

カロテノイドにおける超高速緩和現象

レーザー分光物理 小澄大輔

植物等の光合成機能は最もエネルギー変換効率の良い組織の一つである。光合成系には、光エネルギーを集める役割を持つ光アンテナ系が存在し、カロテノイドとクロロフィルの2つの色素分子とそれらを取り囲む蛋白質で構成されている。カロテノイドにより吸収された光エネルギーは、超高速 (~100 fs)かつ非常に高い効率 (~100 %)でクロロフィルに伝達されるため、そのエネルギー伝達過程が注目されている。光合成系における励起エネルギー移動は、カロテノイドの励起状態である光学許容準位の $S_2(1^1B_u^+)$ とそれよりも低エネルギーに存在する光学禁制準位の $S_1(2^1A_g^-)$ から起きている。カロテノイドの電子状態はポリエン骨格の長さ (共役長) に大きく依存するため、カロテノイドの共役長と光合成における励起エネルギー移動効率の関係に興味を持たれている。また、カロテノイドはその構造に C=C と C-C が交互に結合したポリエン骨格を持ち、このポリエン骨格に一次元的に非局在化した π 電子により、超高速光学応答及び大きな非線形光学特性を示すことでも注目されている。しかし、カロテノイド自身の共役長と励起状態ダイナミクスについて明らかにされていない点が多く残されている。

本研究では、カロテノイドにおける超高速緩和過程を明らかにするため、フェムト秒時間分解発光、吸収分光を同一条件下で行った。また、超高速分光で問題となる時間原点において観測される非線形光学応答の起源について調べた。試料には代表的なカロテノイドである β -carotene (共役2重結合数; $n=11$) と β -carotene 同族体 ($n=7\sim 15$) 及び lycopene ($n=11$) を用いた。

図1に β -carotene 同族体および lycopene の時間分解発光分光の結果を示す。波長可変励起光を用いることで、振動励起状態の影響を受けることなく S_2 発光の寿命を決定した。

図2、3に、フェムト秒時間分解発光、吸収分光により得られた S_2 及び S_1 の緩和速度の共役長依存性を示す。図2、3の縦軸は緩和速度を対数スケールで表し、横軸にそれぞれ S_1 - S_2 及び S_0 (基底状態)- S_1 のエネルギーギャップをとった。分子系における無輻射緩和速度は、エネルギーギャップに対し指数関数的に振舞うことが知られている (エネルギーギャップ則)。本研究で得られた結果では、 S_1 の緩和速度がエネルギーギャップ則で説明されることが示された (図3破線)。これに対し、図2で示される S_2 の緩和速度は、 $m9$ -carotene で最小値をとるといった特異的な振る舞いを見せた。 S_1 の緩和速度と同様にエネルギーギャップ則を適

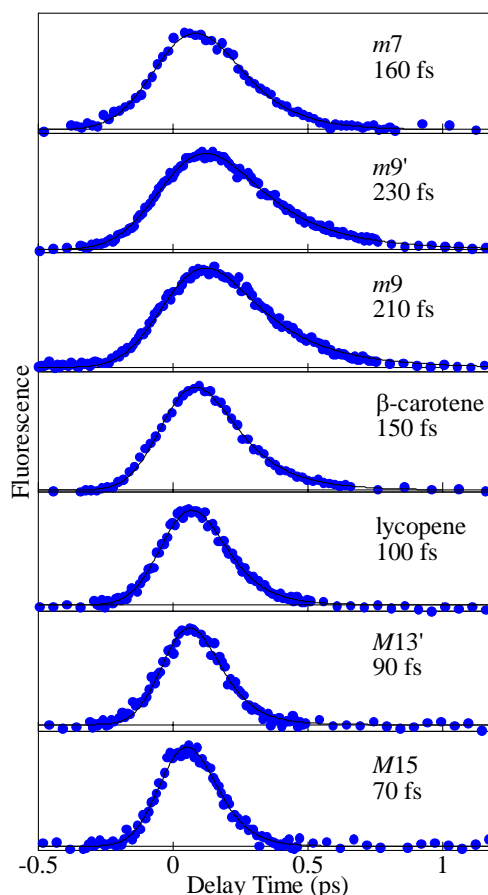


図1; β -carotene 同族体および lycopene における S_2 発光の時間依存性及び寿命。実線は指数関数減衰と装置関数のコンボリューションを用いたフィッティング曲線を示す。

