. Lett. 34, 519 (1975).
[9] S. I. Golubov and Yu. Konobeev, Phys. Stat. Sol. 79, 79 (1977).

[10] O. Sympson, Proc. Roy. Soc. A238, 402 (1956).

第6章　総括

近年の分子エレクトロニクス分野の発展と共に、有機分子固体のもつ光機能を高い空間分解能で測定する必要が高まり、共焦点顕微鏡などの光学顕微鏡を用いた分光測定が盛んに行われ始めた。90年代に入り、光の情報が得られる走査型プローブ顕微鏡として種々のタイプの近接場光学顕微鏡が開発され、それを用いて分光測定をより高い空間分解能で行う研究が試みられてきた。ところがNSOMの開発から十年近くが経過した現在に至るも、光エネルギー緩和過程をナノメートルオーダーの場所の関数として測定、議論した研究はあまり多くない。その原因としては実験技術が容易でないこと、特にプローブの作製と微弱な光を検出するシステムの構築が困難であることが挙げられる。

本研究ではピコ秒の時間分解能と130 nmの空間分解能を兼ね備えたピコ秒近接場顕微分光システムを開発し、種々の有機分子固体の光エネルギー緩和過程を場所や表面形状と共に解析した。本システムにより、有機結晶中の光エネルギー緩和過程の不均一性の原因やメカニズムについて考察することが出来た。以下に各章を総括する。

第2章ではピコ秒近接場顕微分光システムの開発について詳しく述べた。本研究ではプローブの作成、検出器や光学フィルターの選択、光学系の設計、信号処理システムの構築とプログラミング等から始め、130 nmの空間分解能と数nmのスペクトル分解能、50 psの時間分解能を達成することが出来た。本システムの性能は我が国において最高水準のものである。

第3章では本システムをテトラセン微結晶の蛍光解析に応用した。テトラセンは結晶構造の変化がスペクトル形状に大きく反映されるため、古くから多くの研究者によって研究されてきたが、未だにスペクトルの各バンドの帰属も完全に行われていない。その一因は、表面・界面層や格子欠陥などによるわずかな分子配列の違いがスペクトル形状に反映されることにより、不均一性が現れやすいためであり、微小領域ごとの蛍光スペクトル測定が有益な情報を与えると考えられる。本研究ではテトラセン微結晶の厚さに蛍光スペクトル形状が依存することを示したが、このような解析は従来の光学顕微鏡を用いた測定では不可能であり、130 nmの微小領域における蛍光スペクトルとその位置における

nm オーダーの結晶の厚みを同時に解析できる近接場分光システムを用いて初めて観測された結果である。

第 4 章では電荷移動錯体結晶の蛍光ダイナミックスや蛍光偏光特性を、その特有の 1 次元的な結晶形態と合わせて議論し、様々なタイプの不均一構造の存在とその原因を明らかにした。電荷移動錯体結晶のように複数の成分分子からなる結晶は不均一な構造をとりやすく、高空間分解能で表面形状と共に解析できるピコ秒近接場分光はこのような系の蛍光解析において有力な手法である。従来の近接場顕微鏡による分光測定は、蛍光スペクトルまたは蛍光寿命のどちらか一方のみを議論しているものがほとんどである。しかし本研究でも明らかなように、蛍光スペクトルと蛍光寿命の変化が対応する場合や、蛍光寿命のみが違う場合などが存在するため、両方を論じて初めて意味のある物理化学的な解析が可能となる。本研究はピコ秒近接場顕微分光が、局所メゾスコピックモルホロジーと蛍光特性の相関という新しいタイプの情報を与える測定手法であることを示した良い例であるといえる。

