

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

【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、既存の無機系材料は重金属の使用と1000℃以上の高温処理を必要とするため、安価かつ簡便な方法で製造可能な有機化合物による長寿命発光材料の開発が求められている¹。有機化合物の燐光 (PH) 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が、PHは分子運動や大気中の酸素により失活しやすい励起三重項状態 (T_n) を介する現象であり、一般に室温・大気中で観測することは困難である³。最近、我々は3種の低分子イミド化合物 (IC) を透明高分子母材に分散させた薄膜が、室温・大気中において、紫外光 (UV) の連続照射により特異な長寿命遅延発光 (Prolonged Irradiation-induced Delayed Luminescence: PIDL) を示すことを見出した。本研究では光学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】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、透明高分子母材のPMMA中に重量分率0.2 wt%で分散させた薄膜を調製した。これらの薄膜に対し、UV照射中の発光スペクトルを測定し、PIDLの発光機構を構築した。さらに、MATLAB社のSimulinkにより数値シミュレーションを行い、各光物理過程がPIDLに及ぼす効果を調査した。

【結果と考察】Fig. 2(a)にsBP-ICのUV照射中の発光スペクトルを示す。数十秒以下のUV照射では400 nm付近に蛍光ピークを示すのみだが、照射時間が数分を超えると、510 nmに新たな発光ピーク (PIDL) が観測された。PIDLの発光波長は77 Kで観測されるPHと波長が一致することから、 T_n を経由した室温PHと考えられる。UV照射中の各時間で取得した発光スペクトルを、蛍光 (FL) およびPIDLのスペクトルを用いて波形分離し (Fig. 2(b)), 各ピーク面積比を時間に対して示した (Fig. 2(c))。sBP-ICはPIDLの発現までに蛍光のみを示す誘導時間を有し、NT-IC, OD-ICも同様の発光挙動を示した。以上の結果から推察されるPIDLの発光機構をFig. 3に示す。短時間のUV照射では、ICの T_n から周囲の酸素分子へエネルギー移動 (酸素消光:OQ)が生じ、ICのPHは消光される。一方、照射を持続すると、膜中の酸素が励起されて一重項酸素となることでOQが生じなくなり、PIDL過程が許容となったと考えられる。さらに、発光機構に基づく数値シミュレーションにより、項間交差など、 T_n 状態にあるICを増大させる過程の速度定数 (k_{isc})、およびOQなどの酸素濃度を減少させる過程の速度定数 (k_q) がそれぞれ増大すると、誘導時間が減少および増大することが明らかとなった (Fig. 4)。以上より、PMMAに分散させたNT-IC, sBP-IC, OD-ICは、室温かつ大気中での長時間のUV励起により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。

【参考文献】

[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).

Long-lived Luminescence of Imide Compounds Dispersed in Polymer Matrices Emitted after Continuous UV Irradiation and Its Relation to Oxygen Quenching.

Marina Doi, Ryohei Ishige, Shinji Ando

Dept. Chem. Sci. Eng., Tokyo Institute of Technology, 2-12-1-E4-5 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan, TEL & FAX: +81-3-5734-2889, E-mail: doi.m.aj@m.titech.ac.jp

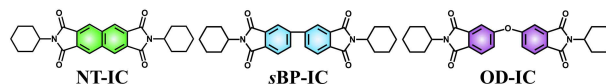


Fig. 1 Chemical structures of ICs.

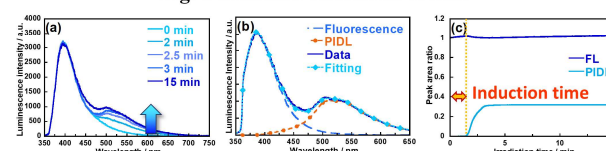


Fig. 2 (a) Various emission spectra, (b) decomposed spectra into FL and PIDL, and (c) time evolution of the emission peak areas during UV irradiation for sBP-IC (λ_{ex} = 340 nm).

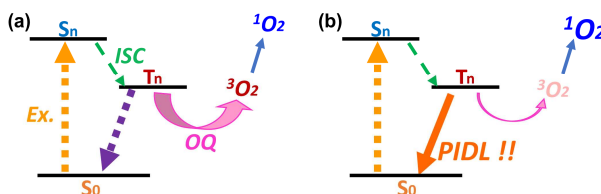


Fig. 3 Photophysical processes of the emissions via T_n with (a) short-time and (b) long-time UV irradiation.

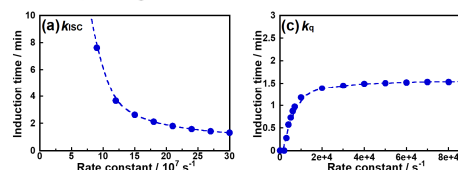


Fig. 4 The simulated induction using the parameters of (a) k_{isc} and (b) k_q .