

平成 26 年度
若狭研究室 夏の研究会
[第 23 回]

2014 年 8 月 30 日・31 日
栃木県 鬼怒川温泉 ホテル鬼怒川グリーンパレス

参加者

若狭研究室 OB・OG

前山 智明

田中 深雪

岩見 法之

岡田 倫英

早瀬 裕子

石井 裕也

吉岡 隼人

若狭研究室

若狭 雅信 (教授)

矢後 友暁 (助教)

村田 龍太郎 (D2)

貝瀬 真菜 (M1)

高篠 鮎人 (M1)

江頭 友衣 (B4)

熊谷 滢 (B4)

発表プログラム

1. 二段階励起を用いた反応中間体の光化学

江頭 友衣

2. 4BRu^{2+} の CO_2 還元機構の観測

熊谷 滯

3. シングレットフィッシュンに対する磁場効果

貝瀬 眞菜

4. ラジカルの発光を用いた磁場効果測定

高篠 鮎人

5. ジアリアルエテン類のフォトクロミック反応の研究

村田 龍太郎

6. 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

矢後 友暁

二段階励起を用いた反応中間体の光化学

B4 江頭友衣

【序論】

レーザーを2種類使い2つの波長のタイミングを変えて照射することで励起させた物質をさらに励起させることができる。二段階励起状態も一段階のときと同じく過渡吸収スペクトルや寿命などから動向を観察することが可能であり、ベンゾフェノンなどでその報告もされている[1]。

これらのことを踏まえ、本研究では二段階励起された物質を反応中間体とした熱反応や一段階ではなしえなかった光化学反応を探る。

【実験】

ベンゾフェノンのエタノール溶液(9.99 mM)を調整し、UV-vis を測定した。その溶液でナノ秒過渡吸収測定を行った。励起光は Nd:YAG レーザーの第三高調波、検出光にはキセノンフラッシュランプを用いた。次に2回励起させて測定を行った。1段階目の励起光は Nd:YAG レーザーの第三高調波、その0.5 μ s後に2段階目として第二高調波を用いた。検出光はキセノンフラッシュランプを用いた。最後にベンゾフェノンケチルラジカルの発光を測定した。励起光は前述の二段階励起と同じである。

【結果と考察】

まず一段階励起の過渡吸収のスペクトルを示す

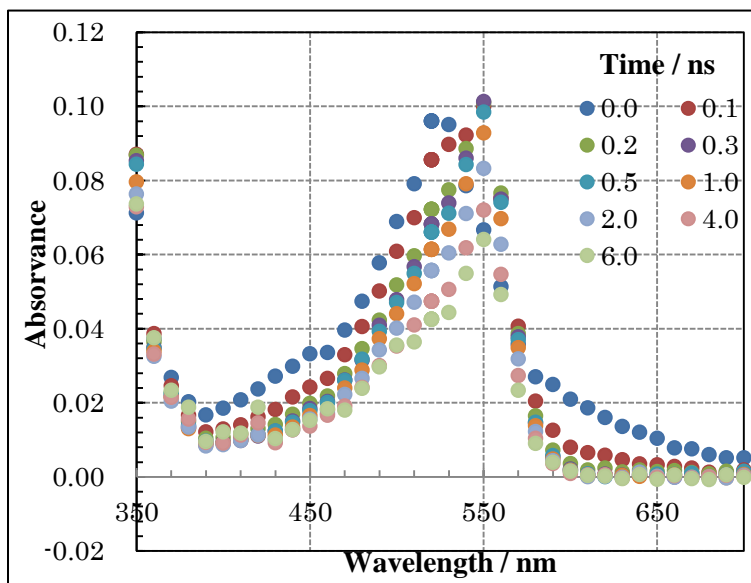


図1. BPの過渡吸収スペクトル

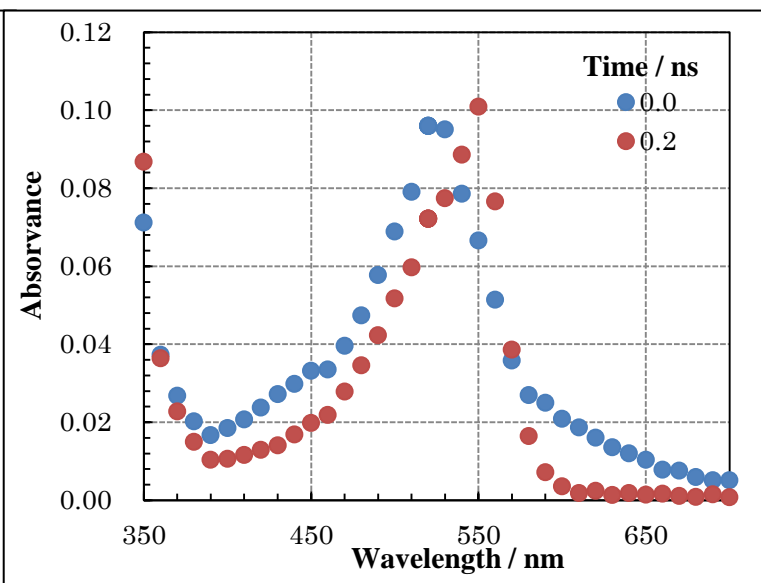


図2. 図1から0.0 μ sと0.2 μ sを抜き出したスペクトル

図2は図1から0.0 μ sと0.2 μ sのみを抜き出したグラフである。これを見ると時間によって吸光度のピークが変化しているのが分かる。これより溶媒であるエタノールから水素を引き抜いてベンゾフェノンケチルラジカルが生成したと考えられる。なお0.0 μ sでのピーク520nmがベンゾフェノンの励起状態の吸収、0.2 μ sでのピーク550nmがケチルラジカルのピークだと考えられる。