第 5 章では、エネルギー移動を起こす系としてよく知られた芳香族分子であるアントラセンとテトラセンを用いて薄膜試料を作成し、膜中におけるエネルギー移動効率の不均一性やその原因となる励起子の拡散、分子の混合状態などについて議論した。実際に有機分子を光機能材料として用いる場合には、耐久性や機能性などから分子構造の複雑な分子を幾層にも蒸着して薄膜を作製する。膜中には粒界等の不均一な分子分布が存在するため、光機能発現メカニズムの場所依存性や表面形状との関係、分子の混合状態を知ることが必要不可欠である。このような観点から、エネルギー移動機構がよく知られているアントラセンとテトラセンの薄膜の研究は、場所ごとの蛍光スペクトルや蛍光減衰曲線の変化について議論、考察することが出来る代表例である。真空蒸着膜、昇華膜において、それぞれに特有のナノメートルオーダーのエネルギー移動効率の場所依存性が観測され、作製条件や分子の混合状態と共に議論した。その結果、真空蒸着膜においては励起子の拡散距離の違いが、昇華膜においてはテトラセン濃度の分布がエネルギー移動効率の不均一性の原因であることを明らかにした。このような微小領域における光機能に関する情報は X 線解析や電子顕微鏡では得ることが出来ず、ピコ秒近接場顕微分光は薄膜の光機能解析に対して有

力な測定手法であることが確かめられた。

最後に今後の展望について述べる。本研究では微小開口による照明型の近接場顕微鏡を使用して分光システムを製作した。システムの空間分解能は開口の大きさで決定されるが、光を遮蔽するために用いているアルミニウムの透過率を考慮するとこの方法で達成できる空間分解能は 50 nm 程度であると考えられる。これは通常の光学顕微鏡を用いた共焦点型の測定と比較して 1 オーダー程度の分解能の向上であり、測定対象にも依存するが分解能だけを比較した場合には従来の測定手法から格段に進歩しているとは言いがたい。したがって近接場顕微鏡の将来的な展望の一つとしては、他の SPM のような原子、分子レベルを目指した分解能の向上がある。分解能の向上のみを考える場合には、金属プローブ等を使用した散乱型の近接場顕微鏡が適しており、現に数多くの研究者が散乱型の顕微鏡を用いて数 nm といった高い空間分解能の光学像の測定に成功している。しかしその光学像から物理的に意味のある情報を得ようとする場合には、非常に摂動の大きい金属プローブを原子・分子に近づけて電子状態を乱しながら測定を行っているため、金属プローブと物質の間の相互作用の大きさを理論的に求めなければならない。もちろんそれは物理的に非常に興味深く、従来の手法では得られない全く新しい情報の得られる可能性もあり、今後の研究の進展が期待される。

他方、光化学的な立場から見た場合、微小開口型の近接場顕微鏡を用いることにより信頼性の高い蛍光スペクトルや蛍光減衰曲線の測定が出来、過去の多くの研究者によって蓄積された膨大な数の分光学的データと照らし合わせて議論できることは大きな意味を持つ。もちろん微小開口型の場合にもプローブと試料の相互作用が全く結果に影響を与えないとは言い切れない。しかし本研究のように蛍光スペクトルと蛍光寿命を併せて議論することにより、そうしたアーティファクトも回避できると考えられる。本研究ではそのような点も考慮して微小開口型近接場顕微鏡を採用した。このようなピコ秒近接場顕微分光システムは、光学顕微鏡よりも空間分解能が高く、バルクと同様の蛍光解析が可能で、光学像と共に表面形状も同時に測定できるシステムと位置づけることが出来る。さらに我々はピコ秒近接場顕微分光システムを、本研究で示したような有機固体中微小領域の光エネルギー緩和過程に対する知見を与えるだけでなく、そのような結果をもとにしたナノメートル微小領域における光化学反応の誘起、

制御という全く新しい分野を切り開くために必要不可欠なシステムであると考えている。現在光化学者の間では分子エレクトロニクスを念頭に置いた有機固体の光機能に関する研究が盛んであり、今後は光機能発現機構の解明のみならず、微細加工技術の開発や微小領域における光機能の研究が要求される。無機材料の微細加工技術やその評価方法は非常に高いレベルにあるが、有機材料に関しては研究が遅れている。無機材料に対して用いられる電子線やイオンビーム等を用いた加工は、有機分子を破壊し、その機能を失わせてしまう。近接場光を用いて光化学反応を誘起することにより、有機分子固体中の任意の微小領域に光機能を付加出来る。従って次の課題としてはファイバープローブからの近接場光を試料に照射し、有機固体中微小領域に光化学反応や形態変化を誘起し、さらにその微小領域に誘起された反応の機構や特性を近接場顕微分光により解析することを考えている。

