

積分球を用いた絶対発光量子収率測定法の光物理的検討

(群馬大院・理工¹, 浜松ホトニクス(株)²) ○鈴木博洋¹, 鈴木健吾², 江浦茂², 吉原利忠¹,
飛田成史¹

Photophysical study on the absolute photoluminescence quantum yield measurements using an integrating sphere

(Gunma Univ¹, Hamamatsu Photonics²) ○Hiromi Suzuki¹, Kengo Suzuki², Shigeru Eura²,
Toshitada Yoshihara¹, Seiji Tobita¹

【序】発光物質の重要なパラメータである発光量子収率(Φ_{em})は、従来主に相対法により求められてきた。しかし、近赤外領域など信頼性の高い標準物質を持たない領域では正確な測定は難しい。そこで、標準物質を必要としない絶対発光量子収率測定法が注目されている。この方法は、 Φ_{em} が大きい試料($\Phi_{em} \geq 0.01$)では信頼性が確認されているが、 Φ_{em} が小さい試料、または近赤外で発光する物質では、測定値の信頼性は明らかにされていない。そこで本研究では、イリジウム錯体のりん光が酸素によって顕著に消光し、量子収率と寿命が比例して低下することに着目し、量子収率の下限値の検証を行うとともに、近赤外領域での代表的発光物質であるインドシアニングリーンの絶対発光量子収率測定を行った。

【実験】Fig. 1 に、本研究で使用した絶対発光量子収率測定装置(Hamamatsu, C9920-02)を示す。この装置はモノクロ光源、積分球、背面照射型 CCD を検出器とするマルチチャンネル検出器からなる。積分球の内壁には、250-2500nm の波長範囲で 95%以上の反射率を持つ樹脂(スペクトラロン)がコーティングされており、試料の発光を積分球内で均一化することで、光の屈折や偏光特性などを考慮する必要がなくなる。Fig. 2 に、測定に用いたイリジウム錯体およびインドシアニングリーンの構造式と略称を示す。イリジウム錯体は項間交差収率を 1 と仮定でき、りん光量子収率 Φ_p とりん光寿命 τ_p には比例関係が成り立つため、以下の式を用いて空気飽和下のりん光量子収率の理論値の算出を行い、実測値と比較することで検証を行った。

$$\Phi_p = \frac{\Phi_p^0 \times \tau_p}{\tau_p^0} \quad \begin{array}{l} \Phi_p^0, \tau_p^0: \text{脱気下のりん光量子収率、りん光寿命} \\ \Phi_p, \tau_p: \text{空気飽和下のりん光量子収率、りん光寿命} \end{array}$$

イリジウム錯体の測定では 360nm、インドシアニングリーンの測定では 760nm の励起光を用い、室温溶液中で測定を行った。溶媒には、アセトニトリル(MeCN)、エタノール(EtOH)、メタノール(MeOH)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、水(H₂O)を用いた。

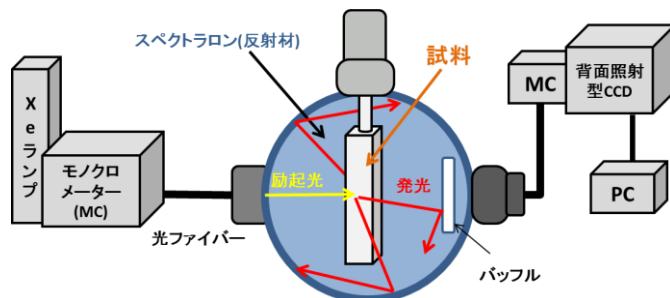


Fig. 1 絶対発光量子収率測定装置の概略図

りん光寿命および蛍光寿命は、時間相関単一光子計数法に基づく発光寿命測定装置 (Hamamatsu, C11367G) を用いて測定を行った。励起光には LED 光源を用い、イリジウム錯体の測定には 365nm、インドシアニングリーンの測定には 520nm の波長を使用した。溶媒は、量子収率測定と同様の溶媒を使用した。

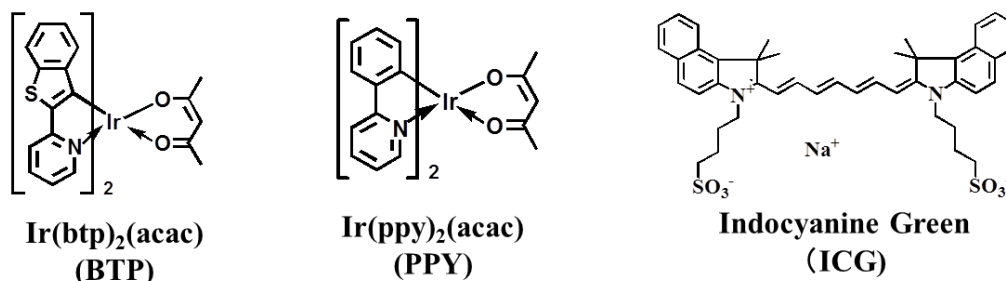


Fig. 2 本研究で用いたイリジウム錯体およびインドシアニングリーンの化学構造

【結果と考察】 Fig. 3 に、BTP の吸収・りん光スペクトルを示す。Fig. 3 より、脱気条件下に対して空気飽和下では、りん光強度が著しく減少していることが分かる。また、Fig. 4 にりん光の減衰曲線を示す。減衰曲線は単一指数関数的減衰に従っており、1 成分の寿命であることが分かる。これらの結果を基に、空気飽和下のりん光量子収率の理論計算値および、測定精度の評価を行った。その結果を Table 1 に示す。誤差は 5% 以内と十分に信頼出来る結果が得られ、MeCN 中のりん光量子収率が 0.0037 でも信頼性があると考えられるため、下限値は、0.005 以下と見積もることができる。PPY でも同様な結果が得られた。

発表では、ICG の蛍光量子収率および蛍光寿命の測定結果についても議論したい。

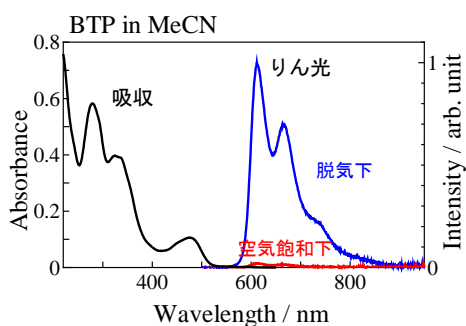


Fig. 3 BTP の吸収・りん光スペクトル

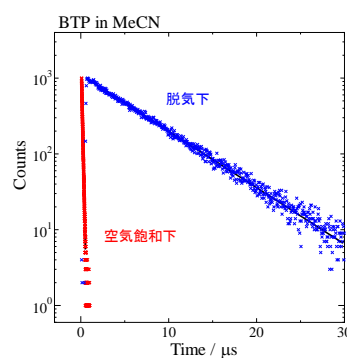


Fig. 4 BTP のりん光減衰曲線

Table 1 BTP のりん光量子収率下限値の評価

溶媒	Φ_p		τ_p		Φ_p (理論計算値)	誤差率
	空気飽和下	脱気下	空気飽和下/ns	脱気下/ μs		
THF	0.0052	0.32	90.0	5.80	0.0050	3.4%
EtOH	0.0050	0.27	100.0	5.70	0.0051	1.9%
MeCN	0.0037	0.27	80.0	5.90	0.0037	0.8%
DMSO	0.0200	0.31	340.0	5.20	0.0205	1.7%

【参考文献】

- 1) K. Suzuki *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 9850-9860 (2009).