

イミド化合物分散薄膜の紫外線連続照射により誘起される 特異な遅延発光の生成機構

東工大・物質理工 ○土井 真里奈・石毛 亮平・安藤 慎治

【緒言】長寿命発光材料は、熱や光などの外部刺激を受けた後、発光が数秒から数日間持続する材料であり、バイオイメージングや非常用標識等に利用されている。現在、実用化されている無機系長寿命発光材料は、重金属の使用と 1000 °C 以上の高温処理が必要なことから¹、加工性に優れ合成が簡便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ている。有機化合物の燐光 (PH)²は 10^{-6} – 10 s の長い発光寿命を有するが、PH を示す励起三重項状態 (T_n) は温度と酸素に敏感であり、容易に無輻射失活することから、室温かつ大気中で PH を観測することは一般に困難である³。最近我々は、3 種のイミド化合物 (IC) を透明高分子母材に分散した薄膜が、紫外線 (UV) の連続照射により特異な長寿命遅延発光現象 (Prolonged Irradiation-induced Delayed Luminescence: PIDL) を示すことを見出した。本研究では、PIDL の発光機構を UV 照射中の光学測定と数値シミュレーションに基づき解明した。

【実験】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 3 種のイミド化合物 (NT-IC, sBP-IC, OD-IC, Fig. 1) を合成し、ポリ(メタクリル酸メチル) (PMMA) に重量分率 0.2 wt% で分散した薄膜を作成した。これらの薄膜に対し、UV 照射中の吸収・発光スペクトルを測定し、PIDL 特性を評価した。得られた結果から考察された発光機構に基づき、MATLAB 社の Simulink を用いて数値シミュレーションを行い、光物理過程の各段階が PIDL 過程に及ぼす効果について調査した。

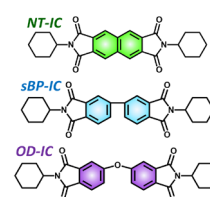


Fig. 1 Chemical structures of ICs.

【結果と考察】NT-IC, sBP-IC, OD-IC の PMMA 分散膜に対し、大気中で UV 光を 15 分連続照射した場合の発光スペクトル変化を測定した。励起波長は、NT-IC は 365 nm, sBP-IC, OD-IC は 340 nm である。Fig. 2 に sBP-IC の結果を例として示す。UV 照射時間が数分以下の場合、400 nm に青色蛍光 (FL) のみを示すが、照射時間が数分を超えると 510 nm に新たな発光帯 (PIDL) が出現し、NT-IC, OD-IC も同様の挙動を示した。これら PIDL のピーク波長は、各 IC に対し極低温下 (77 K) で観測される PH の波長域と一致することから、PIDL は T_n を経由する室温 PH 発光と考えられる。また UV

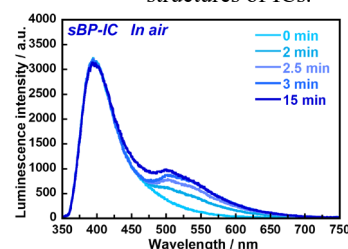


Fig. 2 Variations of emission spectra during UV irradiation in air of sBP-MC.

光の連続照射後、照射を停止すると秒単位の緑色 PIDL が持続したことから、3 種の IC の分散膜は室温かつ大気中で長寿命発光を示す材料である。真空中および大気中にて得られた UV 照射中の発光スペクトルを

