

## 溶液中でのダイナミクスの検討

(東北大多元研<sup>1</sup>・広島大院工<sup>2</sup>) 中村 巧<sup>1</sup>、荒木保幸<sup>1</sup>、伊藤 攻<sup>1</sup>、大坪徹夫<sup>2</sup>

【緒言】オリゴチオフェンは高い 共役性を有しており、電子材料や非線形光学材料などへの応用されている。我々は既に、溶液中におけるオリゴチオフェン フラーレン連結分子 (Figure 1) のエネルギー移動及び電荷分離・再結合過程について、時間分解蛍光測定、過渡吸収測定により検討を行っている[1]。トルエン中でフラーレンを励起した場合、フラーレンの励起 3 重項を経て基底状態に戻るのに対し、ベンゾニトリル中では電荷分離状態 ( $12T^+ \cdot C_{60}^-$ ) が生成することが明らかとなっている。しかし、[1]ではフラーレン励起の際の詳細な検討は行なったが、オリゴチオフェン励起のダイナミクスについては、フラーレンへのエネルギー移動のみが確認されたことにとどまり、我々の装置の時間分解能の問題により詳しい検討が行えなかった。

3パルスフォトンエコーピークシフト (3PEPS) は溶質分子と溶媒分子との相互作用や、chromophore 間のエネルギー移動過程を検討する際に非常に強力な分光法である[2-3]。一般に、chromophore 間の電子的相互作用が弱い場合にはエネルギー移動となり、強い場合にはエキシトンの緩和となる。3PEPS の減衰はこれら 2 つの過程を明

確に反映するため、エネルギー移動過程の詳細な検討が可能となる。そこで今回、オリゴチオフェン励起によるオリゴチオフェン フラーレン連結分子のダイナミクスを 3パルスフォトンエコー法により検討した。

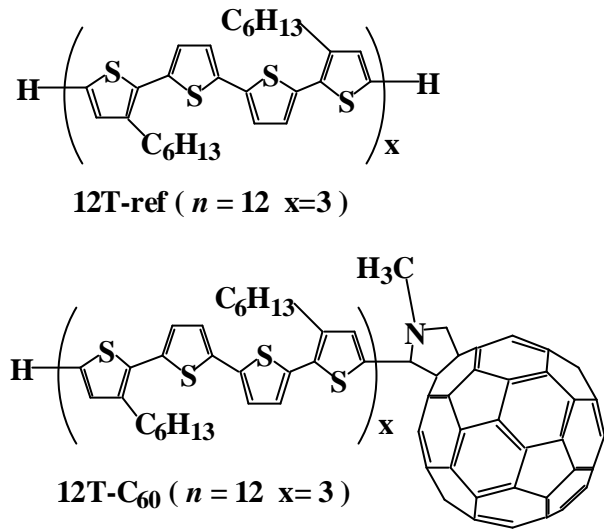


Figure 1. Molecular structures of 12T-ref and 12T-C<sub>60</sub>.

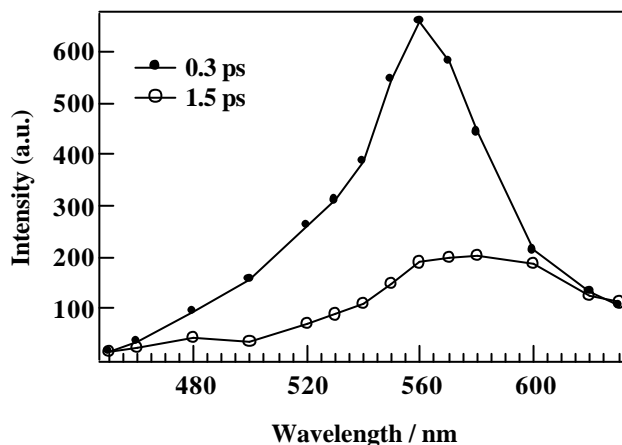


Figure 2. Time-resolved fluorescence spectra of 12T-C<sub>60</sub> in toluene at 0.3 ps and 1.5 ps. Excitation wavelength = 400 nm.

