

4P008

(p-シアノフェニル)ペンタメチルジシラン-水クラスターのピコ秒時間分解赤外分光 —分子内電荷移動反応に誘起された溶媒再配向の実時間観測—

(東工大資源研¹, 日本女子大理², 北里大理³) ○松山沙織¹, 内藤あゆみ²,
宮崎充彦¹, 今城尚志², 石川春樹³, 藤井正明¹

Real-time observation of solvent reorientation associated with the intramolecular charge transfer reaction of (p-cyanophenyl)pentamethyldisilane-H₂O by picosecond time-resolved spectroscopy (Chemical Resources Laboratory, Tokyo Institute of Technology¹, School of Science, Japan Women's University², School of Science, Kitasato University³) ○Saori Matsuyama¹, Ayumi Naito², Mitsuhiko Miyazaki¹, Takashi Imajo², Haruki Ishikawa³, Masaaki Fujii¹

【序】光化学反応では、光励起された分子内部の電荷分布の変化に伴い、周辺の溶媒分子の配向が変化する。この溶媒再配向は光化学反応の初期過程であり、その理解は極めて重要である。光励起分子内電荷移動反応は、分子内部の電荷分布が大きく変化するため、溶媒再配向を研究する良い分子系である。しかし、溶液中では、分子の周りには反応に直接関与しない溶媒分子も多数存在しており、励起分子近傍の溶媒分子だけを選択的に観測することは困難である。そこで、我々の研究室ではジェット冷却された分子クラスターを用い、溶媒分子近傍の水和状態を孤立気相系に抽出して、溶媒分子の再配向観測を分子レベルで直接観測することを試みている。

図 1 に示す(p-シアノフェニル)ペンタメチルジシラン(CPDS)は、気相中でも光励起によりジシラニル基の $\sigma_{\text{Si-Si}}$ 軌道からシアノフェニル基の π 軌道へと電子が移動しナノ秒スケールで電荷移動

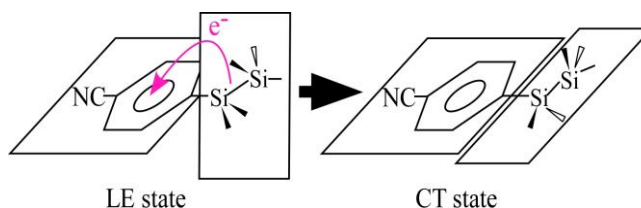


図 1 CPDS の分子内電荷移動反応における構造変化

(CT)状態が生じることが知られている[1]。その際に逆電荷移動反応を防止するために、シアノフェニル基とジシラニル基の間の単結合が 90 度ねじれるという大きな構造変化を伴うことも確かめられている。また、CPDS-(H₂O)₁ では、ねじれとそれに伴う水分子の再配向(LE→CT1)が起き、その後水分子の大きな移動(CT1→CT2)が起こる 2 段階で反応が進むとナノ秒時間分解スペクトルから見出されている。しかし、最初の過程はピコ秒スケールで起こるため、ナノ秒パルスレーザーでは反応の追跡は困難であり、その反応速度や反応機構は未だ十分に明らかになっていない。そこで、本研究はピコ秒時間分解赤外分光を用いて、CPDS-(H₂O)₁ の溶媒再配向の実時間観測を目的とした。

【実験】図 2 にピコ秒時間分解赤外分光の励起スキームを示す。超音速ジェット中に生成した CPDS-(H₂O)₁ を 2 つのピコ秒紫外光 (ν_{exc} , ν_{ion})により、S₁を経由してイオン化し、そのイ

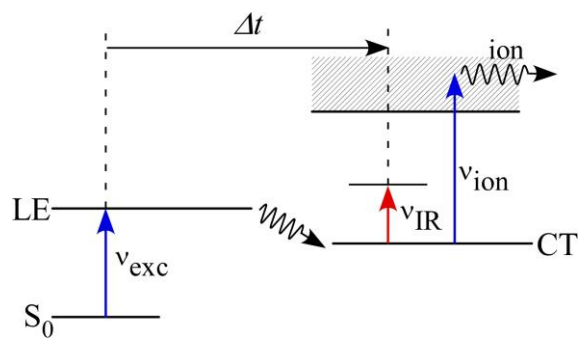


図 2 ピコ秒時間分解赤外分光のスキーム

オン強度をモニターする。 ν_{ion} を照射する前、 ν_{exc} を照射してから遅延時間 Δt 後に赤外光(ν_{IR})を照射し、波長掃引する。赤外光の波長とクラスターの振動準位が共鳴すると、クラスターが振動励起により解離し、モニターしているイオン強度が減少する。よって S_1 励起後の過渡赤外スペクトルをイオン量の減少(dip)として観測することができる。

