

低分子イミド化合物分散膜の紫外光連続照射で誘起される 長寿命発光現象と酸素消光との相関

(東工大・物質理工) ○土井 真里奈, 石毛 亮平, 安藤 慎治

【要旨】

低分子イミド化合物 (IC) を透明高分子母材に分散した薄膜が、室温・大気中では短時間(数秒)の紫外光 (UV) 照射で励起一重項状態 (S_1) からの蛍光発光のみを示すのに対し、長時間(数分以上)の連続照射後には、励起三重項状態 (T_1) からの長寿命燐光 (PIDL) を発現することを新たに見出した。UV 照射中の発光スペクトル測定より、UV の連続照射により IC 周囲の三重項酸素 (3O_2) が一重項酸素 (1O_2) へと励起されることで減少し、 3O_2 による酸素消光効率が低下して PIDL が発現することを明らかにした。さらに、 1O_2 検出測定と数値シミュレーションより、PIDL の発光機構の妥当性を検討した。

【緒言】

長寿命発光材料はバイオイメージングや非常用標識等へ利用されるが、既存の無機発光材料は重金属の使用と高温処理を要することから^[1]、安価かつ簡便な方法で製造可能な有機化合物を用いた長寿命発光材料の開発が求められる。有機化合物の燐光は 10^{-6} ~ 10 s の長い発光寿命を有するため^[2]、有機長寿命発光への応用が期待される。しかし、燐光は分子運動や大気中の酸素 (3O_2) により容易に失活する励起三重項状態 (T_1) を介する現象のため、室温・大気中で観測することは一般に困難である^[3]。最近我々は、ナフタレン骨格^[4]、ビフェニル骨格、オキシジフタル酸骨格を有する IC をポリメタクリル酸メチル (PMMA) に分散した薄膜が、室温・大気中において UV の連続照射 (数分以上) により長寿命の遅延発光 (Prolonged Irradiation-induced Delayed Luminescence: PIDL) を発現することを見出した^[5]。本研究では、UV 照射中の発光スペクトル、光吸収スペクトル測定と数値シミュレーションに基づき、PIDL の発現機構の解明を目的とした。

【実験】

3種の IC, NT-IC, sBP-IC, OD-IC を透明高分子母材: PMMA (Fig. 1) に分散した薄膜を以下の手順で合成した。母材をクロロホルムに溶解し、IC を全固形分量に対して 0.2 wt% の重量分率で加えて 1 日攪拌し、均一溶液を得た。この溶液をスピコート法により石英基板上に展開し、真空条件下、 65°C で 1 h 乾燥することで溶媒を除去し、分散薄膜を得た。得られた薄膜に対し、NT-IC は波長 365 nm, sBP-IC, OD-IC は 340 nm の UV 光を励起光に用い、照射中の発光および紫外可視吸収スペクトルをマルチチャンネル分光器 (浜松ホトニクス: PMA-12) で測定した。また、PIDL の発光機構に基づき MATLAB 社の Simulink を用いて数値シミュレーションを行った。

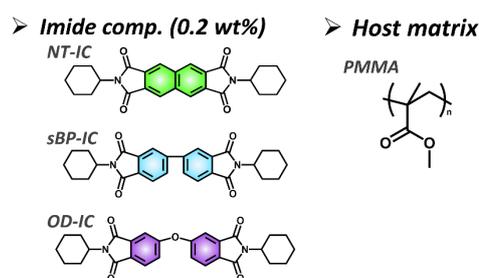


Fig. 1 Chemical structures of ICs and host matrix.

【結果と考察】

NT-IC, sBP-IC, OD-IC の PMMA 分散薄膜に短時間 (数秒) UV を照射した場合の発光スペクトルを Fig. 2 に示す。いずれも室温・大気中では波長 400 nm 付近に蛍光のみを示し、室温・真空条件下にて酸素を除去すると 500–600 nm 付近に燐光を示した。

IC の PMMA 分散薄膜に対し、室温・大気中で UV を 15 min 連続照射すると、照射開始直後は蛍光のみを示すが、開始後 数分でそれぞれ 500, 510, 480 nm に新たな発光を示した (Fig.