次に二段階励起の過渡吸収測定スペクトルと発光のスペクトルを示す。

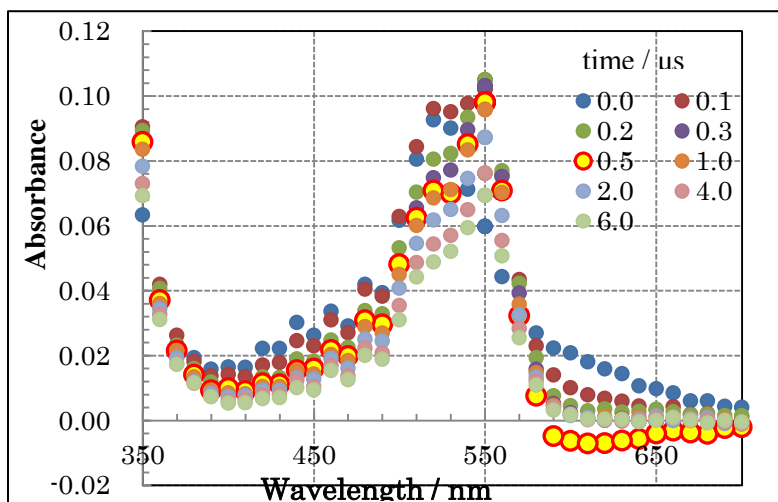


図3. 二段階励起過渡吸収スペクトル

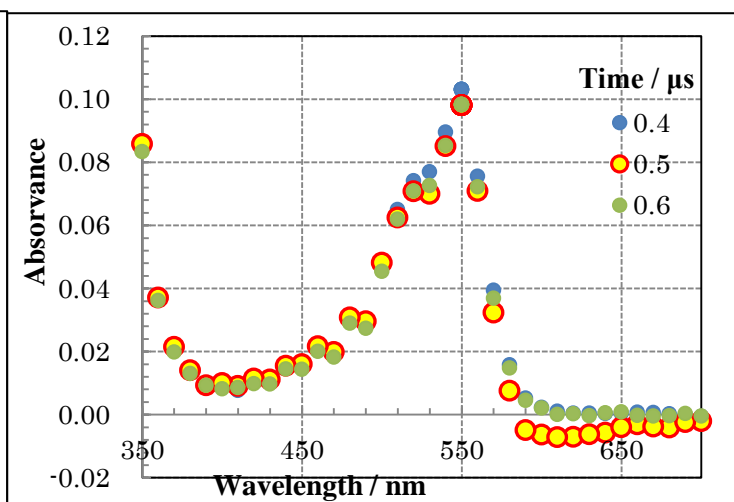


図4. 図3の0.4 μ s~0.6 μ sを抜き出したスペクトル

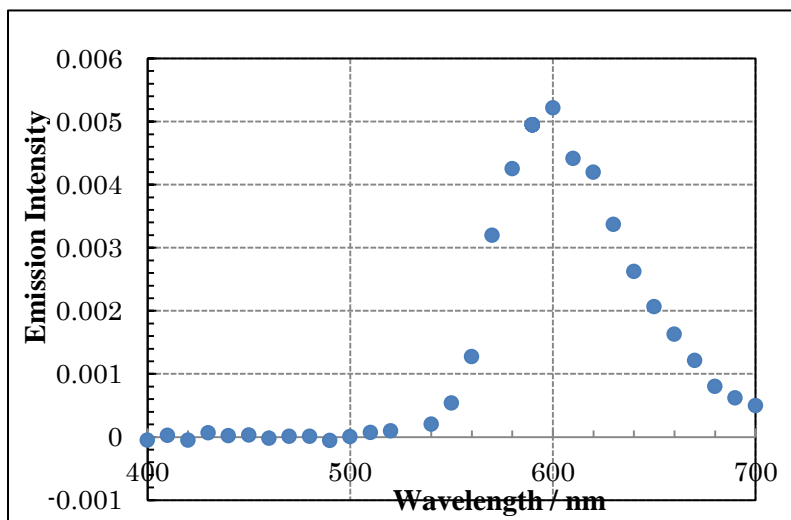


図5. 発光スペクトル(0.6 μ s)

当日はこれらの結果からベンゾフェノンケチルラジカルが536nmの励起光で励起されているかを議論していく。

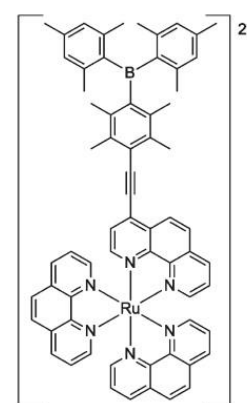
4BRu²⁺のCO₂還元機構の観測

熊谷 滯

序論

ポリピリジン配位子を持つ二価のルテニウム錯体は、高い可視光吸収効率と長い励起状態寿命を持っており、これらの特徴からソーラーエネルギー変換システムの光線感作物質や光触媒としての利用が期待されている。

