

等温発光測定による低温における 紫外線照射ポリエチレンテレフタレート (PET) のトンネリング再結合発光

合田一夫*, 巴合提・杜瓦米提**, 鈴木辰三郎***

Tunneling Recombination Luminescence of Polyethylene Terephthalate UV-irradiated at Low Temperature as Studied by ITL Measurement

Kazuo GODA, Bahet DUAMET and Tatsusaburo SUZUKI

Time dependence of the intensity of isothermal luminescence (ITL) from polyethylene terephthalate irradiated with ultra-violet (UV) light at low temperature was observed over a long period of time after irradiation. The decay behavior of ITL (fluorescence band) is similar to that obtained in γ -irradiation, so that the decay obeys the decay function $I(t) = I_0 / (1 + at)^m + P \exp(-Qt)$ as a function of time t .

The ionization process in UV irradiation can be considered to be two-step ionization via lowest triplet state and the ITL can be interpreted as recombination luminescence of the cation-electron pair through electron tunneling to cation.

The quantity P/I_0 from the decay function in UV irradiation is larger than that in γ -irradiation. As the initial distribution of cation-electron pairs with the separation distance, formed just at the end of irradiation, can be given by Laplace inverse transformation of the ITL decay function based on an electron tunneling model, the result of experiment suggests that the ratio of the number of electrons trapped in short region of the distribution to that in long region is larger than the ratio in γ -irradiation.

1. はじめに

低温で固体に放射線を照射し、照射終了後同温で一定に保つと長時間にわたり弱い発光が観測されることがある。この発光を等温発光 (Isothermal luminescence; ITL) という。

我々のグループは有機分子であるポリエチレンテレフタレート (PET) やポリエチレンアジペート (PEA) に 77 K で γ 線を照射し ITL を長時間にわたり観測し、その強度

*理工学部講師 放射線物理学

**新疆教育学院物理学部。中国新疆ウイグル自治区政府派遣研究員として 1990 年 4 月 10 日に来日し、2 年間明星大学理工学部物理学科の固体分子物性研究室で研究を行った。

***いわき明星大学学長 放射線物理学

この研究は、大学院生金沢恭士氏、大野秀樹氏、三浦寛之氏との共同研究である。

が、照射終了からの時間を t として

$$I(t) = I_0 / (1 + \alpha t)^m, \quad m > 1 \quad (1)$$

となることを示した^{(1),(2),(3)}。しかし、初期の数分間の ITL は(1)式とのずれがあり、最近、浜等により X 線照射の場合(1)式の代わりに

$$I(t) = I_0 / (1 + \alpha t)^m + P \exp(-Qt), \quad m > 1 \quad (2)$$

で表すと良く一致すると報告された⁽⁴⁾。 γ 線照射の場合も(2)式で表されることが確かめられた。

この ITL は、照射によるイオン化で生成した捕捉電子が親陽イオンへトンネリング再結合することによる再結合ルミネセンスとされた。捕捉電子とは、イオン化による電子がマトリクス中で運動エネルギーを失うとそのクーロン力により周りの極性分子を配向し、ポテンシャル障壁を形成し捕捉されたものである。陽イオンと再結合すると励起分子となりルミネセンスを発生し基底状態に遷移する。ルミネセンス強度 $I(t)$ と時間 t に存在する陽イオン-電子対の数 $N(t)$ との関係は

$$I(t) = -\lambda dN/dt \quad (3)$$

で、 λ は発光量子収率である。トンネリング速度定数は Mikhailov によるモデルでは対間の距離 r の関数として

$$K(r) = \nu \exp(-\beta r), \quad \beta = 2(2MV_0)^{1/2} / \hbar \quad (4)$$

となる。ここで ν は振動数因子、 M は電子質量、 V_0 は捕捉電子に対するポテンシャル障壁の高さである。対間距離 r 、時間 t で存在する対の数 $n(r, t)$ の減衰は擬一次反応として

$$dn(r, t)/dt = -K(r)n(r, t)$$

から

$$n(r, t) = n(r, 0) \exp[-K(r) \cdot t] \quad (5)$$

となり、

$$N(t) = \int_0^\infty n(r, 0) \exp[-K(r) \cdot t] dr \quad (6)$$

となる。式(3)、(4)、(6)の関係を用いて、測定によって得られる減衰式 $I(t)$ から照射終了時の対間距離分布 $n(r, 0)$ が求まる。(1)式の減衰式の場合、減衰式の逆ラプラス変換から照射終了直後の対間距離分布が求められ、

$$n_1(r, 0) = [\beta I_0 / \lambda \alpha^m \Gamma(m)] \nu^{m-1} \exp[-(m-1)\beta r - (\nu/\alpha) \exp(-\beta r)] \quad (7)$$

