

燐光発光を示す含臭素イミド化合物およびポリイミドの 圧力誘起発光増強現象の解明

東工大・物質理工 ○磯田 隆一・武藤 江一郎・土井 真里奈・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 PI が蛍光発光性を示し、また半芳香族 PI への重ハロゲン (Br, I) の導入が室温燐光を発現させることを報告した[1-3]. PI 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いる. PI の凝集状態を変化させる手法として「静水圧印加」が有効であり、蛍光性 PI への高圧印加は、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増大することを報告している[4]. 一方、燐光性 PI の燐光発光は、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 以下で増大したが、高圧域では減少に転じた[5]. 近年、加圧による分子の局所運動の抑制により蛍光、燐光強度が増大する事例が報告されているが、その発光効率の評価は未だなされていない. 本研究では、燐光発光を示すイミド化合物および PI の圧力誘起燐光発光の効率を評価し、高圧下における光物理過程を解明することを目的とした.

【実験】燐光発光性の DBr-PI と蛍光発光性の BP-PI の薄膜、およびそれらのイミド化合物である DBr-MC と BP-MC を PMMA 中に 1.0 wt% の濃度で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、 $0.2 \times 0.2 \text{ mm}^2$ の正方形に切り出した薄膜、圧媒 (Daphne 7575, 出光興産)、ルビー片を充填し、常圧から 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. 試料室内の圧力は、Ruby 片の蛍光ピーク波長のシフト量 ($\Delta\lambda$) と圧力 (P) の関係式 $P = 2.74 \cdot \Delta\lambda$ を用いて計測した[6].

【結果と考察】各薄膜の高圧下における UV-vis 光吸収スペクトルを Fig. 3 に示す. 各薄膜の光吸収スペクトルの吸収端は、圧力増加に伴って長波長シフトした. この長波長シフトに現れる遷移エネルギーの圧力変化を評価するため、各圧力下において吸光度が 0.1 に達する波長 (λ_p) から相対的な遷移エネルギー (E_p) を $E_p = 1239.8 \cdot (1/\lambda_p)$ で概算し、大気圧下における E_p と各圧力下での E_p の差を $\Delta E_p = E_{0.1\text{MPa}} - E_p$ により算出した (Fig. 4). いずれの試料も加圧により自由体積が減少し、分子間相互作用が増大して安定化することで ΔE_p が減少した. 特に 1.0 GPa 以下の低圧域では自由体積が効果的に減少するため[4], ΔE_p の減少率は大きい. 固体状態にある PI の凝集構造では分子間相互作用が強く働くため、加圧により ΔE_p は顕著に減少した. また、DBr-MC と DBr-PI は大気圧下にて臭素原子により 2 つのベンゼン環がほぼ直交した構造を有する. 加圧により共平面構造に近づき、分子間相互作用が増大したため、 ΔE_p の減少率が増大したと考えられる.

各薄膜の発光スペクトルの面積の圧力依存性を Fig. 5(a) – (c) に示す. なお、DBr-MC と DBr-PI は蛍光と燐光の二重発光を示すため、両者をガウス関数で波形分離して蛍光・燐光面積を算出した. 各圧力下の励起波長 (365 nm) の吸光度で規格化した発光スペクトル面積を Fig. 5(d) – (f) に示す. BP-MC および BP-PI の規格化蛍光強度は加圧とともに減少したため、分子間でのエネルギー移動が促進され

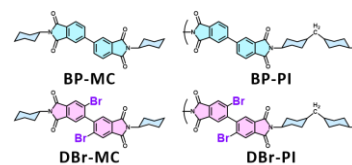


Fig. 1 Photo-luminescent imide compounds and polyimides.

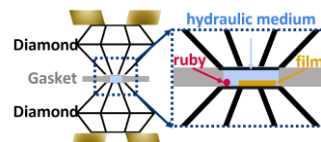


Fig. 2 Schematic cross-sectional view of DAC setup.

