

α -ポリチオフェンの時間分解近赤外分光： α -オリゴチオフェンとの比較による 電子状態ダイナミクスの検討

(学習院大・理) ○沖野隼之介、高屋智久、岩田耕一

Time-resolved near-infrared study on electronic dynamics of α -polythiophene: comparison with α -oligothiophenes

(Gakushuin Univ.) ○S. Okino, T. Takaya, K. Iwata

【序】

π 共役構造をもつポリマーは、 π 電子の非局在化に由来する電気的性質や光反応性を示すことが知られており、その代表的なものにポリチオフェンがある。溶液中のポリチオフェンでは、長鎖の構造であるほど分子の平面性が失われ、 π 電子の非局在化する範囲に限界があると予想される。しかし、実際に π 電子がどの程度まで非局在化しているかを明らかにすることは容易ではない。我々は、近赤外時間分解分光法[1]を用いて電子励起状態を観測することで、ポリチオフェンがもつ π 電子の非局在化長を推定することを可能にした[2]。本発表では、溶液中におけるポリチオフェンの電子励起状態の緩和過程を観測し、オリゴチオフェンとの比較を行った結果について報告する。

【実験】

ポンププローブ法を用いた過渡吸収測定[1]を行い、溶液中におけるオリゴチオフェンおよびポリチオフェンの時間分解近赤外吸収スペクトルを測定した。重合度が3から8までのオリゴチオフェンおよび、ポリマーであるポリチオフェンの計7試料をそれぞれトルエンに溶かし、光路長2mmのフローセル中を通して循環させた。

励起光には増幅されたTi:Sapphireレーザー出力の第二高調波パルス(波長400nm)を、プローブ光には広いエネルギー幅を持つ白色光パルスの近赤外部(波長900—1550nm)をそれぞれ用いた。白色光は、増幅されたレーザーパルスの自己位相変調によって発生させた。プローブ光を、試料の入ったフローセル、分光器、InGaAsアレイ検出器の順に導入し、時間分解吸収スペクトルのマルチチャンネル測定を行った。

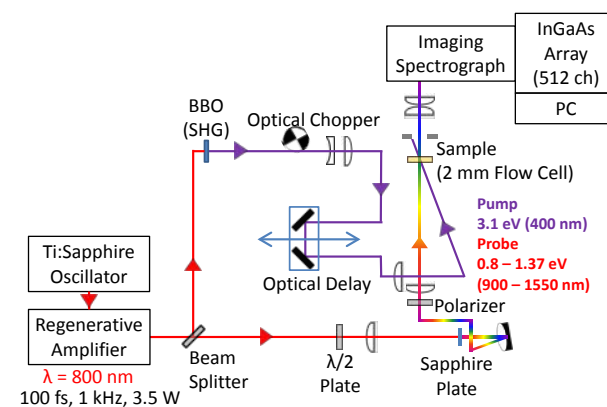


図1. フェムト秒時間分解近赤外分光計のブロック図。

【結果と考察】

紫外可視吸収スペクトルから求めた S_1 励起に必要な遷移エネルギーと、近赤外過渡吸収のエネルギーを足し合わせて、 S_n 状態と基底状態のエネルギー差を求めた。このエネルギー差を、各オリゴマーの重合度の逆数に対してプロットした (図 2)。図中の測定点のほぼ全ては、4 個ある直線上のどこかに分布した。同じ直線上の点はそれぞれ類似した性質を持つ励起状態を示すと考えられる。重合度が大きくなるにつれて、 π 共役が伸長したことによる遷移エネルギーの低下がみられる。 S_1 状態では重合度 3 から 8 のオリゴマーについてエネルギーが系統的に減少していることが観測された。

重合度が 3 から 8 のオリゴチオフェンについては、第一励起状態からの時間分解吸収スペクトルにおける各ピークの位置に時間変化は見られなかった。重合度 3 から 7 までは重合度が大きくなるにつれて低エネルギー側に過渡吸収帯が移動する。しかし、重合度 7 と 8 についてスペクトルを比較すると吸収帯の移動はみられず、むしろ、重合度 8 のオリゴマーのスペクトルは重合度 6 のものと類似している。溶液中において励起状態の π 電子の有効な非局在化長は、最大でもチオフェン環にして 7 つ程度であることが示された。

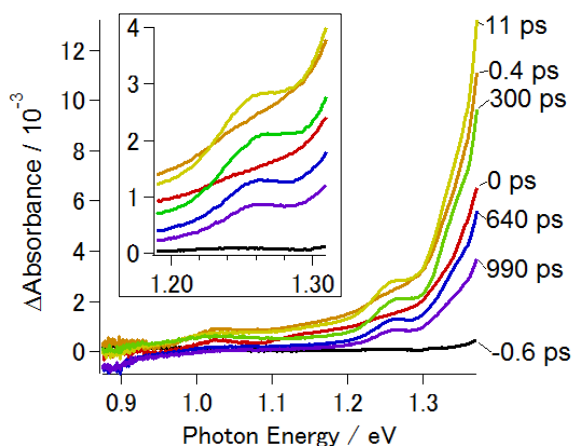


図 3. トルエン中におけるポリチオフェンの時間分解近赤外吸収スペクトル。

参考文献

- [1] T. Takaya, H. Hamaguchi, H. Kuroda, K. Iwata, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 399, 210.
- [2] S. Okino, T. Takaya, K. Iwata, *Chem. Lett.* in press. DOI:10.1246/cl.150330.
- [3] D. V. Lap, D. Grebner, S. Rentsch, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 107.

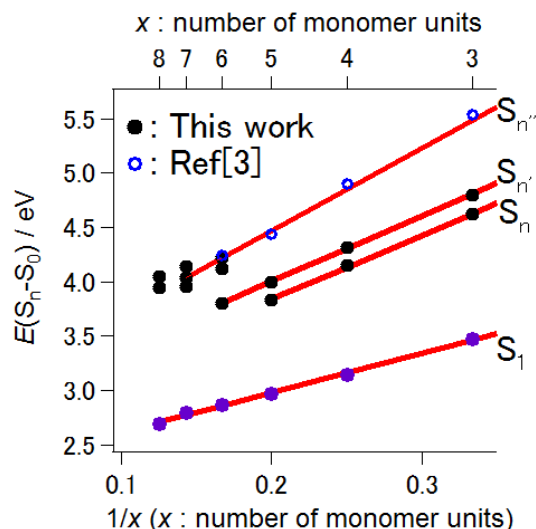


図 2. オリゴマーの重合度の逆数(1/x)と、 S_n 状態のエネルギーの関係。