

励起状態分子内プロトン移動を示すポリイミド薄膜の 圧力印加に伴う蛍光特性変化

(東工大・物質応化) ○藤原 瑛右・折田 良司・鹿末 健太・石毛 亮平・安藤 慎治
(Vilnius 物科センター) Marius Franckevičius・Aurimas Vysniauskas・Vidmantas Gulbinas

【要 旨】

励起状態において、励起状態分子内プロトン移動 (Excited-State Intramolecular Proton Transfer: ESIPT) とフェルスター共鳴エネルギー移動 (Förster Resonance Energy Transfer: FRET) の 2 つの機構が競合する光物理過程を経て蛍光を発する蛍光性ポリイミド (PI) 薄膜に大気圧～超高压 (～8 万気圧) を印加した状態で、極短パルス光を励起光とした蛍光ストリーク像測定を行い、超高压下における蛍光特性を解析した。その結果、圧力印加による分子鎖凝集の稠密化に伴い、FRET 機構による蛍光が ESIPT 機構による蛍光に比べて優勢になることを明らかにした。

【緒 言】

当研究室は“スーパーエンブレ”として知られるポリイミド (PI) に、脂環式ジアミンを導入することで、高透明性と蛍光特性を備えた高耐熱・高耐久性の新規光学・発光材料の開発を行っている [1]。その中で最近、3 位に OH 置換基を導入したピロメリット酸二無水物 (3HPMDA) と脂環式ジアミンからなる半芳香族 PI において、紫外光照射により励起状態での Enol 体から Keto 体への異性化、すなわち ESIPT が生じ、Stokes shift の大きな蛍光 (ESIPT 蛍光) が観測されることを見出した [2, 3]。一方、PI の蛍光特性はその化学構造のみならず分子鎖の凝集状態に強く依存することを報告している。我々は凝集状態を変化させる摂動として圧力に着目し、超高压下における広角 X 線回折測定および蛍光スペクトル測定の結果から、圧力印加による凝集状態の稠密化に伴って PI の蛍光挙動が変化する現象を明らかにしている [4]。本研究では、ESIPT 蛍光を示す PI の超高压下における極短パルス光を利用した蛍光ストリーク像測定に基づく光物理過程の解析から、圧力下における PI の ESIPT 蛍光挙動を解明することを目的とした。

【実 験】

試料には、-OH 基を 3 位に置換したピロメリット酸二無水物 (3HPMDA) と脂環式ジアミンから合成した半芳香族 PI (3H-DC, Fig. 1) 薄膜を用いた。加圧装置としてダイヤモンドアンビルセル (DAC) (Fig. 2) を用い、試料室内に封入した Ruby 片の蛍光波長のピークシフト値 ($\Delta\lambda$) から、関係式 $P = 2.74 \cdot \Delta\lambda$ (P は圧力) を用いて内部圧力を評価した [5]。ダイヤモンドアンビルのキュレット面は、直径 600 μm である。PI 薄膜は一辺約 150 μm に切り出

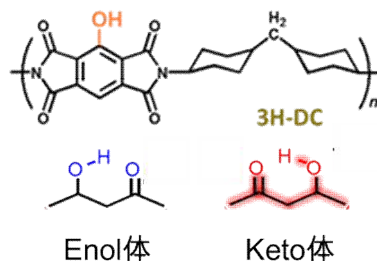


Fig. 1 Molecular structure of 3H-DC.

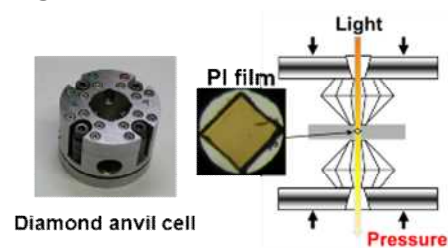


Fig. 2 Photo images and cross-sectional drawing of diamond anvil cell (DAC).

し, DAC の試料室に封入した. 圧力媒体には, Daphne7474 ((株)出光興産) を用いた. ガasket には厚さ 200 μm のステンレス (SUS-304) を用い, 直径約 210 μm の穴を空けて試料室とした. 大気圧 $\sim$ 約 8 GPa の超高压下でのストリーク像は, 浜松ホトニクス製のストリークカメラシステム (C5680) を用いて撮影した.

