

3P037

フェムト秒時間分解近赤外分光測定による
オリゴチオフェン励起状態の励起非局在化長の評価
(学習院大・理)○沖野 隼之介, 高屋 智久, 岩田 耕一

Evaluation of excitation delocalization length in
photoexcited oligothiophenes by femtosecond
time-resolved near-infrared spectroscopy
(Gakushuin University)

○Shunosuke Okino, Tomohisa Takaya and Koichi Iwata

π 共役構造を持つポリマーは、大きく伸長した π 共役構造に由来する光反応性や電氣的性質を示す。 π 共役構造の長さとはポリマーの性質には深い相関があり、ポリマー中の π 電子が非局在化している範囲を評価することは重要である。

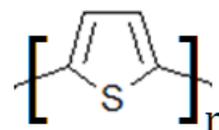


図 1. ポリチオフェンの構造式

π 共役構造を持つポリマーのひとつに、ポリチオフェンがある(図 1)。溶液中におけるポリチオフェンは、長い平面構造を保てずに、 π 電子の非局在化する範囲が制限されている可能性がある¹。これまでに、溶媒中での励起状態のポリチオフェンにおいて、励起がどの程度まで非局在化しているのかは解明されていない。

本研究では、重合度が 3 から 8 までの各オリゴチオフェンの溶液をそれぞれ光励起し、その後の変化を時間分解近赤外分光法で測定した。得られた過渡吸収のスペクトルから、励起状態の非局在化長について考察した。

重合度が 3 から 8 までのオリゴチオフェン (nT , n = チオフェンの繰り返し単位数) とポリチオフェン (nT) をそれぞれトルエン中に溶かして試料とした。試料溶液を循環させ、光路長 2 mm のフローセル中を通した。

時間分解近赤外過渡吸収スペクトルの測定は、ポンプ-プローブ法にて行った。測定には、Ti:sapphire 増幅器から出力されるレーザーパルスを用いた。この光パルスを分け、一方を励起用のポンプ光(3.1 eV, 400 nm)に、もう一方をモニター用のプローブ光(白色光)に変換した。ポンプ光とプローブ光の遅延時間を-10 ps から 1000 ps まで変化させて、0.8 eV(1550 nm)から 1.37 eV(900 nm)までのエネルギー領域で時間分解スペクトルを測定した。近赤外過渡吸収スペクトルと定常状態の紫外可視吸収スペクトルを用いて、オリゴチオフェンの励起状態のエネルギーについて考察を行った。