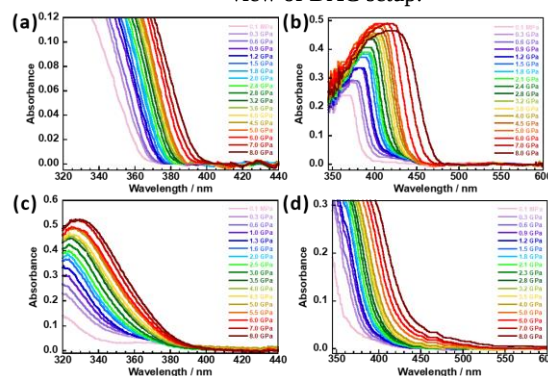


Fig. 3 UV-vis absorption spectra of (a) BP-MC, (b) BP-PI, (c) DBr-MC and (d) DBr-PI at elevated pressures.

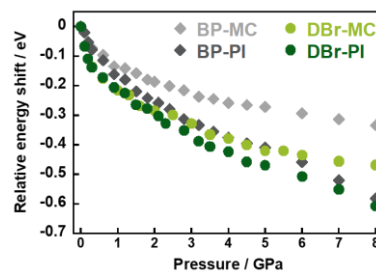


Fig. 4 Pressure dependence of transition energies converted from the wavelength at which the absorbance of the absorption spectra at each pressure is 0.1.

Analysis on Pressure-induced Luminescence Enhancement of Phosphorescent Bromine-Containing Imide Compound and Polyimide Ryuichi ISODA, Koichiro MUTO, Marina DOI, Ryohei ISHIGE and Shinji ANDO* (School of Mater. Chem. Technol., Tokyo Institute of Technology, 2-12-1-E4-5 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552 Japan, Tel: +81-3-5734-2889, Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: isoda.r.aa@m.titech.ac.jp)

たと推察される (Fig. 5(d)). 一方, DBr-MC および DBr-PI の規格化燐光強度は, DBr-MC では 2.8 GPa まで, DBr-PI では 0.9 GPa まで増大した (Fig. 5(f)). これは加圧により分子の局所運動が抑制され, 励起三重項状態からの無輻射失活が抑制されたためと考えられる. DBr-PI では 0.9 GPa 以上の高圧域において規格化燐光強度が減少に転じた. これは分子鎖間距離の短縮により励起エネルギー移動が促進されたためであり, 孤立状態にある DBr-MC の規格化燐光強度が 2.8 GPa 以上の圧力域にてほぼ一定値となることから支持される. したがって, DBr-PI への圧力印加は「分子運動抑制に伴う無輻射失活の低減」と「分子鎖間距離の減少による無輻射失活の増大」の相反する効果をもたらすため, DBr-MC に比べ燐光の増大率が小さく, 低圧域において極大値を示すと考えられる. DBr-MC および DBr-PI の規格化蛍光強度は, BP-MC, BP-PI と同様, 1.0 GPa 以下の低圧域で顕著に減少した (Fig. 5(e)). DBr-PI の規格化蛍光強度の減少率が DBr-MC と比べて大きいことは, DBr-PI における励起一重項状態からのエネルギー移動による無輻射失活や外部重原子効果による項間交差の促進を示唆している.

各薄膜の発光寿命の圧力依存性を Fig. 6 に示す. 加圧により BP-MC の蛍光寿命 (τ_F) は緩やかに増大したが, BP-PI は 0.9 GPa にて極大を示した (Fig. 6(a), (b)). 蛍光の長寿命化は, 分子の局所運動の抑制により無輻射失活が抑制されたためと考えられる. ただし, τ_F はナノ秒単位と短いため, その効果はわずかである. 一方, BP-PI の τ_F の減少は, 凝集状態にあるため加圧により分子鎖間のエネルギー移動に起因する無輻射失活が促進されたためと考えられる. 次に, DBr-MC の τ_F は 0.3 GPa で極大を示した (Fig. 6(c)). BP-MC との比較から, 加圧により項間交差が促進されたため τ_F が減少したと推察される. 一方, DBr-MC の燐光寿命 (τ_P) は 1.3 GPa で極大を示し, 大気圧下の 9.5 倍の寿命を示した (Fig. 6(e)). これは, PMMA 中で分子が孤立状態にあることで分子間のエネルギー移動が抑制され, かつ加圧により分子運動が抑制されたためと考えられる. また, 1.3 GPa 以上の圧力域において, τ_P が減少するとともに規格化燐光強度は増大していることは, 重原子効果により励起三重項状態から一重項基底状態への遷移が促進されたことを示唆している. 最後に DBr-PI は, 1.0 GPa 付近にて τ_F が極小を, τ_P は極大を示した (Fig. 6(d), (f)). 1.0 GPa 以下の低圧域では, 加圧により分子の局所運動の抑制と重原子効果による項間交差の促進が生じ, τ_F は減少し, τ_P は増大したと考えられる. 1.0 GPa 以上の高圧域では, 分子間距離の短縮により励起エネルギー移動による無輻射失活が促進され, DBr-MC の τ_P の減少率に比べ大きく減少した.