近年、Ru(II)フェナントロリン錯体のポリピリジン配位子の4位にアリールホウ素基が付加した4BRu²⁺が合成された。この錯体は長い発光寿命を持っており、CO₂の含まれる溶液中で発光強度が減少し、CO₂分圧が大きい程発光寿命が短くなることが報告されている。このことは、4BRu²⁺がCO₂を還元している可能性を示しているが、その事実は明らかにはなっていない。本研究では、4BRu²⁺とCO₂の間での反応機構の解明と、その中間体を観測することを目的とする。

Fig 1. 4BRu²⁺

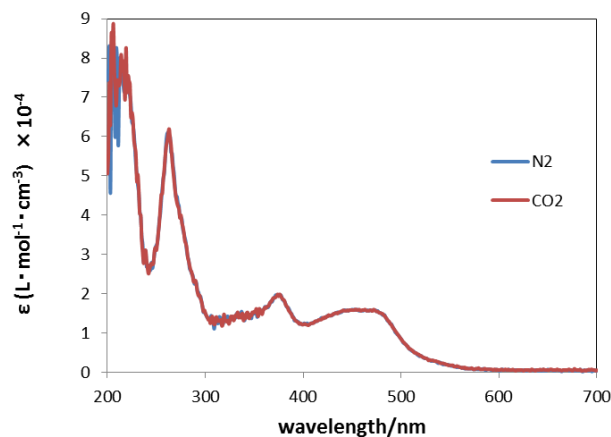
実験

4BRu²⁺の性質を確認するために、4BRu²⁺(CH₃CN 溶液)をN₂, CO₂でバブリングし、それぞれにおいて紫外可視吸収スペクトル、過渡吸収スペクトル、発光寿命の測定を行った。

結果と考察

1. 吸収スペクトル

可視域に広い吸収を持っており、N₂中、CO₂中で変化が確認できないことから、基底状態で4BRu²⁺はCO₂の作用しておらず、錯体などは生成していないことがわかる (Fig 2)。

Fig 2. 4BRu²⁺ in CH₃CN のモル吸光係数

2. 過渡吸収スペクトル

N₂でバブリングした4BRu²⁺溶液の過渡吸収スペクトルを Fig 3, CO₂バブリングしたものの過渡吸収スペクトルを Fig 4 に示した。それぞれの溶液で目立った変化は観測できず、寿命も平均するとN₂が7.6 us, CO₂でも7.6 us と変化が見られなかった。

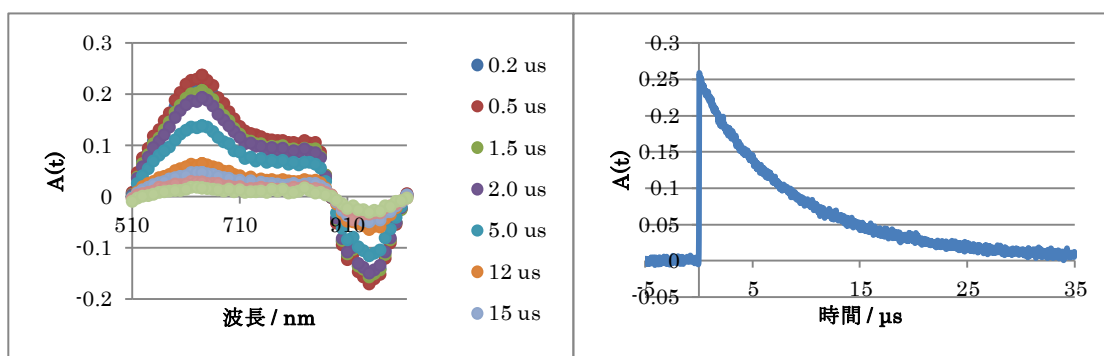


Fig 3. 4BRu²⁺(N₂置換)の過渡吸収スペクトル

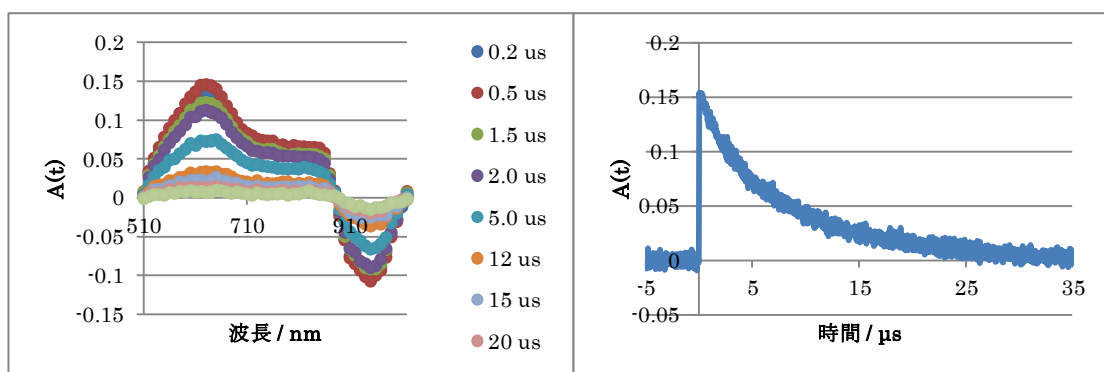


Fig 4. 4BRu²⁺(CO₂置換)の過渡吸収スペクトル

3. 発光

発光スペクトルを測定したところ、670 nm 付近に大きな発光を示したため、670 nm における発光寿命を測定した(Fig 5). 発光寿命は N₂ バブリングで 8.6 us, CO₂ で 9.6 us と大きな変化は見られなかった。

