

含臭素ポリイミドの高圧誘起燐光発光における光物理過程の解析

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

【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ポリイミド (PI) が蛍光性を示すことを報告し、さまざまな発光色を示す PI を開発してきた。また、半芳香族 PI への臭素やヨウ素などの重ハロゲンの導入により項間交差を促進し、室温燐光を示す PI の開発に成功した^{1,2}。高分子固体材料の光学特性は、その化学構造のみならず分子鎖の凝集状態にも依存することが知られている。PI の凝集状態を変化させる方法として、分子鎖に対して等方的に圧力を加える「静水圧」の印加が有効である。我々は蛍光性 PI に静水圧を印加したところ、加圧に伴う分子鎖間距離の減少により励起エネルギー移動が促進され、蛍光強度が減少することを報告してきた^{3,4}。一方、燐光発光過程は分子の局所運動による熱失活（無輻射失活）と競合するため、加圧により分子運動が抑制され、燐光強度が増大し得る。本研究では、室温燐光を示す含臭素 PI の高圧下における速度定数の算出により、高圧誘起燐光発光の光物理過程を解明することを目的とした。

【実験】測定試料として含臭素 PI : DBrBPDA/DCHM (DBr-PI, Fig. 1) の薄膜を用いた。大気圧下において室温および液体窒素温度にて発光スペクトル、発光寿命、量子収率を測定した。また、加圧装置であるダイヤモンドアンビルセル (DAC, Fig. 2) に圧媒（出光興産, Daphne 7474）、ルビー片とともに PI 薄膜を充填し、静水圧を印加した状態で発光スペクトルおよび発光寿命を測定した。なお、試料室内の圧力は、同封したルビー片の蛍光ピーク波長により校正した。

【結果と考察】DBr-PI 薄膜の UV 照射下の写真、発光スペクトルの圧力依存性をそれぞれ Fig. 3(a), (b) に示す。Fig. 3(b) より、DBr-PI は 430 nm 付近に蛍光発光ピークを、530–570 nm 付近に燐光ピークを示した。燐光強度は 0.9 GPa までは増大し、大気圧下の燐光強度の 4.8 倍の強度を示したが、それ以上の高圧域では減少に転じた。また、DBr-PI 薄膜の燐光寿命の圧力依存性を Fig. 3(c) に示す。DBr-PI の燐光寿命は 1.0 GPa までは増加し、大気圧下の 5.0 倍まで長寿命化した。それ以上の高圧域では減少に転じた。これらの結果をもとに、①液体窒素温度における内部転換の量子収率は 0 である、②蛍光・燐光量子収率は、発光スペクトルの面積に比例する、③項間交差速度定数は、温度と圧力に依存しない、という 3 つの仮定のもと、燐光速度定数 k_p と三重項励起状態からの無輻射失活速度定数 k_{TS} の圧力依存性を算出した。Fig. 4 より 1 GPa 付近にて k_p は極大を、 k_{TS} は極小を示すことが確認された。以上より、燐光性 PI への圧力印加は、1) 分子運動抑制に伴う無輻射失活の低減、2) 分子鎖間距離の短縮による無輻射失活の増大、の相反する 2 つの効果をもたらす、その結果として、燐光強度がある圧力域で極大を示すことを明らかにした。

【参考文献】[1] K. Kanosue, R. Augulis, D. Peckus, R. Karpicz, T. Tamulevičius, S. Tamulevičius, V. Gulbinas, S. Ando, *Macromolecules*, **49**, 1848–1857 (2016). [2] K. Kanosue, S. Hirata, M. Vacha, R. Augulis, V. Gulbinas, R. Ishige, S. Ando, *A Mater. Chem. Front.*, **3**, 39–49 (2019). [3] K. Takizawa, H. Fukudome, Y. Kozaki, S. Ando, *Macromolecules*, **45**, 4764–4771 (2012). [4] E. Fujiwara, H. Fukudome, K. Takizawa, R. Ishige, S. Ando, *J. Phys. Chem. B*, **122**, 8985–8997 (2018).

High pressure induced change in aggregated state and optical properties of a brominated polyimide

Ryuichi ISODA, Marina DOI, Koichiro MUTO, Ryohei ISHIGE and Shinji ANDO (Dept. Chem. Sci. Eng., Tokyo Inst. Technol., Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552, Japan) Tel: +81-3-5734-2889, Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: isoda.raa@m.titech.ac.jp

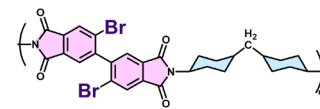


Fig. 4 Chemical structure of DBr-PI.

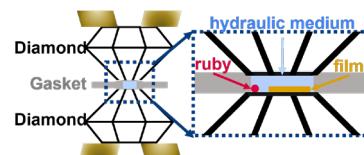


Fig. 4 Cross-sectional drawing of diamond anvil cell (DAC).

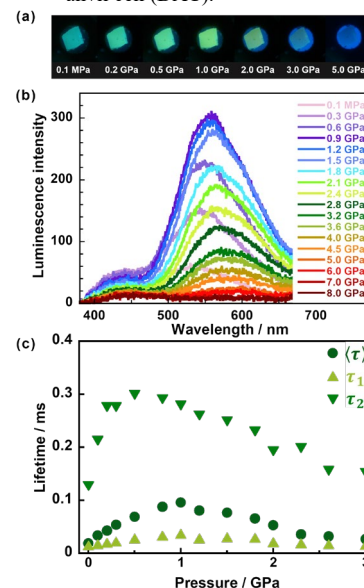
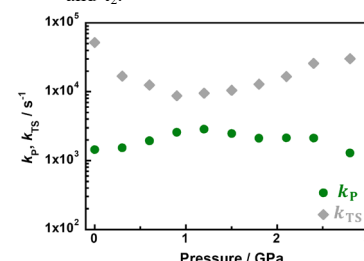


Fig. 4 (a) Photographs of DBr-PI film under UV. Pressure dependence of (b) Emission spectra ($\lambda_{\text{ex}}=365\text{nm}$) and (c) Phosphorescence lifetime ($\lambda_{\text{ex}}=360\text{nm}$, $\lambda_{\text{em}}=540\text{nm}$) observed for the DBr-PI film. The phosphorescence decay curve was fitted with a two-component exponential function. τ_1 and τ_2 are the relaxation times of each component, and $\langle\tau\rangle$ is the lifetime weighted by the contribution of τ_1 and τ_2 .

Fig. 4 Pressure dependence of k_p and k_{TS} .