

二重発光を示す含臭素ポリイミドの高圧下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 江一郎・石毛 亮平・安藤 慎治

【緒言】我々は、脂環式ジアミンと芳香族酸二無水物からなる蛍光性ポリイミド (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ている[1]。また、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依存することが知られている。蛍光性PIへの「静水圧印加」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減少する[2]。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 以下では増大したが、高圧域では減少に転じた[3]。本研究では、蛍光・燐光の二重発光を示すPIの蛍光・燐光スペクトルを吸光度で規格化することで高圧下における発光効率を評価し、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:DBr-PI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、PI 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。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】UV-vis 光吸収スペクトルの圧力依存性を Fig. 3 に示す。吸収端は圧力増加に伴って長波長遷移した。これは、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遷移エネルギーギャップ ΔE_p が減少したことに起因する。また、臭素原子の導入によりほぼ直交したビフェニル部が、共平面構造に近づくにつれて吸収端の長波長遷移が生じることがDFT計算より示され、加圧による共平面化が示唆された。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 Fig. 4(a), (b) に示す。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。蛍光と燐光をガウス関数で波形分離して蛍光・燐光スペクトル面積を算出し、励起波長 (365 nm) の吸光度で規格化した燐光効率の圧力依存性を Fig. 4(c) に示す。DBr-PI の規格化燐光強度も0.9 GPa まで増大し、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。一方、0.9 GPa 以上の高圧域においては、規格化燐光強度も減少に転じた。これは分子鎖間距離の短縮により三重項励起子のエネルギー移動が促進されたためである。これらの発光挙動は、燐光寿命が1.0 GPa 付近にて極大を示したことからも支持される。以上より、DBr-PI への圧力印加は、吸光度の増大と分子運動抑制に伴う無輻射失活の低減による燐光増大と、分子鎖間距離の減少に伴う無輻射失活の増大による燐光減少の相反する効果をもたらし、燐光強度がある圧力域 (DBr-PI では0.9 GPa) で極大を示すことを明らかにした。

【参考文献】

[1] K. Kanosue, S. Ando et al. *Macromolecules*, **49**, 1848–1857 (2016). [2] K. Takizawa, S. Ando et al. *Macromolecules*, **45**, 4764–4771 (2012). [3] R. Isoda, S. Ando et al. 高分子討論会予稿集, **70**, 3006 (2022).

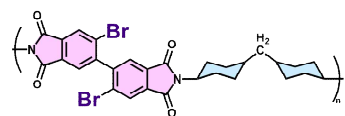


Fig. 1 Chemical structure of DBr-PI.

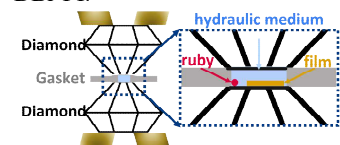


Fig. 2 Schematic cross-sectional view of DAC setup.

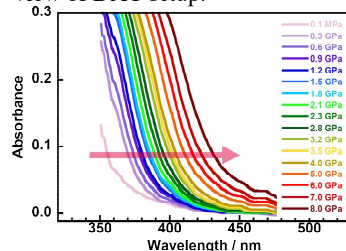


Fig. 3 UV-vis absorption spectrum of DBr-PI at elevated pressures.

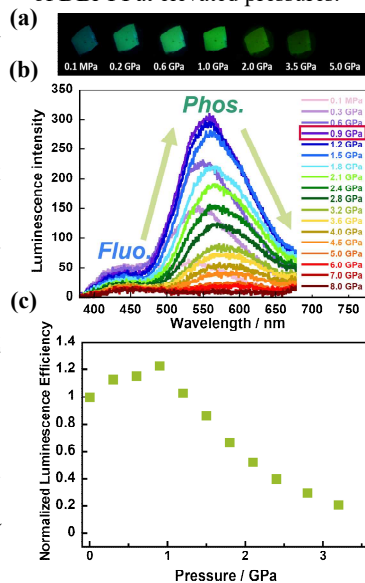


Fig. 4 (a) Photographs under UV, (b) emission spectra at elevated pressures, and (c) pressure dependence of phosphorescence efficiency normalized by absorbance of DBr-PI film.

Analysis of photophysical processes of bromine-containing polyimide showing double luminescence under high pressure

Ryuichi Isoda, Marina Doi, Koichiro Muto, Ryohei Ishige and Shinji Ando

Dept. Chem. Sci. Eng., Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552, Japan, TEL & FAX: +81-3-5734-2889, E-mail: isoda.r.aa@m.titech.ac.jp