

イオン対の回転拡散過程に対する溶媒効果

(阪大院基礎工・極量セ) ○亀井孝幸、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 ($A^- D^+ \rightarrow AD$) 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、励起状態で出合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 DA 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、種々の溶液系において弱い CT 錯体として Pyrene(D)-TCNB(A), Durene(D)-TCNB(A), Naphthalene(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、その回転緩和時定数を決定した。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、イオン対との比較を行った。

【結果と考察】 一般的に溶質分子の回転緩和時間は、特殊な溶媒-溶質相互作用が無い場合には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するという、いわゆる Debye-Stokes-Einstein の関係を示す[3]。また回転に異方性を持つ Pyrene の場合、過渡二色性の時間変化は単一指数減衰関数では再現できず、式(1)のような 2 成分の減衰になる。

$$r(t) = A(\xi) \exp\{- (4D_{\parallel} + 2D_{\perp})t\} + 0.1 \exp(-6D_{\perp}t) \quad (1)$$

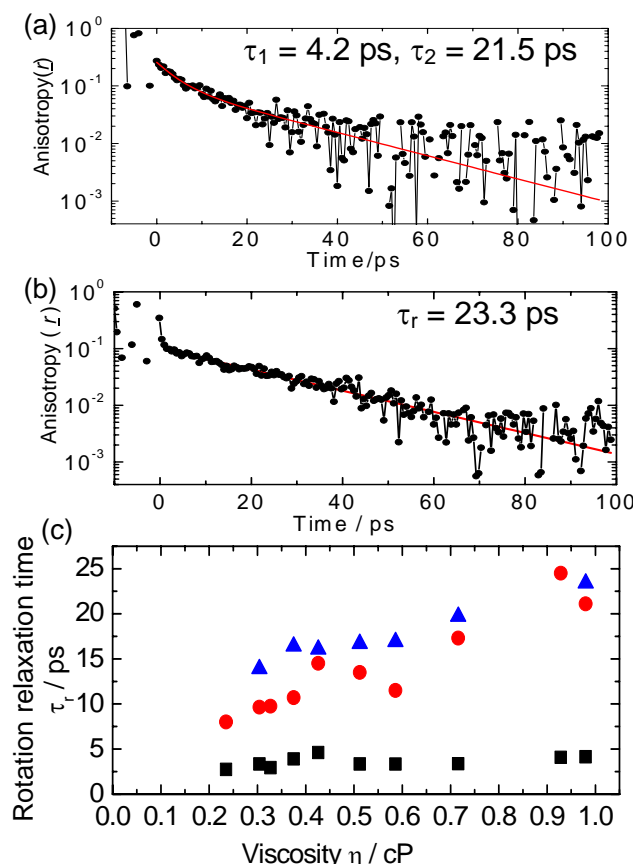


Fig 1. (a) Time profiles of transient dichroism of S_1 state of pyrene in Cyclohexane solution excited at 330 nm, (b) excited at 372 nm in cyclohexane solution. (c) Relation between the rotational relaxation time and the viscosity of the solvent. Square symbol: fast time constant of pyrene excited at 330 nm. Circle: slow time constant excited at 330 nm. Triangle: rotation relaxation time of pyrene excited at 372nm.

