

## カロテノイド類における超高速励起状態ダイナミクスの 共役長依存性

東北大理<sup>1</sup>、大阪市大理<sup>2</sup>

小澄大輔<sup>1</sup>、阿部健太<sup>1</sup>、藤原正澄<sup>2</sup>、藤井律子<sup>2</sup>、橋本秀樹<sup>2</sup>、吉澤雅幸<sup>1</sup>

【序論】 直線的なポリエン鎖を持つカロテノイド類は、その骨格に非局在化した $\pi$ 電子により超高速光学応答と大きな非線形光学特性を示すことで知られる。また、植物や細菌類の光合成初期過程において、光捕集作用と光保護作用の2つの重要な役割を果たしている。特に光捕集作用では太陽からの光を吸収し、そのエネルギーをクロロフィル分子へ超高速( $\sim 100$ fs)かつ非常に高い効率( $\sim 100\%$ )で伝達している。このような光合成機能を明らかにすることは、基礎研究の観点のみならず次世代超高速光デバイスの開発といった応用の面からも重要な課題である。

全トランスカロテノイドでは、分子の対称性から基底状態 $S_0$ は $1^1A_g$ に帰属される。光学的に許容な最低励起一重項状態は $S_2$ ( $1^1B_u$ )であるが、それよりも低いエネルギー位置に光学的に禁制な $S_1$ ( $2^1A_g$ )が存在する。さらに理論計算<sup>1</sup>と共鳴ラマン励起分光<sup>2</sup>により、骨格の共役長に依存して $S_2$ と $S_1$ の間に中間状態 $S_x$ ( $3^1A_g$ あるいは $1^1B_u$ )が存在することが明らかにされている。最近では、サブ20fsパルスを用いた時間分解吸収分光により、光励起後の $S_2$ から $S_x$ への超高速緩和が報告されているが<sup>3</sup>、超短パルスによる時間分解吸収分光では、 $S_2$ の実励起を伴わないコヒーレント信号の影響が指摘されている<sup>4,5</sup>。このような問題から、観測される信号の帰属を正しく同定し、励起状態の寿命を決定する必要がある。本研究では、フェムト秒時間分解発光と吸収分光によりカロテノイド類の励起状態ダイナミクスを観測し、カロテノイドの共役長と緩和過程の関係を明らかにすることを目的とした。

【実験】 試料には、代表的なカロテノイドである全トランス $\beta$ -カロテンとリコペン（共に共役2重結合数 $n=11$ ）、そして $\beta$ -カロテンと同じ終端構造を持ち共役長が異なる $\beta$ -カロテン同族体( $n=7\sim 15$ )を用いた。励起光にはモード同期 Ti:サファイアレーザの第2高調波(397nm)、あるいは光パラメトリック増幅器(490~540nm)の出力光を用い、カロテノイドの $S_2$ を共鳴励起した。フェムト秒時間分解発光と吸収分光は同一の励起条件とし、発光は光 Kerr ゲート法による時間分解測定を行い、吸収分光では広帯域白色光による光誘

