1A03

(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と溶媒再配向の実時間観測—

(東工大資源研[1]，北里大理[2]) ○松山沙織[1]，関口翼[2]，宮﨑充彦[1]，石川春樹[2]，藤井正明[1]

Real-time observation of intramolecular charge transfer reaction and solvent reorientation of (p-cyanophenyl)pentamethyldisilane-water by picosecond time-resolved spectroscopy

(Chemical Resources Laboratory, Tokyo Institute of Technology[1], School of Science, Kitasato University[2])○Saori Matsuyama[1], Tsubasa Sekiguchi[2], Mitsuhiko Miyazaki[1], Haruki Ishikawa[2], Masaaki Fujii[1]

【序】分子に光を照射することにより生じる光化学反応の初期過程では、分子内部の電荷分布が変わり、周辺の溶媒分子の配向も変化する。電荷移動に対する反応系の応答を分子論的に理解することは、光化学反応を理解する上で重要である。励起状態分子内電荷移動(ICT)反応は、分子内部の電荷分布が大きく変化するため、電荷移動過程を研究する良いモデル系である。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、特定の分子の挙動を選択的に観測することは困難である。そこで、ジェット冷却された分子クラスターを用いることにより、溶媒分子近傍の水和状態を孤立気相系に抽出し、光化学反応を分子レベルで直接観測することを試みる。

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、光励起によりジシラニル基の$\sigma_{si\text{-}si}$ 軌道からシアノフェニル基のπ軌道へと電子が移動し、気相中でも ICT 反応が生じることが知られている[1]。

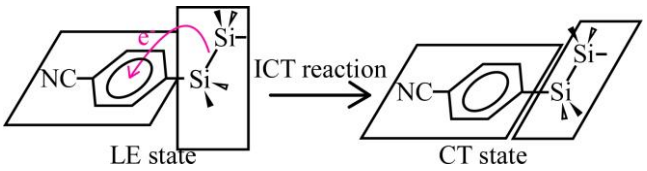

図 1 CPDS の分子内電荷移動反応における構造変化

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 度ねじれる大きな構造変化を伴うことも確かめられている[1]。また、水が 1 分子配位した水和クラスター(CPDS-W)では、電荷移動、ねじれとそれに伴う水分子の再配向(LE→CT_1)が起き、その後さらに水分子の大きな配向変化(CT_1→CT_2)が起こる 2 段階反応になることがナノ秒時間分解スペクトルから見出されている[2]。しかし、最初の過程はピコ秒スケールで起こるため、これら 3 つの反応がいかに進行するかは明らかではない。そこで、本研究ではそれぞれの過程によって特徴的なシフトを示すことが報告されている分子振動(ν_{CN}(電荷移動)、ν_{CH}(ねじれ)、ν_{OH}(溶媒再配向))の時間変化をピコ秒時間分解赤外分光により実時間追跡し、CPDS-W の光励起反応において 3 つの過程がどのように相関し反応が進行するかを明らかにすることを目的とした。

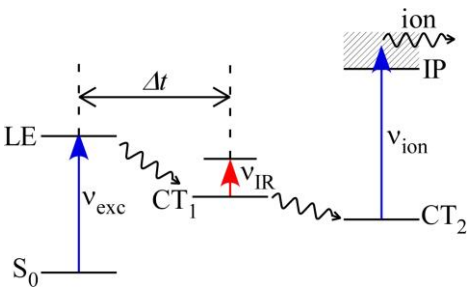

図 2　ピコ秒時間分解赤外分光のスキーム

【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-W を 2 つのピコ秒紫外光 (ν_{exc}、ν_{ion})により、S_1 を経由してイオン化し、そのイオン強度をモニターしておく。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-W 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 らがナノ秒パルスレーザーを用いてΔt = 0 ns において測定した赤外スペクトル [2] を 1 番上に示す。ν_{exc} 照射前のΔt = -45 ps の赤外スペクトルは S_0 状態におけるナノ秒のスペクトルと一致する。励起後Δt = 5 ps ではν_{OH} にわずかな低波数シフトが見られ、ν_{CN} は消失する。これより LE 状態が生成したことがわかる。この特徴は徐々に消滅していき、Δt = 55 ps では CT_1 に対応する大きくシフトしたバンドが現れる。新たなバンドが見つからなかったこと、また次に述べる時間発展より、LE 状態の減少速度と、CT_1 状態の増加速度が一致していることから、反応は S_0→LE→CT_1 と進行し、LE-CT_1 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。

