

キサントンの時間分解ファラデー回転測定の新検討

(埼玉大学院・理工) ○矢後友暁、若狭雅信

Re-Examination of Time-resolved Faraday Rotation Study on 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]。我々は、現在ナノ秒時間分解ファラデー回転測定装置の開発を行っている。昨年度の分子科学討論会において、溶液中でのキサントンの励起三重項状態の時間分解ファラデー回転測定の観測結果を報告した [6]。本研究では、時間分解ファラデー回転測定の測定結果の解釈に対して再検討を行ったので報告する。

【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 9000 G 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強く

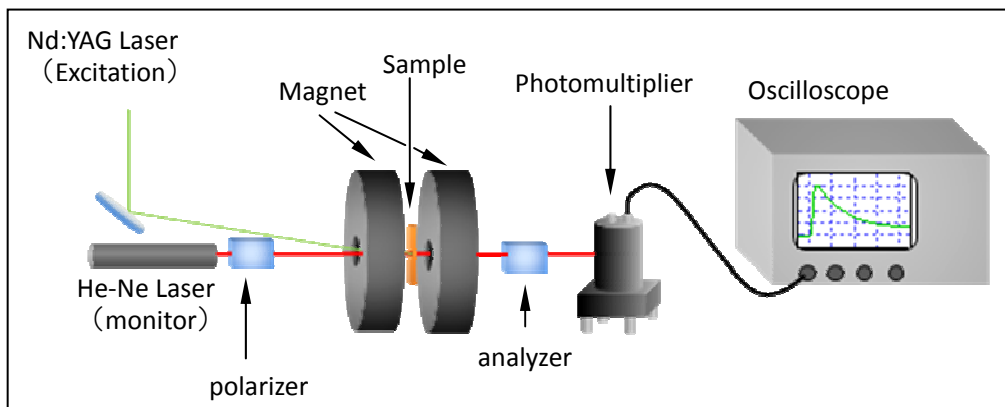


図 1 本研究で用いた時間分解ファラデー回転測定装置の概略図

観測されると考えられる。図 2 に図 1 の装置でファラデー回転条件下で観測された信号の時間変化(赤)を示す。また、比較のため透過率で表わされている過渡吸収信号の時間変化(青)を示した。図 2 に見られるように、ファラデー回転条件下で観測された信号の時間変化が、過渡吸収信号の時間変化と異なっている。最も大きな相違は、見かけ上の吸収強度が増加している点である。この見かけ上の吸収強度の増加は、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。
- ・光の進行方向と磁場の方向が垂直な場合には観測されない。
- ・使用したすべての溶媒において観測された。

これらの特徴から観測された信号は、磁気円二色性またはファラデー回転に関与していると考えられる。また、吸収強度の増加のみでは過渡吸収信号とファラデー回転条件下で観測された信号の相違は説明できなかつた。原因はまだ不明であるが、現在のところキサントンの励起三重項状態に由来したファラデー回転信号が観測されたためと考えている。光の吸収においては、吸光度が分子の濃度に比例する。一方ファラデー回転測定においては、回転角が分子の濃度に比例する。本研究で用いた測定装置においては、回転角の大きさは、光の透過してきた量（吸光度ではない）に比例する。このような差異により図 2 のような信号が観測されたのではないかと推測している。詳細は当日議論する。

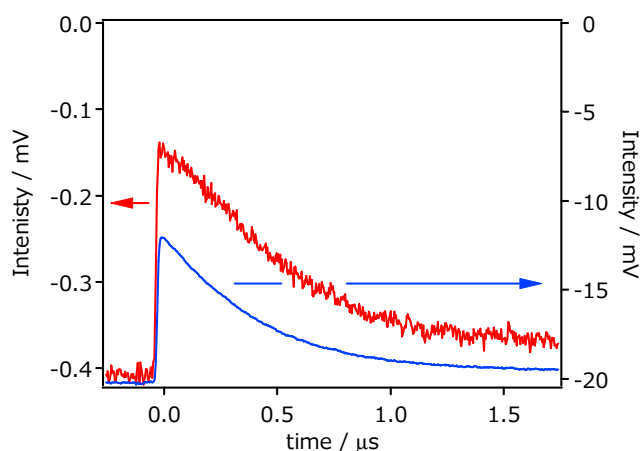


図2 波長 632.8 nm で観測されたファラデー回転信号の時間変化(赤)と過渡吸収(青)の時間変化。過渡吸収のデータは吸光度に換算していない。

【参考文献】

- [1] 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] 矢後友暁、若狭雅信 第8回分子科学討論会 4P041