【結果・考察】

波長 343 nm の励起パルス光照射により得られた 3H-DC 薄膜の大気圧下における 0~150 ps の時間範囲のストリーク像を Fig. 3 に示す. ストリーク像は横軸が波長, 縦軸が観測時間であり, 光強度はコントラストで表現される. ある観測時間で横軸と水平方向にデータを抽出すると, その時間における時間分解蛍光スペクトルが得られ, ある波長で縦軸と水平方向にデータを抽出するとその波長における検出光強度の時間依存性が評価できる. 初めに, Fig. 3 のストリーク像から得た 3H-DC 薄膜の各時間における蛍光スペクトルを Fig. 4 に示す. 3H-DC 薄膜は, 343 nm の光励起により Enol 体の ESIPT と孤立分子鎖から分子鎖凝集体への FRET が競合し, Scheme 1 に示すように, Enol 体蛍光 (410 nm 付近) に加えて凝集体蛍光 (510 nm 付近) および Keto 蛍光 (ESIPT 蛍光) (570 nm 付近) が生じる [3]. Fig. 4 より Enol 体蛍光は, 凝集体蛍光および Keto 蛍光と比べて顕著に短時間で失活した. また, 凝集体蛍光は ESIPT 蛍光と比較して速く失活することが示された.

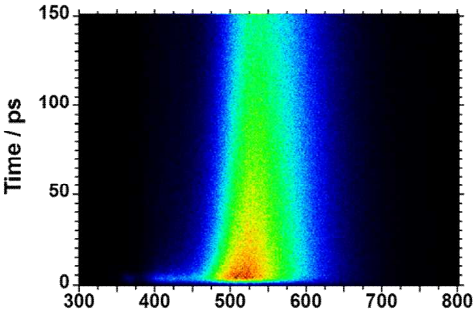


Fig. 3 Streak image of 3H-DC at atmospheric pressure.

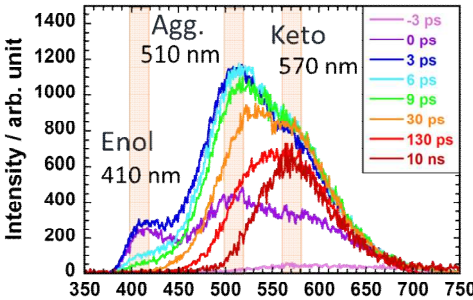
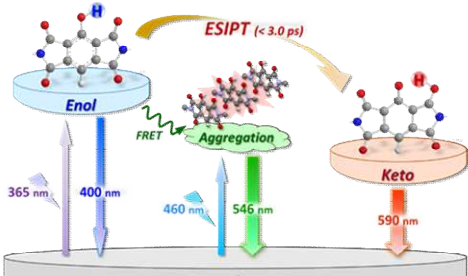


Fig. 4 Time-resolved fluorescence spectra of 3H-DC at atmospheric pressure.



Scheme 1 Schematic representation of excitation and emission mechanism in 3H-DC film.

Table 1 Relative fluorescence intensity (I_n), lifetime (τ_n) and fluorescence intensity ratio (A_n) of each component at atmospheric pressure.

上記の帰属に基づき, 3H-DC の Enol 体の蛍光領域 (400–420 nm) および凝集体の蛍

		I_n	τ_n [ps]	A_n
400-420 nm	FRET or ESIPT (from Enol to Agg. or Keto)	1442.6	2.8	0.96
	Enol	53.1	29.3	0.04
500-520 nm	Aggregation	1990.7	126.5	0.67
	Keto	977.7	1179.8	0.33

光領域 (500–520 nm) に対して得られる蛍光強度減衰曲線 (**Fig. 5 a, b**) について, それぞれ 2 成分の指数関数 $F_n(t) = I_n \cdot \exp(-t/\tau_n)$ (τ_n : 蛍光寿命, I_n : 相対蛍光強度) を用いて解析した. Enol 体蛍光の波長領域で得られる 2 つの緩和成分は, 励起状態の Enol 体からの ESIPT 過程または凝集体への FRET (成分 1) と Enol 体の蛍光 (成分 2) にそれぞれ対応すると推定され, 約 3 ps 程度の短い寿命を有する成分を成分 1 と帰属した (**Table 1**) [2]. 一方, 凝集体蛍光の波長領域で得られる 2 つの緩和成分は, 凝集体の蛍光 (成分 3) と ESIPT 過程を経た Keto 蛍光 (成分 4) にそれぞれ帰属される. 成分 n の蛍光相対強度 A_n を $A_1 = I_1/(I_1 + I_2)$, $A_2 = I_2/(I_1 + I_2)$, $A_3 = I_3/(I_3 + I_4)$, $A_4 = I_4/(I_3 + I_4)$ (I_n は成分 n の相対蛍光強度) と定義すると, 3H-DC における A_3 は 0.67, A_4 は 0.33 であった

