

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

【要旨】

室温燐光を示す含臭素ポリイミド (DBr-PI) の高圧下における光物理過程の解析を目的として、常圧～高圧下 (0.1 MPa～8 GPa) における発光スペクトル, UV-vis 光吸収スペクトル, 発光寿命測定を実施した. また, 低温下での発光スペクトル, 発光寿命, 発光量子収率の測定に基づき, 高圧下における発光過程の速度定数を算出した. DBr-PI の発光強度を各圧力下での吸光度で除した蛍光強度は加圧とともに減少したが, 燐光強度は加圧とともに増大し 0.9 GPa にて極大を示した. 蛍光強度は分子鎖間距離の短縮により励起エネルギー移動が増大し, それに起因する無輻射失活が増大したためと考えられる. 一方, 燐光強度の増減は, 分子運動の抑制に伴う熱失活 (無輻射失活) の低減と分子鎖間距離の短縮による励起エネルギー移動促進の相反する効果によると考えられる.

【緒言】

我々はこれまで, 脂環式ジアミンと芳香族酸二無水物を用いてさまざまな発光色を示す発光性ポリイミド (PI) を開発してきた. また, 発光性 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. PI の凝集状態を変化させる方法として, 分子鎖に対し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, 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, 燐光強度が増大することが期待される. 本研究では, 室温燐光を示す含臭素 PI の高圧下における発光スペクトル, UV-vis 光吸収スペクトル, 発光寿命に基づき高圧下における速度定数を算出し, その光物理過程を解明することを目的とした.

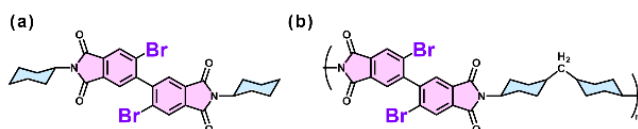


Fig. 1 Chemical structures of (a) DBr-MC and (b) DBr-PI.

【実験】

測定試料として DBr-PI 薄膜, そのモデル化合物である DBr-MC を重量分率 1 wt% で PMMA 中に分散させた薄膜を用いた (Fig. 1). 各薄膜に対し, 大気圧下にて, 室温および極低温下 (77K) での発光スペクトル, 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) に一辺約 0.2 mm の膜試料を圧媒 (出光興産, Daphne 7474) とルビー片とともに充填し, 高圧下における発光スペクトル, 吸収スペクトル, 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

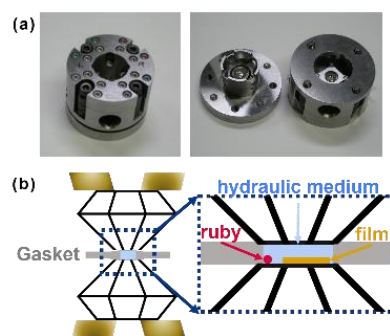


Fig. 2 (a) Photograph and (b) cross-sectional schematic of the DAC.

した^[5]. また、速度定数に基づく議論のため、蛍光量子収率 (Φ_F), 燐光量子収率 (Φ_P), 蛍光寿命 (τ_F), 燐光寿命 (τ_P) を用いて各速度定数を算出した. ここで, k_F : 蛍光速度定数, k_{IC} : 内部転換速度定数, k_{ISC} : 項間交差速度定数, k_P : 燐光速度定数, k_{TS} : 励起三重項状態からの無輻射失活速度定数であり, ① 77 K における内部転換の量子収率は 0 である, ② $\Phi_F \cdot \Phi_P$ は発光スペクトルの面積に比例する, ③ k_{ISC} は温度^[6]と圧力に依存しない, という 3 つの仮定を用いた (Fig. 3).

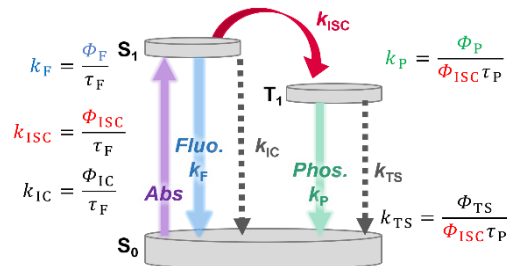


Fig. 3 Jablonski diagram and equations for deriving the rate constants.

