

## 二重発光を示す含臭素ポリイミドの高圧下における光物理過程の解析

(東工大・物質理工) ○磯田 隆一・武藤 江一朗・土井 真里奈・石毛 亮平・安藤 慎治

### 【要旨】

燐光発光を示すポリイミド (PI) の凝集状態と発光機構の相関の解明を目的として、蛍光発光性 PI (BP-PI), 燐光発光性 PI (DBr-PI) およびそれらの低分子イミド化合物 (BP-MC, DBr-MC) のポリメタクリル酸メチル (PMMA) 分散膜の高圧下における各種光学測定を行い、吸光度の影響を排除した量子収率を算出した。圧力印加に伴う燐光量子収率の増大は、分子運動の抑制と項間交差 (ISC) が促進される励起準位への遷移確率の増加の2つの効果が、分子間の励起エネルギー移動の効果を上回ることに起因することを明らかとした。

### 【緒言】

我々はこれまでに、脂環式ジアミンと芳香族酸二無水物からなる半芳香族PIが蛍光を示し、半芳香族PIへの重ハロゲンの導入により室温燐光を示すことを報告してきた<sup>[1][2]</sup>。高分子材料の光学特性は、その化学構造のみならず分子鎖の凝集状態にも強く依存することが知られており、蛍光性ポリイミド (PI) への「静水圧印加」は、分子間距離の減少に伴う励起エネルギー移動の促進により蛍光強度が減少する<sup>[3]</sup>。一方、芳香族酸二無水物部に重原子の臭素原子を導入した燐光性PIの燐光強度  $I_P$  は、分子運動による三重項励起子の熱失活 (無輻射失活) と競合するため、0.9 GPa 以下では増大し、より高圧域では減少に転じることを報告した<sup>[4]</sup>。本研究では、異なる励起光源を用いて発光スペクトルを測定し、各励起波長における相対量子収率の圧力依存性の比較から、高圧下における燐光性PIの光物理過程を解明することを目的とした。

### 【実験】

測定試料として DBr-PI, BP-PI 薄膜, および DBr-MC, BP-MC を 1 wt% の重量分率で PMMA に分散させた薄膜を用いた (Fig. 1)。加圧装置であるダイヤモンドアンビルセル (DAC, Fig. 2) に薄膜, 圧媒 (Daphne 7575, 出光興産), ルビー片を充填し, 大気圧 ~ 8.0 GPa までの静水圧を印加した状態において, UV-vis 光吸収・発光スペクトル, 発光寿命を測定した。なお, セル内部の圧力はルビーの蛍光波長により校正した<sup>[5]</sup>。

UV-vis 光吸収スペクトルの吸収端の赤方偏移から, 遷移エネルギー変化  $\Delta E(P)$  を算出した。各圧力下における吸光度 0.1 に達する波長  $\lambda(P)$  (nm) から相対的な遷移エネルギー  $E(P)$  (eV) を式 (1) から算出し, 大気圧下における遷移エネルギー  $E(0.1 \text{ MPa})$  との差を  $\Delta E(P)$  と定義した (式 (2))。

$$E(P) = 1239.8 \times \frac{1}{\lambda(P)} \quad (1)$$

$$\Delta E(P) = E(P) - E(0.1 \text{ MPa}) \quad (2)$$

また, 各圧力下における相対量子収率  $\Phi(P)$  を, 発光スペクトルの積分強度  $I(P)$  を励起波長の吸光度  $A(P)$  で規格化した値が量子収率に比例すると仮定し, 式 (3) より算出した。

$$\Phi(P) = \Phi(0) \times \frac{I(P)/A(P)}{I(0)/A(0)} \quad (3)$$

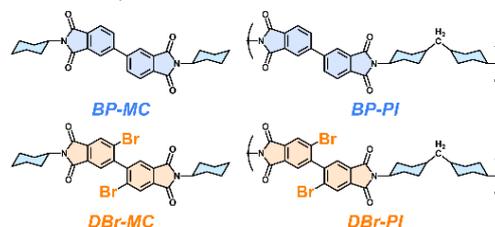


Fig. 1 Chemical structures of MCs and PIs.