となる^{(1),(2)}。ここで $\Gamma(m)$ はガンマ関数である。照射終了時のイオン対分布は一般にその後起こるであろう化学反応に影響を及ぼすであろう。このような点からも対分布を知ることは重要である。

今回我々は γ 線、X線より光子エネルギーが小さく、イオン化エネルギーが小さい紫外線をPETに照射したところ、照射終了後からのITLが観測され、その強度の減衰式は(2)式に従い、(2)式のパラメーター、 P と I_0 の比、 P/I_0 が γ 線、X線照射の場合より大きくなることを見いだした。そして、光イオン化過程、陽イオン-電子対分布について検討した。また、ITL全ルミネセンスにはUV照射の場合、照射終了後短時間の間は再結合によるルミネセンス以外にUV照射励起による燐光成分が重なっている可能性がある。燐光は、励起一重項状態から項間交差を経て励起三重項状態となりこれから基底状態に遷移するときの発光で、禁制遷移のため発光の寿命が長い(図2参照)。UV照射励起による蛍光成分の寿命は非常に短いのでITLの蛍光成分強度を測定することによって再結合によるルミネセンスの研究を行った。

2. 実験

試料としてポリエチレンテレフタレート(PET), $[-O-(CH_2)-O-CO-\phi-CO-]_n$ を用いた。市販の東レミラーであり、 $250\mu m$ の厚さの透明フィルムである。

27 mm ϕ の試料をクライオスタット(CN-HR, テクノロ工業)の試料台に取りつけ、液体窒素の熱伝導により 95 K で実験を行った。照射は超高圧水銀ランプ(USH-250D, ウシオ電機)で、照射率は 850 mW/cm^2 、照射時間は20分で行った。発光は、照射終了後直ちに試料面をクライオスタットのハンドルで回転させ照射とは別の窓から光電子増倍管(R292, 浜松ホトニクス)で測定した。信号は直流増幅器(TR8641, アドバンテスト)で電流増幅・電圧変換後、ローパスフィルターを通し、デジタルエレクトロメータ(R8240, アドバンテスト)で測定し、パーソナル・コンピュータでデータ処理した。ブロック図を図1に示す。蛍光成分測定のためのフィルターはUV-D33S(東芝)を用いた。これは $250\text{--}400\text{ nm}$ の光を透過する。

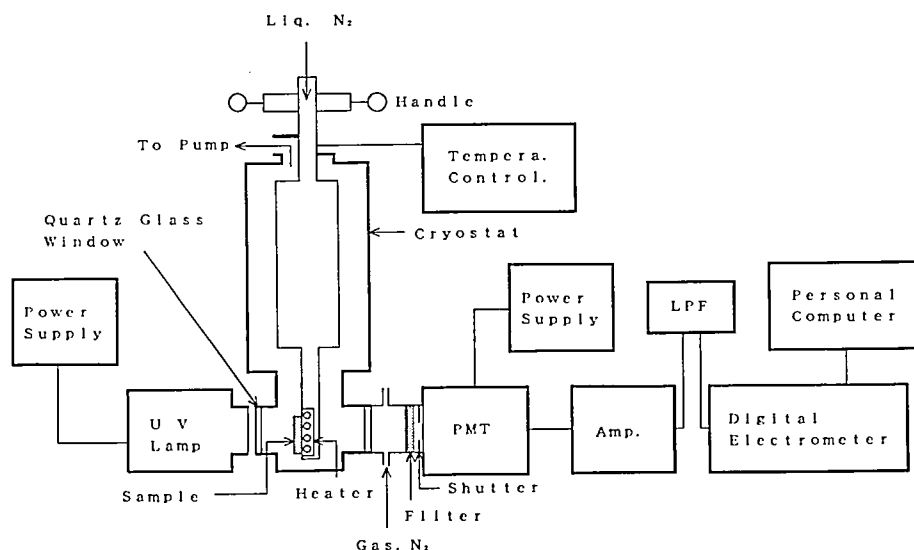


Fig. 1 Block diagram of experimental arrangement for ITL measurement.