【結果と考察】

定常状態における DBr-MC 分散膜と DBr-PI 膜の UV-vis 光吸収スペクトルおよび発光スペクトルを Fig. 4 に示す. いずれも可視域に吸収を示さず, 無色透明な薄膜であった. DBr-MC は波長 311 nm の励起にて 390, 488 nm に, DBr-PI は 315 nm の励起にて 411, 510 nm に発光ピークを示した. いずれも 400 nm 付近の発光はナノ秒単位の発光寿命を有することから蛍光に, 500 nm 付近の発光は DBr-MC は 2.45 μ s, DBr-PI 膜は 39.5 μ s の長い寿命を示すことから, 燐光に帰属した. 臭素原子による重原子効果により項間交差が促進されたため, 両薄膜は大気中・室温にて燐光を示したと考えられる.

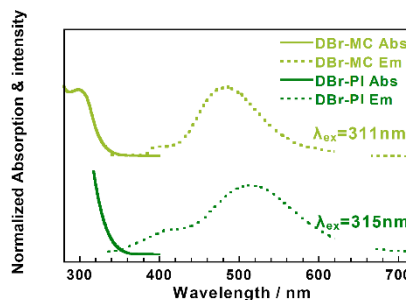


Fig. 4 Absorption/Emission spectra of DBr-PI film and PMMA film with DBr-MC dispersed at steady state.

DBr-MC 分散膜と DBr-PI 膜の UV 照射下における写真と発光スペクトルの圧力依存性を Fig. 5 に示す. 両試料は 400 nm 付近に蛍光ピークを, 500–570nm 付近に燐光ピークを示した. DBr-MC の蛍光強度は加圧とともに緩やかに減少したが, 燐光強度は圧力増加に伴って増大し, 8.0 GPa では大気圧下と比して約 10 倍の強度になった. 一方, DBr-PI は DBr-MC と同様に 0.9 GPa までは加圧とともに燐光強度は増大し, 大気圧下のそれと比較して約 5 倍の強度を示したが, それ以上の圧力域においては減少に転じた. 燐光強度の増大の要因は, ① 加圧効果による吸収端の長波長シフトで, 励起波長における吸光度が増大したこと, ② 加圧による分子の局所運動の抑制により熱失活が抑制されたことの 2 点が考えられる. 一方, DBr-PI の 0.9 GPa 以上の圧力域における燐光強度の減少は, 加圧により分子鎖が凝集したことで自由体積が減少し, 分子鎖間の励起エネルギー移動の促進による無輻射失活が増大したためと考えられる.

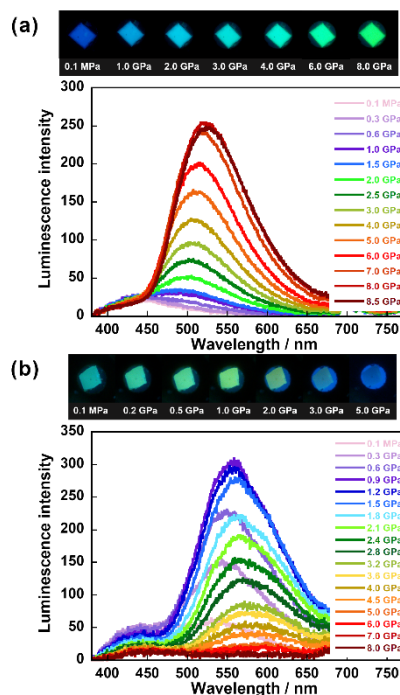


Fig. 5 Photographs under UV irradiation and emission spectra ($\lambda_{ex} = 365$ nm) at elevated pressure of (a) PMMA film with DBr-MC dispersed and (b) DBr-PI film.

DBr-PI 膜の UV-vis 光吸収スペクトルおよび励起波長である 365 nm における吸光度の圧力依存性を Fig. 6 に示す。DBr-PI の光吸収スペクトルの吸収端は、加圧に伴い長波長シフトした。一般に、圧力印加による光吸収スペクトルの長波長シフトは、分子間距離の減少に伴う van der Waals 相互作用の増大に起因する。圧力印加に伴い分子間距離が減少することで van der Waals 相互作用による安定化の効果が増大し、各状態のエネルギー準位が低下すると考えられる。このとき、基底状態と比して励起状態の方が van der Waals 相互作用による安定化効果が大きいため、圧力印加によりエネルギー差が減少し、吸収端が長波長シフトしたと考えられる。また、DBr-PI の吸収スペクトルには高圧域においても新たな吸収帯が観測されなかったことから、圧力印加により分子鎖は稠密化するが、分子鎖の会合による凝集体は形成されないと考えられる。