3 上). 一方室温・真空条件下では, 照射開始時から蛍光と燐光の二重発光が観測され, 照射時間に伴い燐光強度が増大した (Fig. 3 下). これらの遅延発光は UV 照射により発現することから, UV 照射誘起遅延発光 (PIDL) と呼ぶ. PIDL は室温・真空条件下で観測される燐光と同一の発光スペクトルを示すことから, T_1 からの燐光に帰属できる. また, UV 照射を 15 min 持続し, 照射停止直後から PIDL 強度の減衰曲線を計測した. 減衰曲線の時定数の解析より, NT-IC, sBP-IC, OD-IC の PIDL 寿命はそれぞれ 1.30, 0.63, 0.36 s と算出された. 有機化合物の発光は 100 ms 以上で長寿命とされることから, これらの PIDL は極めて長寿命の室温燐光に帰属される.

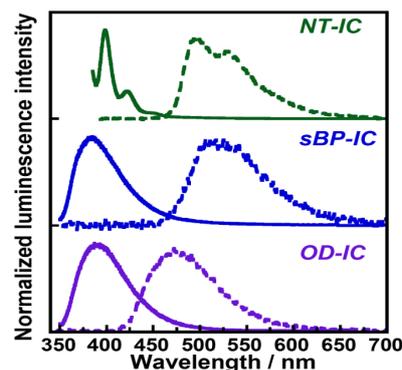


Fig. 2 Emission spectra at ambient conditions (solid) and phosphorescence spectra after vacuum (dotted line) of ICs after a short time UV irradiation.

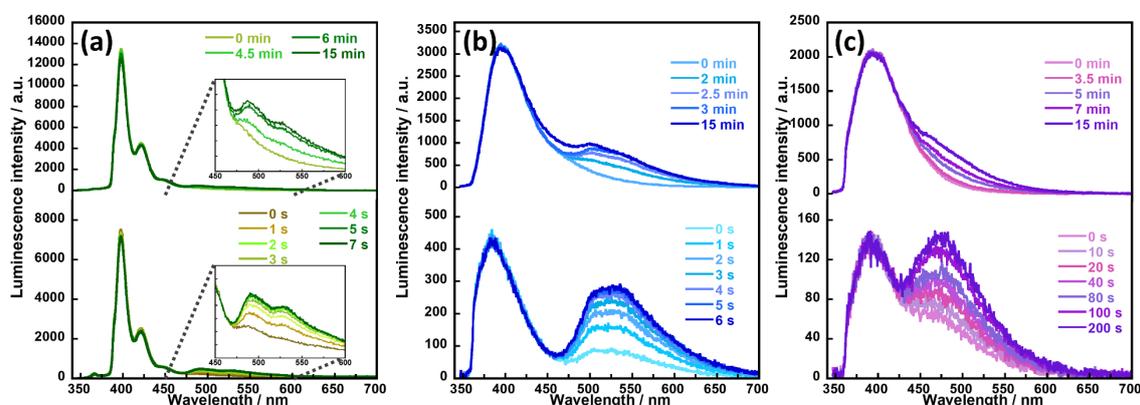


Fig. 3 Variations of emission spectra during UV irradiation of (a) NT-IC, (b) sBP-IC, (c) OD-IC in air (up) and under vacuum (down).

Fig. 3 で示した, IC の PMMA 分散薄膜の各時間における発光スペクトルを, 大気圧下にて照射開始直後 (0 min) に得られる蛍光スペクトルと, 連続照射停止直後に得られる PIDL スペクトルを用いて波形分離した. 得られた各スペクトルの面積を 0 min の蛍光スペクトルの面積により規格化し, 照射時間に対して図示した (Figs. 4, 5). 室温・真空条件下では, UV 照射開始時 (0 min) にていずれの薄膜も蛍光と燐光の二重発光を示し, 照射開始直後から燐光強度が増大した (Fig. 4). 一方, 室温・大気中では, 照射開始数分間は蛍光のみを示す誘導時間 (Induction time, τ_{ID}) が存在し, その後 PIDL が発現し, 照射時間に伴いその強度が増大した (Fig. 5). 大気中と真空条件下では τ_{ID} が明確に異なることから, PIDL の発現には酸素が深く関与していると推測される.

