

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

【要旨】

低分子イミド化合物 (IC) をポリメタクリル酸メチル (PMMA) に分散した薄膜は、紫外光 (UV) の連続照射下にて IC 周囲の酸素分子が励起されて減少することで酸素消光効率が低下し、特異的な遅延発光 (PIDL) を示す。酸素雰囲気下における温度可変発光測定より、PMMA の γ 緩和によって生じる酸素の拡散が温度依存性を有し、それによって IC の PIDL 強度が温度依存性を示すことが明らかとなった。さらに、薄膜周囲の気体雰囲気 (気体種) を変えた温度可変発光測定に基づき、薄膜中の気体分子の拡散挙動と IC の分子運動の相関について考察した。

【緒言】

有機発光材料は、一重項励起状態 (S_1) から蛍光 (FL) を、三重項励起状態 (T_1) から燐光 (PH) を示す。PH は FL と比較して長波長域に長寿命の発光を示すことから、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 状態は熱 (局所的な分子運動) や周囲の酸素分子により容易に消光されるため、大気中や室温で観測することは一般に困難である[2]。最近我々は、IC を PMMA に分散した薄膜が、UV 光の連続照射により T_1 状態から特異的な遅延発光 (Prolonged Irradiation-induced Delayed Luminescence: PIDL) を示すことを報告した[3]。本研究では、IC の PMMA への分散濃度、周囲の気体雰囲気、温度を制御した UV 照射中の発光スペクトル測定に基づき、IC の PIDL 特性と T_1 状態からの無輻射失活過程を詳細に理解することを目的とした。

【実験】

ビフェニル基を有する IC (*s*BP-IC, Fig. 1) を透明高分子母材 : PMMA に分散した薄膜を以下の手順で作成した。母材をクロロホルムに溶解し、*s*BP-IC を全固形分量に対して 0.2, 0.5, 1.0, 2.5, 4.0 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。得られた薄膜を石英セルに封入し、340 nm の UV 光を励起光に用いて UV 照射中の発光スペクトルを測定した。このとき、石英セル内は開放系、真空条件、または酸素 (O_2)、アルゴン (Ar)、窒素 (N_2)、二酸化炭素 (CO_2)、ヘリウム (He) ガスで充填した。また、石英セルを温度可変装置に設置し、100 K ~ 室温における発光スペクトルを測定した。

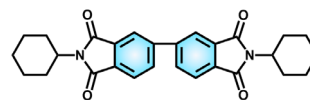


Fig. 1 Chemical structure of *s*BP-IC.

【結果と考察】

*s*BP-IC を 0.2 wt% で分散した薄膜は、数秒間の UV 照射で 384 nm に青色 FL のみを示したが、UV 照射を 15 min 持続すると 510 nm に新たな発光 (PIDL) が発現し、その強度は照射時間に伴い増大した (Fig. 2(a)). UV 照射中の各時間における発光スペクトルを FL と PIDL スペクトルに波形分離し、そのスペクトル面積比を照射時間に対して図示すると (Fig. 2(b)), PIDL 発現までに FL のみを示す期間 (誘導時間) が数 min 存在することが明らかとなった。したがって、PIDL は以下の機構により発現すると考えられる (Fig. 2(c,d)) [3]。誘導時間の間は、*s*BP-IC の T_1 状態から大気中の基底状態酸素 (3O_2)

にエネルギー移動が生じて PH が消光される (酸素消光: OQ) ため, IC は FL のみを示す. このとき, エネルギーを受け取って励起された酸素 (一重項酸素: $^1\text{O}_2$) は PMMA を酸化するまたは励起状態のまま薄膜中を拡散する. このため, UV 照射を 15 min 持続すると薄膜中の $^3\text{O}_2$ が徐々に減少し, OQ が生じなくなる. この結果, PH 過程が許容となり, sBP-IC は遅延 PH (= PIDL) を示した.

