

イミド化合物分散薄膜における低温域での気体分子の拡散挙動と 燐光発光過程

(東工大・物質理工) ○土井 真里奈・劉 浩男・安藤 慎治

【緒言】励起三重項状態からの燐光発光 (PH) は、分子運動に伴う熱失活や酸素による消光などの無輻射失活 (NR) 過程を介して失活する^{1,2}。このため NR 過程を理解することは高量子収率・長寿命の PH を得る上で極めて重要である。本研究では、低分子イミド化合物 (IC) を非晶性高分子母材に分散した薄膜の温度可変発光測定に基づき、NR と気体の拡散挙動の相関を明らかにすることを目的とした。

【実験】IC (*s*BP-IC, Fig. 1(a)) をポリメタクリル酸メチル (PMMA) に分散させた薄膜を用い、O₂ 雰囲気下、100–220 K で発光スペクトルを測定した。また、酸素による消光が生じない Ar, N₂, CO₂, He 雰囲気および真空中にて 100–298 K での発光スペクトル、発光寿命を測定し、*s*BP-IC の分子運動に伴う熱失活の速度定数 (k_{TS}) を算出した。

【結果と考察】Fig. 1(a)に O₂ 雰囲気での温度可変発光スペクトルを示す。*s*BP-IC は 384 nm に蛍光、510 nm に PH を示し、PH は降温に伴い増大した。各温度の発光スペクトルから PH スペクトルの面積比 (A_{PH}) を算出したところ (Fig. 1(b)), A_{PH} は 100–150 K では同程度だが、150 K 以上で徐々に減少することが明らかとなった。PMMA の主鎖のメチル基回転運動に基づく γ 緩和が 100–120 K で生じることから³、150 K 以上で活発化した局所モード緩和により PMMA 中で O₂ の拡散が生じ、昇温に伴い PH が消光されたと考えられる。Fig. 1(c)に k_{TS} の気体雰囲気および真空中における温度変化を示す。 k_{TS} は真空中ではほぼ一定であるのに対し、気体雰囲気では 150 K 付近で顕著に増大した。この結果より、温度上昇に伴って活発化した PMMA の局所緩和により拡散した気体分子が PMMA の可塑化を促すことで局所緩和がさらに促進され、*s*BP-IC の熱運動が増強されたと推測される。従って、燐光性 IC を用いた k_{TS} の温度可変測定は、高分子の局所モード緩和を検知する発光性プローブとして応用が期待できる。

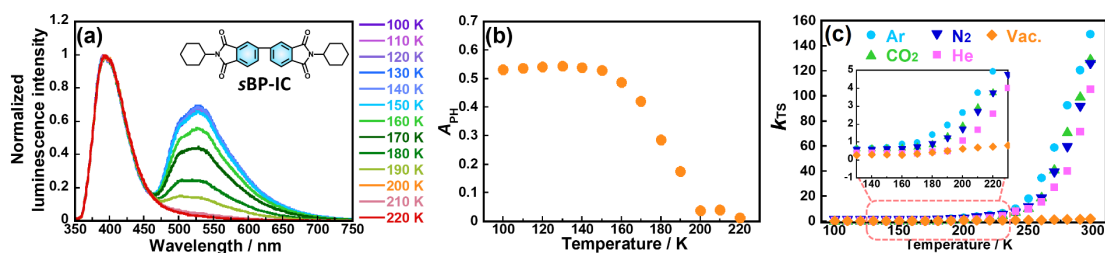


Fig. 1 Temperature dependence of (a) the emission spectra and (b) the area of PH spectra of *s*BP-IC under O₂ between 100–220 K. (c) Temperature dependence of k_{TS} of *s*BP-IC between 100–298 K under vacuum, Ar, N₂, CO₂, and He atmospheres.

参考文献

- [1] S. Reineke, et al., Sci. Adv. 5, eaau7310 (2019). [2] M. Doi, R. Ishige, S. Ando, ChemPhotoChem, 7, e202200310 (2023). [3] J. Williams, et. al., Macromolecules 11, 700 (1978).