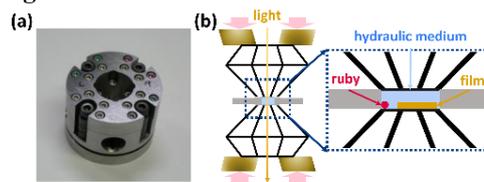
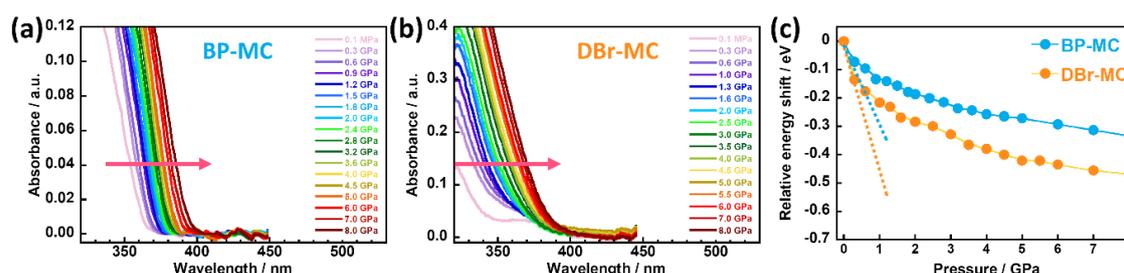


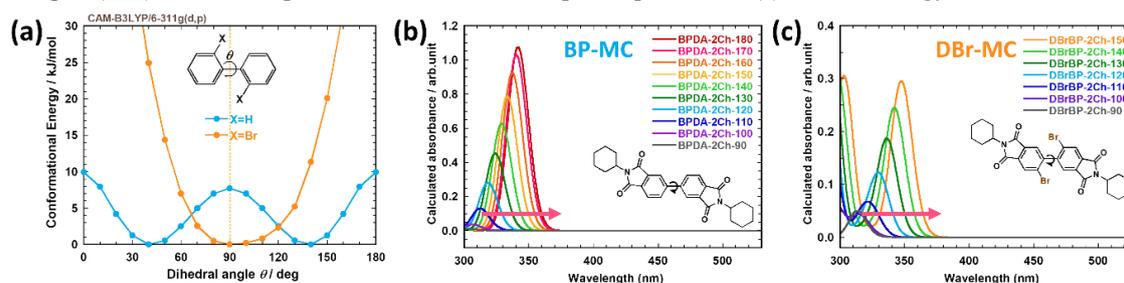
Fig. 2 (a) Photograph and (b) cross-sectional schematic of the DAC.

【結果と考察】

MC 分散膜の UV-vis 光吸収スペクトルを **Fig. 3 (a, b)** に示す. DBr-MC は BP-MC に比べ短波長域に吸収端を示した. これはビフェニル部への臭素原子の導入によりビフェニルの二面角がねじれたことで  $\pi$  共役長が短縮したことに起因し, この結果は DFT 計算によるビフェニル部の二面角のポテンシャルエネルギー曲線からも支持される (**Fig. 4(a)**). 加圧とともに吸収スペクトルは赤方偏移し, **Fig.3 (c)** に示すそれらの遷移エネルギー変化は両試料とも 2.0 GPa 以下の低圧域で特に大きい. これは加圧による PMMA 中での分子鎖間の自由体積圧縮により, ビフェニル部の平面化が促進されたためと考えられる (**Fig. 4(b, c)**). また, 加圧に対する遷移エネルギー変化の大きさは BP-MC に比べ DBr-MC が大きい, これは DBr-MC のビフェニル部の二面角が BP-MC のそれよりも加圧により変化しやすいことを示唆している.

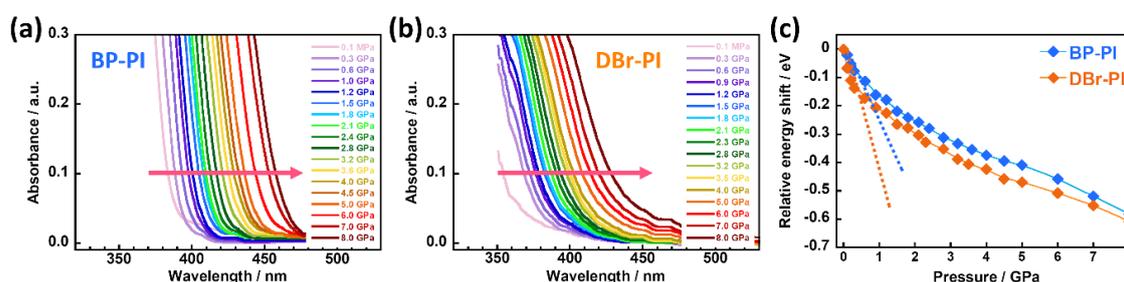


**Fig. 3 (a, b)** Pressure dependence of UV-vis absorption spectra and **(c)** relative energy shift for MCs.



**Fig. 4 (a)** Structure-optimized dihedral angles derived from DFT calculations, **(b, c)** absorption spectra from DFT calculations with dihedral angles as parameters.

