



ゲル中で成長した結晶の構造解析

浜崎 亜富
信州大学理学部

キーワード：テトラセン，体積相転移ゲル，発光色，デンドライト

1. 背景と研究目的

蛍光性の固体結晶は，有機 EL や太陽電池などの次世代デバイスにおいて重要な役割を担う。複数の分子では複数のパターンでの結晶格子が知られており，このような場合，光の吸収特性および発光特性が変わる。体積相転移ゲルの内部での結晶成長は，急速な環境変化によりデンドライト様の特異な構造体を誘導でき[1]，それは新奇の発光色を示した。具体的にはテトラセンの単結晶が黄色の蛍光を示すのに対し，デンドライトは緑色，黄色，赤色の発光色を示した。テトラセンは有機半導体にも応用されるような重要な分子であり，新しい形態と発光色は注目に値する。2022 年度にこの構造体の X 線回折を測定したが，明確な評価には至らなかった。前回の測定から 1 年強が経過し，構造体の形成や発光色を正確に制御できるようになったことから，改めて実験を行い，構造解析を行うことにした。

2. 実験内容

直径 1 mm のリンデマンガラス製のキャピラリーチューブ内にポリ-N-イソプロピルアクリルアミドゲルを合成し，後から導入した任意の割合のテトラセンをゲル内で析出させた。析出したテトラセンの固体は，黄色，黄緑色，赤色の蛍光を示すデンドライト状であり，参照試料としてテトラセン結晶（再結晶精製）を含めて，シンクロトロン放射光による X 線回折（XRD）測定を行った。エネルギーは 8.050 keV， $2\theta = 0\sim 90^\circ$ の範囲とした。

3. 結果および考察

テトラセン単結晶は，(001)，(002)などの長軸方向の積み重なりは比較的に見えるものの，x，y 平面方向への繰り返し単位はほとんど観測されない。しかし，これを磨砕すると，単結晶を磨砕した Powder サンプルでは，長軸方向への回折ピークのほかに，単結晶では見られないピークが観測された。これは，欠陥構造によるものと考えられる。このピークパターンは，低速で THF を蒸発させたときのピークパターンに類似するものである。デンドライトを回折測定したところ，デンドライトが多く存在する箇所を測定したにもかかわらず，砕いた精製結晶と比べてピークの強度は弱いものであった。弱いながらも見られたデンドライトのピークは，単結晶で長軸方向に見られたピークがほぼ見られず，ごくわずかに黄色デンドライトで(001)ピークに等しい角度に信号が観測された。一方，Powder サンプルで見受けられた，欠陥由来に帰属されるピークの多くは，デンドライトでも類似するパターンで現れ，特に高速で THF を蒸発させたときのピークパターンとは広く一致した。以上より，デンドライトは繰り返しの規則性はほとんど持たず，欠陥構造が非常に多い構造体であることが予想される。また，発光色を決めるのはモルフォロジー（結晶かデンドライトか）ではなく，分子レベルでの格子構造に由来し，デンドライトの発光色の違いは局所的なジオメトリーの違いに起因すると結論付けられた。

4. 参考文献

- [1] Y. Oaki, et al., *Growth & Design*. **2003**, *3*, 711
- [2] U. Sondermann, et al., *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 1735