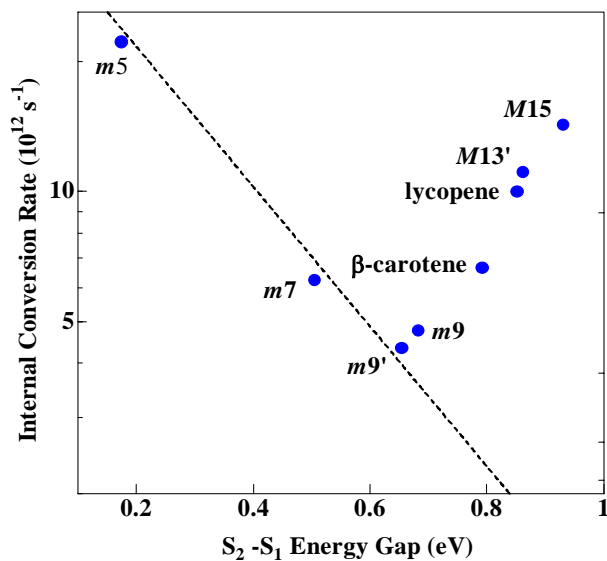


図 2; S₂ の緩和速度の共役長依存性

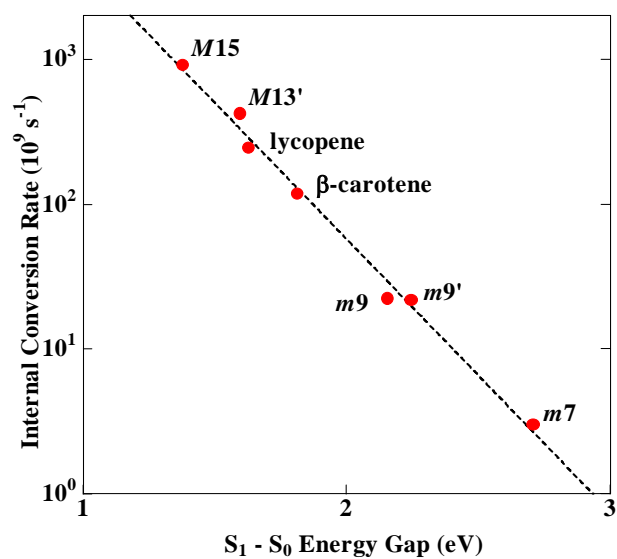


図 3; S₁ の緩和速度の共役長依存性

用したところ、共役長が短いカロテノイド ($n = 9$) では緩和速度がエネルギーギャップ則の傾向に従っていたが、長いカロテノイド ($n = 11$) ではエネルギーギャップ則とは逆の傾向を見せた。近年、理論計算と共鳴ラマン励起分光により、長いカロテノイド ($n = 10$) では S₂ と S₁ の間に中間状態が存在することが示されている。このことから、共役長が長いカロテノイドでは、S₂ から中間状態を通して S₁ へ緩和するため、その緩和速度が速められていると考えられる。

時間原点において観測される非線形光学信号を調べるために、β-carotene の S₂ に対し非共鳴励起を行い吸収変化を測定した。実験的に得られたスペクトルはΣ型 3 準位電子系における非線形光学応答理論を用いて説明することができた。これにより、観測された時間原点の信号の起源が動的 Stark 効果と 2 光子吸収であることを明らかにし、従来の報告で生じていた解釈の矛盾を解決した。

本研究において時間分解発光、吸収分光及び非線形光学応答を調べることで、これまで帰属が不明な信号が残されていたカロテノイドの初期緩和過程を明らかにした。また、緩和速度の共役長依存性を調べることで、S₁ の緩和速度がエネルギーギャップ則に従うことが示された。S₂ の緩和速度は共役長が長いカロテノイドにおいて、中間状態が存在することで速められていることが示された。

発表論文

- [1] “Excitation energy dependence of excited states dynamics in all-*trans*-carotenoids determined by femtosecond absorption and fluorescence spectroscopy” D.Kosumi, K.Yanagi, T.Nishio, H.Hashimoto, and M. Yoshizawa, *Chem. Phys. Lett.* **408** (2005) 89.
- [2] “Ultrafast Dynamics of All-*trans*-β-carotene Explored by Resonant and Nonresonant Photoexcitations”, D.Kosumi, M.Komukai, H.Hashimoto, and M.Yoshizawa, *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 213601.
- [3] “Ultrafast Optical Responses of Three-Level Systems in β-carotene: Resonant to a High-Lying $n^1A_g^-$ Excited State”, M.Yoshizawa, D.Kosumi, M.Komukai, and H.Hashimoto, *Laser Phys.* **16** (2006) 325.
- [4] “Conjugation length dependence of relaxation kinetics in β-carotene homologs probed by femtosecond Kerr-gate fluorescence spectroscopy”, D.Kosumi, K.Yanagi, R.Fujii, H.Hashimoto, and M.Yoshizawa. *Chem. Phys. Lett.*, **425** (2006) 66. 他