PI 薄膜の UV-vis 光吸収スペクトルを **Fig. 5(a, b)** に示す. 両試料の吸収端は, 圧力増大とともに赤方偏移を示したが, **Fig. 5(c)** に示すそれらの遷移エネルギー変化の差は MC ほど顕著でない. したがって PI の吸収端の赤方偏移は, ビフェニル部の二面角の共平面化の寄与よりも, 分子間鎖距離の短縮による van der Waals 相互作用の増大の寄与が大きいと考えられる.



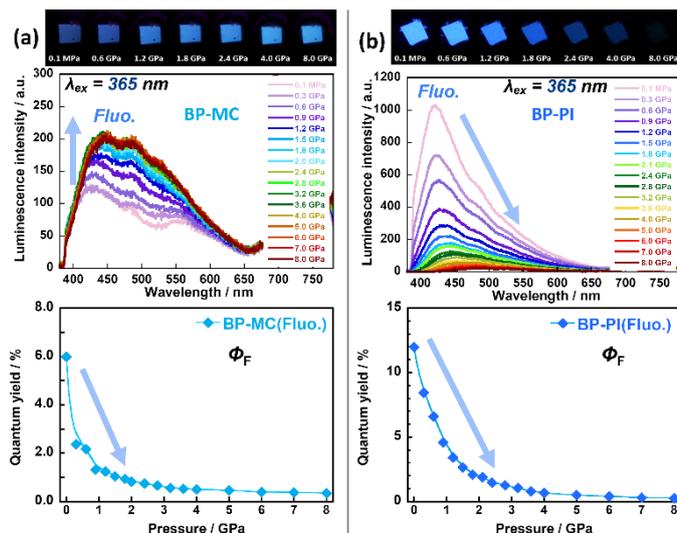
**Fig. 5 (a, b)** Pressure dependence of UV-vis absorption spectra and **(c)** relative energy shift for PIs.

蛍光発光性の BP-MC 分散膜と BP-PI 薄膜の発光スペクトルを **Fig. 6** に示す. BP-MC の蛍光強度  $I_F(P)$  は圧力増大とともに増強されたが, その蛍光量子収率  $\Phi_F(P)$  は減少したことから,  $I_F(P)$  の増強は加圧による吸収端の赤方偏移により励起波長における吸光度が増大したことに起因する. 両試料の  $\Phi_F(P)$  は, 2.0 GPa 以下の低圧域で加圧により急激に減少した. これは低圧域において分子鎖間の自由体積が優先的に圧縮されるため, Förster 機構によって一重項励起状態の分子間励起エネルギー移動が促進されたためである.

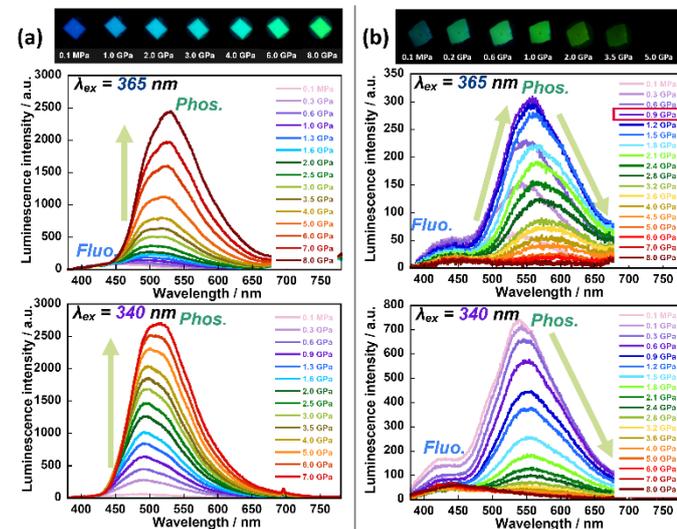
燐光発光性の DBr-MC 分散膜と DBr-PI 薄膜の発光スペクトル及び燐光量子収率  $\Phi_P(P)$  の圧力依存性をそれぞれ **Figs. 7, 8** に示す. 長波長 (365 nm) 励起時の DBr-MC の発光スペクトルは 430 nm 付近に蛍光ピーク, 530–570 nm 付近に燐光ピークを示したのに対し, 短波長 (340 nm) 励起時には燐光ピークのみを示した (**Fig. 7(a)**). これより, ISC が促進される高次の励起準位 ( $\psi^*_{ISC}$ ) の存在が示唆された. また DBr-MC の  $\Phi_P(P)$  は, 長波長励起の際には圧力増大とともに増加したが, 短波長励起の際には 3 GPa 以下で増加し, それ以上の圧力域では一定値を示した. 3 GPa 以下の低圧域における  $\Phi_P(P)$  の増大は, 分子運動の抑制による無輻射失活の低減に起因すると考えられる. 3 GPa 以上の高圧域では, 長波長励起の際には低圧域では遷移エネルギーが大きく励起されない  $\psi^*_{ISC}$  への励起が可能となったために  $\Phi_P(P)$  は増大し続け, 短波長励起の際には大気圧下にて  $\psi^*_{ISC}$  への励起が可能のため,  $\psi^*_{ISC}$  への励起子の増加率は小さいために  $\Phi_P(P)$  は一定値を示したと考えられる.

