

室温燐光性イミド化合物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】室温燐光性ポリイミド (RTP-PI) は高透明性・高耐熱性などの優れた物性に加え、大きな Storks Shift を示すことから、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]. われわれは超高压を用いた分光測定に基づき RTP-PI の凝集状態と発光特性の相関について調査しており、加圧に伴う分子間エネルギー移動の促進により蛍光および燐光強度が減少すること、加えて分子構造や凝集体の有無などにより減衰挙動が異なることを明らかにした[2]. 本研究では室温燐光性イミド化合物を PMMA 中に分散させ、超高压下での発光スペクトル測定を行うことで、分子間相互作用が RTP-PI の燐光減衰挙動に与える影響の解明を目的とした。

【実験】測定に用いた室温燐光性イミド化合物を Fig. 1 に示す. これらを PMMA 中に低濃度 (1 wt%) で分散させ薄膜を作製した (DB-PMMA, 3B-PMMA). 加圧装置としてダイヤモンドアンビルセル (DAC, Fig. 2) を用い、一辺約 0.15 mm の PMMA 薄膜に常圧 (0.1 MPa) ~超高压 (~10 GPa) を印加した状態で発光スペクトル測定を行った。

【結果と考察】DB, 3B-PMMA 薄膜はいずれも大気圧下で可視域に吸収帯を持たないことから、PMMA マトリクス中に良好に分散していることを確認した. DB-PMMA 薄膜の発光強度は圧力印加に伴って顕著に増大し、8 GPa では 0 GPa のおよそ 25 倍の燐光強度を示した. これは DB-MC の均一分散によって分子間エネルギー移動による消光が抑制され、かつ圧力印加によって局所的な分子運動が効果的に抑制されたためと考えられる. 一方、3B-PMMA 薄膜においては圧力印加に伴う発光強度の増大幅は小さく、逆に 1 GPa 以上では発光強度が徐々に減少した (Fig. 3). これは、3B-MC が平面性の高い構造を有し分子間相互作用が発現しやすいため、圧力印加によって凝集体が速やかに形成され、エネルギー移動消光が生じたためと考えられる. また、3B-PMMA においては分子運動に敏感な燐光発光がほとんど観測されなかったことから、三重項励起子が不活性化される過程が存在すると考えられ、発光スペクトルの励起光強度依存性 (Fig. 4) から三重項-三重項消滅 (Triplet-Triplet Annihilation, TTA) の可能性が示唆される。

以上の結果から、立体的な構造を有するイミド化合物は圧力印加によりその燐光強度が顕著に増大する一方、平面性の高いイミド化合物は凝集体を形成しやすく、凝集体が三重項励起子を安定化させる効果によって TTA の可能性が示唆された. これらの知見は、圧力印加にともなう RTP-PI の燐光減衰挙動の原因と多様性を説明する基盤になり得る。

[1] K. Kanosue, S. Ando, *ACS Macro Lett.*, **5**, 1301-1305 (2016).

[2] 安東 優太郎, 安藤 慎治, *ポリイミド最近の進歩* 2017, **25**, 75-78 (2017).

Pressure-Induced Changes in Phosphorescence Behavior of Polymer-dispersed Imide Compounds.

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.

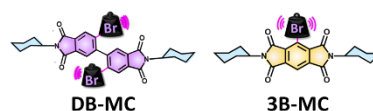
tel: 03-5734-2889, e-mail: yando@polymer.titech.ac.jp

Fig. 1 Structures of phosphorescent imide compounds.

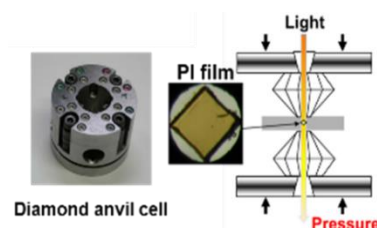


Fig. 2 Photo images and cross-sectional drawing of diamond anvil cell (DAC).

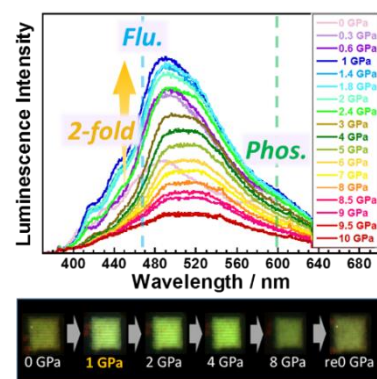


Fig. 3 Photoluminescence spectra and optical images of a 3B-PMMA film at elevated pressures.

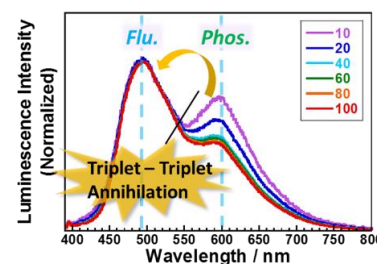


Fig. 4 Excitation intensity dependence of photoluminescence spectra of a 3B-PMMA film.