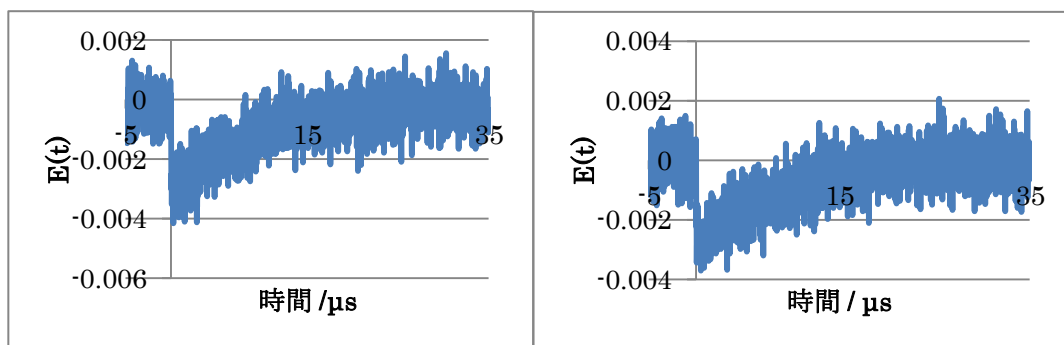


Fig 5. 4BRu²⁺の発光減衰(左 : N₂置換, 右 : CO₂置換)

今後、時間分解 ESR の測定を行い、変化を観察する。

参考文献

- Kitamura, N. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 1603.
 Sakuda, E. *RSC Adv.* **2012**, 2, 1296.
 Kawanishi, Y. *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2968.

シングレットフィッションに対する磁場効果

M1 貝瀬 眞菜

【序】近年、有機デバイスや有機スピントロニクスなどの応用物理化学の分野で、シングレットフィッションへの関心が高まっている。シングレットフィッションとは励起子分裂とも呼ばれ、1つの一重項励起子が2つの三重項励起子に分裂する現象を意味する。太陽電池の能率を上げることが期待されている、興味深い現象である。しかし、そのメカニズムの詳細は分からないままである。また、この現象は磁場依存性を示すことが知られているが、低磁場領域(~2000 G)でのふるまいしか報告されていない^[1]。よって、高磁場領域での挙動が明らかでないため、磁場効果の原理が解明されたとはいえない。そこで、超伝導マグネットを用いてシングレットフィッションに対する磁場効果を調べることにし、そのメカニズムの解明を目指した。

【実験】測定には、ジフェニルヘキサトリエン(DPH, Fig1)の粉末結晶を用いた。DPHはLEDランプで励起させ、生じた蛍光の強度を観測波長460 nmで検出できるように装置を組み立てた。サンプルホルダーはガラスジャケットに入れて固定したが、このジャケットは二重構造になっており、冷却水循環装置を接続することで温度を一定に保つことができる。サンプルホルダーをジャケットごと超伝導マグネット内に挿入し、0 Tから5 Tまで磁場を印加して、蛍光強度と磁場の関係を測定した。なお、測定はアルゴン下で行った。

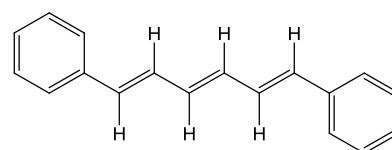


Fig1. Diphenylhexatriene

【結果と考察】磁場試験の結果はFig2のようになった。磁場強度に対する蛍光強度の値は、低磁場領域では0 Tから0.05 Tの領域で減少し、0.05 Tから1.5 Tの領域で増加した。後者の領域の磁場効果は、0 Tでの値と比べると約1.35倍であった。そして、高磁場領域(1.5 T以降)では徐々に減少した。この理由を、磁場とスピン状態の関係に着目して説明する。

励起された分子は、励起一重項状態(S_1)になる。DPHは、 S_1 から励起三重項状態(T_1)へ遷移するための関係式 $2E(T_1) - E(S_1) \approx 0, < 0$ ^[1]をみたす条件下において、 $S_0 + S_1 \rightarrow (TT)$ という反応を起こす。生じた化学種は近接する三重項のペアであり、これを三重項対と呼ぶ。三重項対はお互いのスピンに影響を及ぼしあうので、いくつかのエネルギー状態をとることができ、スピン状態は一重項、三重項、五重項に分類される。三重項対ができたときは、一重項状態($^1(TT); S$)にある。しかし、磁場を印加すると、一重項状態(S)とほかのスピン状態とが混合しうる。