(**Table 1**). したがって, 大気圧下において, 励起 Enol 状態から凝集体への FRET 機構が ESIPT 機構に比べて優位であると結論できる.

大気圧下における解析と同様に, 高圧下における Enol 体蛍光および凝集体蛍光の波長領域の蛍光強度減衰曲線 (**Fig. 6**) に対して, 指数関数 $F_n(t)$ を用いた成分分離による解析を行った. 高圧下の測定に用いた圧力媒体 Daphne7474 は 400–500 nm にわずかな蛍光を示すため, Enol 蛍光の波長領域における蛍光強度減衰曲線 (**Fig. 6 a**) を上記の成分 1, 成分 2 に加え, Daphne7474 からの蛍光の 3 成分の指数関数 $F_n(t)$ を用いて解析した. その結果, 成分 1 の蛍光強度比 A_1 は, 圧力に依らずほぼ一定の値を示した (**Fig. 7**). 蛍光強度比 A_n は成分 n における励起分子数に比例するため, 0 GPa から 8 GPa まで圧力が增大しても Enol 体から ESIPT または凝集体への FRET 過程を経由する励起分子数は変化しないと仮定できる. 次いで, 凝集体蛍光波長領域の蛍光強度減衰曲線 (**Fig. 6 b**) を, 上記の成分 3 および成分 4 に対応する 2 つ指数関数 $F_n(t)$ を用いて解析した. 得られた各成分の相対蛍光強度 I_n から A_3 および A_4 を算出したところ, 圧力増大に伴い

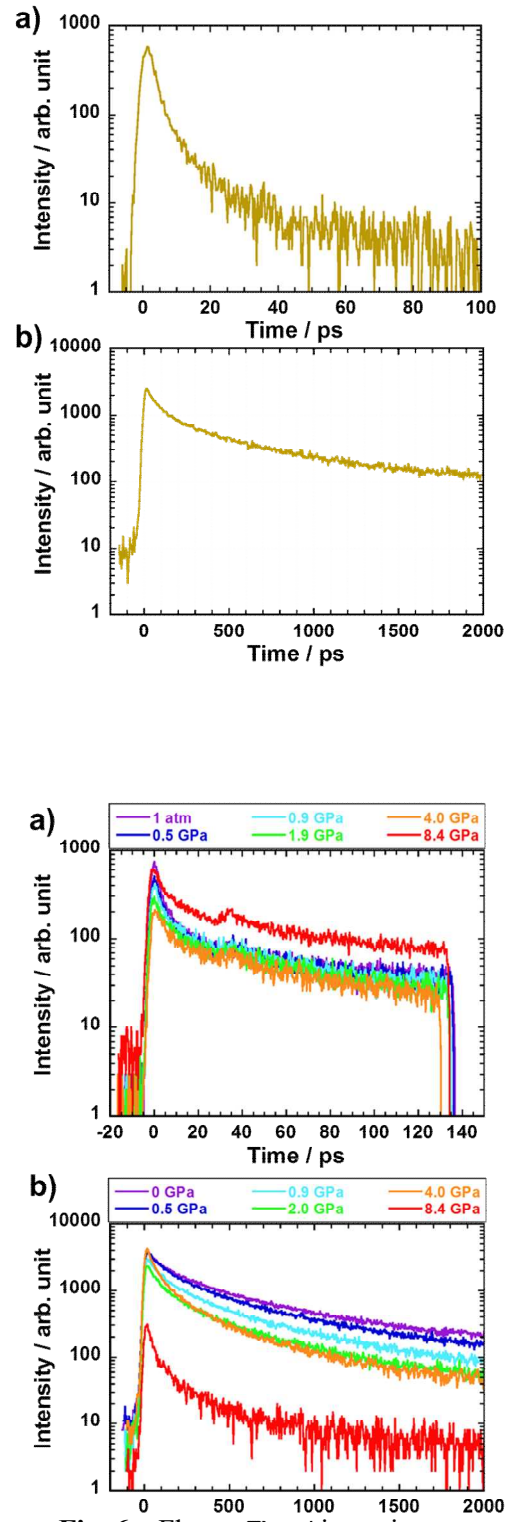


Fig. 6 Fluorescence intensity decay curves of 3H-DC under high pressure in the range of **a)** 400–420 nm and **b)** 570–590 nm.