【結果と考察】図3に ν_{exc} をCPDS-(H_2O)₁の origin バンドに固定して得た時間分解赤外スペクトルを示す。比較のため、Ishikawa らがナノ秒レーザーを用いて測定した $\Delta t = 0$ における赤外スペクトル [2]を1番上に示す。 ν_{exc} 照射前 $\Delta t = -45$ ps のスペクトルは S_0 状態における赤外スペクトルであり、2本のバンド(3617 cm^{-1} 、3730 cm^{-1})はナノ秒のスペクトルとの一致からそれぞれ水素結合 OH 伸縮振動、自由 OH 伸縮振動と帰属できる。 ν_{exc} 照射後 $\Delta t = 5$ ps ではこれらのバンドの強度は減少し、新たなバンド(3612 cm^{-1} 、3728 cm^{-1})が現われている。これらはそれぞれ光励起により生じた LE 状態における水素結合 OH 伸縮振動、自由 OH 伸縮振動と帰属できる。これらのバンドもまた反応の進行とともに消滅し、 $\Delta t = 255$ ps のスペクトルには低波数シフトしたブロードな新しいバンド(3539 cm^{-1} 、3720 cm^{-1})が現われ、時間経過とともに徐々に強度が上昇する。この2つのバンドはそれぞれ CT1 状態における水素結合 OH 伸縮振動、自由 OH 伸縮振動と帰属できる。これらのスペクトル変化から反応は $S_0 \rightarrow \text{LE} \rightarrow \text{CT1}$ と進行し、LE-CT1 間に新たな中間体などは存在しないことが確かめられた。

さらに、3612 cm^{-1} 、3539 cm^{-1} に赤外光の波長を固定し、LE 状態、CT1 状態の水素結合 OH 伸縮振動バンドにおける赤外吸収強度の時間発展から、この反応の時定数は約 400 ps であると決定された。Ishikawa らはナノ秒レーザーを用いた時間分解赤外分光から時定数を 0.6 ns と求めたが[2]、今回の結果により正確な時定数の決定に成功した。講演では ν_{exc} にフェニル基に対するジシラニル基のねじれ振動(τ)を励起した場合の結果などを含め、分子内電荷移動反応に伴う水分子の再配向メカニズムについて議論する予定である。

【参考文献】

- [1]H. Ishikawa, et al., *J. Phys. Chem. A* **109**, 8959(2005).
 [2]H. Ishikawa, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 117(2007).

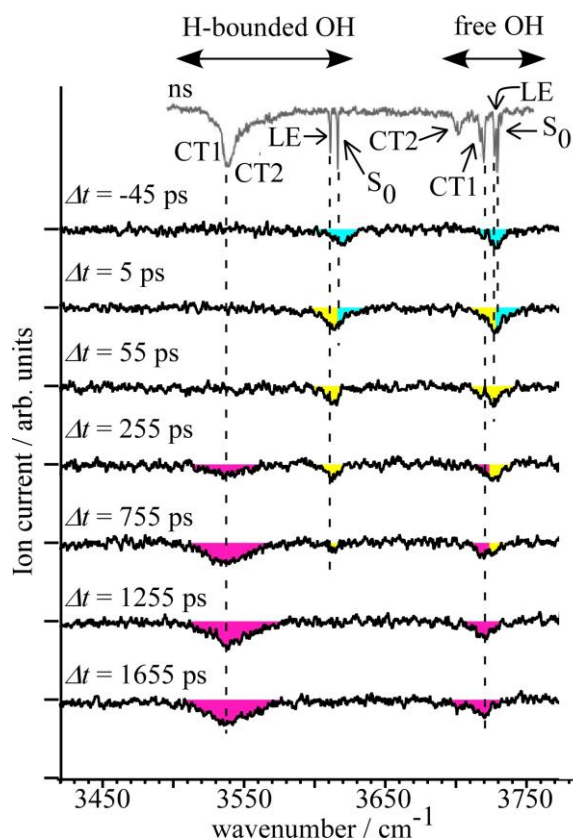


図3 CPDS- H_2O のピコ秒時間分解赤外スペクトル(ナノ秒レーザーを用いて $\Delta t = 0$ において測定した赤外スペクトル[2]も合わせて示した。)