ここで、実験結果と照らし合わせて考える。0 Tから0.05 Tでは蛍光強度が下がっている。このメカニズムは過去にMerrifieldらが検証しており、スピン演算子に対する磁場の影響について説明がなされた^[2]。一方、0.05 Tから1.5 Tでは蛍光強度が上がっている。この領域では、一重項状態にあった三重項対が五重項状態(Q_0)に遷移することができる。三重項状態($T_0, T_{\pm 1}$)やほかの五重項状態($Q_{\pm 1}, Q_{\pm 2}$)とは、スピン演算子の対称性により交ざり合うことは考えにくい。つまり、三重項対のスピン状態の交ざり方が1通りしかないため、DPHの一重項性が相対的に大きくなり、蛍光強度が上昇する。そして高磁場領域(1.5 T以降)では、蛍光強度が下がるという結果が得られた。このような現象は、我々が知るかぎりこれまでに報告がない。減少の傾きは0 T~0.05 Tのそれよりも小さいので、低磁場領域とは異なるメカニズムが考えられる。このメカニズムについては、2つの励起三重項分子の配向の違いにともなうスピン混合、もしくはg値の異方性によるスピン緩和などが考えられるが、詳細については現在検討中である。

【今後の予定】

実験精度向上の検討

DPH以外の分子での同様実験(アントラセン, テトラセン, 1,3-ジフェニルイソベンゾフラン等)

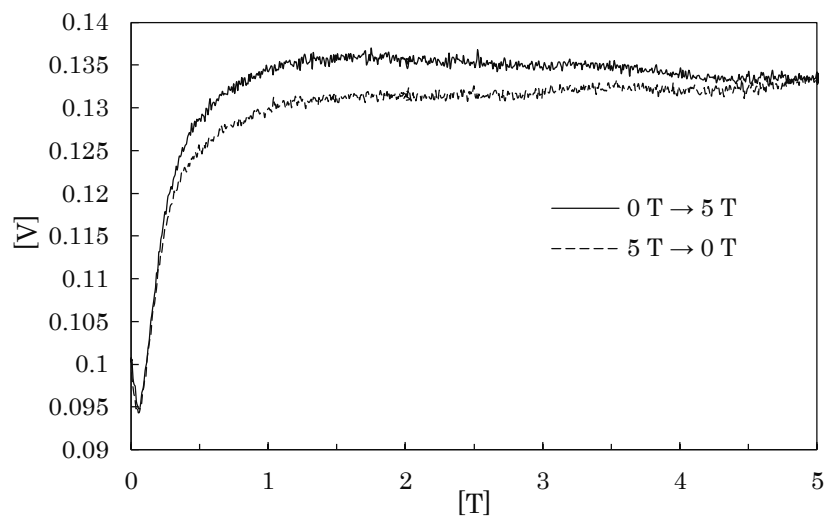


Fig 2. 超伝導マグネットを用いた DPH の磁場効果

- [1] Millicent, B. S. Josef, M. *Chem.Rev.* 2010, *110*, 6891-6936.
- [2] Merrifield, R. E. *Pure Appl. Chem.* 1971, *27*, 481-498.
- [3] Geoffrey, B. P. et al. *J. Phys. Chem. Lett.* 2014, *5*, 2312-2319.

ラジカルの発光を用いた磁場効果測定

高篠 鮎人

【序論】磁場効果(MFE)とは、光反応において磁場を印加した際に、生成するラジカルの収量に変化する現象である。最近、MFE 測定をすることによって、ラジカル周囲のマイクロな反応場の情報が得られることが明らかになった^[1]。MFE 測定では主に過渡吸収測定を用いてラジカルの検出を行う。過渡吸収測定とは光励起した試料の吸光度の時間変化を波長ごとに計測し、光反応のダイナミクスを検討する手法である。しかし、早い時間領域では励起状態とラジカルの吸収が重なることが多く、ラジカルのみを選択的に観測することが困難な場合がある。そこで、本研究では既にラジカルの発光が報告されているベンゾフェノンと^[2]、磁場効果を増加させるミセル溶液を形成するドデシル硫酸ナトリウムの水素引き抜き反応を用いて、一つ目のレーザーで生成したラジカルを二つ目のレーザーで発行させる、レーザー二段階励起によるベンゾフェノンラジカルの発光を用いた磁場効果の測定を行った。

【実験】光化学反応で生成したラジカルの発光を観測するために、以下のことを行った。二つの Nd:YAG レーザーを Pluse Generator(DG535)を用いて同期させることで、二つ目のレーザーを任意のタイミングで照射できるようにした。一つ目のレーザー光照射により、光化学反応が引き起こされラジカルが生成し、二つ目のレーザーによって生成したラジカルを光励起することにより、ラジカルの励起状態からの発光を観測した。発光強度は生成したラジカルの量に比例するので、発光強度をモニターすることで磁場効果を測定した。

反応系として、既に過渡吸収により磁場効果測定が報告されているベンゾフェノンとドデシル硫酸ナトリウムの水素引き抜き反応を用いた^[3]。ドデシル硫酸ナトリウムはミセルを形成するため、水素引き抜き反応がミセル内で行われる。そのため、生成したラジカルはミセル内に留まり、ラジカル対でいる時間が長くなることで、磁場効果が大きくなることが知られている。測定には Flow 装置を用いて試料へのダメージを抑えた。観測光としてキセノンランプ、励起光として一つ目のレーザーは Nd:YAG レーザーの第四高調波(266 nm)、二つ目のレーザーは Nd:YAG レーザーの第二高調波(532 nm)を用いた。全ての測定について、50 回積算で行い、脱気は N₂ を用いて測定前に 1 時間 30 分程度行い、測定中も脱気を続けた。