sBP-IC の分散濃度を変えた 5 種の分散膜に対して UV を連続照射したときの発光スペクトル変化を Fig. 3(a-e) に示す. 得られたスペクトルから算出した FL および PIDL スペクトルの面積比の時間変化から, 各分散濃度における誘導時間を算出した. この結果, 分散濃度の増大に伴い誘導時間は減少傾向を示した (Fig. 3(f)). ここで, sBP-IC の分散濃度が異なる場合の薄膜内の模式図を Fig. 3(g) に示す. sBP-IC を中心とした半径 r の範囲 (励起範囲) を定義し, 励起範囲内の $^3\text{O}_2$ が OQ を介して全て励起されると sBP-IC が PIDL を示すと仮定する. sBP-IC が低濃度で分散し sBP-IC 間距離 (d) が $2r$ より大きい場合, 各励起範囲は孤立しているため分散濃度に関わらず範囲内の $^3\text{O}_2$ を全て励起するのに要する時間 (= 誘導時間) は一定となる. 一方, sBP-IC が高濃度で分散し, d が $2r$ より小さい場合, 各 sBP-IC の励起範囲が重なり合うことから $^3\text{O}_2$ は低濃度分散の場合より速く励起されて減少し, 誘導時間は短縮する. Fig. 3(f)において, 誘導時間が sBP-IC 濃度増大に伴い徐々に減少したことから, 0.2–4.0 wt% の濃度範囲では sBP-IC の励起範囲が相互に重なっており, 膜中の $^3\text{O}_2$ を全て励起した後に PIDL が発現したと考えられる. また Fig. 3(a-e)より, PIDL の発光強度は分

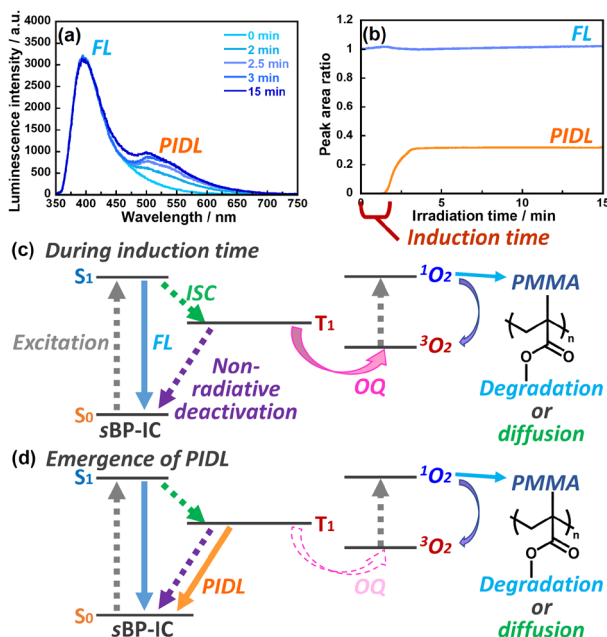


Fig. 2 (a) Variation of emission spectra and (b) time evolution of the emission peak areas of FL and PIDL during UV irradiation. Photophysical mechanism (c) during induction time and (d) after emergence of PIDL. Chemical structure of sBP-IC.

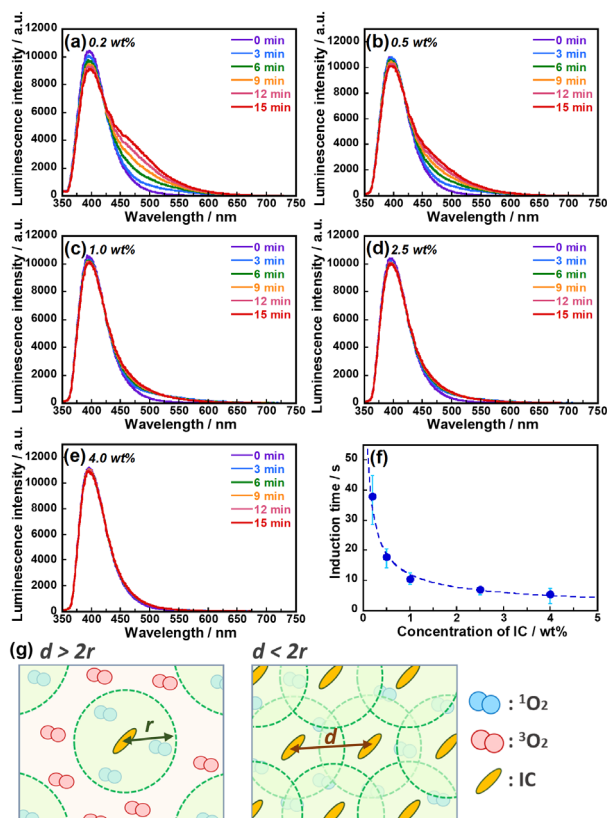


Fig. 3 (a-e) Variation of emission spectra during UV irradiation and (f) induction time with various concentration of sBP-IC ([IC]) at 0.2, 0.5, 1.0, 2.5, and 4.0 wt%. (g) Schematic model of excitation area of $^3\text{O}_2$ with low (left) and high (right) [IC].

