

# カロテノイドの励起状態における振動緩和の研究

レーザー分光物理 小澄 大輔

直線的なポリエン鎖を持つカロテノイド類は光合成系においてクロロフィル、タンパク質分子と結合して色素蛋白複合体を形成している。この色素蛋白複合体は太陽からの光を吸収し光合成が行われる反応中心へエネルギーを伝達する役割を持つ。しかしクロロフィルは主に 800nm 付近の光を吸収するために可視光のエネルギーを有効に吸収することができない。そこで 400 ~ 600nm に強い吸収体を持つカロテノイドがクロロフィルに代わって可視光を吸収し、そのエネルギーをクロロフィルへ伝達している。このカロテノイド → クロロフィルの励起エネルギー移動は超高速かつ非常に高い効率で起こっている。またカロテノイドにおける励起 1 重項間のエネルギー緩和  $1B_u^+ \rightarrow 1B_u^- \rightarrow 2A_g^- \rightarrow 1A_g^-$  も超高速で、時間分解分光を用いた研究が盛んに行われている。しかし、カロテノイドのような巨大な分子の振動緩和は非常に速いと考えられてきたため、これまで提唱されてきた緩和モデルでは振動緩和を取り入れずに電子準位のみが議論されてきた。

本研究ではこれまであまり考慮されてこなかった振動緩和がカロテノイドの励起 1 重項状態間のエネルギー緩和にどのような影響を与えているかを明らかにした。手法としては基底状態からの 1 光子遷移が許容である  $1B_u^+$  の異なる振動準位を光励起し、その後の緩和過程をフェムト秒時間分解吸収、発光、ラマン分光を用いて測定した。励起光としては従来の研究でよく用いられてきた Ti:S レーザーの第 2 高調波である 400nm のパルスと、カロテノイドの 0-0 共鳴励起に必要な OPA(光パラメトリック増幅) で発生させた 500 ~ 520nm のパルスを使用した。

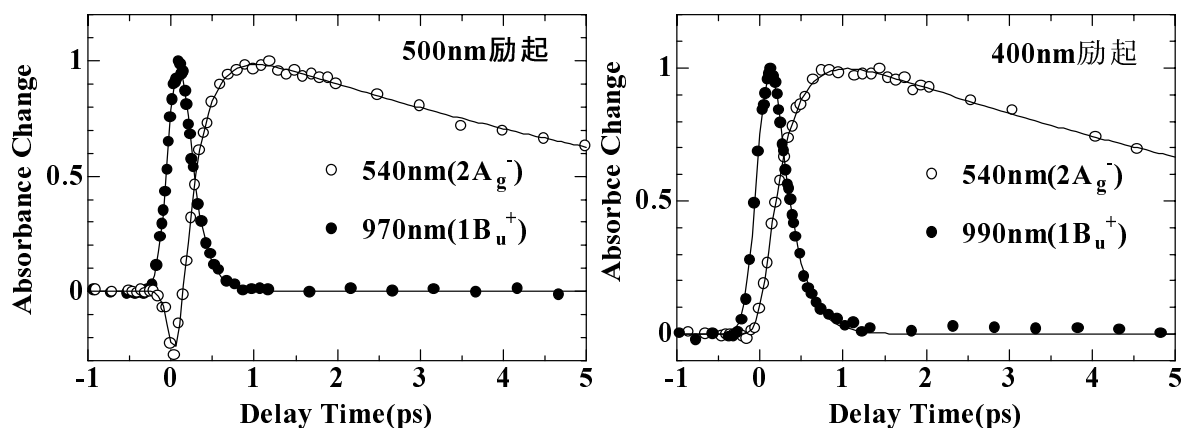


図 1: cyclohexane 溶媒中の  $\beta$ -carotene における光励起後の吸収変化の時間依存性

図1は cyclohexane 溶媒中の  $\beta$ -carotene における光励起後の吸収変化を表している。500nm 励起において、時間ゼロ付近で 540nm の信号が負になっているのは光学的許容な励起 1 重項状態  $1B_u^+$  からの誘導放出が観測されたためである。正の吸収変化は 990nm が  $1B_u^+$ 、540nm が  $2A_g^-$  によるものである。 $1B_u^+$  の寿命は 500nm 励起と 400nm 励起でそれぞれ 150fs, 220fs、 $2A_g^-$  の寿命はそれぞれ 8.4ps, 9ps である。また  $1B_u^+$  の速い緩和の時定数は  $2A_g^-$  の信号の立ち上がりの時定数と一致していた。500nm 励起と 400nm 励起で  $1B_u^+$  の寿命が大きく異なっているのは  $1B_u^+$  における振動緩和の影響であると考えられる。