3. 結果と検討

ITL 強度は照射終了数分後にタングステンランプによる可視光を照射したところかなり減少し、紫外線照射によっても γ 線、X 線と同様に捕捉電子が生成されていることが分かった。

紫外線照射によるイオン化過程は励起三重項状態を経ての二段階光子電離と解釈される。PET の通常の発光スペクトルは蛍光 (350–500 nm) と燐光 (400–600 nm) からなり⁽¹⁾、励起三重項状態が形成されることが分かっている。図 2 に $h\nu$ と $h\nu'$ の 2 光子の吸収によるイオン化過程を示す。

図 3 は ITL の、全ルミネセンス強度と蛍光強度を示したものである。照射終了後わずかの間、減衰曲線の形に差異があり、全ルミネセンス強度には再結合発光の他に UV 照射励起による燐光があることが分かる。

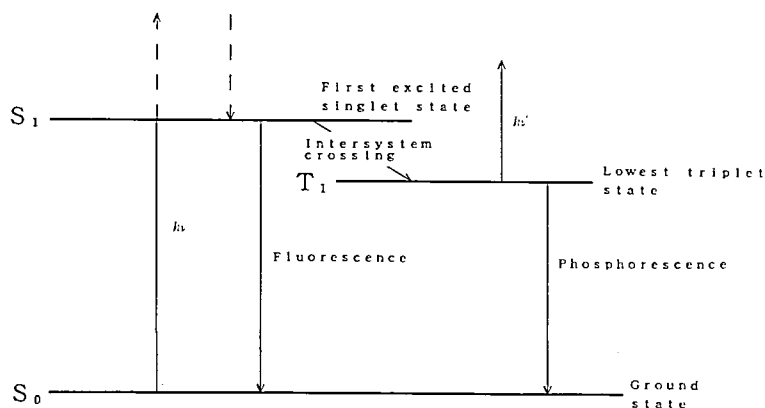


Fig. 2 Schematic diagram for two-step ionization.

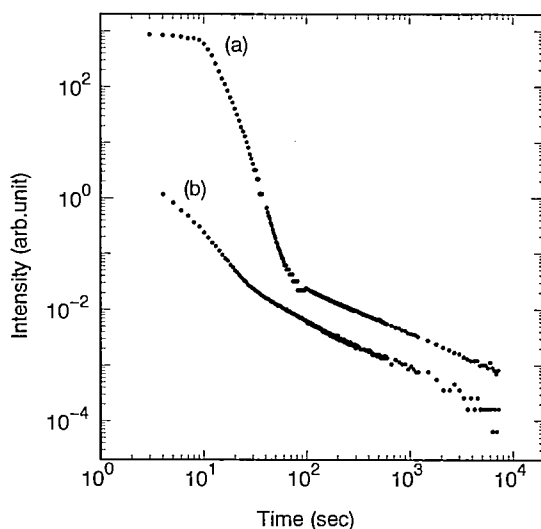


Fig. 3 ITL decay observed at 95 K for PET irradiated by ultraviolet light at 95 K;

(a) Total luminescence intensity; (b) Fluorescence intensity.

ITL 蛍光強度の減衰曲線は照射終了後、短時間側と長時間側まである 2 成分に分離でき、短時間側の成分は (2) 式の右辺の第 2 項

$$I_2 = P \exp(-Qt) \quad (8)$$

と表される。長時間側まである成分は紫外線照射の場合、長時間経過すると発光量が小さくなり測定精度が悪くなるため (2) 式の右辺の第 1 項

$$I_1 = I_0 / (1 + \alpha t)^m, \quad m > 1 \quad (9)$$

で表されるかの判定が難しい。しかし、 γ 線照射 PET の ITL は (2) 式に従い、紫外線

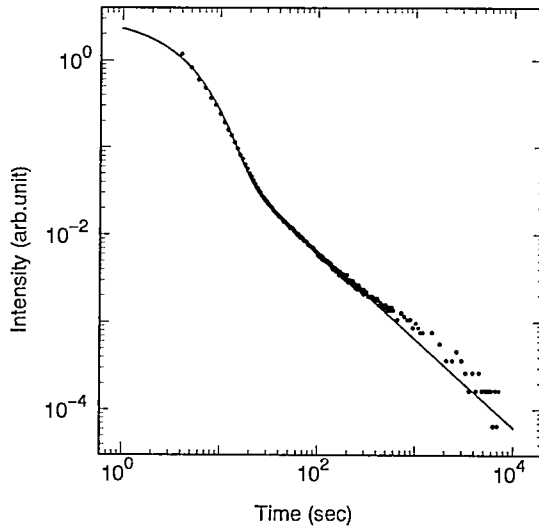


Fig. 4 Fluorecscence decay in ITL and simulation curve (solid line) .

