

蛍光性末端を有するポリイミド薄膜の圧力下における発光挙動の解析

(東工大・物質応化)○武藤 江一朗・藤原 瑛右・安東 優太郎・石毛 亮平・安藤 慎治

【緒言】発光性ポリイミド (PI) は高透明性・高耐熱性などの優れた特性を有していることから、太陽電池や農業用の波長変換膜への応用が期待されている[1]. 我々はこれまでに PI の発光特性が分子鎖の凝集状態に強く依存することに着目し、蛍光発光性 PI の圧力下における発光挙動を観測し、凝集状態と発光特性の相関を解析してきた[2]. 最近, sBPDA/DCHM を主鎖骨格とする半芳香族性 PI に蛍光性末端基 (3HNHPI) を導入した PI (sBPDA/DCHM-3HNHPI) への超高压印加 (~8 GPa) において、末端基由来の蛍光強度が主鎖由来の蛍光強度と比べ極めて顕著に減衰することを見出した[3]. 本研究では、2 GPa 以下の圧力領域において sBPDA/DCHM-3HNHPI の発光スペクトルの測定・解析を行い、主鎖蛍光と末端基蛍光の加圧に伴う強度減衰挙動の差異の原因を解明することを目的とした。

【実験】測定に用いた sBPDA/DCHM-3HNHPI の構造式を Fig. 1 に示す。末端基分率 ($r\%$) を $[\text{末端基}]/([\text{末端基}]+2[\text{酸二無水物}])$ と定義し、 $r=1.58\text{ wt\%}$ の PI を使用した。大気圧下では、分光蛍光光度計 (日立ハイテック, F-7100) を用いて励起/蛍光スペクトルを測定した。また加圧装置としてダイヤモンドアンビルセル (DAC) (Fig. 2) を用いて、一辺約 0.2 mm の薄膜に 0.1 MPa ~ 2 GPa を印加した状態での蛍光スペクトルを測定した。

【結果と考察】sBPDA/DCHM-3HNHPI 薄膜は、波長 365 nm の紫外光励起により、410 nm および 560 nm 付近に発光ピークを示した。前者は主鎖である sBPDA/DCHM に由来する“主鎖蛍光”，後者は励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) を経由した 3HNHPI の Keto 体に由来した“末端基蛍光”に帰属される[3]. 主鎖および末端基由来の蛍光スペクトルの圧力依存性を Fig. 3 に示す。蛍光強度の圧力変化挙動は両者で大きく異なり、末端基由来の蛍光強度は顕著な減衰を示す一方、主鎖由来の蛍光はほとんど減衰を示さない。この結果は、圧力印加によって ESIPT 機構にともなう Enol→Keto 互変異性が抑制されたことを示唆している。一方、大気圧下における sBPDA/DCHM-3HNHPI の励起/蛍光スペクトル (Fig. 4) において、主鎖蛍光の励起スペクトルと ESIPT 末端基の Enol 体の蛍光スペクトルが重なることから、直接励起された末端基から PI 主鎖へのフェルスター型エネルギー移動過程 (FRET) の存在が示唆される。すなわち、主鎖および末端基由来の蛍光強度の圧力依存性の差異は、加圧とともに主鎖の励起スペクトルが長波長シフトし[2], 末端基 Enol 体の蛍光スペクトルとの重なりが増大したことで、末端基から主鎖への FRET 効率が增大したことを反映した可能性がある。現在、主鎖および末端基蛍光強度の圧力依存性の顕著な差異について、主鎖-末端基間のエネルギー移動効率の観点から考察を深めるため、高压下での蛍光寿命測定系の立ち上げを進めている。

【参考文献】[1] J. Wakita, *et. al*, *J. Phys. Chem. B*, **19**, 15212-15224 (2009).[2] K. Takizawa, *et. al*, *Macromolecules*, **44**, 49 (2011). *ibid.* **47**, 3951 (2014). [3] 福留 浩志, *et. al*, *ポリイミド最新の進歩2015*, **22**, 83-86 (2015).

Analysis of Pressure-Induced Variations in Luminescence Behavior in Thin Film of Polyimide End-Capped with Fluorescent Molecules

Koichiro MUTO, Eisuke FUJIWARA, Yutaro ANDO, Ryohei ISHIGE, and Shinji ANDO.

Tokyo Institute of Technology, Dept. Chem. Sci. Eng., Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo, Japan. Tel: 03-5734-2889, e-mail address: kmuto@polymer.titech.ac.jp

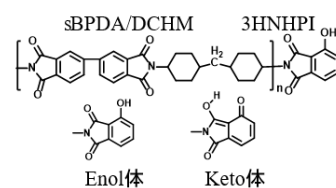


Fig. 1 Chemical structure of end-capped PI.

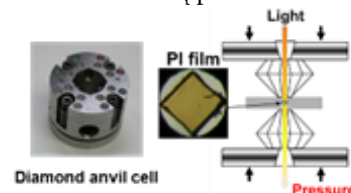


Fig. 2 Photo images and cross-sectional drawing of diamond anvil cell (DAC).

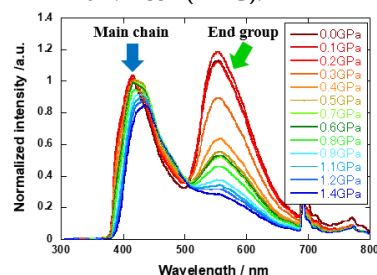


Fig. 3 Emission spectra of sBPDA/DCHM-3HNHPI at elevated pressures.

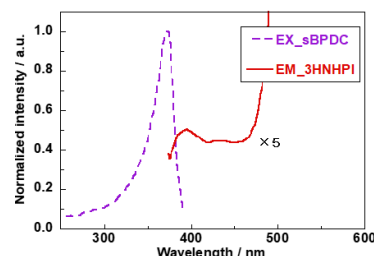


Fig. 4 Normalized excitation spectra of sBPDA/DCHM and normalized emission spectra of 3HNHPI.