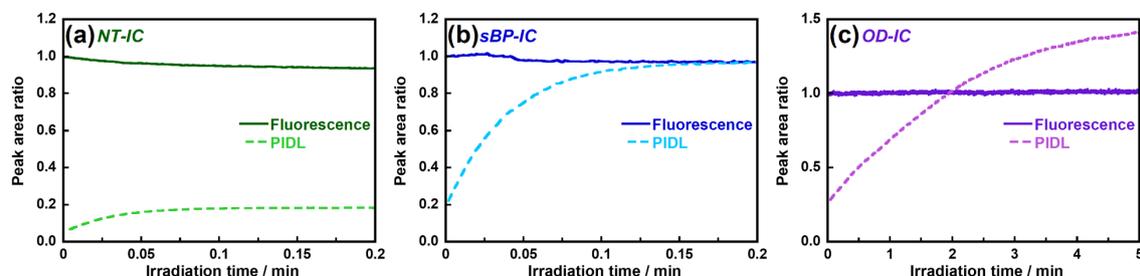


Fig. 4 Time evolution of emission peak areas during UV irradiation under vacuum of (a) NT-IC, (b) sBP-IC, (c) OD-IC.

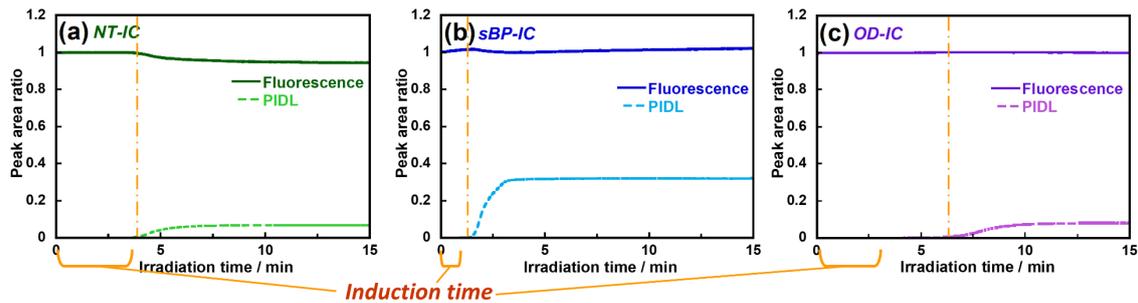


Fig. 5 Time evolution of emission peak areas during UV irradiation at ambient conditions of (a) NT-IC, (b) sBP-IC, (c) OD-IC.

τ_{ID} に対する酸素の作用を検討するため、NT-IC, sBP-IC, OD-IC の薄膜周囲の酸素濃度を 0~27% の範囲で調節し、各濃度における τ_{ID} を測定した (Fig. 6). いずれの IC でも酸素濃度増大に伴って τ_{ID} は線形に増大し、PIDL 過程に酸素が深く関与していることが支持された。

以上の結果から考えられる PIDL の発光機構を Fig. 7 に示す. (a) IC に UV を照射すると、項間交差 (ISC) を介して一部の IC は T_1 状態に遷移するが、膜中に存在する基底三重項状態の酸素分子 (3O_2) へ励起エネルギー移動が生じて消光される (酸素消光: OQ^[6,7]). 同時に 3O_2 は励起一重項状態 (1O_2) へと励起される. (b) UV 照射を持続すると、 1O_2 は一部 3O_2 へ失活するものの、励起されて拡散または PMMA 分子と反応するため、 3O_2 濃度は減少し、OQ 効率が徐々に低下する. (c) 3O_2 が十分に減少すると燐光過程が OQ 過程と比べて優勢となり、IC が PIDL 発光を示す。