以上より, 吸光度で規格化した発光強度の算出により, 燐光強度の増大には吸光度の増大のみならず, 分子運動抑制に伴う無輻射失活の低減が寄与することを明らかにした. また, MC の PMMA 分散膜と PI 膜の各種光学測定により, 分子鎖間距離の減少による無輻射失活の増大挙動が異なることを観測した. 本検討により, PI の凝集状態と発光特性の相関の一端が解明されたことから, この知見が圧力誘起発光増強を示す新規の高分子材料の開発につながると期待される.

【文献】 [1] J. Wakita, S. Ando et al. *J. Phys. Chem., B*, **113**, 15212–15224 (2009). [2] K. Kanosue, S. Ando et al. *Macromolecules*, **49**, 1848–1857 (2016). [3] K. Kanosue, S. Ando et al. *Mater. Chem. Front.*, **3**, 39–49 (2019). [4] K. Takizawa, S. Ando et al. *Macromolecules*, **45**, 4764–4771 (2012). [5] R. Isoda, S. Ando et al. 第 70 回高分子討論会予稿集 (2021). [6] G.J. Piermarini et al. *J. Appl. Phys.*, **44**, 5377–5382 (1973).

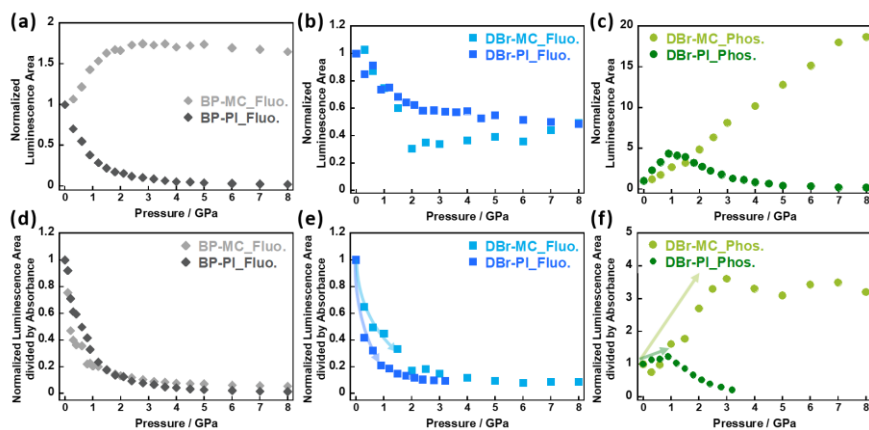


Fig. 5 (a)–(c) The areas of the luminescence spectra of each thin film and (d)–(f) these normalized by their absorbance at the excitation wavelength.

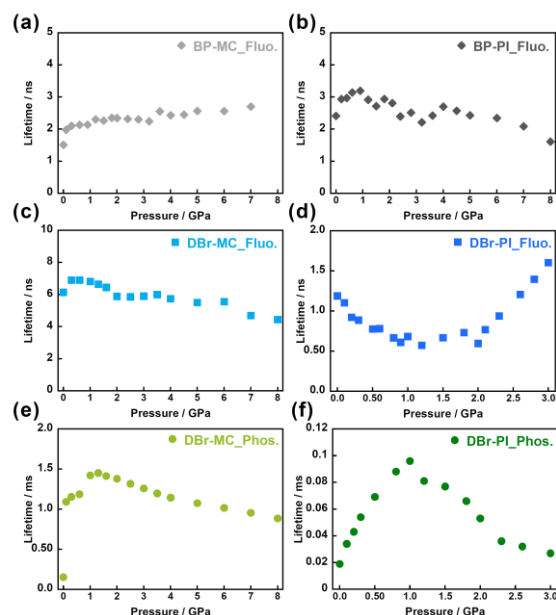


Fig. 6 Pressure dependence of fluorescence and phosphorescence lifetimes for MCs and PIs.