散濃度の増大に伴い減少した。これは、濃度増大に伴って薄膜内で *s*BP-IC の二量体および凝集体が形成され、分子間の励起エネルギー移動に伴う失活が生じたためと考えられる。以降の測定では、PIDL 強度が大きくその観測が容易なことから *s*BP-IC の分散濃度を 0.2 wt% に設定した。

石英セル内を O₂ ガスで充填し、室温にて UV 照射中の発光スペクトルを測定した場合の FL および PIDL スペクトル面積の時間変化を Fig. 4 に図示した。O₂ 雰囲気では 15 min 連続照射しても PIDL は観測されなかった。これは、薄膜中の ³O₂ 濃度が高いため OQ によって ³O₂ を十分に低減できず、PH 過程が優位とならないためである。

一方、100–220 K において同様の測定を行った結果、温度低下に伴い PIDL が発現・増大した (Fig. 5(a)).

得られた各温度における発光スペクトルを FL と PIDL スペクトルに波形分離し、PIDL の面積比を温度に対して図示した (Fig. 5(b)). この結果、PIDL は 200 K 以上では室温同様観測されないが、200 K 以下で徐々に増大し、150 K 以下で一定値を取ることが明らかとなった。このことから、薄膜中の O₂ の拡散が温度依存性を有しており、200 K 以上では O₂ が十分に拡散しているため室温と同様に OQ が生じるが、200 K 以下で徐々に拡散が抑制されて OQ 効率が低下し、PH 過程が許容になったと示唆される。ここで、高分子中における低分子の拡散は高分子の局所運動に連動して生じることが知られ[4]、また PMMA の α , β , γ 緩和はそれぞれ 360–370, 290–300, 100–120 K で生じる[5–7]。したがって、200 K 以下の条件では γ 緩和 (PMMA 側鎖のメチル基の回転) のみが起こると考えられ、150 K 以下の極低温域では O₂ の拡散は生じないが、150 K 以上で γ 緩和が十分に活性化されて系外の O₂ が IC まで拡散し始めた結果、PIDL が消光されたと考察される。

T₁ 状態からの無輻射失活は、1) OQ, 2) 発光体の局所的な分子運動による熱失活, 3) 分子間の励起エネルギー移動を介した失活の 3 つに大別される。Fig. 5 の結果から OQ 過程が温度依存性を有することが示されたが、分子運動による熱失活も温度依存性を有すると考えられる。そこで、100 K～室温において発光寿命および発光量子収率を測定し、*s*BP-IC の分子運動による熱失活過程の速度定数 (k_{TS}) を算出して、温度に対して図示した (Fig. 6)。なお仮定として、O₂ を除去した OQ が生じない条件 (真空または Ar, N₂, CO₂, He ガス雰囲気) であること、また IC を 0.2 wt% の低濃度で分散した薄膜では分子間の励起エネルギー移動はほぼ生じないと考えられることから、本測定条件における無輻射失活は IC の分子運動による熱失活過程のみから生じているものとする。 k_{TS} は真空下では昇温に伴いわずかに増大するものの、極めて小さい値を示したのに対し、Ar, N₂, CO₂, He 下では昇温に伴い大きく増大した。この結果から、薄膜中の気体分子が以下の挙動を示すと推察される (Fig. 7). a) 昇温に伴い PMMA の γ 緩和が活発化すると薄膜中の気体分子の拡散が生じる。b) 薄膜中を拡散する気体分子が PMMA に対

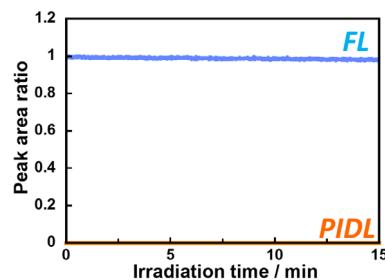


Fig. 4 Time evolution of peak areas of FL and PIDL during UV irradiation under O₂ gas.

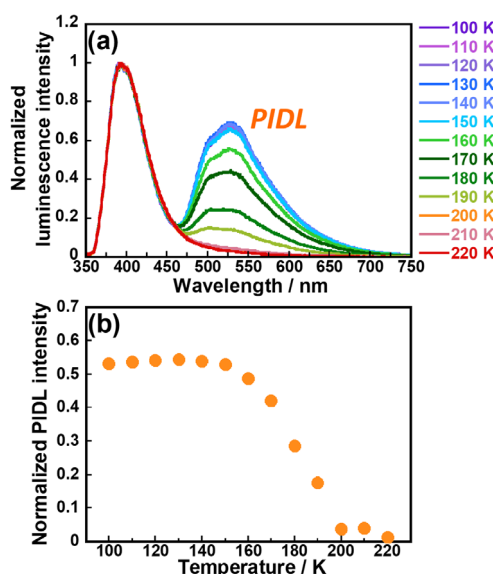


Fig. 5 (a) Emission spectra and (b) peak area of PIDL at 100–220 K under O₂ gas.

