

イオン対の回転緩和過程に対する誘電摩擦の役割

(阪大院基礎工) ○亀井 孝幸、片山 哲郎、石橋 千英、宮坂 博

【序】一般に基底状態で生成した弱い電荷移動(CT)錯体を励起して生成したイオン対状態の再結合過程 ($A \cdot D^+ \rightarrow AD$) の速度定数は、Marcus 理論で予測されるようなエネルギーギャップ依存性を示さず、緩やかな逆転領域的な振る舞いのみが観測され[1]、またこのエネルギーギャップ依存性は、溶媒極性に依存しない。Marcus 理論は、溶媒の揺らぎ (再配向エネルギー) による反応始終状態のエネルギーのゆらぎを基本として電子移動反応の速度とエネルギーギャップ、あるいは溶媒効果を説明する考え方であり、上記の実験結果は、CT 錯体励起によって生成したイオン対の周囲の溶媒の運動性が著しく低下している事を示唆する。さらに、イオン対内での結合組み替え反応が起こるような場合、励起状態で出会い錯体を經由して生成したイオン対からの反応は観測されるが、同じ $D \cdot A$ を用い同じ溶媒であっても、CT 錯体を励起して生成したイオン対からは同種の反応が進行しないことも多く[2]、CT 錯体励起により生成したイオン対内の DA 相互構造がその再結合速度 (数 ps から 1 ns 程度) の間は保持されることが示唆されている。

これらの、周囲溶媒の運動性の低下並びにイオン対の構造を保持する要因を探るため、今回は精度良く過渡二色性の測定が行えるよう光学系を改良し、系統的に種々の溶液系において弱い CT 錯体として Pyrene(D)-TCNB(A)を用い、フェムト秒レーザー(150fs fwhm)により CT 錯体を選択励起し、その回転緩和速度定数を決定した。参照試料として Pyrene を用い、同様に種々の溶媒中での回転緩和速度を決定し、Pyrene⁺-TCNB⁻イオン対との比較を行った。

【結果と考察】励起光の偏光方向に対しプローブ光の偏光方向が平行、垂直のときの過渡吸光度をそれぞれ $A_{//}$ 、 A_{\perp} とすると吸収の異方性、 $r(t)$ は以下の式で与えられる。

$$r(t) = \frac{\Delta A_{//}(t) - \Delta A_{\perp}(t)}{\Delta A_{//}(t) + 2\Delta A_{\perp}(t)} \quad \dots (1)$$

異方性 $r(t)$ の時間変化は、溶質を球と仮定した場合、単一減衰指数関数で表され、

$$r(t) = r_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right) \quad \dots (2)$$

となる。 τ_r が回転緩和時間であり r_0 は基底状態から励起状態への遷移双極子モーメントと励起

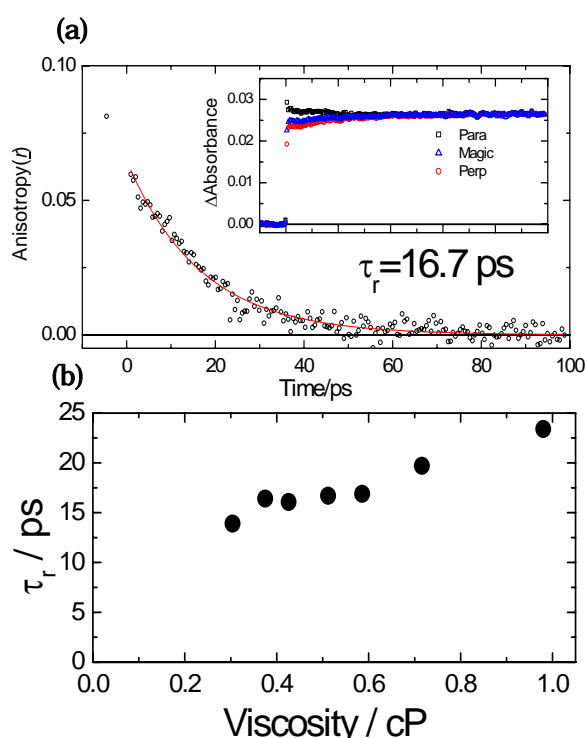


Fig 1. (a) Time profiles of transient dichroism of S₁ state of pyrene in THF solution. (b) Relation between the rotational relaxation time and the viscosity of the solvent. Inset: Time profiles of transient absorbance of S₁ state of pyrene.