Fig. 5 (b) の各発光スペクトルの面積を Fig. 6 (b) の吸光度で除した蛍光・燐光強度の圧力依存性を Fig. 7 に、 τ_F , τ_P の圧力依存性を Fig. 8 に示す。蛍光強度は 1.0 GPa までの低圧域で顕著に減少し、それ以上の圧力域では緩やかに減少した。蛍光に寄与する一重項励起子のエネルギー移動は、おもに双極子の相互作用により引き起こされる Förster 機構に従うため、電子スピン間の共鳴により 1~10 nm 離れた分子間においてもエネルギー移動が可能である。2.0 GPa 以下の圧力域で PI の自由体積が大きく減少する^[4]ことから、低圧域で分子鎖間距離が顕著に減少し、エネルギー移動効率が向上したために蛍光強度が減少したと考えられる。一方、燐光強度は 0.9 GPa で極大を示し、大気圧下の約 1.2 倍まで増大した。燐光は蛍光と比べて長い寿命を有するため、分子運動による熱失活と競合する。このため、加圧により分子運動が抑制されることで燐光強度が増大したと考えられる。また、0.9 GPa 以上の圧力域における燐光強度の減少は、励起エネルギー移動による無輻射失活の促進の効果が分子運動の抑制による無輻射失活の抑制の効果を上回ったために生じたと考えられる。一般に、燐光発光に寄与する三重項励起子は、分子軌道の重なりが必要な Dexter 機構に従ってエネルギー移動を生じるため、0.3~1 nm 程度の分子間距離に限定される。そのため一重項励起子におけるエネルギー移動と比して、三重項励起子にお

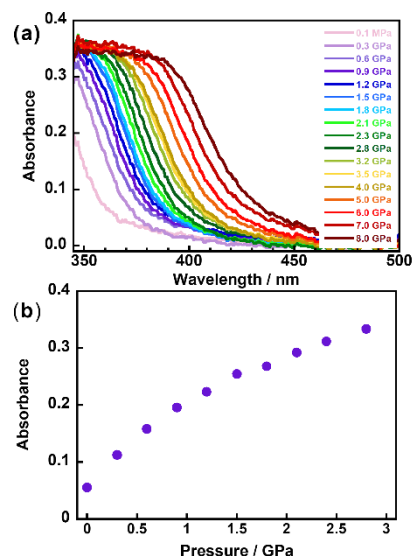


Fig. 6 Pressure dependence of (a) UV-vis absorption spectra and (b) absorbance at 365 nm.

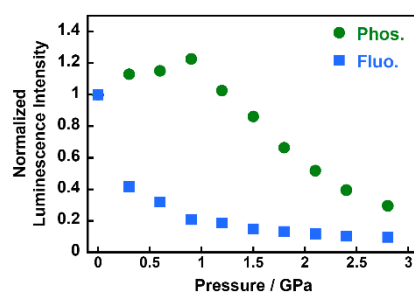


Fig. 7 Pressure dependence of luminescence intensity divided by absorbance for DBr-PI.

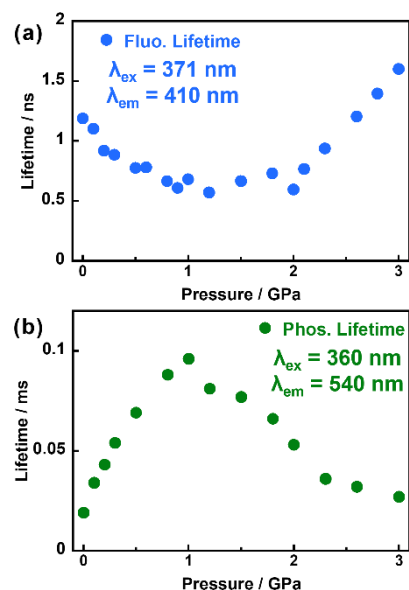


Fig. 8 Pressure dependence of luminescence lifetime of DBr-PI film.