ξ は $S_{1,2} \rightarrow S_0$ 遷移の遷移モーメントと $S_n \rightarrow S_1$ 遷移の遷移モーメントの間の角度、 $D_{//}$, D_{\perp} はそれぞれ面内、面外の回転拡散係数である前項には ξ に依存する係数 $A(\xi)$ を含む。例として Fig.1(a) に励起波長 330 nm ($S_2 \rightarrow S_0$ 励起)での、(b)に励起波長 372 nm ($S_1 \rightarrow S_0$ 励起)での Cyclohexane 中の Pyrene の S_1 状態の過渡二色性の時間変化を示す。励起波長 330 nm では2つの減衰成分が現れたが Fig 1(b)で 330 nm とは異なりほぼ1成分のみの減衰であった。この要因として $S_1 \rightarrow S_0$ 遷移の遷移モーメントと $S_2 \rightarrow S_0$ 遷移の遷移モーメントの向きが異なること、また分子の回転方向の違いから $S_1 \rightarrow S_0$ 励起では式(1)中の係数 $A(\xi)$ が観測できず、1成分のみの減衰であったと考えられる。Fig 1(c)に溶媒の粘度 η に対して 330 nm 励起、372 nm 励起での Pyrene の回転緩和時定数をプロットしたものである。Fig 1(c)から 330 nm, 372 nm 励起ともに Pyrene の回転緩和時間は溶媒の粘度が増加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、溶質の回転拡散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-溶質の双極子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分子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]。回転緩和に対する誘電摩擦の効果を探るために、基底状態で生成する弱い CT 錯体を直接励起して生成した $\text{Pyrene}^+-\text{TCNB}^-$ 、 $\text{Durene}^+-\text{TCNB}^-$ イオン対の、THF 中の過渡二色性の時間変化をそれぞれ Fig.2(a), (b) に、数種の溶媒中における $\text{Pyrene}^+-\text{TCNB}^-$ 系、 $\text{Durene}^+-\text{TCNB}^-$ 系の回転緩和時定数を溶媒の誘電率に対してプロットしたものを Fig 2(c)に示す。これらイオン対の過渡二色性の時間変化は単一指数減衰関数で再現でき、 $\text{Pyrene}^+-\text{TCNB}^-$ 系は THF 中で回転緩和時定数が 50 ps と求まった。さらに溶媒の誘電率が5程度で最大となり、それ以降は減少していくという誘電摩擦による理論的な回転緩和時間の振る舞いが得られた。一方、 $\text{Durene}^+-\text{TCNB}^-$ 系は THF 溶液中で 15 ps の回転緩和時定数、また数種の溶媒に対しては $\text{Pyrene}^+-\text{TCNB}^-$ 系とは異なり溶媒の粘度、誘電率にも大きく依存しないという奇妙な結果が観測された。発表では誘電摩擦の考えに基づき、イオン対生成過程も踏まえて総合的に議論する予定である。

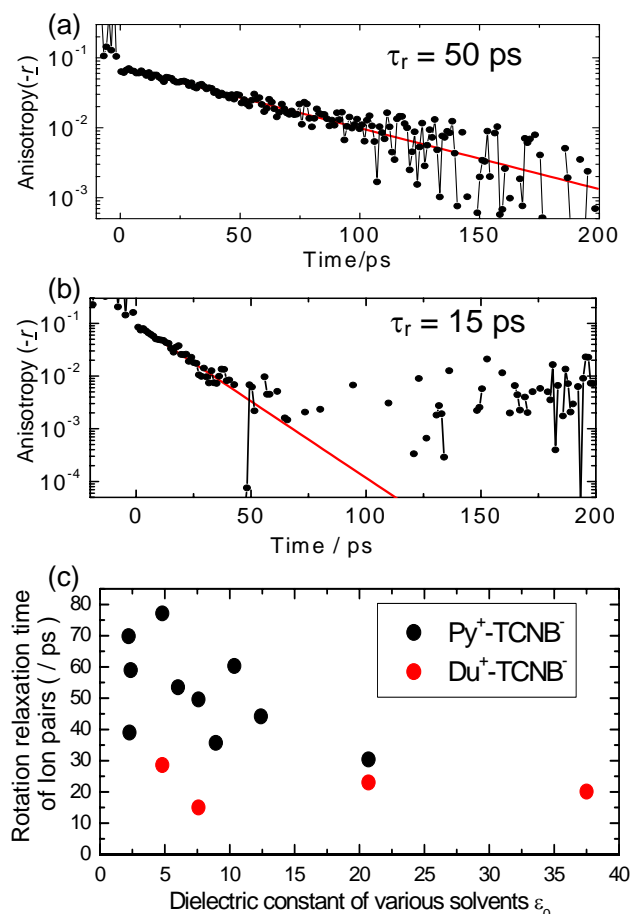


Fig 2. (a) Time profiles of transient absorbance and transient dichroism of $\text{Pyrene}^+-\text{TCNB}^-$, and (b) $\text{Durene}^+-\text{TCNB}^-$ ion pair in THF solution. (c) Relation between τ_r of $\text{Pyrene}^+-\text{TCNB}^-$, $\text{Durene}^+-\text{TCNB}^-$ ion pair and the dielectric constant 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.