各試料の 11 ps における過渡吸収スペクトルを比較した。3T から 5T まででは、それぞれ 2 つの過渡吸収バンドが観測された(図 2 a)。

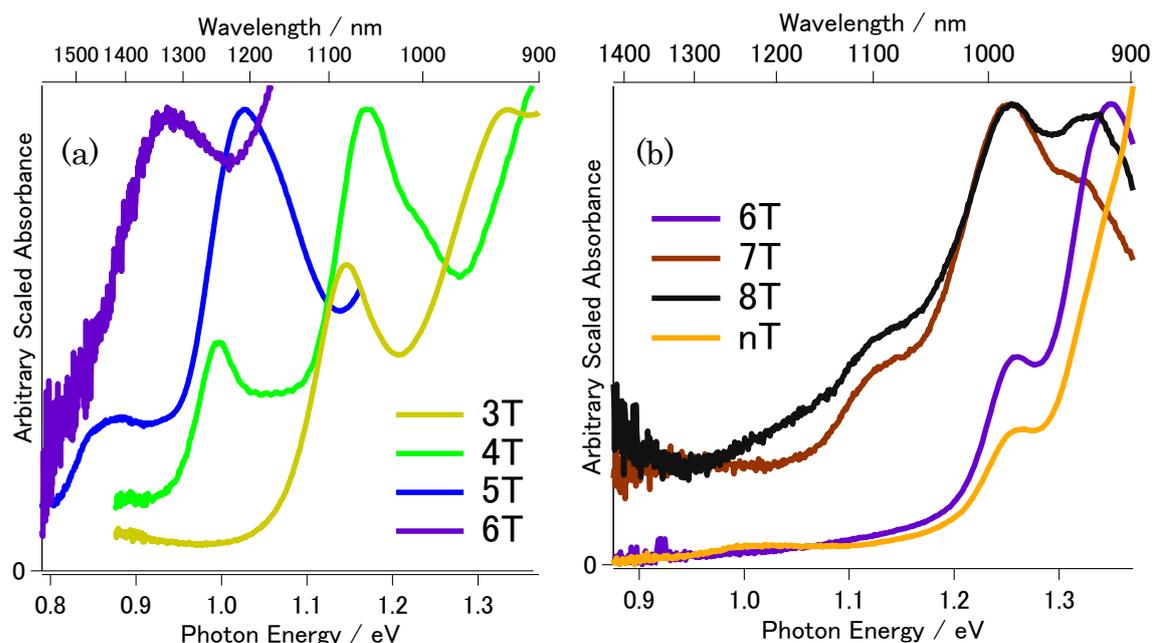


図 2. 光励起から 11 ps 後の (a) 3T から 6T および (b) 6T から 8T およびポリチオフェンの近赤外過渡吸収スペクトル

2つの吸収バンドは、チオフェンの繰り返し単位数が多くなるにつれて、低エネルギー側にシフトしている。6T のスペクトルにある過渡吸収バンドは、5T の高エネルギー側の吸収バンドが低エネルギー側へとシフトしたものだと考えられる。低エネルギー側への吸収バンドのシフトは、 π 電子の非局在化している範囲が広がったと考ええると、よく説明できる。6T から 7T にかけても低エネルギー側への吸収バンドのシフトが見られたが、7T と 8T とではほぼ同じ位置に過渡吸収ピークが見られた(図 2 b)。

過渡吸収と定常吸収の測定結果から求めた各オリゴチオフェンでの電子状態のエネルギーを比較した(図 3)。図 2 に示した過渡吸収の吸収バンド ($S_n \leftarrow S_1$) のエネルギーと、定常状態の吸収バンド ($S_1 \leftarrow S_0$) のエネルギーを足したものを、 S_n のエネルギーとした。

3T から 8T までは、繰り返し単位数が多くなるにつれて、全ての電子状態のエネルギーが低エネルギー側へシフトする。

7T から 8T に伸長したとき、定常吸収から求めた最低励起状態のエネルギーは低エネルギー側へシフトする。過渡吸収のピーク位置は 7T と 8T とで変わらないため、最低励起状態のエネルギーとその上にある電子状態とのエネルギー差は変わらない。

本研究で得られた結果から、トルエン溶液中のオリゴチオフェンでは、重合度 3 から 8 までは電子状態が連続的に変化すること、および 7 から 8 になるときには励起状態における π 電子の非局在化の範囲が拡大しないこと、が示唆された。

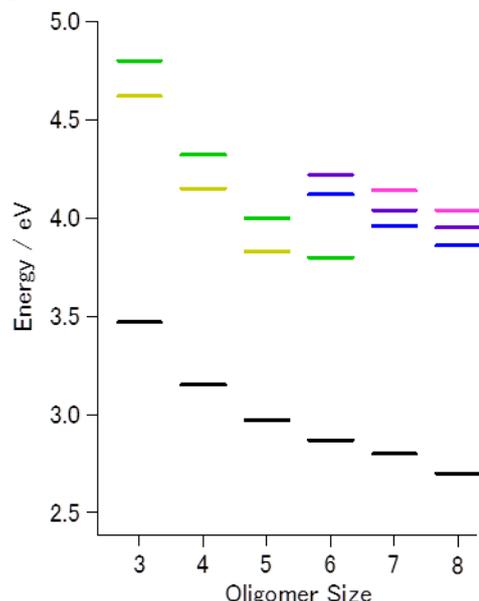


図 3. 定常吸収と近赤外過渡吸収での吸収バンドの位置から求めた各オリゴチオフェンの電子状態のエネルギー

引用文献

¹ Suci Meng, Jing Ma, Yuansheng Jiang. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4128-4136.