

ピコ秒時間分解赤外分光法による (*p*-シアノフェニル)  
ペンタメチルジシラン-水1:2クラスターの溶媒再配過程の実時間観測

<sup>1</sup>東工大・化生研, <sup>2</sup>北里大・理  
○今野 裕貴<sup>1</sup>, 宮崎 充彦<sup>1</sup>, 石川 春樹<sup>2</sup>, 藤井 正明<sup>1</sup>

**Real-time observation of solvent reorientation dynamics in the (*p*-cyanophenyl)pentamethyldisilane-water<sub>2</sub> cluster by picosecond time-resolved spectroscopy**

○Yuki Konno<sup>1</sup>, Mitsuhiro Miyazaki<sup>1</sup>, Haruki Ishikawa<sup>2</sup>, Masaaki Fujii<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Laboratory for Chemistry and Science, Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology, Japan*

<sup>2</sup> *Department of Chemistry, Kitasato University, Japan*

**【Abstract】** (*p*-cyanophenyl)pentamethyldisilane (CPDS) is a molecule that is composed of a disilanyl chain made of two silicon atoms and a phenyl ring with a cyano group in the *para* position. CPDS is known to show an intramolecular charge transfer (ICT) reaction even in the gas phase. This property makes CPDS and its solvated clusters good models for studying dynamics and associated reactions of ICT reactions from the molecularscopic point of view. The ICT dynamics of hydrated clusters of CPDS (CPDS-W<sub>*n*</sub> (*n* = 0, 1)) has been studied by both nanosecond and picosecond time scales. In this study, ICT reaction dynamics of CPDS-W<sub>2</sub> is studied by picosecond time-resolved infrared spectroscopy. Investigation of the system with multiple solvent molecules is essential because interactions between solvent molecules provide a clue to reaction mechanism in the condensed phase. The reaction rate and mechanism about hydration reorientation process will be discussed based on the picosecond time-resolved infrared spectra.

**【序】** 光誘起分子内電荷移動 (Intramolecular Charge Transfer; ICT) 反応は、化学反応の初期過程として重要な反応の一つである。さらに電子移動に伴う溶媒分子の配向変化は反応性に大きく寄与するため、溶媒再配向過程を分子論的に理解することは ICT 反応及び、その後の化学反応のメカニズムを理解する上で重要である。しかし、凝縮相中では溶媒分子が多数存在しているため平均的挙動しか観測できず、異なる環境にある溶媒分子のダイナミクスを選択的に追跡することが困難である。超音速ジェット噴流中に生成される気相クラスターは、分子数と配向を特定した上で個別分子のダイナミクスを観測することができる優れた系である。*(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 ICT 反応が起こるため、電子移動の影響を研究する良いモデル分子として知られている。CPDS 及び CPDS 水和クラスター (CPDS-W<sub>1</sub>) のピコ時間分解赤外分光法の測定結果から、水分子が ICT 反応を加速することが既に報告されている<sup>[1]</sup>。一方、凝縮相における ICT 反応ダイナミクスの分子論的アプローチを考えた場合、水-水分子間相互作用とその影響を理解することが本質

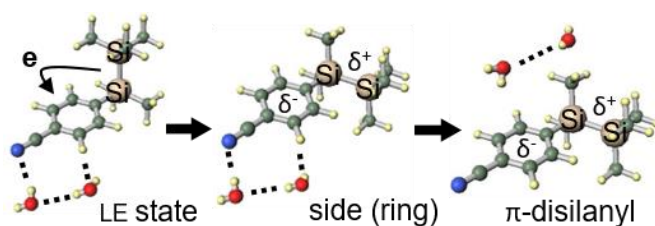


Fig.1 Hydration structure changes of CPDS-W<sub>2</sub> associating with the ICT reaction.<sup>[2]</sup>

的であり、複数の水分子を有する CPDS-W<sub>2</sub> の溶媒再配向ダイナミクスに興味をもたれる。すでに石川ら<sup>[2]</sup>により、CPDS-W<sub>2</sub> の ICT 反応に伴う水和構造変化はナノ秒時間分解赤外スペクトルにより概略が示されている (図 1)。しかし、その水和構造変化はサブナノ秒台で進行するため、ナノ秒パルスレーザーを用いた測定では、中間体の構造や反応時定数を決定する事が困難であり、その反応ダイナミクスが明らかになっていないとは言えない。そこで本研究では、ピコ秒時間分解赤外分光法 (ps-TRIR) を用いて、CPDS-W<sub>2</sub> の ICT 反応ダイナミクスを実時間観測し、その反応メカニズムを明らかにする事を目的とする。

