時間分解ファラデー回転測定装置の開発と キサントンの励起三重項状態の観測

(埼玉大学院・理工) 〇矢後友暁、若狭雅信

Time-resolved Faraday Rotation Study on Photo-excited Triplet State of Xanthone (Saitama Univ.) OTomoaki Yago and Masanobu Wakasa

【序】ファラデー回転とは、磁場を印加した場合に試料を透過した光の偏光面が回転する現象である。このファラデー回転信号は磁気円二色性と相関しており、試料の電子構造に鋭敏である。そのため、ファラデー回転および磁気円二色性測定から通常の可視-紫外吸収分光法では観測できない物質の小さな電子構造の相違を議論することができる [1]。しかし、これらの測定における信号強度は小さく、時間分解測定はこれまで限られた研究グループからしか報告されていない[2-5]。本研究では、新たにナノ秒時間分解ファラデー回転測定装置を開発し、溶液中でのキサントンの励起三重項状態を観測した。時間分解ファラデー回転の時間変化は、過渡吸収の時間変化と異なっており、過渡吸収測定では判別できない中間体が存在することが示唆された。

【実験】図 1 に本研究で開発したナノ秒時間分解ファラデー回転装置の模式図を示す。励起光に Nd: YAG laser の 3 倍高調波(355 nm)、モニター光に cw-He-Ne laser (632.8 nm、直線偏光)を用いた。モ ニター光の進行方向と外部磁場の方向は平行となるファラデー配置となっている。また、二つの偏光子 (polarizer と analyzer)を透過する光の偏光方向は直交する(クロスニコルの配置)ように偏光氏の角度を 調整してある。Sample がない場合、polarizer 透過後のモニター光は、analyzer を透過できないため、 photomultiplier で光は検出されない。もし、Sample 中でモニター光の偏光面が回転すると、一部の光が analyzer を透過しモニター光が検出される。

測定は、キサントン(1 mM-2.5 mM)を含む試料溶液をフローさせながら行った。この反応系では主に 光励起によって生じたキサントンの励起三重項状態が観測される。まったく同一の装置で時間分解ファラ デー回転測定および過渡吸収測定を行い、両者を比較した。

【結果と考察】図2に外部磁場9000Gにおいて、2-プロパノール中で観測されたファラデー回転信号の時間変化および過渡吸収信号の時間変化を示す。この観測波長(632.8 nm)においては、キサントンの励起三重項状態が吸収を持つ。そのため、時間分解ファラデー回転信号および過渡吸収信号が比較的



図1 本研究で用いた時間分解ファラデー回転測定装置の概略図

強く観測されると考えられる。図2より、ファラデー 回転の時間変化が、過渡吸収信号の時間変化と 異なっていることがわかる。このファラデー回転の 時間変化には、バックグラウンドとして過渡吸収信 号が観測されることがわかった。これは、セルおよ び溶媒の旋光性が空間的に不均一であることに 由来していると考えている。このバックグラウンドを 取り除くため、過渡吸収信号より偏光の回転成分 を差し引くことにより、試料のファラデー回転信号 な得た(図2、右上)。このファラデー回転信号は、 以下の特徴をもっていた。

・大きさが外部磁場の大きさに比例する。磁場 がない条件では、観測されない。

・光励起と同時に立ち上がるが、過渡吸収信 号より速く減衰する。



図2 波長 632.8 nm で観測されたファラデー回転信 号の時間変化(赤、実線)と過渡吸収信号(青、点線) の時間変化。右上は、過渡吸収の時間変化よりファラデ ー回転信号の時間変化を差し引いたもの。

・アルコール溶媒中でのみ観測され、非アルコール溶媒中では観測できない。

カルボニル化合物は、アルコール溶媒と水素結合を形成することが知られている。また、励起状態の寿命や反応性が水素結合に大きく影響を受けることが知られている[6,7]。観測されたファラ デー回転信号は、アルコール溶媒と水素結合したキサントンの励起三重項状態に由来すると考え られる。詳細は当日議論する予定である。

【参考文献】

- Mason W. R., "A Practical Guide to Magnetic Circular Dichroism Spectroscopy", John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey (2007).
- [2] Goldbeck, R. A., Dawes, T. D., Milder S. J., Lewis J. W., and Kliger D. S., "Measurement of Magnetic Circular Dichroism (MCD) on a Nanosecond Timescale", *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 156, 545-549.
- [3] Xie X., and Simon J. D. "Picosecond Magnetic Circular Dichroism Spectroscopy" J. Phys. Chem. 1990, 94, 8014-8016.
- [4] Lewis J. W., Goldbeck R. A., Kliger, D. S., Xie X., Dunn R. C., and Simon J. D. "Time-Resolved Circular Dichroism Spectroscopy: Experiment, Theory, and Application to Biological System", *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 5243-5254.
- [5] Chen E., Goldbeck R. A., and Kliger D. S., "Nanosecond Time-Resolved Polarization Spectroscopies: Tools for Protein Reaction Mechanism", *Methods* **2010**, 52, 3-11.
- [6] Scaiano J. C., "Solvent Effects in the Photochemistry of Xanthone" J. Am. Chem. Soc. 1980, 102, 7747-7753.
- [7] Yatsuhashi T., Nakajima, Y., Shimada, T., Tachibana, H., and Inoue, H., "Molecular Mechanism of the Radiationless Deactivation of the Intramolecular Charge-Transfer Excited Singlet State of Aminofluorenones through Hydrogen Bonds with Alcohols" J. Phys. Chem. A 1998, 102, 8657-8663.