

凝集誘起発光特性を示す蛍光体を用いた有機液体シンチレータの フォトルミネッセンスおよびシンチレーション特性調査

渡邊晶斗, 越水正典, 藤本裕, 浅井圭介
東北大学大学院工学研究科応用化学専攻

Investigating the photoluminescence and scintillation characteristics of liquid scintillators using a phosphor exhibiting aggregation-induced-emission characteristics

A. Watanabe, M. Koshimizu, Y. Fujimoto, K. Asai

Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Tohoku University

Herein, to develop a high light-yield liquid scintillator, we fabricated liquid scintillators using a phosphor that exhibits aggregation-induced emission (AIE) properties. A maximum light yield of 1200 photons/MeV was achieved by adding 15 g/L of phosphor to toluene. In addition, the energy transfer efficiency from the solvent to the phosphor was improved by adding phosphor (15 g/L or more). This indicates that when phosphor exhibiting AIE properties is used, a high light-yield liquid scintillator, which does not depend on the concentration quenching, may be developed.

1. 緒言

放射光施設の需要増大に伴い、高速応答性を有する放射線検出器の開発が求められている。有機液体シンチレータは、数ナノ秒の蛍光寿命を有することから、この要求に応える放射線検出器の要素となる材料として注目を集めている。

有機液体シンチレータは、主として芳香族炭化水素化合物から成り、通常、有機溶媒と蛍光体分子から構成される。当該シンチレータの発光（シンチレーション）過程は、フェルスター共鳴エネルギー移動（FRET）で説明される¹⁾。荷電粒子が照射されると、溶媒分子が励起され、そのエネルギーが、溶媒-溶媒間、あるいは溶媒-蛍光体間で移動し、結果として励起された蛍光体が基底状態に戻る。この際に放出される光子を光電子増倍管

(PMT) で検出することにより、放射線の計測が可能になる。この過程を踏まえると、最終的に得られるシンチレーション光子数

(N_p) は、次式で得られる²⁾。

$$N_p = N_e S Q \quad (1)$$

ここで N_e は励起された溶媒分子数、 S はエネルギー移動の効率、 Q は蛍光体の蛍光量子収率である。

有機シンチレータにおいては、他のシンチレータ（特に無機結晶のもの）と比較して、シンチレーション収率が低い。この原因の一つとして、エネルギー移動効率の低さがあげられる。有機蛍光体の濃度増大で、エネルギー移動効率は向上するものの、通常有機蛍光体の場合、高濃度条件下では濃度消光が生じ、結果としてシンチレーション収率が低下してしまう。

我々は、この濃度消光を回避するために、凝集誘起発光（AIE）の利用を案出した。AIE は、固体中や高濃度液中での凝集状態においてのみ見られる強い発光現象である³⁾。本研究では、AIE 性を示す蛍光体を用い高発光量の液体シンチレータの開発を企図した。

2. 実験

溶媒としてトルエン、AIE 特性を示す蛍光

体としてテトラフェニルエチレン (TPE) (ともに市販品) を使用した。トルエンに TPE を 5, 10, 15, 20, 25, 30 g/L 溶解させて, 蛍光体濃度の異なる液体シンチレータ 6 種類を得た。

これらを試料とし, 吸収スペクトルを測定した。また, フォトルミネッセンス (PL) 特性評価として, 励起蛍光スペクトル, PL 減衰時間プロファイル, PL 量子効率の測定を行った。更に, シンチレーション特性評価として, X 線励起発光スペクトル, ^{137}Cs - γ 線照射パルス波高分布の測定を行った。

3. 実験結果および考察

図 1 に, 作製した液体シンチレータの吸収スペクトルを示す。全試料において, 400 nm より短波長の領域で蛍光体の吸収に由来する吸収が認められた。また, 蛍光体濃度が 5 g/L から 30 g/L に増大するにつれて, 吸収端が 350 nm から 370 nm まで長波長側へシフトした。