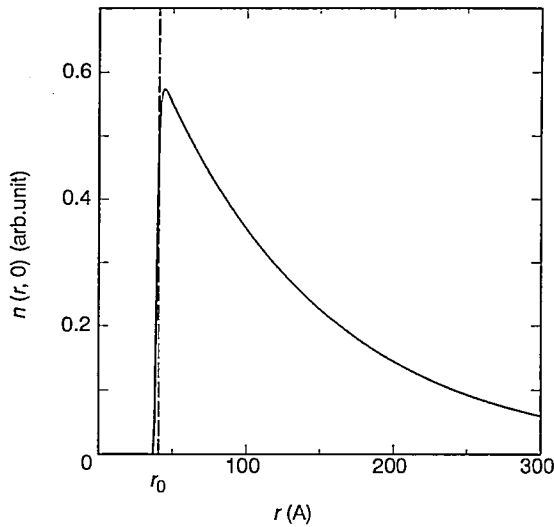


Fig. 5 Initial distribution of cation-electron pair separation distances.

照射でも捕獲電子の生成，発光中心が同じことから，この場合も (2) 式で表されることができると考えられる。図 4 に示したのは (2) 式でシミュレートしたものである。 $(m=1.01, \alpha=0.85 \text{ sec}^{-1}, I_0=0.58, P=2.6, Q=0.26 \text{ sec}^{-1})$ 照射終了後長時間側を除いて観測値と良く一致している。

照射終了直後の陽イオン-電子対距離分布は I_1 からは (7) 式となり， I_2 からは

$$n_2(r, 0) = P\delta(r_0)/\lambda Q, K(r_0) = Q \quad (10)$$

となる^{(3),(4)}。ただし， δ はディラック関数である。図 5 に捕獲電子に対するポテンシャル $V_0=0.75 \text{ eV}$ として得られた陽イオン-電子対の初期距離分布を示す。実線は (7) 式から，破線は (10) 式から得られたものである。 I_2 からはイオン対間距離一定の分布が得られ，この距離は $r_0=40.3 \text{ \AA}$ となる。この分布は I_1 からのものの短距離側にあることが分かる。 V_0 の値に分布をもたせれば対間距離分布も広がる。UV 照射の場合， γ 線，X 線に比べ，(2) 式の P/I_0 の値が大きく，このことは対間距離の短いものの収量が多いことを示している。

再結合では直接的に多重度が形成され，このときの一重項と三重項の割合は統計的比率 1:3 である。PET の ITL 発光スペクトルの燐光・蛍光成分の比は通常の光励起の発光スペクトルの場合に比べ燐光成分の割合が多いことが分かっている⁽¹⁾。

減衰関数の照射条件依存性については， γ 線，X 線照射の場合，減衰関数中のパラメーターの値が照射時間，線量率に依存するが^{(1),(2),(3)}，紫外線照射の場合，本照射率の程度ではこれらによる依存性が見られなかった。これは本測定照射率が非常に大きいためと考えられる。

4. 謝辞

本実験の一部は著者らの指導の下に 1990, 1991, 1992 年度卒研究生によって進められたものである。感謝の意を表します。

巴合提中国新疆ウイグル自治区政府派遣研究員に研究の機会を与えられた児玉三夫学長ならびにご援助を頂いた木原太郎物理学科主任教授，助言を頂いた早稲田大学浜義昌教授に深謝致します。

参考文献

- 1) Y. Hama, Y. Kimura, M. Tsumura and N. Omi, Chem. Phys. Vol. 53, 115, 1980
- 2) Y. Hama and K. Gouda, Radiat. Phys. Chem. Vol. 21, No. 1-2, 185, 1983
- 3) K. Gouda and Y. Hama, Radiat. Phys. Chem. Vol. 26, No. 3, 285, 1985
- 4) 宮沢，朝倉，浜，第 33 回放射線化学討論会講演要旨集，113，1990
- 5) 大野，バハト，合田，浜，第 34 回放射線化学討論会講演要旨集，85，1991