

燐光性ポリイミド薄膜の超高压下における発光挙動の解析

(東工大・物質応化) ○安東 優太郎・藤原 瑛右・折田 良司・石毛 亮平・安藤 慎治

【緒言】発光性ポリイミド (PI) は高透明性・高耐熱性などの優れた特性を有していることから、太陽電池や農業用の波長変換膜への応用が期待されている[1]。最近、我々は酸二無水物部に臭素を含む半芳香族 PI が重原子効果により大きな Storks Shift を有する室温燐光を示すことを明らかにした[2]。PI の光学特性は分子鎖の凝集状態と密接な関係にあり、蛍光発光性 PI については圧力印加による発光挙動の変化が解析されている[3]。本研究では、蛍光および燐光の二重発光を示す新規 PI 薄膜に対して超高压下における発光現象を計測し、加圧に伴う凝集状態変化が一重項および三重項励起子に及ぼす影響を考察した。

【実験】測定に用いた燐光性 PI の構造式を Fig. 1 に示す。加圧装置としてダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用い、一辺約 0.15 mm の PI 薄膜に常圧～超高压 (～8 GPa) を印加した状態で蛍光／燐光スペクトル変化を測定した。

【結果と考察】Fig. 1 の PI の薄膜は非晶質であり、波長 365 nm の紫外光励起により、552 nm および 592 nm 付近に発光ピークを示した。これらは“凝集体由来の蛍光”および“単分子に由来する燐光”に帰属されている[2] (Fig. 2)。凝集体蛍光および燐光は、圧力印加に伴い発光強度が顕著に減少した (Fig. 3)。これは、圧力印加により PI 分子鎖の凝集が密になり、分子間相互作用が増大することで、無輻射失活の確率が増大したためと考えられる。また高压領域 (1.5～8 GPa) では、凝集体蛍光と燐光で発光強度の圧力に対する減衰率に差異は見られないが、1.5 GPa 以下の低压領域においては、燐光強度の減衰率が凝集体蛍光に比して大きかった (Fig. 4)。低压領域では、分子凝集の稠密化によりエネルギー移動による無輻射失活の確率が増大するとともに、蛍光性の新たな凝集体形成が促進される効果と競合するため、凝集体蛍光の減衰率が燐光に比べて低下したと考えられる。これは PI 薄膜への超高压印加が凝集体蛍光と燐光に異なる影響を及ぼすことを示した初めての例である。超高压印加により誘起される凝集体形成は、光吸収スペクトルによっても捉えられるため、現在 DAC を用いた高精度の光吸収スペクトル測定を進めている。

- [1] J. Wakita, H. Sekino, K. Sakai, Y. Urano, S. Ando *J. Phys. Chem. B*, **113**, 15212-15224 (2009).
 [2] K. Kanosue, S. Ando, *ACS Macro Lett.*, **5**, 1301-1305 (2016).
 [3] K. Takizawa, J. Wakita, S. Azami, S. Ando, *Macromolecules*, **44**, 349-395 (2011).

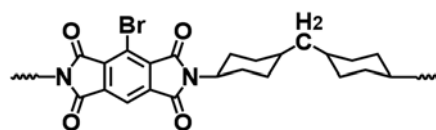


Fig. 1 Structure of phosphorescent PI.

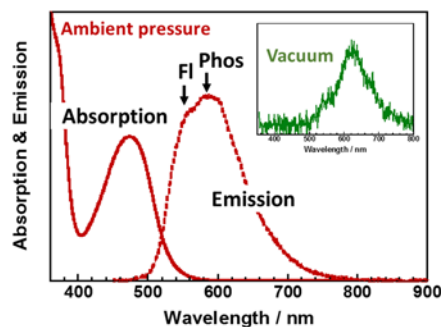


Fig. 2 UV-vis and emission spectra of phosphorescent PI film. Inset: phosphorescence spectra under vacuum condition.

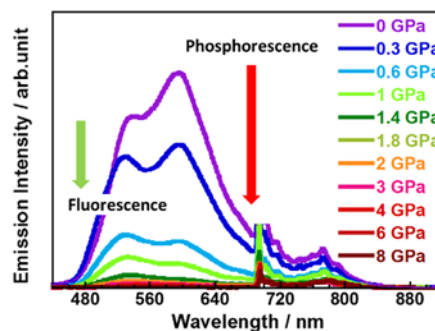


Fig. 3 Fluorescent emission spectra of PI film at elevated pressures.

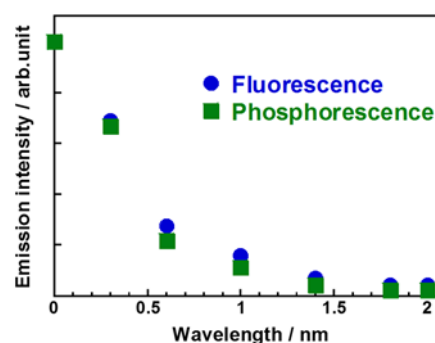


Fig. 4 Variations in emission intensity of fluorescence and phosphorescence below 2 GPa.

Pressure-Induced Changes in Phosphorescence Behavior of Polyimide Film.

Yutaro ANDO, Eisuke FUJIWARA, Ryoji ORITA, Ryohei ISHIGE and Shinji ANDO

Tokyo Institute of Technology, Dept. Chem. Sci. Eng., Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro,-ku Tokyo, Japan.

Tel: 03-5734-2889, Fax: 03-5734-2889, e-mail address: yando@polymer.titech.ac.jp