【結果と考察】三重項ベンゾフェノンは 530 nm、ベンゾフェノンケチルラジカルは 550 nm に吸収極大を持つことが過渡吸収測定により観測されている。図.1 に得られた発光スペクトルを示す。590 nm 付近の発光極大はベンゾフェノンケチルラジカルの発光スペクトルと帰属できる。530 nm 付近に発光極大があるように見えるが、これはラジカルを励起する際に用いた Nd:YAG レーザーによるものだと判断できる。この結果から、Nd:YAG レーザーの影響が 580 nm 付近にまで影響していると考えられるため、発光強度の磁場効果測定は Nd:YAG レーザーの影響を受けないと考えられ、かつ発光強度がある程度観測できる 600 nm で行うことにした。

図.2 は過渡吸収で得られた散逸ラジカル収量の磁場依存性と発光強度の磁場依存性を示したものである。散逸ラジカル収量の磁場依存性は B T の磁場を印加した際における一段階目のレーザー照射の 2.5 μs 後の吸光度を、0 T における同様の条件で得られた吸光度で割った値であり、発光強度の磁場依存性は B T の磁場を印加した際における一段階目のレーザー照射の 2.5 μs 後の発光強度を、0 T における同様の条件で得られた発光強度で割った値である。2.5 μs 後という時間領域では励起三重項状態のベンゾフェノンが消失しており、ベンゾフェノンケチルラジカルのみが存在していると考え、この時間領域で測定した。

ベンゾフェノンケチルを基準として測定結果を比較するために、過渡吸収測定における観測波長は 550 nm、発光強度測定における観測波長は 600 nm でそれぞれ測定した。

得られた両者の結果を比較することで、発光強度測定においても過渡吸収測定と同程度の信頼できる結果が得られることがわかるが、過渡吸収測定で得られた結果よりも発光強度測定で得られた結果の方が、エラーバーが大きくなっている。これは、過渡吸収測定では一つのレーザーのみを使っていることに対し、発光強度測定では二つのレーザーを使っているため、レーザー強度の変化の影響を、発光強度測定の方が強く受けるためである。

図.3 は 0 T のときと 1.7 T のときそれぞれにおいて、550 nm における吸光度の変化と、600 nm における発光強度の時間依存性について示したものである。発光強度の時間依存性については、二段階目のレーザー照射のタイミングを変更することで測定した。詳細については当日報告を行う。

