

超高圧下での発光寿命測定に基づく燐光性ポリイミド薄膜および 低分子イミド化合物の発光挙動と凝集状態の相関解析

東工大・物質理工 安東 優太郎・[○]藤原 瑛右・折田 良司・石毛 亮平・安藤 慎治

【緒言】我々はポリイミド (PI) に蛍光／燐光特性を付与することで、高い耐久性を兼ね備えた新規の光機能材料を開発している[1-3]. PI の光学特性はその化学構造のみならず、凝集状態 (分子鎖充填の疎密) と密接な関係がある[4]. そこで燐光発光性 PI の凝集状態を制御するための外部摂動として「静水圧」に着目し、圧力印加にともなう稠密化により燐光強度が顕著に低下することを報告した[5]. 本研究では燐光性 PI の項間交差効率や三重項励起子の失活挙動などの光物理過程と凝集状態との相関について詳細な知見を得ることを目的とし、超高圧下における発光寿命測定系を新たに開発して、蛍光／燐光寿命の圧力変化を調査した.

【実験】測定に用いた燐光性 PI (DBr-PI) を Fig. 1 に示す. DBr-PI 薄膜はスピコート法にて調製した. 高圧実験にはダイヤモンドアンビルセル (DAC, Fig. 2) 用い、約 10 GPa までの静水圧を印加しながら発光寿命測定を行った. また超高圧下における発光寿命 (τ) および発光量子収率 (Φ) の実測値から式 (1), (2) に基づき、三重項励起子の輻射失活(k_f) および無輻射失活(k_{nr})の速度定数を算出した.

$$\tau = 1/k_f + k_{nr} \quad (1) \quad \Phi = k_f / k_f + k_{nr} \quad (2)$$

【結果と考察】高圧下における DBr-PI 薄膜の蛍光強度減衰曲線の解析から、加圧にともなって励起三重項への項間交差効率がわずかに増大することが明らかとなった. これは PI 分子鎖の凝集状態の稠密化により分子間相互作用が増大し電子の励起エネルギーが減少して、大気圧下に比べてより高い準位への電子遷移が可能となったためと考えられる. 高圧下における DBr-PI 薄膜の燐光強度減衰曲線を Fig. 3 に、また燐光寿命から算出した k_f および k_{nr} の圧力変化を Fig. 4 に示す. 加圧にともなって k_{nr} が増大したが、これは凝集状態の稠密化により分子間エネルギー移動が促進されたためと考えられる. 結果として、DBr-PI 薄膜では加圧により項間交差が促進されるものの、三重項励起子の k_{nr} が増大する効果が大きいために燐光発光強度が減少したと解釈でき、PI の燐光発光特性向上には凝集状態の制御 (自由体積分率や分子間距離の拡大) による k_{nr} の抑制が鍵となる.

【参考文献】 [1] J. Wakita, *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **19**, 15212 (2009). [2] K. Kanosue, *et al.*, *ACS Macro Lett.*, **5**, 1301 (2016). [3] K. Kanosue, *et al.*, *Mater. Chem. Front. (RSC)*, **3**, 34-49 (2019). [4] K. Takizawa, *et al.*, *Macromolecules*, **44**, 349 (2011). [5] 安東優太郎ら, *高分子学会予稿集*, **68**, 2M09 (2018).

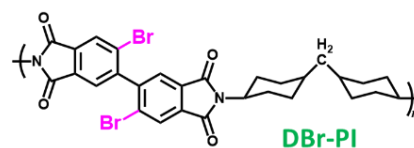


Fig.1 Chemical structure of phosphorescent PI (DBr-PI).

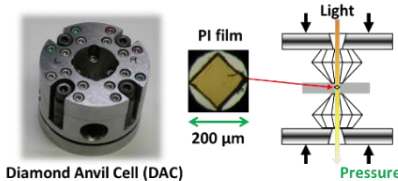


Fig.2 Schematic illustrations of diamond anvil cell (DAC).

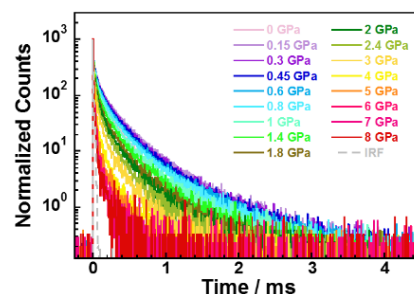


Fig.3 Variation in phosphorescence decay curves of DBr-PI film at elevated pressures.

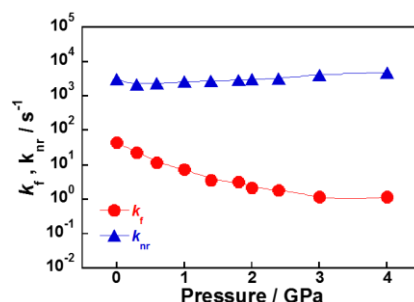


Fig.4 Pressure-dependence of radiative (k_f , red) and non-radiative (k_{nr} , blue) rate constants of triplet excitons of DBr-PI film.

Analysis of correlation between Aggregation Structures and Photoluminescence Behaviors of Phosphorescent Polyimide Films and Imide Model Compounds analyzed by Photoluminescence Lifetime Measurements under Very High Pressure

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

Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1-E4-5 Ookayama, Meguro-ku Tokyo 152-8552 Japan, Tel: +81-3-5734-2889, E-mail: efujiwara@polymer.titech.ac.jp