また, 360 nm で励起した際の DBr-MC の燐光寿命 ( $\tau_P$ ) の圧力依存性を **Fig. 9(a)** に示す. 1.3 GPa 以下の低圧域で急増し, それ以上の圧力域では緩やかに減少した. 燐光はマイクロ~ミリ秒単位の極めて長い発光寿命のため, 分子運動による熱失活と競合する. 低圧域における燐光寿命の急増は, 加圧による分子運動の抑制効果を顕著に受けることを反映していると考えられる. しかし, 分子運動抑制の寄与が大きくなる 1.3 GPa 以上の高圧域において,  $\langle\tau_P\rangle$  は緩やかに減少した. これは三重項励起状態から基底状態への遷移が促進されたことを示している.

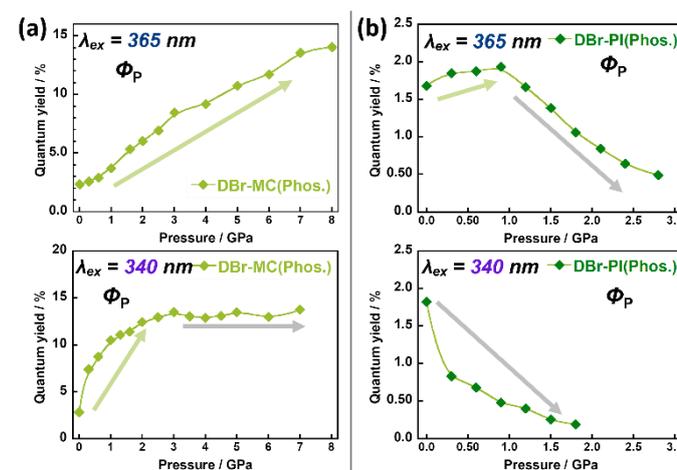
DBr-PI の発光スペクトルは励起波長によらず, 430 nm 付近に蛍光ピーク, 530–570 nm 付近に燐光ピークを示した (**Fig. 7(b)**). 長波長励起の際の DBr-PI の  $I_P(P)$  は 0.9 GPa まで増大



**Fig. 6** Pressure dependence of emission spectra and quantum yield for (a) BP-MC and (b) BP-PI.



**Fig. 7** Pressure dependence of emission spectra for (a) DBr-MC and (b) DBr-PI.



**Fig. 8** Pressure dependence of phosphorescent quantum yields for (a) DBr-MC and (b) DBr-PI.

し、大気圧下の 4.8 倍の強度を示したが、短波長励起の際の  $I_p(P)$  は加圧とともに減少した。蛍光・燐光スペクトルを Gauss 関数により波形分離し、それぞれの面積強度を算出した結果、短波長励起時は、長波長励起時に比べて蛍光に対する燐光スペクトル面積比が大きいことから、短波長励起光によって  $\psi^*_{ISC}$  まで電子が励起されることが示された。圧力印加とともに PI 間の自由体積が圧縮され、分子鎖間の相互作用が強化されることで励起状態が安定化し、遷移エネルギーは低下する。そのため長波長励起においても、加圧とともに三重項励起子が増加しうる (Fig.10)。したがって短波長励起における  $\Phi_p(P)$  は加圧とともに減少したが、長波長励起における  $\Phi_p(P)$  は 0.9 GPa で極大を示したと考えられる。

