

3P030

フェムト秒時間分解近赤外分光法を用いたイオン液体中における

α -ターチオフエンの電子励起状態ダイナミクスの研究

(学習院大・理) ○山田 健太、高屋 智久、岩田耕一

Electronic excited-state dynamics of α -terthiophene in ionic liquids
studied by femtosecond time-resolved near-infrared spectroscopy

(Gakushuin Univ.) ○Kenta Yamada, Tomohisa Takaya, Koichi Iwata

【序】

イオン液体はカチオンとアニオンから成る室温で液体の塩である。イオン液体では、溶質はイオンのみに溶媒和されるため、有機溶媒と異なる環境下で化学反応が進行する。また、イオン液体には数十 nm 程度の大きさを持つ局所構造があることが示唆されている[1]。イオン液体の単極子による内部電場や局所構造が、導電性ポリマーの特性にどのような影響を及ぼすかは興味深い。本研究では、高い導電性を示すポリチオフエンのオリゴマーである、 α -ターチオフエンの電子励起状態ダイナミクスに対するイオン液体の影響を調べた。 α -ターチオフエンは近赤外領域に複数の特徴的な吸収帯を持つ[2]。そこで、フェムト秒時間分解近赤外分光法を用いてイオン液体中の α -ターチオフエンの電子励起状態ダイナミクスを観測し、分子性液体中の場合との違いを検討した。

【実験】

イオン液体として 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (bmimTf₂N)と *N,N,N*-trimethyl-*N*-propylammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (TMPATf₂N), 分子性液体としてアセトニトリルとヘプタンを用いた。フェムト秒時間分解近赤外分光計測[3]では、再生増幅されたフェムト秒 Ti:sapphire レーザーの出力(波長 800 nm, パルス幅 100 fs)を二分し、一方をプローブ光(波長 900~1600 nm)、もう一方をポンプ光(354 nm)に変換して用いた。試料の光損傷を防ぐために、ヘプタン溶液とアセトニトリル溶液ではフローセル(2 mm)を用いた。bmimTf₂N 溶液と TMPATf₂N 溶液の測定では角セル(3 mm)中に攪拌子を入れて試料を攪拌した。

【結果と考察】

ポンプ光に対するプローブ光の遅延時間を -0.32 ps から 1 ns まで掃引し、イオン液体中と分子性液体中の α -ターチオフエンの時間分解吸収スペクトルを測定した。測定したスペクトルを図に示す。ヘプタン溶液とアセトニトリル溶液中では、

約 900 nm と 1080 nm に α -ターチオフェンの $S_n \leftarrow S_1$ 遷移に由来する吸収帯が観測された[2]。この吸収帯はトルエン中においても観測された。bmimTf₂N 溶液および TMPATf₂N 溶液中では、900 nm 付近に極大を持つ吸収帯が観測されたが、1080 nm の吸収帯はほとんど観測されなかった。さらに、1200 nm から 1600 nm にかけて幅広い吸収帯が励起後 0 から 1 ns において観測された。900 nm の吸収の一部は約 180 ps の時定数で減衰した。有機溶媒中で得られた時定数と比較してほぼ同じ値であるから、この吸収帯の一部は α -ターチオフェンの S_1 状態に帰属される。イオン液体の試料の分光測定後には、溶液中に茶色い沈殿が生成していた。この結果と時間分解近赤外分光法での結果は、イオン液体中において α -ターチオフェンが光化学反応を起こして他の化合物に変化することを強く示唆する。

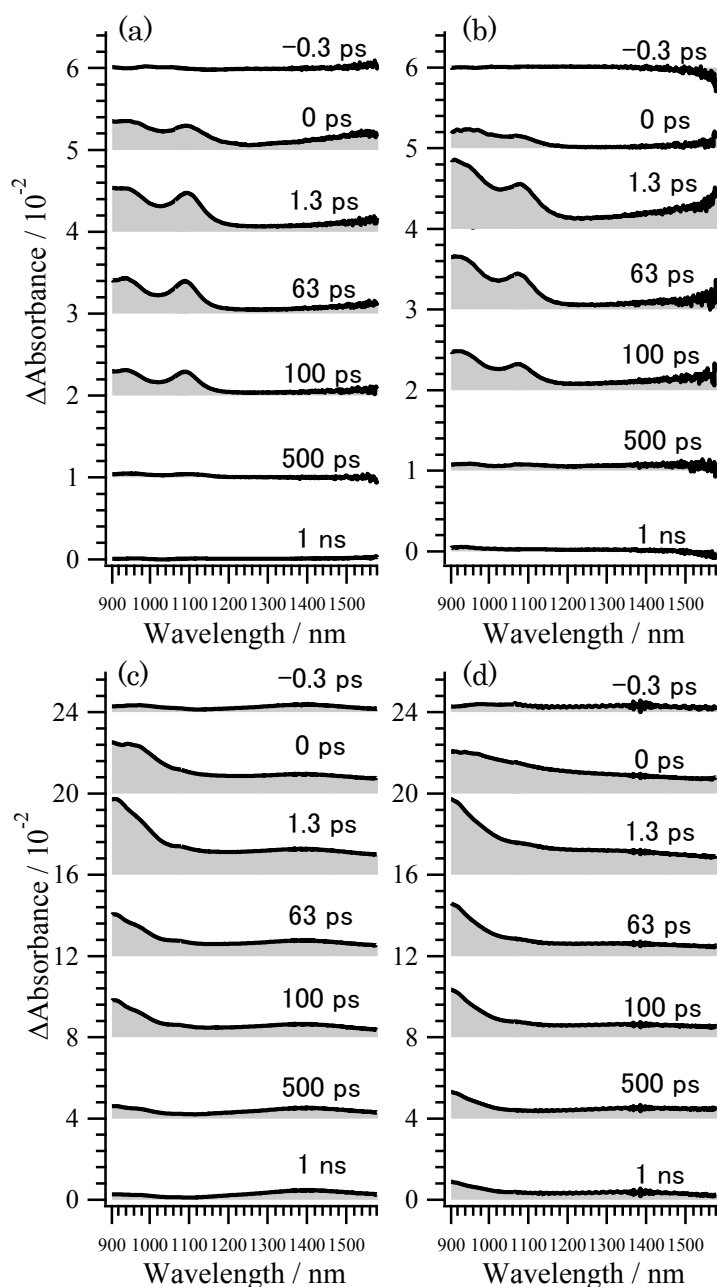


図 α -ターチオフェン (a)、アセトニトリル (b)、bmimTf₂N (c)、TMPATf₂N (d) 中における α -ターチオフェンの時間分解近赤外吸収スペクトル

【引用文献】

- [1] K. Yoshida, K. Iwata, Y. Nishiyama, Y. Kimura, and H. Hamaguchi, *J. Chem. Phys.* **136**, 104504 (2012).
 [2] S. Okino, T. Takaya, and K. Iwata, *Chem. Lett.* **44**, 1059-1061 (2015).
 [3] T. Takaya and K. Iwata, *Analyst* **141**, 4283-4292 (2016).