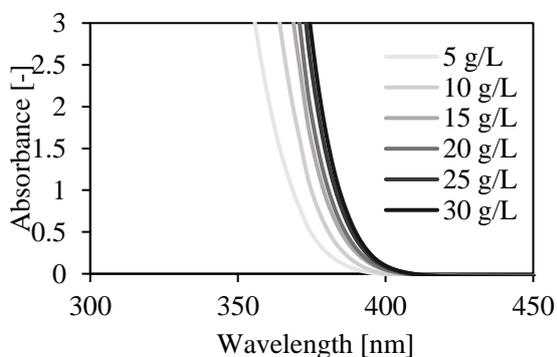


図 1. 作製した液体シンチレータの吸収スペクトル。

図 2 に, 液体シンチレータの励起スペクトルを示す。全試料において 370 nm から 500 nm にかけて励起帯が観測された。また, 励起帯のピーク波長は, 蛍光体濃度の増加に伴い, 400 nm から 420 nm まで長波長側にシフトした。これは, 吸収スペクトルにおける吸収端の長波長シフトの影響を受けて生じたものと考えられる。図 3 に, 作製した液体シンチレータの蛍光スペクトルを示す。測定時の

励起波長を, 各々の蛍光体濃度の励起ピークの波長に設定した。5 及び 10 g/L の試料においては, 440, 460, 及び 500 nm に 3 つのピークをもつ蛍光スペクトルが観測された。15 g/L 以上では, 440 及び 460 nm のピークの強度が低下し, 20 g/L 以上では, 500 nm に単独ピークを持つスペクトルに変化した。当該変化は, 蛍光体濃度増大に伴う吸収端の長波長シフト (図 1) による蛍光体自己吸収の増大がもたらしたものと考えられる。PL 蛍光量子収率の測定値は, 5, 10, 15, 20, 25, 30 g/L において各々 3.0, 3.4, 1.1, 1.0, 1.7, 1.2% であった。蛍光体濃度の増大に伴って向上した蛍光量子収率は, 15 g/L を超えると却って減少に転じた。

溶媒から蛍光体へのエネルギー移動の様態を調べるために, トルエンの励起波長 255 nm における蛍光スペクトルを測定した。結果を図 4 に示す。全試料において 500~530 nm において蛍光帯が観測された。5 及び 10 g/L の試料においても 440 及び 460 nm の蛍光ピークは観測されなかったため, 低濃度においては, 溶媒励起と蛍光体直接励起との間で, 発光挙動が異なることが分かった。

図 5 に, 作製した液体シンチレータの PL 減衰時間プロファイルを示す。2 成分の指数関数的減衰曲線を用いてフィッティングを行った。表 1 に, 得られた減衰時定数を示す。全試料において, 主たる減衰時定数は数ナノ秒程度であり, この値は以前に TPE 結晶で得られた値 (1.7 および 6.1 ns⁴) と類似していることから, 本研究で観測された蛍光は TPE によるものと推測される。また, シンチレーションにおいても同様の発光が期待されるため, 得られた試料は, シンチレータとして的高速応答性をも有するものと考えられる。

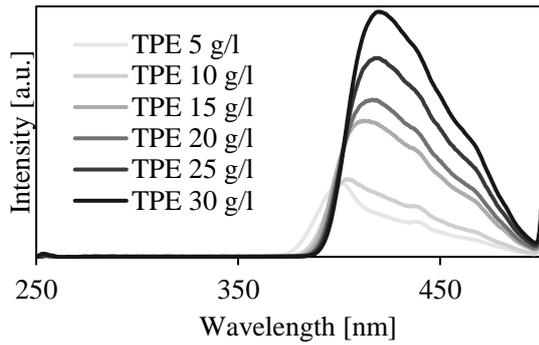


図 2. 作製した液体シンチレータの励起スペクトル
($\lambda_{\text{ex}} = 500 \text{ nm}$).