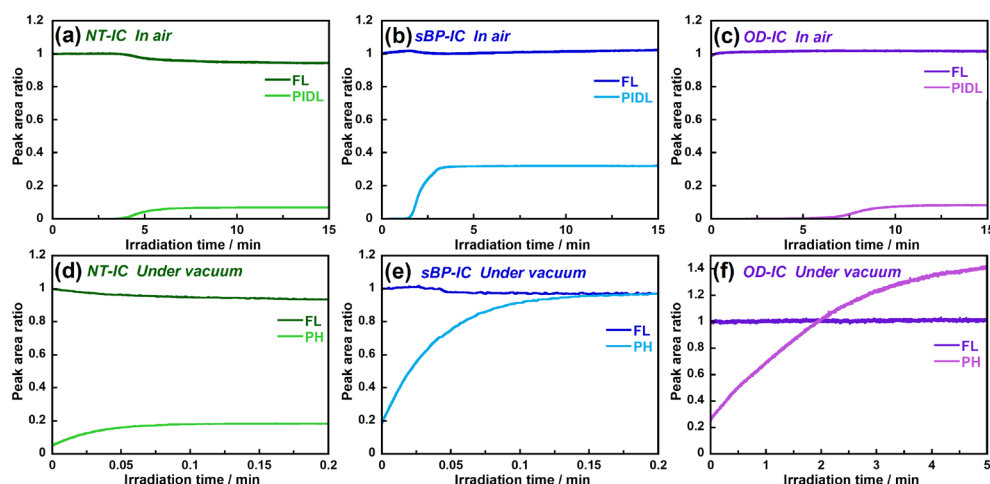


Fig. 3 Time evolution of emission peak areas during UV irradiation ((a,b,c) in air and (d,e,f) under vacuum ((a,d) NT-MC, (b,e) sBP-MC, (c,f) OD-MC).

Generation Mechanism of Peculiar Prolonged Irradiation-induced Delayed Luminescence of Imide Compounds Dispersed in Polymer Matrices

Marina DOI, Ryohei ISHIGE, Shinji ANDO (Dept. of Chem. Sci. Eng., Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552, Japan)
Tel & Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: doi.m.aj@m.titech.ac.jp

FL と PIDL ピークに分離し、その面積比の時間変化を Fig. 3 に示す。いずれの薄膜も、照射開始直後は大気中にて FL のみを、真空下にて FL と PH を示した。これは、大気中では IC 周囲の酸素分子による酸素消光 (OQ) を介して IC の三重項励起子が消光されるのに対し、真空下では酸素が除去されて OQ が生じず、PH 過程が許容となるためである。ここで OQ とは、発光体の T_n から基底状態にある三重項酸素 (3O_2) へエネルギー移動が生じ、発光体は消光され、 3O_2 が励起一重項状態 (一重項酸素, 1O_2) へ励起される現象である。各薄膜に対して UV 照射を継続すると、大気中では FL のみを示す数分間の誘導時間を経た後、PIDL が発現して増大した。一方、真空下では照射開始後、即座に PH 強度が増大した。このことから、PIDL の発現機構には発光体周囲の酸素が強く関与すると考えられる。

以上の検討より、PIDL の発光機構は Fig. 4 に示す物理過程を経由すると考えられる。(1) UV 光の照射開始時、IC の T_n から 3O_2 へ OQ が生じるため、IC は PH を示さない。(2) 照射を継続すると、誘導時間中は OQ により 3O_2 は 1O_2 へと励起されるため、IC 周囲の 3O_2 濃度が局所的に減少し、OQ 効率が低下する。(3) OQ 効率が十分に低下すると、 T_n からの PH 過程が優位になるため、IC は PIDL を示す。

上記の発光機構を裏付けるため、UV 照射中の IC による 1O_2 生成を確認した。 1O_2 検出剤として知られる 1,3-Diphenylisobenzofuran (DPBF) は 1O_2 により分解されると 418 nm の吸収ピークを示さなくなるため、吸収ピークの吸光度変化により 1O_2 検出が可能であるが、UV 光によっても分解されるため、DPBF と sBP-IC を分散した薄膜に加え、DPBF のみの薄膜を作成して、UV 照射中の DPBF の吸収度変化を測定した (Fig. 5)。DPBF と sBP-IC を分散した膜は DPBF のみの膜と比較して吸光度がより顕著に減少したことから、DPBF が UV 光だけでなく 1O_2 によっても分解されており、UV 照射により IC が 1O_2 を生成することが確認された。