上記の PIDL の発光機構が正しい場合、UV 照射中に 1O_2 が発生するはずである. そこで、1,3-diphenylisobenzofuran (DPBF) を用いて 1O_2 検出測定を行った. DPBF は 416 nm に吸収ピークを示すが、 1O_2 と反応して分解されると吸収を示さなくなる. このため、UV 照射中の吸収スペクトル測定により 1O_2 の検出が可能となる^[8,9]. なお、DPBF は UV によっても光分解する怖れがあるため、 1O_2 と反応性の高い β -carotene を分散した薄膜も作成した. これにより、 1O_2 による DPBF の分解を抑制することができる. DPBF のみ、DPBF と sBP-IC、DPBF と sBP-IC と β -carotene を分散した 3 種類の薄膜に対して UV 照射中の吸収スペクトル測定を行い、DPBF の吸収ピーク強度の時間変化を Fig. 8 に図示した. DPBF のみでは (実線) 吸光度の減少が観測され、DPBF が UV により分解されることが示された. 一方、DPBF と sBP-IC の膜 (点線) は DPBF のみと比べて吸光度が大きく減少したことから、sBP-IC が UV 照射により 1O_2 を生成し、DPBF が 1O_2 によっても分解されたことが示された. これは、DPBF

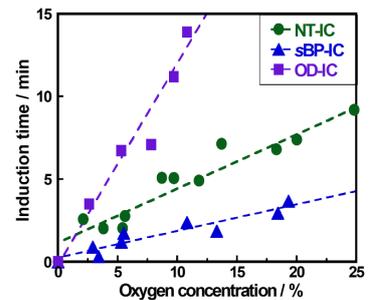


Fig. 6 O_2 concentration dependences of induction time of NT-IC, sBP-IC, and OD-IC.

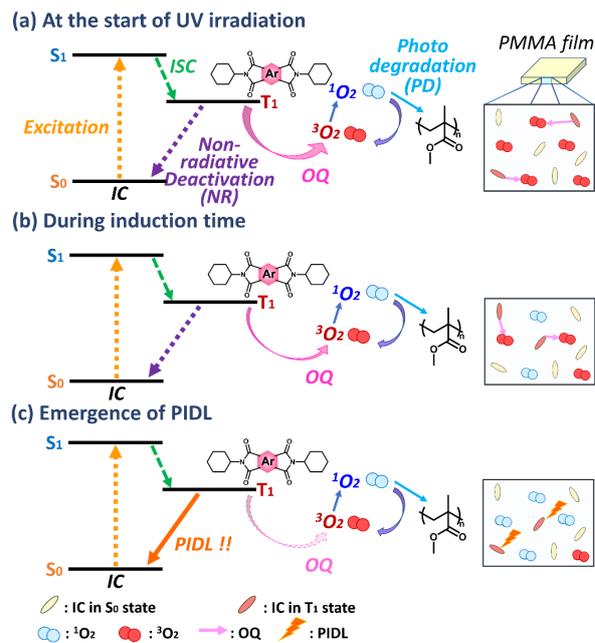


Fig. 7 Photophysical mechanism of PIDL.

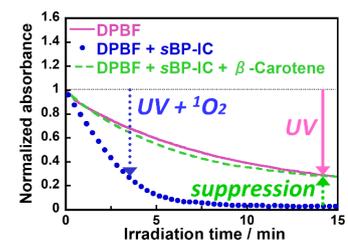


Fig. 8 Time evolution of the absorbance of DPBF.

と sBP-IC に加えて β -carotene も添加した膜 (破線) の吸光度が DPBF のみと類似の減少挙動を示し, DPBF の分解が抑制されたことから支持される. 以上のことから, IC による $^1\text{O}_2$ の生成が確認され, Fig. 7 に示した PIDL の発光機構が妥当であることが示された.

PIDL の発光機構 (Fig. 9) に基づき, Matlab 社の Simlink を用いて数値シミュレーションを行った. ここで, 各パラメータは測定が困難な k_e , k_o を除き, 速度定数 k は実測の量子収率と発光寿命, 濃度 $[]$ は分散濃度および PMMA の酸素透過率・拡散係数から算出した値を用いた. Fig. 10 にて, シミュレーションおよび実測による, NT-IC, sBP-IC, OD-IC の PIDL 強度の時間変化を比較する. PIDL 発現後の強度比は再現できたものの, 実測とシミュレーションでは PIDL の立ち上がりの傾きに差異が生じた (Fig. 10(a,b)). これは後者において各パラメータを膜全体で同一の値としたことに起因する. $^1\text{O}_2$ と膜外の $^3\text{O}_2$ との交換の寄与を含む速度定数 k_o は, 実際には膜表面で大きく基板付近の深層部で小さいと考えられる. そこで k_o を変化させると τ_{ID} と PIDL 強度が変化し (Fig. 10(c)), これらを加算すると (Fig. 10(d)) PIDL 強度の立ち上がりが実測に近い形状を再現した. これにより k_o が膜表面からの距離に依存して変化することが示された.