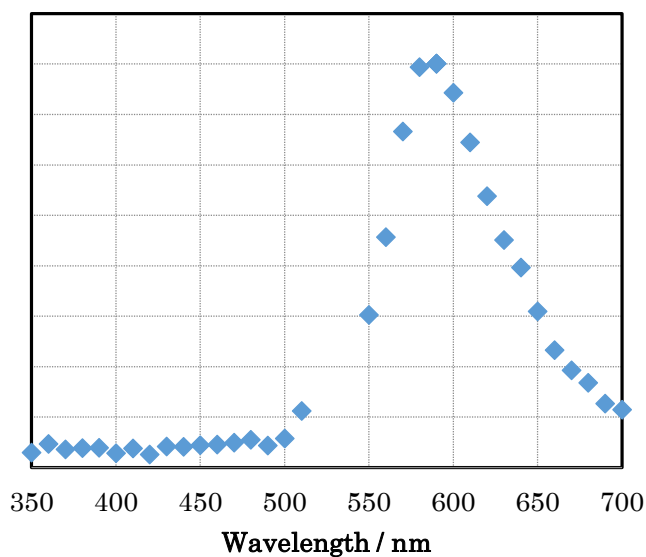


図. 1 得られた発光スペクトル

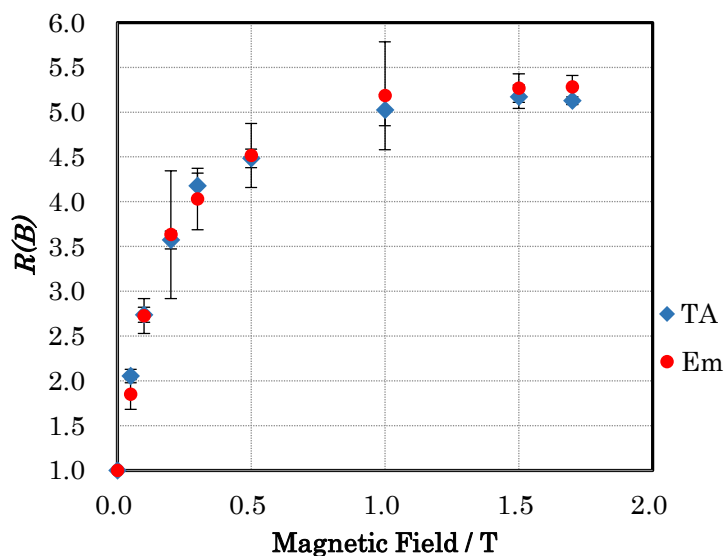


図. 2 過渡吸収測定(TA)と発光強度(Em)の磁場依存性

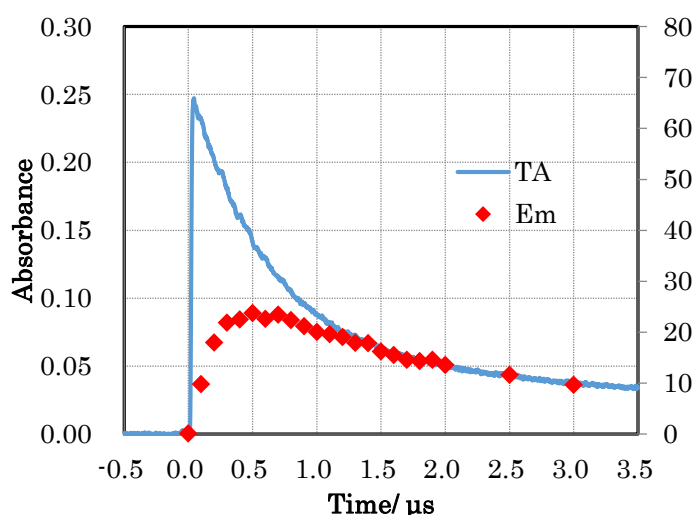
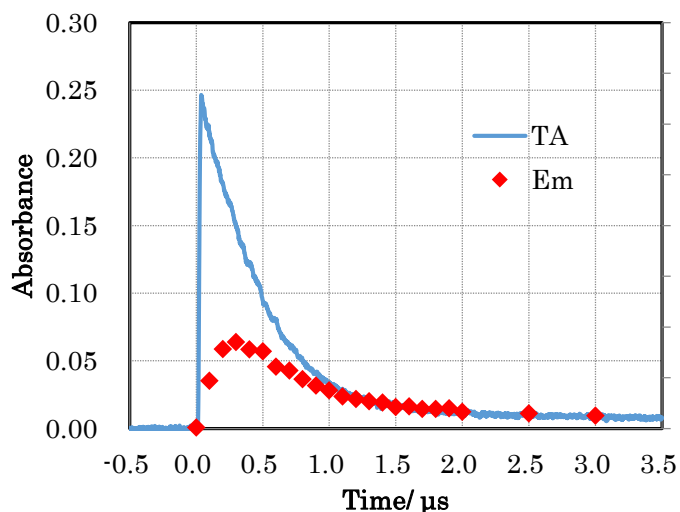


図. 3 550 nm における吸光度の時間変化と 600 nm における発光強度の時間依存性 (左:0 T 右: 1.7 T)

[1] Yago, T. Hamasaki, A. Tanaka, M. Takamatsu, T. Wakasa, M. *J.Phys. Chem C.* **2011**, 115, 21063.

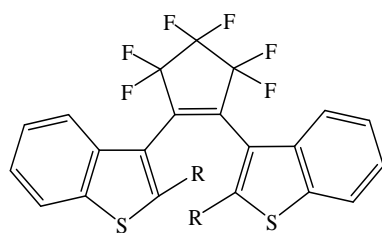
[2] Sakamoto, M. Cai, X. Hara, M. Tajo, S. Fujitsuka, M. Majima, T. *J.Phys, Chem.A* **2004**, 108, 8147

[3] Fujiwara, Y. Mukai, M. Tamura, T. Tanimoto, Y. Okazaki, M. *Chem.Phys.Lett* **1993**, 213, 89

ジアリールエテン類のフォトクロミック反応の研究

○村田龍太郎・矢後友暁・若狭雅信

【序論】 ジアリールエテン類(scheme.1)は、光照射により分子内電子環状反応が進行し、無色の開環体(BT(O))から有色体の閉環体(BT(C))へと可逆的な変化を起こす。ジアリールエテン類の光閉環反応について、三重項増感剤を用いた励起三重項状態を経由する反応経路の存在を明らかにした。その閉環量子収率を算出するにあたり、直接励起による量子収率 ϕ_c の値を従来とは異なる方法で検討した。ジアリールエテン類(BT)は、アリール部位とエテン部位を結ぶ C-C 結合の自由回転により、光反応活性のアンチパラレル体(ap-BT)と反応不活性のパラレル体(p-BT)が室温で平衡状態にあり、一定の割合で存在することが分かっている[1]。また、両者の割合は $^1\text{H-NMR}$ で検知可能で両者の変換スピードはマイクロ秒領域以上であると考えられている。これまでの ϕ_c の算出方法は、基底状態における ap-BT の割合は反応途中で一切変化しない仮定が含まれているが[2、3]、反応前後では ap-BT と p-BT の割合が変化していない。即ち、閉環反応が進行することによる ap-BT の減少を補うために p-BT から ap-BT への平衡移動が起こっていることが示唆される。従来の方法では、開環体としての閉環量子収率が分子全体の閉環両収率として取り扱ってきたが、ap-BT の閉環量子収率を求めたことにはならない。本研究では、ベンゾフェノンを経験物質として、ナノ秒過渡吸収法を用いて両者の平衡移動を無視した ap-BT の閉環量子収率を算出することを目指した。また、p-BT と ap-BT の平衡移動速度を、ナノ秒過渡吸収二段階励起装置を用いて検討した。



BT : CH_3

BT6 : C_6H_{13}

BT3 : $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$

scheme.1

【実験】 ①ジアリールエテン類には、BT(関東化学)、BT6、BT3(既報に従い合成)を用いた。標準物質としてのベンゾフェノン(関東化学)はメタノールとヘキサンで精製したものをを用いた。励起光には Nd:YAG レーザーの第四高調波(266 nm)、検出光には Xe フラッシュランプを用いた。両サンプルをヘキサンに溶解させ、266 nm における吸光度が一致するように溶液調整した。同じ励起光強度、光学系で観測された減衰曲線を解析し、BT(C)の吸光度をベースとして閉環量子収率を算出した。