時間分解発光分光では  $1B_u^+$  の寿命が 500nm 励起では 0.11ps、400nm 励起では 0.20ps であった。この結果は時間分解吸収分光から得られた結果と一致している。

図2はフェムト秒時間分解誘導ラマン分光によって測定された励起状態のラマン信号である。黒塗りのスペクトルは基底状態のラマンスペクトルで、 $1520\text{cm}^{-1}$  (矢印) のピークは  $\beta$ -carotene の  $\nu_1$  モード (C=C 伸縮振動) である。実線は光励起後 3ps のスペクトルから -1ps のスペクトルを差し引いたものであり、光励起によるラマン信号の変化を表している。 $1520\text{cm}^{-1}$  の負の信号は基底状態の減少、つまり励起状態の生成を表す。 $1800\text{cm}^{-1}$  付近に見られる分散型の信号は  $2A_g^-$  における  $\nu_1$  モードによるものである。これはラマン過程による振動準位の遷移が  $1 \rightarrow 2$  の正の信号 ( $1750\text{cm}^{-1}$ ) と  $1 \rightarrow 0$  の負の信号 ( $1820\text{cm}^{-1}$ ) による信号である。この分散型の信号は光励起後に現れ、その後  $\sim 10\text{ps}$  まで残り続けている。つまり  $2A_g^-$  における振動緩和は内部転換 ( $\sim 9\text{ps}$ ) と同程度の時間スケールで起きている。また 500nm 励起と 400nm 励起のラマン信号の変化を比べると、基底状態の減少に対する励起状態の信号の大きさが異なっている。このことは  $1B_u^+$  への光励起を行うときに、400nm pump では 0-0 遷移よりも  $5000\text{cm}^{-1}$  近く過剰なエネルギーで励起したことによる影響が  $2A_g^-$  へ緩和した後も残っているためである。

本研究の結果からカロテノイドの励起 1 重項状態  $1B_u^+$  と  $2A_g^-$  での振動緩和が観測され、いずれの場合においても振動緩和は内部転換と同等の時間スケールで起きていることがわかった。カロテノイドのエネルギー緩和を理解するためには励起状態の振動緩和を取り入れたモデルを立てることが必要である。

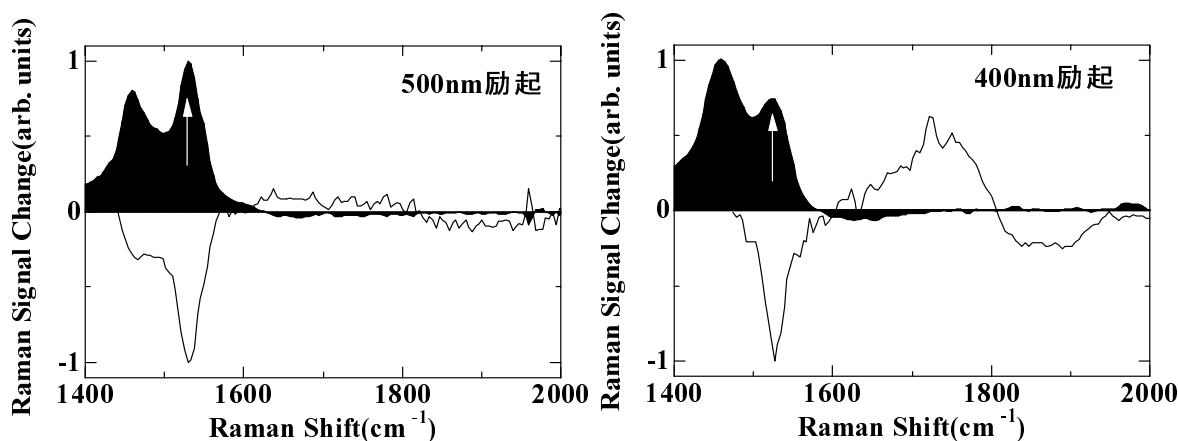


図2: cyclohexane 溶媒中での  $\beta$ -carotene におけるラマン信号の変化