【結論】

3種のイミド化合物 (IC) NT-IC, sBP-IC, OD-IC を PMMA 中に分散した薄膜は, 短時間の UV 照射では蛍光のみを示し, 長時間の連続照射では 500 nm 付近に長寿命の PIDL を示した. UV 照射中の発光スペクトル測定より, IC 周囲の $^3\text{O}_2$ が酸素消光を介して $^1\text{O}_2$ に励起されることで減少し, 酸素消光効率が低下し, 燐光過程が優位となることで PIDL が発現したと考えられる. この発光機構は, DPBF を用いた一重項酸素検出測定により, UV 照射中の $^1\text{O}_2$ 生成が確認されたことから支持された. また, 発光機構に基づき数値シミュレーションを行った結果, 上記の発光機構の妥当性と, 膜表面からの距離に依存して $^1\text{O}_2$ と膜外の $^3\text{O}_2$ の交換の速度定数 (k_o) が変化することが示された. 以上の検討により, UV の連続照射により明確な誘導時間 (τ_{ID}) を示す特異な長寿命発光材料の開発に資する知見が得られた^[5].

【参考文献】

[1] J. Botterman, et al., *Opt. Express*, **23**, A868–A881 (2015). [2] K. Kanosue, et al., *ACS Macro Lett.*, **5**, 1301 (2016). [3] S. Hirata, *Adv. Opt. Mater.*, **5**, 1700116 (2017). [4] M. Doi, et al., *J. Photopolym. Sci. Tech.*, **34**, 423 (2021). [5] M. Doi, R. Ishige, S. Ando, *ChemPhotoChem*, DOI:10.1002/cptc.202200310 (2023). [6] S. Reineke, et al., *Adv. Mater.*, **5**, 31 (2019). [7] S. Reineke, *Sci. Adv.*, **5**, eaau7310 (2019). [8] N. Harada, et al., *Polym. J.*, **53**, 1383 (2021). [9] N. Harada, et al., *Photochem. Photobiol.*, **97**, 971 (2021).

【謝辞】長寿命発光における有益な議論をしていただきました, 電気通信大学 平田 修造准教授に厚く御礼申し上げます. 一重項酸素検出測定に対し有益なご助言をいただきました, 静岡大学 平川 和貴教授に心より御礼申し上げます.

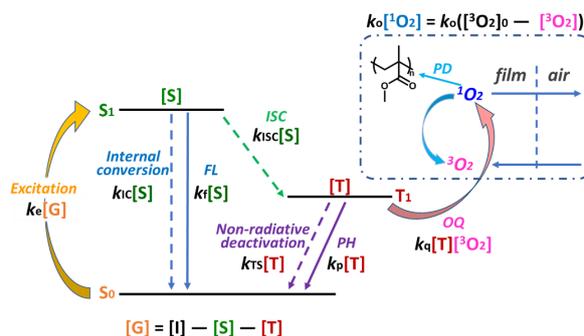


Fig. 9 Jablonski diagram of PIDL. k is rate constant and $[]$ is concentration.

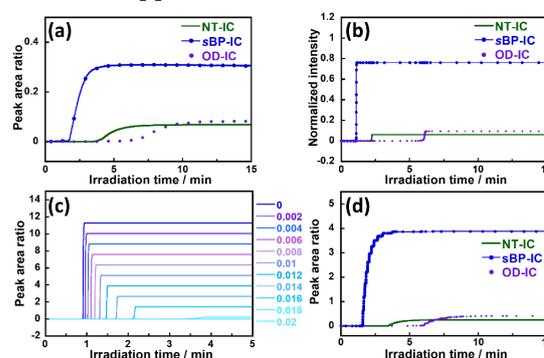


Fig. 10 Time evolution of PIDL intensity. (a) experimental data. Numerical simulation with (b) single k_o , (c) various k_o , and (d) accumulation of (c).