

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 物理科学センター) Marius Franckevičius・Aurimas Vysniauskas・Vidmantas Gulbinas

【緒言】我々は“スーパーエンブレ”として知られるポリイミド (PI) に、高透明性と蛍光特性を付与することで、高耐久性を有する新規光学材料の開発を行っている [1]。これまでに、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なる半芳香族 PI において、光照射時に励起状態分子内プロトン移動 (Excited-State Intramolecular Proton Transfer: ESIPT) による Enol 体から Keto 体への異性化反応が起こり、Keto 体由来する Stokes shift の大きな ESIPT 蛍光が発現することを報告している [2]。一方、PI の蛍光特性はその凝集状態に強く依存し、圧力印加による凝集状態の稠密化に伴って蛍光挙動が変化することを明らかにしている [3]。本研究では、ESIPT 蛍光を示す PI の超高压下における蛍光寿命測定を行い、圧力下における ESIPT 蛍光挙動の解明を目的とした。

【実験】試料には 3HPMDA を用いて合成した半芳香族 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、印加圧力は試料室内に封入した Ruby 片の蛍光波長のピークシフト値 ($\Delta\lambda$) と圧力 (P) の関係式 $P=2.74\cdot\Delta\lambda$ から計測した [4]。大気圧から約 8 GPa までの超高压下におけるストリーク像測定は、浜松ホトニクス製のストリークカメラシステム (C5680) を用いて行った。

【結果・考察】波長 343 nm の励起光照射により得られた 3H-DC 薄膜の大気圧下におけるストリーク像を Fig. 3 に示す。3H-DC 薄膜は、343 nm の光励起により enol 体の ESIPT と PI 分子鎖の密なパッキングにより形成された凝集体へのフェルスター共鳴エネルギー移動 (Förster Resonance Energy Transfer: FRET) が競合し、enol 体蛍光 (400 nm 付近) に加えて凝集体蛍光 (500 nm 付近) および Keto 蛍光 (ESIPT 蛍光) (570 nm 付近) を示した [2]。この光物理過程に基づき、高压下における 400-420 nm および 570-590 nm の波長領域の蛍光強度減衰曲線をそれぞれ 2 成分の指数関数で解析した。このとき、前者の波長領域における 2 成分を励起状態の Enol 体からの ESIPT または凝集体への FRET (成分 1) および Enol 体の蛍光 (成分 2) とし、後者の波長領域における 2 成分を凝集体の蛍光 (成分 3) および ESIPT 蛍光 (成分 4) とした。また成分 n の蛍光強度比 A_n を $A_n=(\text{成分 } n \text{ の蛍光強度})/(\text{成分 } n \text{ が存在する波長領域の 2 成分の蛍光強度の和})$ と定義した。 A_1 は圧力に依らずほぼ一定の値を示したが、これは圧力が增大しても Enol 体から ESIPT または凝集体への FRET を経由する励起分子数が変化しないためと考えられる。一方、加圧に伴い A_3 は増大し、 A_4 は減少した。これは、圧力増大により PI の分子鎖間距離が減少し、エネルギー移動の効率が增大したためと考えられる。以上の結果より、ESIPT 蛍光能を有する PI において競合する二つの失活機構、すなわち Enol 体からの ESIPT 機構および凝集体への FRET 機構は、加圧にともない前者に比べ後者が優位になると結論できる。

[1] J. Wakita, et al., *J. Phys. Chem. B*, **19**, 15212 (2009). [2] K. Kanosue, et al., *Macromolecules*, **48**, 1777 (2015). *ibid.* **49**, 1848 (2016). [3] K. Takizawa, et al., *Macromolecules*, **47**, 3951 (2014). [4] P. Colomban, et al., *Vib. Spectrosc.*, **37**, 83 (2005).

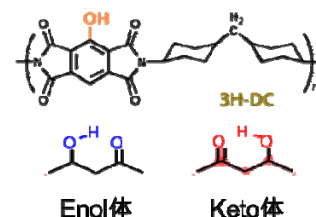


Fig. 1 Molecular structure of PI.

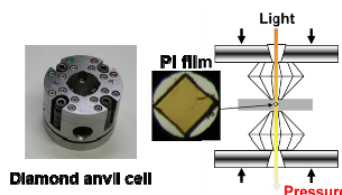


Fig. 2 Photo images and cross-sectional drawing of diamond anvil cell (DAC).

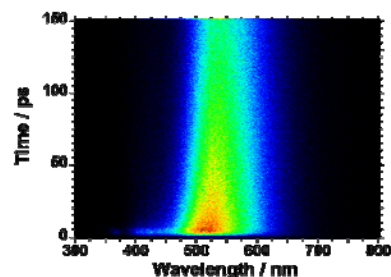


Fig. 3 Streak image of 3H-DC at atmospheric pressure.

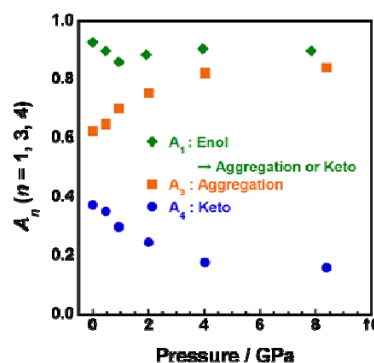


Fig. 4 Pressure dependence of A_n of components 1, 3 and 4.

Pressure-Induced Variations in Fluorescence Properties of Polyimide Films Displaying Excited-state Intramolecular Proton Transfer

Eisuke FUJIWARA, Ryoji ORITA, Kenta KANOSUE, Ryohei ISHIGE, Shinji ANDO (Dept of Chem. Sci. Eng., Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan.) Marius FRANCKEVIČIUS, Aurimas VYSNIAUSKAS, Vidmantas GULBINAS (Center for Physical Sciences and Technology, Savanoriu av., 231 Vilnius, Lithuania.)

Tel: +81-3-5734-2889, Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: efujiwara@polymer.titech.ac.jp