状態から高位励起状態への遷移双極子モーメントの間の角に依存する[3]。

一般的に溶質分子の回転緩和時間は、溶媒-溶質相互作用が無い場合、溶媒の粘度と溶質分子の体積に依存し、溶媒の粘度が増大するにつれて増加し、いわゆる Debye-Stokes-Einstein の関係を示す[3]。

例として Fig.1(a)に THF 中の、Pyrene の S_1 状態の過渡吸光度と過渡二色性の時間変化を示す。Fig.2 は粘度の異なる種々の溶媒中での Pyrene の回転緩和時間の測定結果を溶媒の粘度 η に対してプロットしたもので、Pyrene の回転緩和時間は溶媒の粘度が増大するにつれて増大する傾向が得られた。

溶質が大きな双極子をもつとき、溶質の回転運動に対して溶媒の双極子は大きな再配向を要する。これは溶媒-溶質間の誘電的相互作用によるもので、この再配向はさらに溶質の回転運動に摩擦を生じさせる。これを誘電摩擦という[4]。

次に Pyrene⁺-TCNB⁻ イオン対の、THF 中の過渡二色性の時間変化を一例として Fig.2(a)に示す。Fig.2(b)、Fig.2(c)はそれぞれ溶媒の粘度、溶媒の誘電率に対して、イオン対の回転緩和時間をプロットしたものである。Fig.2(b)からイオン対の回転緩和時間は溶媒の粘度とあまり相関は得られず、Fig.2(c)からは溶媒の誘電率が 5 程度で最大となり、それ以降は減少していき、誘電摩擦による理論的な回転緩和時間を示した実線と同じような傾向が得られた。発表ではこの誘電摩擦の考えに基づき、イオン対の回転緩和時間の測定結果からイオン対周囲の溶媒の運動性低下について考察を行う。

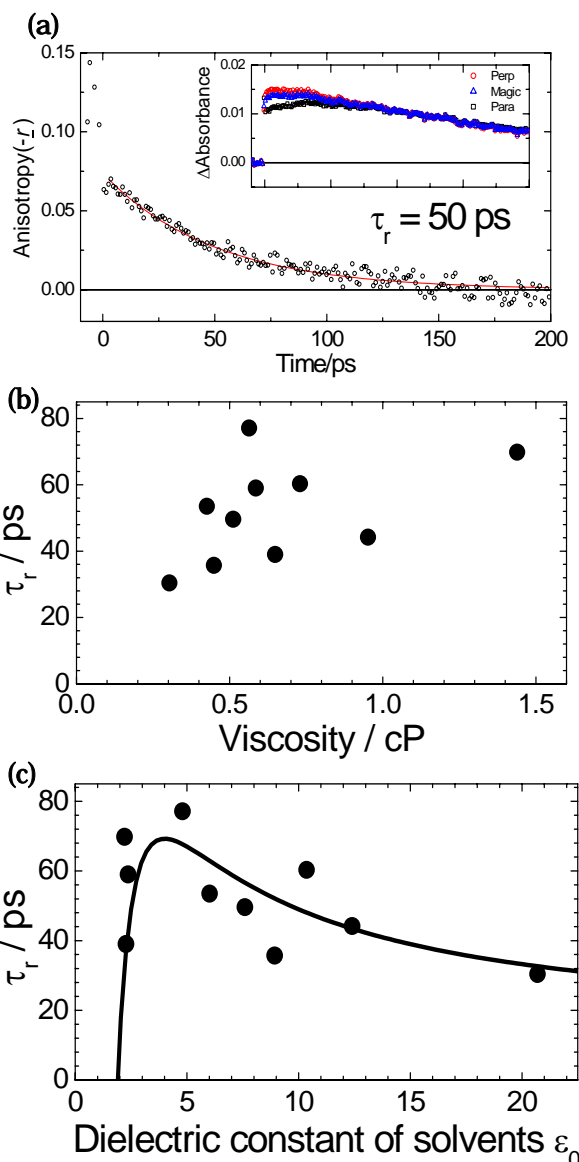


Fig 2. (a) Time profiles of transient absorbance and transient dichroism of Pyrene⁺-TCNB⁻ ion pair in THF solution. (b) Relation between the rotational relaxation time of Pyrene⁺-TCNB⁻ ion pair, τ_r , and viscosity of solvents and (c) that between τ_r and the dielectric constant of solvents

[1] T. Asahi, N. Mataga, *N. J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 1956; H. Miyasaka, S. Kotani, A. Itaya, G. Schweitzer, F. C. De Schryver, N. Mataga, *J. Phys. Chem. B.* **1997**, 109, 7978.

[2] H. Miyasaka, T. Nagata, M. Kiri, N. Mataga, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 8060.

[3] G. R. Fleming, "Chemical Application of Ultrafast Spectroscopy", §6.2.1, 125.

[4] T. -W. Nee, R. Zwanzig, *J. Chem. Phys.* **1970**, 52, 6353.