るエネルギー移動の寄与が小さく、燐光強度の減衰率が蛍光と比較して小さくなったと考えられる。

低温下 (77 K) における DBr-PI 膜の発光スペクトル (Fig. 9) および発光寿命を室温 (298 K) のものと比較する。低温下での燐光強度は室温に比べ約 14 倍であった。このことから、室温における分子運動が DBr-PI に燐光特性に及ぼす影響は極めて大きいといえる。また、低温下の蛍光寿命は 1.69 ns と室温下 (1.05 ns) と類似の値を示したが、燐光寿命は 62.5 ms と室温下 (39.5 μ s) と比較して大幅に延びた。これは、低温下にて分子の局所運動が効果的に抑制されたためと考えられる。

以上の結果をもとに算出した速度定数比の圧力依存性を Fig. 10 に示す。 $k_F / (k_{IC} + k_{ISC})$ は加圧とともに減少し、特に 1.0 GPa 以下、つまり自由体積の減少が大きな圧力域にて顕著に減少した。これは、Förster 機構による一重項励起子のエネルギー移動が促進されたことを支持する。一方、 k_P / k_{TS} は 0.9 GPa にて極大値を示した。これは、0.9 GPa 以下の圧力域では分子の局所運動の抑制による無輻射失活の抑制の寄与が大きく、それ以上の圧力域では分子鎖間距離の短縮に起因する Dexter 機構に従うエネルギー移動の促進による無輻射失活の寄与が増大したと考えられる。これら相反する 2 つの効果によって、 k_P / k_{TS} が 0.9 GPa で極大値をとることは、燐光強度が圧力に対して同圧力で極大を示す結果を強く支持する。

【結論】

燐光発光性 PI の高圧下における光物理過程の解析を目的として、高圧下および低温下における光学測定により、発光過程の各種速度定数を算出した。DBr-PI への圧力印加により自由体積が減少し、分子間相互作用の増大により吸収端が長波長シフトして吸光度が増大した。励起一重項状態からの緩和は、励起エネルギー移動による無輻射失活増大の寄与が大きく、蛍光強度は加圧とともに減少した。一方、励起三重項状態からの緩和は、0.9 GPa 以下の圧力域では分子運動の抑制の寄与が大きいため燐光強度が増大し、それ以上の圧力域では励起エネルギー移動の寄与が増大し、燐光強度は減少に転じた。本研究により、圧力が燐光性 PI に及ぼす光物理過程の変化の一端が解明された。

【参考文献】

- [1] K. Kanosue *et al.*, *Macromolecules*, **49**, 1848-1857 (2016). [2] K. Kanosue *et al.*, *A Mater. Chem. Front.*, **3**, 39-49 (2019). [3] K. Takizawa *et al.*, *Macromolecules*, **45**, 4764-4771 (2012). [4] E. Fujiwara *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **122**, 8985-8997 (2018) [5] G. J. Piermarini *et al.*, *J. Appl. Phys.* **44**, 5377 (1973). [6] N. J. Turro *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 6709-6710 (2009).

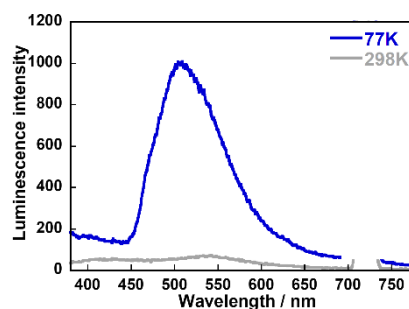


Fig. 9 Emission spectrum of DBr-PI film at 77 and 298 K.

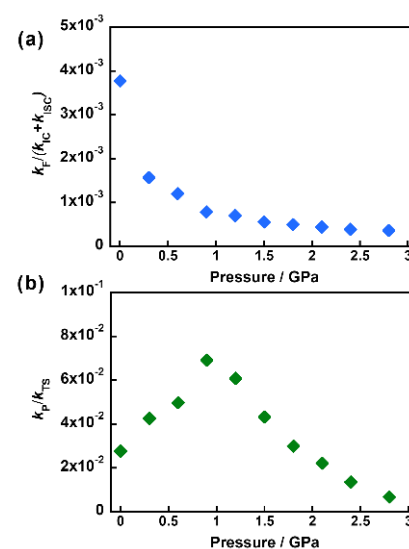


Fig. 10 Pressure dependence of rate constant ratio (a) k_P/k_{TS} and (b) $k_F/(k_{IC} + k_{ISC})$ for DBr-PI film.