さらに、提案した発光機構 (Fig. 4) に基づき、薄膜中の 3O_2 濃度 ($[^3O_2]$)、励起一重項状態および T_n にある IC の濃度 ($[S]$, $[T]$) を変数として数値シミュレーションを実施した。Fig. 6 にて、各 IC の PIDL 強度の時間変化のシミュレーションおよび実験結果を比較した。各 IC が PIDL 発現までの誘導時間を示し、その長さが sBP-IC < NT-IC < OD-IC の順に長くなることが明確に再現され、仮定した発光機構の妥当性が示された。また、各過程が誘導時間に及ぼす影響を調査したところ、 $[T]$ を増大させる過程および $[^3O_2]$ を減少させる過程がそれぞれ増大することで、誘導時間が減少することが明らかとなった。

以上の結果から、PMMA に分散させた NT-IC, sBP-IC, OD-IC は、室温かつ大気中にて UV 光の連続照射により、周囲の 3O_2 濃度の低下に伴う消光効率の減少が生じ、長寿命の PIDL を発現することが明らかとなり、実用的な長寿命発光材料の開発に資する知見が得られた。

【文献】 [1] J. Botterman, et al., *Opt. Express*, **23**, A868–A881 (2015). [2] K. Kanosue, S. Ando, *ACS Macro Lett.*, **5**, 1301 (2016). [3] S. Hirata, *Adv. Opt. Mater.*, **5**, 1700116 (2017). [4] M. Doi, K. Muto, M. Nara, N. Liang, K. Sano, H. Mori, R. Ishige, S. Ando, *J. Photopolym. Sci. Tech.*, **34**, 423 (2021).

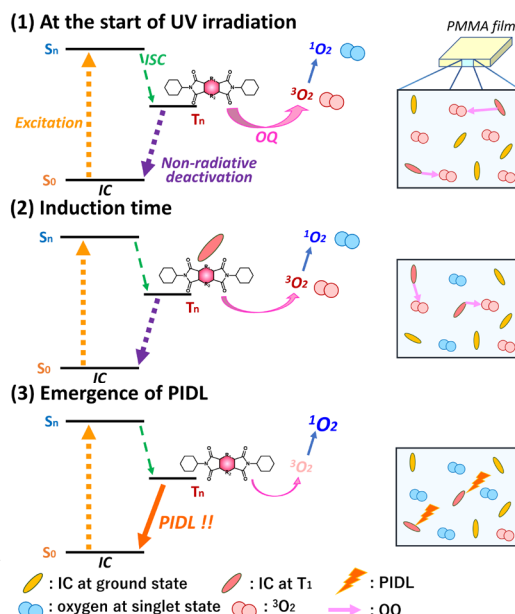


Fig. 4 Photophysical processes of PIDL (1) at the start of UV irradiation, (2) during induction time, and (3) at the emergence of PIDL.

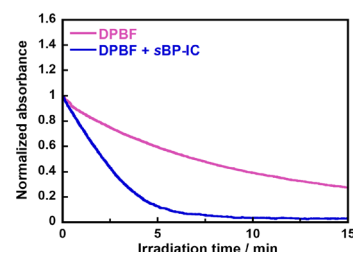


Fig. 5 Irradiation time dependence of the absorbance of DPBF at 418 nm for the DPBF-only and DPBF+sBP-IC dispersed in PMMA films.

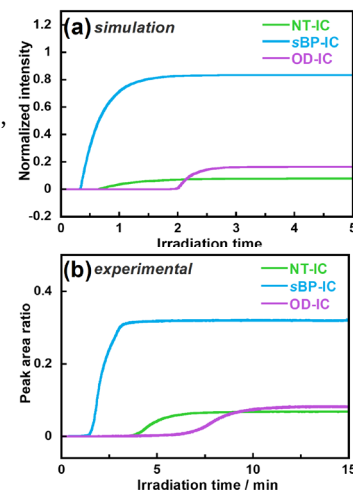


Fig. 6 Comparison of (a) simulation and (b) experimental data of peak area ratio changes of NT-IC, sBP-IC, and OD-IC.