このような方針に基づいて、最近我々の研究グループにおいて近接場光を用いたアントラセン微結晶中の光反応、形態変化の誘起に関する研究を始めている。ファイバープローブに 10 mW という高強度のチタンサファイアレーザーの基本波（波長 780 nm）を導入したときにプローブ先端に発生する熱を利用してアントラセン結晶を加工したり、アントラセン結晶にファイバープローブを、用いてチタンサファイアレーザーの第二高調波（390 nm）を照射し、光退色と形態変化が誘起されることを確認し、解析を行っている [1]。このような近接場顕微分光システムを用いた微小領域光化学反応の誘起や機構解析に関する研究は始まったばかりであるが、従来の測定手法では知ることの出来ない新しい結果が既に得られ始めており、今後の展開が益々期待される。

参考文献

[1] 井上真行、大阪大学修士論文

本研究に関する発表論文

原著論文

1. H. Yoshikawa, K. Sasaki, H. Masuhara, "Near-Field Fluorescence Microspectroscopy of Tetracene Microcrystals," Mol. Cryst. Liquid Cryst. 314, 203-208 (1998).

2. M. Rücker, H. Yoshikawa, K. Sasaki, H. Masuhara, F. C. De Schryver, "Near Field Fluorescence Microspectroscopy of Anthracene-Tetrachlorophthalic Anhydride Charge Transfer Microcrystal," Chem. Lett., 557-558 (1998).

3. H. Yoshikawa, K. Sasaki, H. Masuhara, "Picosecond Fluorescence Analysis of Charge Transfer Microcrystals by Near-Field Microspectroscopy," Chem. Phys. Lett. 293, 185-190 (1998).

4. H. Yoshikawa, K. Sasaki, H. Masuhara, "Energy Transfer Analysis of Evaporated Anthracene-Tetracene Film by Picosecond Near-Field Microspectroscopy," J. Phys. Chem. B (1998), to be submitted.

国際会議発表

5. H.Yoshikawa, K.Sasaki, and H.Masuhara, "Fluorescence analysis of single organic microcrystals by near-field fluorescence microspectroscopy," Quantum Electronics and Laser Science Conference (QELS) '97 (Baltimore, USA, May, 1997).

6. H.Yoshikawa, K.Sasaki, and H.Masuhara, "Near-field fluorescence microspectroscopy of organic microcrystals," The 8th International Conference on Unconventional Photoactive Systems (Nara, Japan, August, 1997).

7. H.Yoshikawa, M. Inoue, and H.Masuhara, "Analysis of Local Photobleaching of Anthracene Microcrystals by ps Near-Field Microspectroscopy," The 5th International Conference on Near Field Optics and Related Techniques (Shirahama, Japan, December, 1998).

謝辞

本研究は大阪大学大学院工学研究科応用物理学専攻において行われたものである。6年間の永きにわたり、終始懇切な御指導、御鞭撻を賜りました大阪大学大学院工学研究科教授　増原宏　先生に心から感謝申し上げます。

本学大学院工学研究科教授　河田聡　先生、同助教授　高井義造　先生、同教授　八木厚志　先生、本学産業科学研究所教授　豊田順一　先生には論文作製にあたり御検討いただき、有益な御教示を賜りました。ここに厚く御礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり、お忙しい中、有益な御助言、御指導を賜りました北海道大学電子科学研究所教授　笹木敬司　先生に深く感謝いたします。

日々の研究にあたり、御意見、御指導頂きました本学大学院工学研究科助手　朝日剛　先生、東北大学大学院理学研究科教授　福村裕史　先生に深く御礼申し上げます。

研究初期の段階で、共同研究者としてご協力頂きましたベルギー王国ルーバンカトリック大学の Marks Rücker 博士、Frans C. De Schryver 教授に深く感謝いたします。

日々の研究室生活を送る上でお世話になりました北海道大学電子科学研究所助手　堀田純一　先生をはじめとする諸先輩方、笹部昌子　様、畑中耕治　様、井上真行　様をはじめとする増原グループ及び本専攻の皆様に心から御礼申し上げます。

最後に、進学の機会を与えて頂くと共に、終始暖かく見守って頂きました家族に深く感謝いたします。