②NMR チューブに光ファイバーを導くことにより、光照射による BT(C)の生成に伴う ap-BT と p-BT の平衡の偏りの観測を試みた。励起光には Xe ランプを用いて分光器にて

波長を選択した。溶媒は CDCl_3 として、スピンをかけずに測定した。積算回数は 280 回(32 分)行った。

③BT のヘキサン溶液のナノ秒過渡吸収法の二段階励起により観測した。励起光は Nd : YAG レーザーの第四高調波、検出光を Xe フラッシュランプとした。二発目のレーザーは、適時遅延時間を設けて測定した。

【結果と考察】 Lambert-Beer の法則から、光照射により生じた励起三重項状態のベンゾフェノン($^3\text{BP}^*$)の吸収と、励起三重項状態のモル吸光係数(ϵ_{BP})から、生じた $^3\text{BP}^*$ の物質量($[^3\text{BP}^*]$)を算出した。更に、同じ条件で BT(C)の物質量($[\text{BT}(\text{C})]$)を算出した。BP の S-T 交間交差量子収率 $\phi_{\text{S-T}}$ は 1.0 であることを用いて、相対的に BT の閉環量子収率を算出した(Table.1)。ナノ秒二段階励起について、一発目のレーザー照射の後の溶液中の分子は、過渡的に p-BT と ap-BT の割合が、定常状態と比較して異なっていると考えられる。従って、この空間を二発目のレーザーで励起すると、両者の比率の差異に応じた原水曲線が得られることが示唆される。つまり、BT の閉環反応が進行したことによる p-BT と ap-BT の存在比率の偏りが解消される時間領域を二発目のレーザー照射の遅延時間とすることで、平衡移動に要する時間を概算することができる。

Table.1 Quantum yield of diarylethene derivatives in hexane and methanol solution by transient absorption.

compound	Quantum Yield	
	Hexane	Methanol
BT	0.50 ± 0.04 (0.35)	0.48 ± 0.03 (0.35)
BT6	0.59 ± 0.04 (0.49)	0.38 ± 0.02 (-)
BT3	0.65 ± 0.02 (0.52)	0.69 ± 0.04 (-)

[1] K. Uchida, E. Tsuchida, Y. Aoi, S. Nakamura, M. Irie, *Chem. Lett.* **1999**, 28, 63-64.

[2] Y. Ishibashi, T. Umesato, M. Irie, H. Miyasaka, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116, 4862-4869

[3] H. Nakashima, M. Irie, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, 200, 683-692

4P041

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) ○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関連しており、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 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

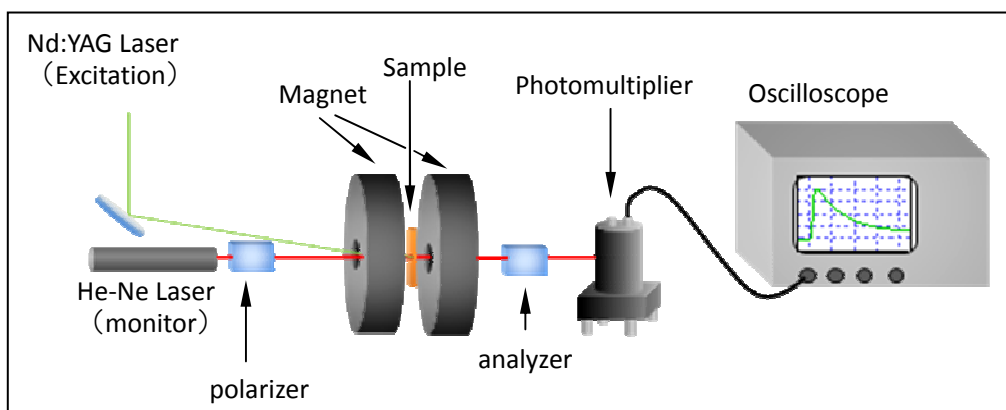


図 1 本研究で用いた時間分解ファラデー回転測定装置の概略図

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を得た(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。

- ・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。

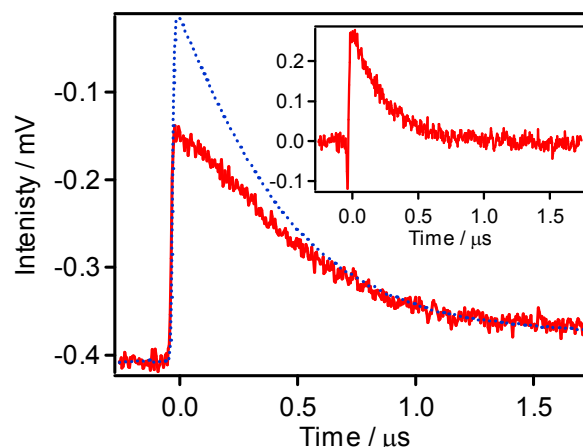


図 2 波長 632.8 nm で観測されたファラデー回転信号の時間変化(赤、実線)と過渡吸収信号(青、点線)の時間変化。右上は、過渡吸収の時間変化よりファラデー回転信号の時間変化を差し引いたもの。

【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] Scaiano J. C., "Solvent Effects in the Photochemistry of Xanthone" *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7747-7753.
- [7] Yatsunami 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.