

低温域での紫外光連続照射によるイミド化合物分散膜の発光挙動と酸素消光過程の解析

東工大・物質理工 ○土井 真里奈・安藤 慎治

【緒言】有機発光材料は、一重項励起状態 (S_1) からの輻射失活である蛍光 (FL) と、 S_1 からの項間交差を介して遷移した三重項励起状態 (T_1) からの失活である燐光 (PH) の二種類の発光を示す。PH は FL と比較して長寿命かつ長波長の発光なため、バイオイメージング、波長変換膜などへの応用が期待される[1]。しかし、 T_1 は熱や酸素で容易に消光されるため、大気中や室温で PH を観測することは一般に困難である[2]。最近我々は、低分子イミド化合物 (IC) を PMMA に分散した薄膜が、紫外光 (UV) の連続照射により、以下に示す発光機構に基づいて T_1 からの特異的な発光 (Prolonged Irradiation-induced Delayed Luminescence: PIDL) を示すことを報告した[3]。UV 照射開始時は、IC の T_1 から周囲の三重項酸素 (3O_2) へのエネルギー移動に起因する酸素消光 (OQ) が生じるため、IC は PH を示さない。その後 UV 照射を継続すると、一定時間 (誘導時間) の間に 3O_2 が OQ を介して徐々に励起されて減少し、OQ の速度定数が減少する。この結果、PH 過程が OQ 過程に比べて優位となり、IC が PIDL を示す。本研究では、極低温域での UV 照射中の温度可変発光スペクトル測定に基づき、温度と OQ 過程の相関を解明することを目的とした。

【実験】ビフェニル骨格を有する IC (sBP-IC, Fig. 1) を合成し、PMMA に重量分率 0.2 wt% で分散させた薄膜を調製した。薄膜に対し、酸素雰囲気、100–220 K で UV 照射中の発光スペクトルを測定した。また、窒素雰囲気および真空中、100–220 K における発光スペクトル、発光寿命を測定し、 T_1 からの無輻射失活 (OQ 過程以外) の速度定数 (k_{TS}) を算出した。

【結果と考察】Fig. 2 に 100, 220 K における酸素雰囲気での UV 照射中の発光スペクトルを示す。100 K では UV 照射初期から FL (384 nm) と PIDL (510 nm) の二重発光を示した。100 K の極低温下では酸素の拡散が抑制され、OQ が生じないことで PIDL を示したと考えられる。一方 220 K では、UV を 15 min 連続照射しても FL のみが観測され、PIDL は発現しなかった。我々は先行研究で室温かつ酸素雰囲気では紫外光を連続照射しても PIDL が発現しないことを報告している[3]。これは薄膜中の 3O_2 濃度が高く、また薄膜外部から 3O_2 が常に供給されるため、OQ が十分に抑制されないことに起因する。したがって、220 K では酸素の拡散が生じることで OQ 過程が優位となり、PIDL が観測されなかったと考えられる。以上の結果に基づき、100–220 K にて 10 K おきに同様の測定を行い、UV 照射開始後 10 s における PIDL スペクトルの面積 (A_{PIDL}) を測定した (Fig. 3(a))。 A_{PIDL} は 100–150 K では同程度だが、150–200 K で徐々に減少し、200 K 以上で 0 に漸近したことから、150 K 以上で徐々に酸素の拡散が生じ、OQ を介して PIDL が消光されたと考えられる。また、IC の分子運動と関係する無輻射失活の速度定数 k_{TS} は、窒素雰囲気では 150 K 以上で増大したが、真空中では温度変化を示さなかった (Fig. 3(b))。 T_1 状態にある IC から窒素へのエネルギー移動は生じないことから、150 K 以上で窒素の拡散が生じ、それともなう IC の分子運動に基づく無輻射失活が誘起されたと推測される。なお、PMMA の主鎖メチル基の回転運動に基づく γ 緩和が 100–120 K で生じることから[4]、150 K は γ 緩和運動が十分に活発化した温度と言える。以上の結果から、温度上昇に伴う PMMA の局所運動により IC の無輻射失活過程が促進されることで、PIDL 特性が変化したことが明らかとなった。

【参考文献】 [1] K. Kanosue, S. Ando, *ACS Macro Lett.*, **5**, 1301 (2016). [2] S. Hirata, *Adv. Opt. Mater.*, **5**, 1700116 (2017). [3] M. Doi, R. Ishige, S. Ando, *ChemPhotoChem*, **7**, e202200310 (2023). [4] J. Williams, A. Eisenberg, *Macromolecules*, **11**, 700 (1978).

Luminescence behavior and oxygen quenching mechanism of imide compound dispersed in PMMA film under continuous UV irradiation at low temperatures.

Marina Doi, Shinji Ando (Dept. of Chem. Sci. and 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

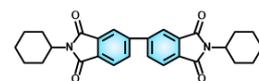


Fig. 1 Chemical structure of sBP-IC.

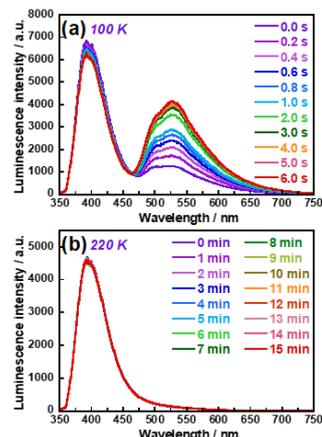


Fig. 2 Variation of emission spectra during UV irradiation at (a) 100 and (b) 220 K.

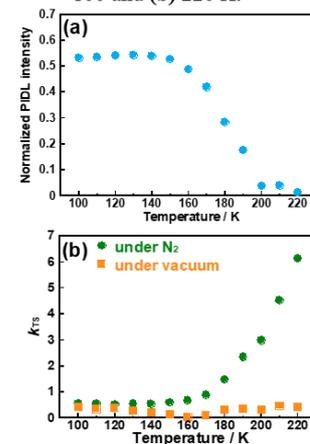


Fig. 3 Temperature dependence of (a) peak area ratio of PIDL after 10 s irradiation and (b) k_{TS} .