

2C18

ポリ(3-ヘキシルチオフェン)励起ダイナミクスの溶媒依存性：
時間分解近赤外誘導ラマン分光による研究
(学習院大・理) ○高屋智久, 岩田耕一

Solvent dependence of excitation dynamics of poly(3-hexylthiophene)
studied by time-resolved near-IR stimulated Raman spectroscopy
(Gakushuin Univ.) ○Tomohisa Takaya, Koichi Iwata

【序】ポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) は結晶状態において、光照射により効率良く電荷分離する。そのため、P3HT は π 共役高分子化合物の光電荷分離機構を理解するためのモデルとして盛んに研究されている。一方、有機溶媒に溶解した P3HT について、光照射による電荷分離状態の生成はこれまで観測されていない。近年、われわれはフェムト秒時間分解マルチプレックス近赤外誘導ラマン分光計[1]を用いて P3HT トルエン溶液の時間分解共鳴誘導ラマンスペクトルを測定し、電荷を持った励起状態が生成していることを示唆する結果を得た[2]。ここで、電荷を持った励起状態が実際に溶液中で生成するならば、P3HT の励起ダイナミクスが溶媒の極性や粘度に大きく依存すると予想される。本研究では、極性および粘度の異なる 4 種類の有機溶媒に P3HT を溶かし、フェムト秒時間分解近赤外共鳴誘導ラマンスペクトルを計測して励起ダイナミクスの溶媒依存性を検討した。

【実験】モード同期チタンサファイア発信器の出力を再生増幅器 (波長 800 nm, パルス幅 100 fs) で増幅して用いた。増幅出力を 3 つに分け、それぞれポンプ光 (波長 480 nm), ラマンポンプ光 (波長 1190 nm, 線幅 3 cm^{-1}), プローブ光 (波長 900~1550 nm) に変換した。ポンプ光を照射して試料を光励起した後、ラマンポンプ光とプローブ光を試料に照射して誘導ラマン散乱を発生させた。誘導ラマン散乱によるプローブ光の強度変化を InGaAs 検出器 (512 素子) で測定した。

溶媒にトルエン, クロロホルム, *o*-ジクロロベンゼン, 1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン (テトラリン) を用い、それぞれ 0.02 mg/mL の溶液を調製した。溶液を光路長 2 mm のフローセルに通して循環させ、光損傷の蓄積を防いだ。

【結果と考察】P3HT のフェムト秒時間分解近赤外共鳴誘導ラマンスペクトルを 4 種類の溶媒について記録した。結果を図に示す。全ての試料について、波数 $1300\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ にきわめて幅広い誘導ラマンバンドが観測された。また、波数 710 cm^{-1} に鋭い誘導ラマンバンドが現れた。これらのバンドはそれぞれ光励起された P3HT の環 CC 伸縮振動および環 C-S-C 変角振動に帰属される。環 CC 伸縮振動バンドの形は光励起後 0.5 ps ではほぼ対称であり、極大位置はおよそ 1420 cm^{-1} と見積もられるが、時間が経

過するとバンド形が非対称となり，極大位置が 1370 cm^{-1} 付近に移動する．一方，環 C-S-C 変角振動バンドは時間の経過とともに強度の増大を示す．以上の変化が P3HT の近赤外共鳴ラマンスペクトルの電気化学的酸化による変化と同様であることから [3]，われわれは溶液中において P3HT の荷電励起状態が生成していると考えている．

誘導ラマンバンドの変化に要する時間は溶媒によって異なっていた．環 C-S-C 変角振動バンドの強度増大の時定数を見積もると，トルエン溶液中で 17 ps ，クロロホルムで $<1\text{ ps}$ ，*o*-ジクロロベンゼンで 18 ps ，テトラリンで 63 ps であった．溶媒の誘電率は *o*-ジクロロベンゼン，クロロホルム，トルエン，テトラリンの順に大きく，粘度はテトラリン，*o*-ジクロロベンゼン，トルエン，クロロホルムの順に大きい．したがって，環 C-S-C 変角振動バンドの強度増大の速度定数は溶媒の極性が高いほど大きく，また粘度が低いほど大きくなる傾向を示している．この結果は，時間の経過により生成する過渡種が電荷を持った状態であり，その生成過程において主鎖のコンフォメーション変化が重要な役割を担っていることを示唆している．

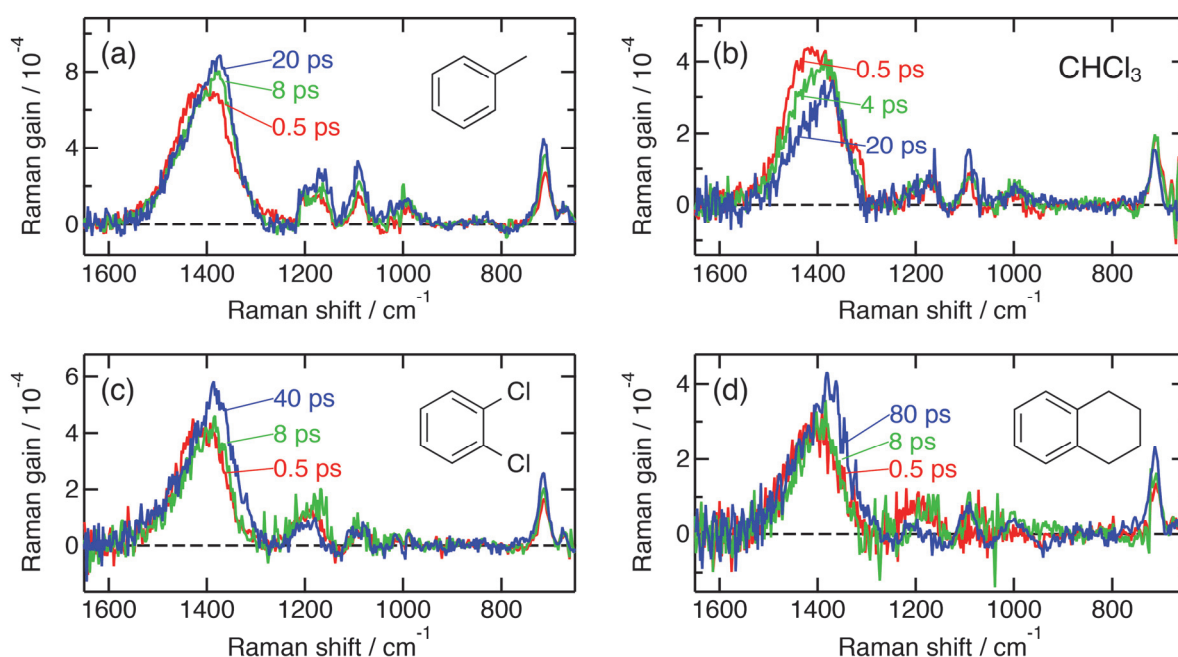


図 P3HT のフェムト秒時間分解近赤外共鳴誘導ラマンスペクトル．溶媒は (a) トルエン，(b) クロロホルム，(c) *o*-ジクロロベンゼン，(d) テトラリン．

【参考文献】

- [1] T. Takaya and K. Iwata, *J. Phys. Chem. A* **118**, 4071 (2014).
- [2] 高屋智久，岩田耕一，日本化学会第 95 春季年会，4H3-14 (2015).
- [3] G. Louarn, M. Trznadel, J. P. Buisson, J. Laska, A. Pron, M. Lapkowski, and S. Lefrant, *J. Phys. Chem.* **100**, 12532 (1996).