**【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<sub>2</sub> を 2 つのピコ紫外光 ( $\nu_{exc}$ ,  $\nu_{ion}$ ) によりイオン化し、溶媒蒸発によって生じる CPDS<sup>+</sup>-W のイオン強度をモニターしておく。 $\nu_{ion}$  を照射する前に、 $\nu_{exc}$  を照射してから遅延時間  $\Delta t$  秒後に赤外光  $\nu_{IR}$  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って解離し、モニターしているイオン量が減少する。よって、S<sub>1</sub> 励起後の時間分解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・考察】** 図 3 に CPDS-W<sub>2</sub> の OH 伸縮振動領域におけるピコ秒時間分解スペクトルを示す。比較のため、基底状態および S<sub>1</sub> 励起直後のナノ秒スペクトル<sup>[3]</sup>と十分に長い遅延時間である  $\Delta t = 8 \text{ ns}$  後のナノ秒スペクトル<sup>[3]</sup>を併せて示す。紫外光照射前の  $\Delta t = -4 \text{ ps}$  の赤外スペクトルは、ナノ秒の基底状態のスペクトルと一致する。光励起後  $\Delta t = +46 \text{ ps}$  では、 $\nu_{OH}^{H-bonded}$  に低波数シフトが見られ、ナノ秒のスペクトルと一致することから LE 状態が生成している。 $\Delta t = +246 \text{ ps}$  からは、 $3600 \text{ cm}^{-1}$  付近に新たなバンドが現れ、遅延時間とともにバンド強度が増していく。このバンドは CT 状態のスペクトルと一致しており、CT 状態の OH- $\pi$  水素結合 OH 伸縮振動 ( $\nu_{OH}^{OH-\pi}$ ) と帰属される。 $\Delta t = +1246 \text{ ps}$  以降のスペクトルは終状態のスペクトルと一致しており、反応が終了していることが分かる。本実験で得られた OH 伸縮振動領域におけるピコ秒時間分解赤外スペクトルには、CPDS-W<sub>2</sub> の LE 状態と CT 状態以外の新たなバンドは観測されなかった。このことから、CPDS-W<sub>2</sub> の ICT 反応は LE 状態から CT 状態へ中間体を介さず反応が進行することが示唆される。講演では、赤外光の波長を  $\nu_{OH}^{OH-\pi}$  に固定して得られた赤外光吸収強度の時間発展と合わせて、CPDS-W<sub>2</sub> の ICT 反応に伴う水和構造変化の反応メカニズムを議論する。

**【参考文献】** [1] 松山沙織, 修士論文, 東工大, 2016 年; [2] H. Ishikawa, et al., *J Phys. Chem. A* **112**, 1169 (2008); [3] 杉山益之, 博士論文, 東北大, 2005 年。

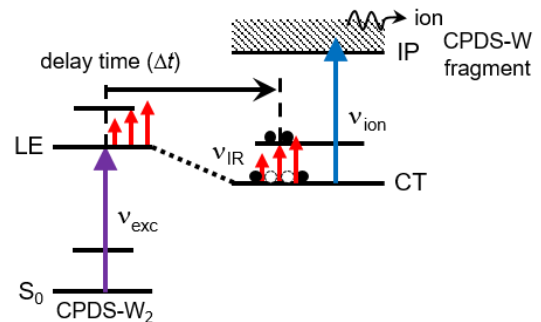


Fig.2 Scheme of the ps-TRIR spectroscopy.

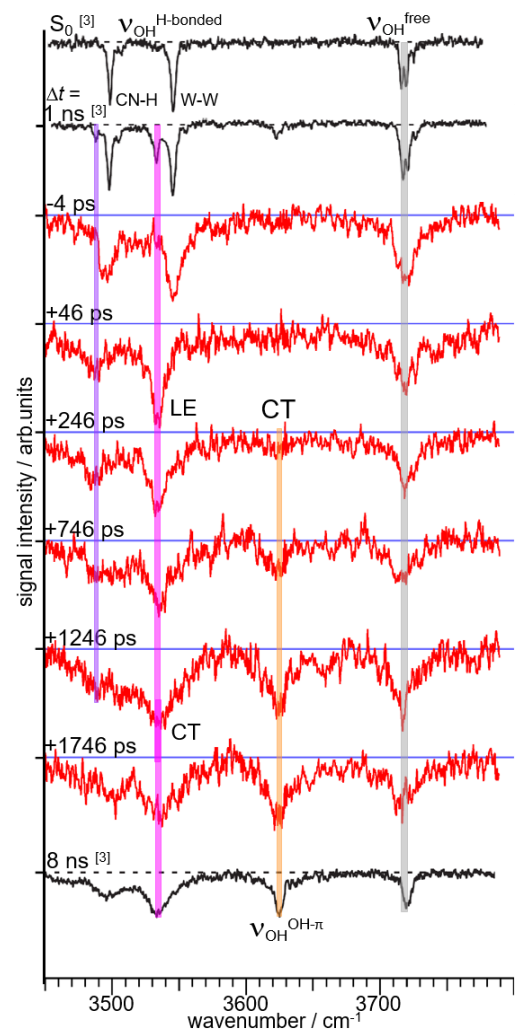


Fig.3 ps-TRIR spectra of CPDS-W<sub>2</sub> in the OH stretching vibration region.