し可塑化効果を持つため、PMMA の局所運動がより活発化する。c) その結果、*s*BP-IC の分子運動が促進され、それに伴う無輻射失活速度定数 (k_{TS}) が増大した。さらに、 k_{TS} の立ち上がりの温度 (T_{TS}) を気体分子間で比較すると、Ar, CO₂, N₂, He でそれぞれ 155, 170, 168, 180 °C となった。各気体分子の PMMA 中における拡散係数 (D) は、He > Ar > CO₂ ≈ He であるため [8,9], 拡散距離の大きな気体分子ほど PMMA に対する可塑化効果が大きく、より低温で *s*BP-IC の分子運動が促進されたと考えられる。なお、He は D が最も大きいにもかかわらず T_{TS} が最も高温となったが、これは He の原子半径が極めて小さく PMMA の側鎖とほぼ干渉せずに透過するため、可塑化効果が小さかったと考えられる。

【結論】

*s*BP-IC を PMMA 中に分散した薄膜は、UV の連続照射により PIDL を発現した。PIDL を示すまでに要する誘導時間が IC の分散濃度増大に伴って減少したことから、薄膜中の全ての ³O₂ を励起したあとに PIDL を示すことが明らかとなった。また、酸素雰囲気での温度可変発光スペクトルより、PMMA の γ 緩和によって生じる酸素分子の拡散が昇温に伴って活発化し、PIDL 強度が温度依存性を示すことが示唆された。さらに、真空条件または気体ガス (Ar, CO₂, N₂, He) 雰囲気にて、*s*BP-IC の分子運動による熱失活の無輻射失活速度定数 (k_{TS}) の温度変化を測定した結果、気体分子が存在すると真空条件と比較して k_{TS} が顕著に増大することが明らかとなった。この結果から、気体分子は 150–300 K において PMMA に対して可塑化効果を有し、それに伴い PMMA の γ 緩和がより活発化することで *s*BP-IC の分子運動が促進されたと推察できる。したがって、*s*BP-IC の発光特性を利用して不活性ガスの高分子に対する可塑化効果を間接的に検出できたとと言える。

【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] S. Kanehashi, *et al.*, *J. Memb. Sci.*, **253**, 117 (2005).
- [5] J. Williams, *et al.*, *Macromolecules*, **11**, 700 (1978).
- [6] S. V. Vasenkov, *et al.*, *Radiat Phys. Chem.*, **38**, 191 (1991).
- [7] M. Christoff, *et al.*, *Macromolecules*, **32**, 6093 (1999).
- [8] D. J. Lougnot, *et al.*, *J. Polym. Sci. B*, **26**, 1021 (1988).
- [9] E. Clementi, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **47**, 1300 (1967).

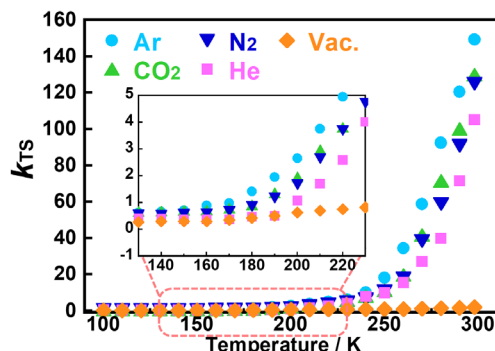


Fig. 6 Temperature dependence of rate constant of k_{TS} at 100–298 K under vacuum, Ar, N₂, CO₂, and He gases.

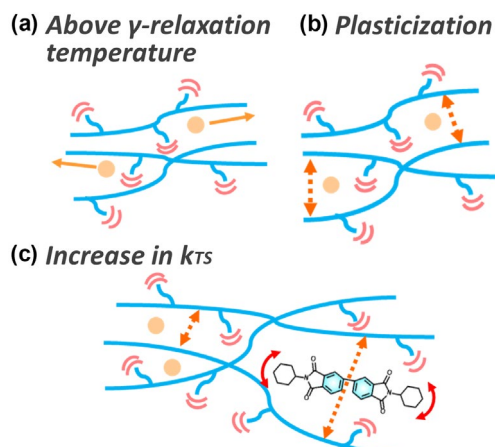


Fig. 7 Schematic model of plasticization effect of atmospheric gases on PMMA chains.