

発光波長の異なる末端基を有する蛍光性ポリイミドの 高圧印加による光物理過程変化の解析

東工大・物質理工 武藤 江一朗・藤原 瑛右・石毛 亮平・○安藤 慎治

【諸言】蛍光性ポリイミド (PI) は、可視光の高い透過性や機械的強度・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]。PIの発光特性は、その一次構造だけでなく分子鎖の凝集状態と密接に関係する。我々は蛍光性PIに圧力を印加することで凝集状態と発光特性の相関を解析し、分子鎖間距離の減少にともなう発光強度が減少することを報告している[2] [3]。その延長として、主鎖と末端基からの二重発光を示す末端封止PIの高圧下での発光特性を調査することにより、発光基間の励起エネルギー移動を含む励起状態での光物理過程を、発光特性と凝集状態の観点から解析できると考えられる。そこで本研究では、発光波長の異なる主鎖と末端基を有するPI膜を合成し、高圧下における光吸収／発光スペクトルおよび発光寿命の測定に基づき、その光物理過程を明らかにすることを目的とした。

【実験】測定には、非末端封止PI (sBPDA/DCHM ; sBPDC) 膜と末端封止PI (sBPDA/DCHM-3HPA ; sBP-3H) 膜を用いた。一辺約0.2 mmのPI膜を加圧装置であるダイヤモンドアンビルセル (DAC) に圧媒 (出光, Daphne 7474) とともに充填し、0.1 MPa ~ 2.0 GPa の静水圧を印加した状態で光吸収／発光スペクトルおよび発光寿命測定を行った。励起光源にはUV-LEDを用いた。

【結果と考察】sBP-3H 膜の高圧下における発光スペクトルをFig. 1に示す。主鎖及び末端基由来の蛍光ピークは、加圧により強度の減少を示した。これは凝集状態の稠密化に伴って、無輻射失活の寄与が増大したためと考えられる。sBP-3H 膜において、末端基由来の蛍光ピーク強度は、主鎖由来の蛍光ピーク強度と比較して、加圧により顕著に減少した。また、sBP-3H 膜における主鎖由来の蛍光ピーク強度の加圧による減少率は、sBPDC 膜のそれと比較して小さかった (Fig. 2)。高圧下における発光寿命測定に基づき、各圧力下における主鎖から末端基への励起エネルギー移動 (Förster 型共鳴エネルギー移動: FRET) の効率 ($E_{\text{FRET}} = (1 - \tau_{\text{DA}}/\tau_{\text{D}})$, ここで、 τ_{DA} : ドナーの発光寿命, τ_{D} : 末端基が存在しない場合のドナーの発光寿命) を評価したところ、圧力増加にともない E_{FRET} が低下した (Fig. 3)。これは主鎖の発光スペクトルと末端基由来の光吸収スペクトルの重なり積分が高圧下で減少したことに起因すると考えられる (Fig. 4)。これらの結果から、sBP-3H 薄膜において、大気圧下では励起状態にある主鎖から FRET を介して末端基にエネルギー移動し、そこから輻射緩和していたエネルギーの一部が、高圧下においては FRET を介さず主鎖由来の発光として緩和するようになったため、末端基由来の発光ピーク強度は高圧下で顕著に減少し、一方、主鎖由来の発光ピーク強度の減少幅は末端基をもたない sBPDC と比較して抑制されたと結論付けた。

【参考文献】[1] Wakita, Ando *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **19**, 15212 (2009). [2] Takizawa, Ando *et al.*, *Macromolecules*, **44**, 49 (2011). *ibid.* **47**, 3951 (2014). [3] Fujiwara, Ando *et al.*, *Macromolecules*, **122**, 38 (2018).

Analysis of Variations in Photophysical Processes of Fluorescent Polyimides having Terminal Groups with Different Emission Wavelengths under High Pressure.

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

(Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1-E4-5 Ookayama, Meguro-ku Tokyo 152-8552 Japan) Tel & Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: ando.s.aa@m.titech.ac.jp

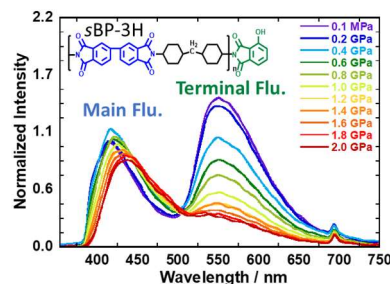


Fig. 1 Fluorescent spectra of sBP-3H at elevated pressures.

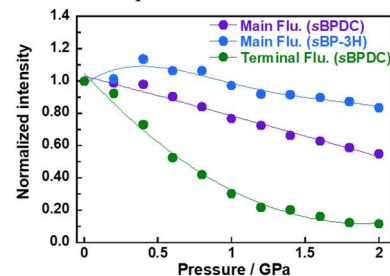


Fig. 2 Pressure dependence of fluorescent peak intensities of sBPDC and sBP-3H.

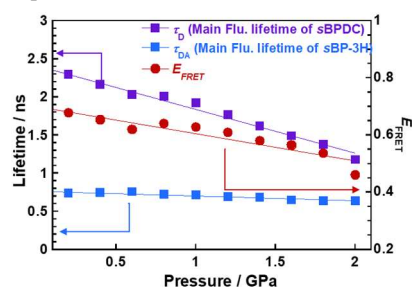


Fig. 3 Pressure dependence of fluorescent lifetimes of the main chain fluorescence of sBPDC and sBP-3H, and that of E_{FRET} from the main chain to terminal groups in sBP-3H.

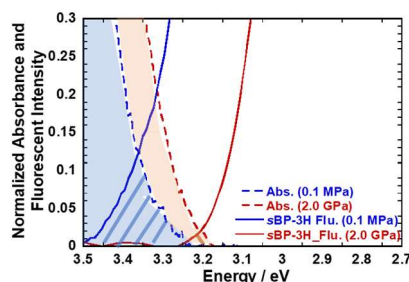


Fig. 4 Fluorescent spectra of sBP-3H and absorption bands derived from terminal groups at 0.1 MPa and 2.0 GPa. The overlapping areas are hatched.