

燐光性含臭素イミド化合物および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・石毛 亮平・安藤 慎治

【緒言】高分子材料の光学特性は、その化学構造のみならず分子鎖の凝集状態にも強く依存する。蛍光性ポリイミド (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[1]。一方、芳香族酸二無水物部に重原子 (Br) を導入した燐光性 PI の燐光強度は、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、高圧域では減少に転じることを報告した[2]。本研究では、異なる励起光源を用いて発光スペクトルを測定し、各励起波長における相対量子収率の圧力依存性の比較から、高圧下における燐光性 PI 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 : DBr-PI 薄膜を用いた (Fig. 1)。加圧装置の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、大気圧 ~ 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、セル内部の圧力はルビーの蛍光波長によって校正した。

【結果と考察】2 種の励起光源を用いた DBr-PI の発光スペクトルを Fig. 3 (上段) に示す。両スペクトルとも 430 nm 付近に蛍光ピーク、530–570 nm 付近に燐光ピークを示した。短波長 (340 nm) 励起の際の燐光強度 (I_P) は加圧とともに減少したが、長波長 (365 nm) 励起の際の I_P は 0.9 GPa まで増大し、大気圧下の 4.8 倍の強度を示した。これは高圧印加により高分子の室温燐光を増大させた「圧力誘起燐光増強」の初めての例である。蛍光・燐光スペクトルを Gauss 関数により波形分離し、それぞれの面積強度を算出した結果、短波長励起時は長波長励起時に比べて、蛍光に対する燐光スペクトル面積比が大きいことから、短波長励起光によって項間交差 (ISC) が促進される高い励起単位 (ψ^*_{ISC}) まで電子が励起されることが示された。圧力印加とともに PI 間の自由体積が圧縮され、分子鎖間の相互作用が強化されることで遷移エネルギーは低下する。そのため長波長励起においても、加圧とともに三重項励起子が増加しうる。燐光スペクトル面積を励起波長の吸光度で規格化した燐光量子収率 (Φ_P) の圧力依存性を Fig. 3 (下段) に示す。短波長励起における Φ_P は加圧とともに減少したが、長波長励起における Φ_P は 0.9 GPa で極大を示した。DBr-PI の燐光寿命 (τ_P) の圧力依存性を Fig. 4 に示す。大気圧 ~ 1.0 GPa において τ_P は急激に増大し、それ以上の圧力域では減少に転じた。1.0 GPa 以下では分子運動に起因する三重項励起子の無輻射失活が抑制されるが、1.0 GPa 以上では分子鎖間距離の短縮による励起エネルギー移動の寄与がそれを上回ると考えられる。以上より、短波長励起では、電子が大気圧下においても ψ^*_{ISC} まで励起されるため、加圧による ISC 効率増大の影響は小さく、励起エネルギー移動の効果が優勢となって Φ_P が減少したと考えられる。一方、長波長励起では、低圧域における分子運動の抑制と ψ^*_{ISC} への遷移確率増加の 2 つの効果が、鎖間距離の短縮による励起エネルギー移動促進の効果を上回るため、 Φ_P が増大したと考えられる。

【参考文献】[1] K. Takizawa, J. Wakita, K. Sekiguchi, S. Ando. *Macromolecules* **45**, 4764–4771 (2012).

[2] 磯田 隆一・武藤 江一朗・土井 真里奈・石毛 亮平・安藤 慎治, 高分子学会予稿集 **71**(2), 3006 (2022).

Analysis of Photophysical Processes in Phosphorescent Bromine-Containing Imide Compounds and Polyimides under High Pressure.

Ryuichi ISODA¹, Marina DOI¹, Ryohei ISHIGE¹, Shinji ANDO¹ (¹Dept. of Chem. Sci. Eng., Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552, Japan)

¹Tel& Fax: +81-3-5734-2889, Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: ando.s.aa@m.titech.ac.jp

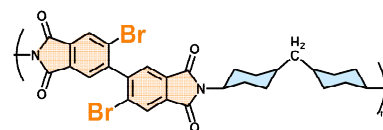


Fig. 1 Chemical structure of DBr-PI.

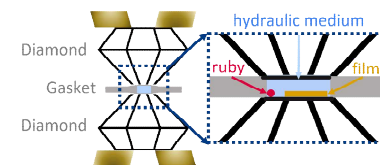


Fig. 2 Schematic cross-sectional view of DAC setup.

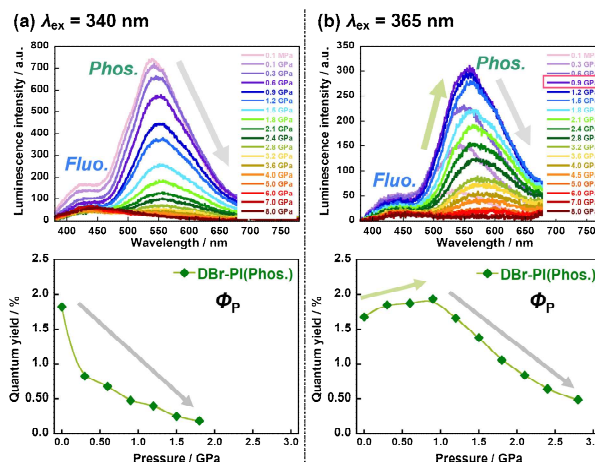


Fig. 3 Pressure dependence of emission spectra and relative quantum yields (Φ_P) of DBr-PI at (a) 340 nm and (b) 365 nm excitation.

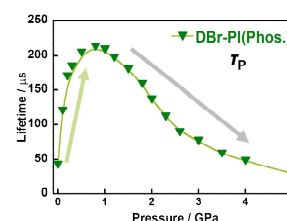


Fig. 4 Pressure dependence of phosphorescence lifetime (τ_P) of DBr-PI ($\lambda_{ex} = 360$ nm, $\lambda_{em} = 510$ nm).