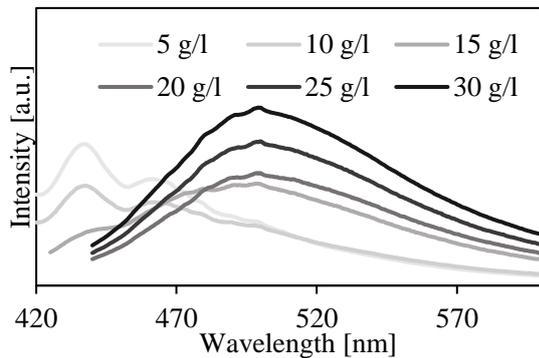


図 3. 作製した液体シンチレータの蛍光スペクトル
(5, 10 g/L: $\lambda_{\text{em}} = 400 \text{ nm}$, 15g/L: $\lambda_{\text{em}} = 410 \text{ nm}$,
20~30 g/L: $\lambda_{\text{em}} = 420 \text{ nm}$).

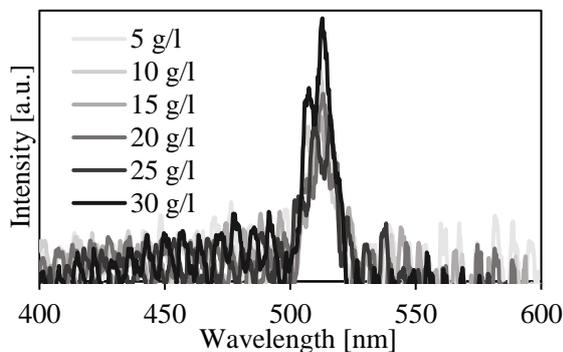


図 4. トルエンの励起波長における蛍光スペクトル
($\lambda_{\text{ex}} = 255 \text{ nm}$).

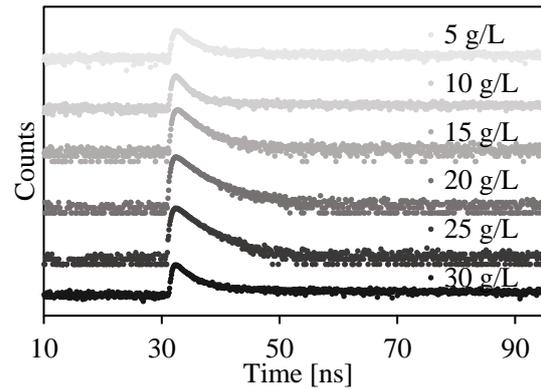


図 5. 作製した液体シンチレータの PL 減衰時間プロ
ファイル ($\lambda_{\text{ex}} = 255 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 500 \text{ nm}$).

表 1. 作製した液体シンチレータの減衰時定数.

試料	τ_1 [ns]	τ_2 [ns]
5 g/L	1.6 (92%)	9.2
10 g/L	1.2 (92%)	8.3
15 g/L	1.6 (91%)	5.6
20 g/L	1.7 (92%)	5.4
25 g/L	1.5 (70%)	3.6
30 g/L	1.8 (87%)	5.6

図 6 に、作製した液体シンチレータの X 線励起発光スペクトルを示す. 全試料で観測された 500 nm 付近にピークをもつ発光帯は、トルエン励起時の蛍光帯と類似している. これは、当該 (X 線) 励起で蛍光体由来の発光が観測されたことを示唆する.

図 7 に、 ^{137}Cs - γ 線を照射した際のパルス波高分布を示す. 発光量 (1 MeV のエネルギー付与によって得られるシンチレーション光子数) を、スペクトル端でのチャンネル数を用いての、市販プラスチックシンチレータである NE-142 (発光量: 5200 photons/MeV) との比較により算出した. その結果を表 2 に示す. 発光量は、15 g/L の試料において最大となり、その値は 1200 photons/MeV であった. さらに濃度を (20 g/L 以上にまで) 高めると、発光量は低下した. これは、高濃度域における PL 量子収率の低下と符合する.