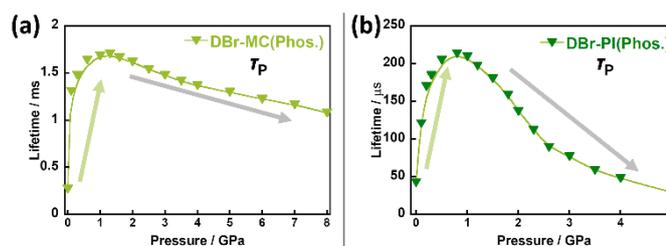


Fig. 9 Pressure dependence of the phosphorescence lifetimes of (a) DBr-MC and (b) DBr-PI. ( $\lambda_{ex} / \lambda_{em} = 360 / 510$  nm)

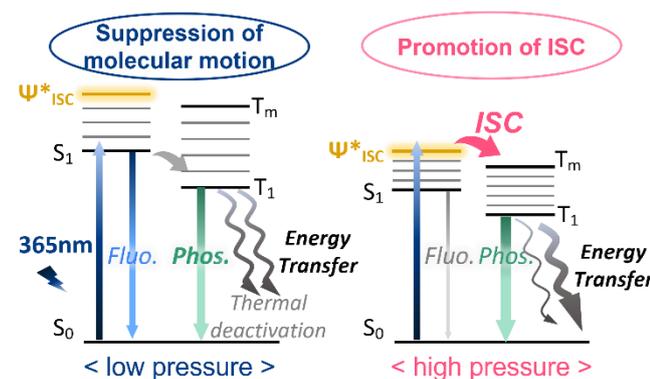


Fig. 10 Schematic diagram of the photophysical processes of DBr-PI at 365 nm excitation under high pressure.

DBr-PI の  $\langle \tau_p \rangle$  の圧力依存性を Fig. 9(b) に示す。1.0 GPa 以下の低圧域では分子運動による無輻射失活の低減により、 $\langle \tau_p \rangle$  は大幅に増大したと考えられる。また DBr-PI の  $\langle \tau_p \rangle$  の大きさは、DBr-MC 分散膜のそれよりも一桁小さい。これは PI が凝集状態にあるため、大気圧下においても三重項励起状態からの励起エネルギー移動による無輻射失活の寄与が現れるためと考えられる。一方、1.0 GPa 以上において、 $\langle \tau_p \rangle$  は DBr-MC 分散膜のそれよりも急激に減少した。DBr-PI は PI 分子鎖の自由体積が圧縮されて分子鎖間距離が短くなり、Dexter 機構に基づく励起エネルギー移動が促進されるために、急激に減少したと考えられる。

以上より、短波長励起では、電子が大気圧下においても ISC が促進される励起準位  $\psi^*_{ISC}$  まで励起されるため、加圧による ISC 効率増大の影響は小さく、励起エネルギー移動の効果が優勢となって  $\Phi_p(P)$  が減少すると考えられる。一方、長波長励起では、低圧域における分子運動の抑制と  $\psi^*_{ISC}$  への遷移確率増加の 2 つの効果が、分子鎖間距離の短縮による励起エネルギー移動促進の効果を上回るため、 $\Phi_p(P)$  が増大したと考えられる。

### 【結論】

燐光発光性 PI の高圧下における光物理過程の解明を目的として、高圧下における各種光学測定から相対量子収率を算出して考察した。高圧下において分子運動の抑制と ISC が促進される励起準位における励起子増加の効果が、励起エネルギー移動の促進の寄与を上回り、圧力誘起燐光増強を示すことを明らかとした。本研究で得られた知見は、凝集状態の制御を鍵とした特異な圧力応答性を示す新規発光性高分子材料の開発に有用と考えられる。

### 【参考文献】

- [1] J. Wakita, H. Sekino, K. Sakai, Y. Urano and S. Ando. *J. Phys. Chem. B* **113**, 15212–15224 (2009) [2] K. Kanosue et al. *Mater. Chem. Front.* **3**, 39–49 (2019) [3] K. Takizawa, J. Wakita, K. Sekiguchi and S. Ando. *Macromolecules* **45**, 4764–4771 (2012) [4] R. Isoda, K. Muto, M. Doi, R. Ishige and S. Ando. 高分子討論会予稿集 **70**, 3006 (2022) [5] G. J. Piermarini, S. Block and J. D. Barnett. *J. Appl. Phys.* **44**, 5377–5382 (1973)