A_3 は増大し、 A_4 は減少した (Fig. 7). FRET によるエネルギー移動効率は分子鎖距離の 6 乗に反比例することが知られている[6]. つまり, Fig. 7 における A_3 および A_4 の圧力依存性は, 3H-DC の分子鎖間距離の減少に伴う FRET 効率の増大として解釈できる. 以上のことから, 3H-DC においては孤立分子の Enol 体からの ESIPT 機構と凝集体への FRET 機構が競合し, 加圧に伴う分子鎖間距離の減少で後者が前者に比べてさらに優位になると結論できる.

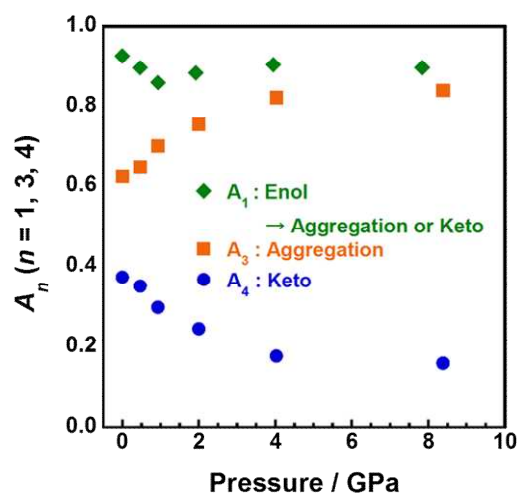


Fig. 7 Pressure dependence of A_n of components 1, 3 and 4.

【まとめ】
本研究では, ESIPT 蛍光を示す半芳香族 PI である 3H-DC 薄膜に対して, 超高压下における蛍光ストリーク像測定を行い, 圧力印加に伴う凝集状態変化が ESIPT 蛍光挙動に及ぼす影響について検討した. Scheme 1 に示したように 343 nm の光励起により 3H-DC は, 孤立分子鎖からの Enol 体蛍光に加えて, FRET 過程を経由した凝集体蛍光, および ESIPT 過程を経由した Keto 蛍光を示した. この帰属に基づき 3H-DC の蛍光強度減衰曲線を解析したところ, 孤立分子鎖の Enol 体から凝集体への FRET 機構と Keto 体への ESIPT 機構の 2 つの過程が競合し, 大気圧下において前者が後者に比べて優勢であることが明らかとなった. さらに, 高压下での光物理過程について解析を行った結果, PI 分子鎖の凝集状態の稠密化に伴い Enol 体から凝集体への FRET 機構が, ESIPT 機構に比べて大気圧下よりもさらに優勢となることが明らかとなった. これらの結果から, 高効率の ESIPT 蛍光の発現には, 凝集体形成を抑制することで孤立した分子鎖の Enol 体から FRET によるエネルギー移動過程を防ぐ分子設計が有効である.

【参考文献】

- [1] J. Wakita, H. Sekino, K. Sakai, Y. Urano, S. Ando, *J. Phys. Chem. B*, **19**, 15212 (2009).
- [2] K. Kanosue, T. Shimosaka, J. Wakita, S. Ando, *Macromolecules*, **48**, 1777 (2015).
- [3] K. Kanosue, R. Augulis, D. Peckus, R. Karpicz, T. Tamulevičius, S. Tamulevičius, V. Gulbinas, S. Ando, *Macromolecules*, **49**, 1848 (2016).
- [4] K. Takizawa, H. Fukudome, K. Yukiko, S. Ando, *Macromolecules*, **47**, 3951 (2014).
- [5] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, *J. Appl. Phys.*, **44**, 5377 (1973).
- [6] G. D. Scholes, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **54**, 57 (2003).