次に、(1)式に基づくエネルギー移動効率 S

に関する考察を述べる。同一溶媒を使用したことから N_e は一定であるため、得られた発光量と PL 量子収率を用いて、エネルギー移動効率 S を相対値として算出した。このエネルギー移動効率の濃度依存性を図 8 に示す。5 及び 10 g/L と比較して、15 g/L 以上ではエネルギー移動効率が高くなる事が分かる。これは、AIE 特性を示す蛍光体の採用で、高濃度溶液でのエネルギー移動効率を向上させ得る事を示す。

また、従来の蛍光体においては、発光量が最大となる蛍光体濃度は 5 g/L と報告されており⁵⁾、AIE 特性を示す蛍光体の採用は、さらなる高濃度添加を可能にし得ることも示唆する。

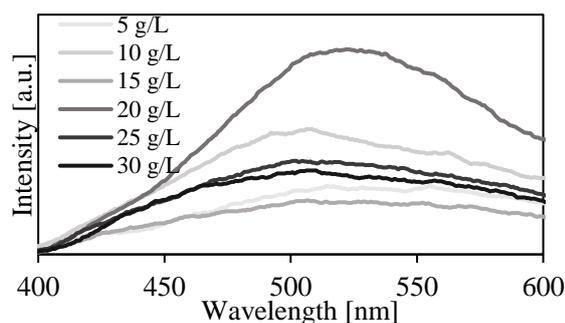


図 6. 作製した液体シンチレータの X 線励起発光スペクトル。

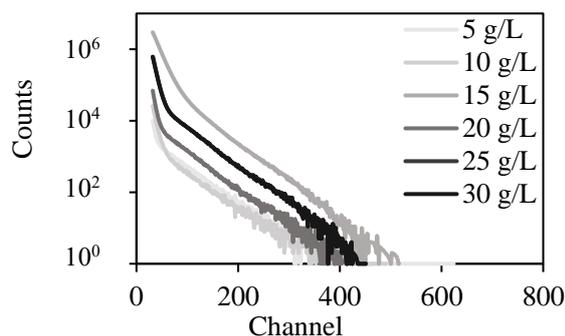


図 7. 作製した液体シンチレータの ^{137}Cs - γ 線照射パルス波高分布。

表 2. 作製したシンチレータの発光量。

試料	発光量 (photons/MeV)
5 g/L	990
10 g/L	990
15 g/L	1200
20 g/L	1000
25 g/L	1100
30 g/L	1100

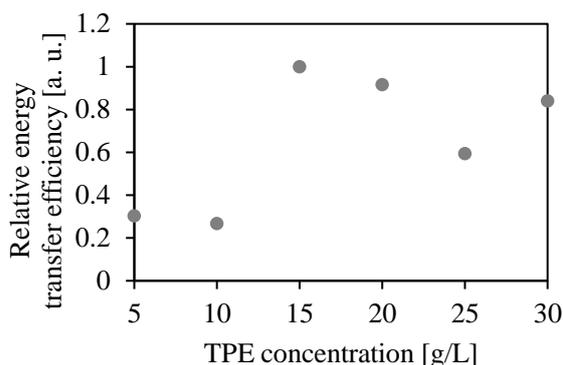


図 8. エネルギー移動効率の濃度依存性。

4. 結言

凝集誘起発光特性を示す蛍光体であるテトラフェニルエチレンを用いた液体シンチレータの開発を試みた。作製したシンチレータは、当該蛍光体の 15 g/L 添加で最大の発光量を示した。この値は、従来の蛍光体の最適添加量 5 g/L を上回った。また、当該蛍光体の採用は、高濃度溶液でのエネルギー移動効率を向上させ得ることが示された。

5. 参考文献

- 1) T. Förster, Ann, Phys., 437, 55 (1948).
- 2) A. Lempicki, et al., Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A, 333, 304 (1993).
- 3) J. Luo, et al., Chem. Comm., 18, 1740 (2001).
- 4) A. Magi, et al., Radiat. Meas., 137, 106401 (2020).
- 5) C. Buck, et al., J. Phys. G: Nucl. Part. Phys., 43 093001 (2016).