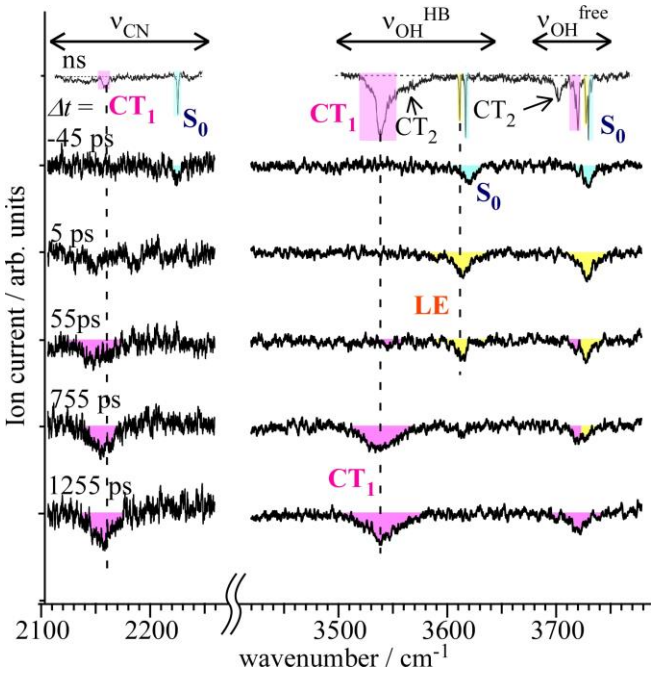

図 3 CPDS-W のピコ秒時間分解赤外スペクトル ナノ秒レーザーを用いて測定した赤外スペクトル[2]も合わせて示す。点線は時間発展で用いたバンドである。

さらに、それぞれの反応の時定数を求めるため LE 状態、CT_1 状態の水素結合 OH(ν_{OH}^{HB}(LE)、ν_{OH}^{HB}(CT_1))、CT_1 状態における CN(ν_{CN}(CT_1))伸縮振動バンドにおいて測定した赤外吸収強度の時間発展を図 4 に示す。フィッティングの結果、ν_{CN}、ν_{OH} の時間変化はそれぞれの時定数約 480 ps、約 420 ps の単一指数関数で表された。これより水の再配向運動は電荷移動と同等、もしくは若干速いことがわかる。講演ではねじれ運動を含め、電荷移動反応における各反応の関係について議論したい。

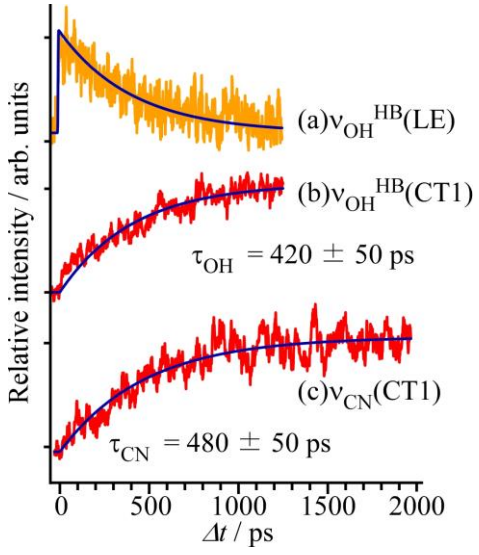

図 4　赤外光の波長を(a) ν_{OH}^{HB}(LE)、(b) ν_{OH}^{HB}(CT_1)、(c) ν_{CN}(CT_1)に固定した赤外吸収強度の時間発展

【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).