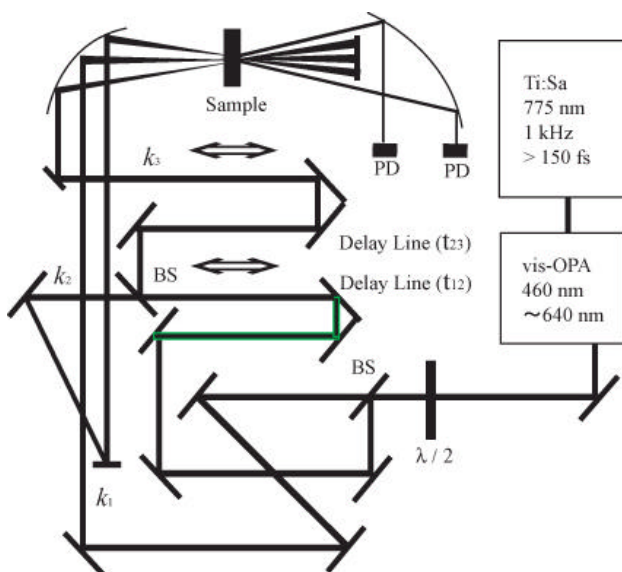
【実験】まず、蛍光アップコンバージョン法（励起波長：400 nm、FWHM = 150 fs）によりオリゴチオフエン 12T-refの検討を行った。蛍光減衰はトルエン中で 2.6 ps、78 ps、600 ps の 3 成分からなることが明らかとなった。これらはそれぞれ分子内振動緩和、溶媒和過程、 $S_1 \rightarrow S_0$  に相当すると考えられる。また、オリゴチオフエンを励起した際の、12T-C<sub>60</sub> の励起ダイナミクスについてポンプ プローブ過渡吸収、及び蛍光アップコンバージョン法により検討した。蛍光減衰はトルエン溶媒中で 600 fs と 2.5 ps の 2 成分からなり、Figure 2 に示すような動的ストークスシフトが確認された。また、ポンプ プローブ過渡吸収により  $^112T^*$  から C<sub>60</sub> へのエネルギー移動を確認した。

3 パルス光子エコー装置の開発を行った。Figure 3 にその光学系を示した。フェムト秒チタンサファイアレーザー（Clark-MXR, CPA-2001, 775 nm）を光パラメトリック増幅器（Clark-MXR, vis-OPA, 460 nm – 640 nm）により波長変換した後、これを励起光源とした。 $\lambda/2$  板を通した後、ビームスプリッター（R/T = 70/30）により 2 つに分けて一方を固定された光路を通して 1 つ目のパルスとした ( $k_1$ )。また、他方をディレーに通した後、さらにビームスプリッター（R/T = 50/50）で分けて、一方を 2 つ目のパルス ( $k_2$ ) とし、もう一方をさらにディレーラインに通して 3 つ目のパルス ( $k_3$ ) とした。発生したエコーシグナルは Si フォトダイオードで検出し、ロックインアンプで積算した。Figure 4 に  $t_{12}$  を 0 fs に固定したときの、トルエン中における 12T-ref の stimulated photon echo シグナルを示した。励起波長は 500 nm である。3 パルスエコーピークシフトなどを含めた詳しい検討は当日報告をする。

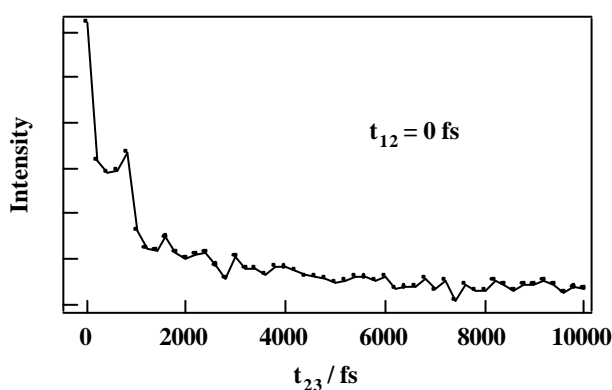
[1] M. Fujitsuka et al. *Res. Chem. Intermed.*, **2001**, 27, 73.

[2] W. de Boeij et al. *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 11806.

[3] R. Agarwal et al. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 1887.



**Figure 3.** Schematic of setup to perform three pulse photon echo experiments. BS: beamsplitter. PD: Si photo diode.



**Figure 4.** Stimulated photon echo signal for 12T-ref in toluene as a function of  $t_{23}$  delay. Pumped with 500-nm laser pulses and  $t_{12} = 0$  fs.