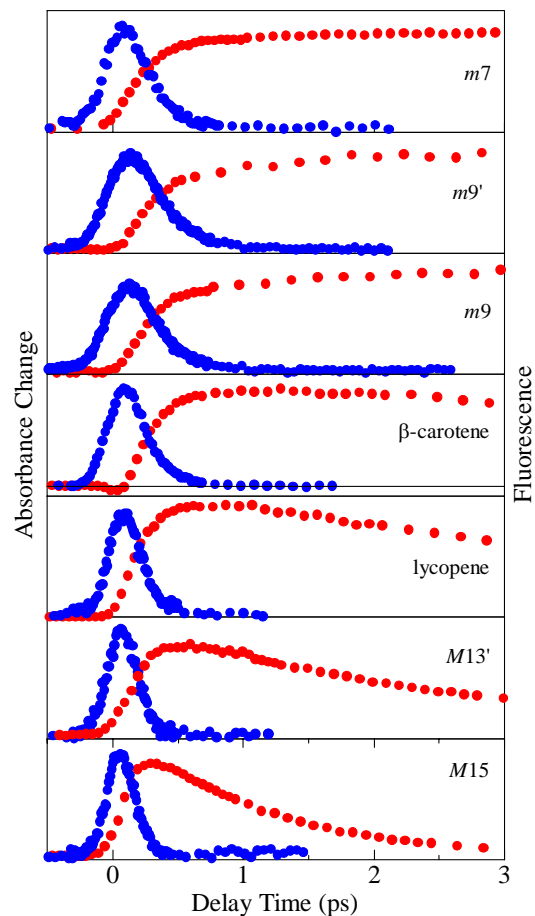


図1 シクロヘキサン溶液中におけるカロテノイド類の $S_2$ ( )と $S_1$ ( )の時間依存性

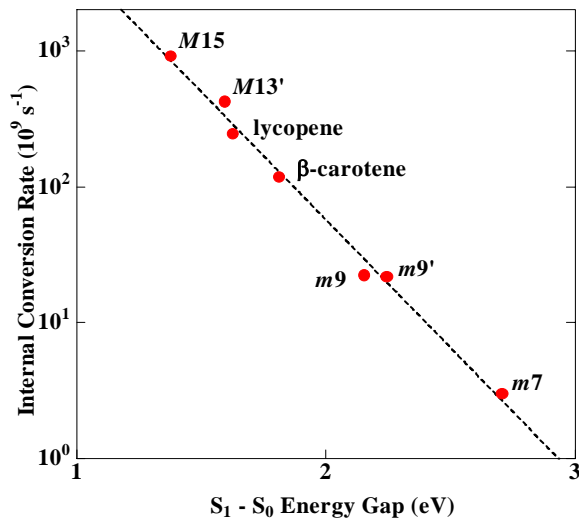


図 2 S<sub>1</sub>の緩和速度の共役長依存性

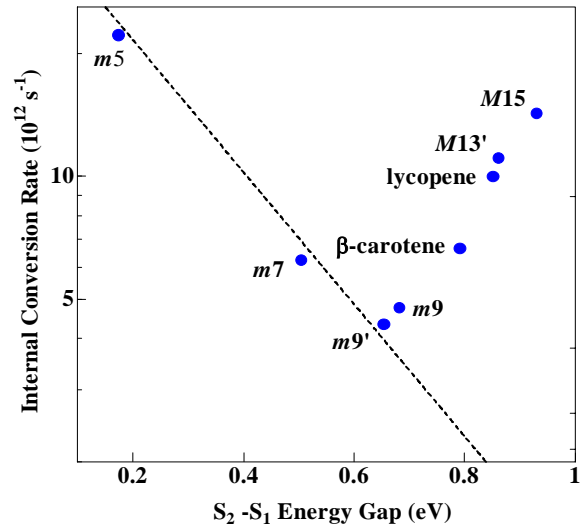


図 3 S<sub>2</sub>の緩和速度の共役長依存性 (m5-カロテンは Polli らによる結果<sup>3)</sup>)

起吸収の時間変化を観測した<sup>4)</sup>。

【結果と考察】 図 1 は、それぞれ時間分解発光分光により得られた S<sub>2</sub>( )と時間分解吸収分光により得られた S<sub>1</sub>( )の時間依存性を表わす。S<sub>1</sub> の寿命は m7-カロテン (n=7)では 335ps であり、共役長が長くなるにつれ単調的に減少し、M15-カロテン (n=15)では 1.1ps と劇的な変化を示した。これに対し S<sub>2</sub> の寿命は 70~230fs で変化を示し、S<sub>1</sub> の寿命の変化に比べると弱い共役長依存性を示した。各励起状態における緩和速度の共役長依存性をより詳細に議論するため、図 2、3 に横軸を緩和の始状態と終状態のエネルギーギャップの大きさ、縦軸にそれぞれ S<sub>1</sub> と S<sub>2</sub> の無輻射緩和速度を対数プロットしたものを示す。通常、分子系の無輻射緩和速度は、緩和の始状態と終状態のエネルギーギャップの大きさ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<sup>7)</sup>)。本研究で得られた結果に対して、エネルギーギャップ則を用いてフィッティングしたものを破線で示す。S<sub>1</sub> の緩和速度の共役長依存性がエネルギーギャップ則を用いて説明できたのに対し、S<sub>2</sub> の緩和速度は m9'-カロテンを境にして共役長が長いカロテノイドと短いカロテノイドで逆の傾向が見られた。共役長が長いカロテノイドでは S<sub>1</sub> と S<sub>2</sub> の間に中間状態が存在することが示されており<sup>2)</sup>、この中間状態が存在することでエネルギーギャップ則に反し、共役長が長くなるにつれ緩和速度が速くなる振る舞いが見られたと考えられる。

【まとめ】 本研究の結果から、共役長が短いカロテノイド (n<9)では S<sub>2</sub> S<sub>1</sub> S<sub>0</sub> という経路で緩和が起こっているが、共役長が長いカロテノイド (n > 11)では S<sub>2</sub> S<sub>x</sub> S<sub>1</sub> S<sub>0</sub> という経路で緩和が起こることが明らかになった。また、共役長が長いカロテノイドにおける緩和速度の共役長依存性は、緩和の始状態と終状態のポテンシャル交差点で表わされる熱活性化エネルギーを考慮することで説明することが可能である。

【参考文献】<sup>1)</sup>P.Tavan and K.Schulten, *Phys. Rev. B*, 36(1986)4337., <sup>2)</sup>T.Sashima, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 299(1999)187., <sup>3)</sup>D.Polli *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 93(2004)163002., <sup>4)</sup>D.Kosumi *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 408(2005)89., <sup>5)</sup>D.kosumi *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 95(2005)213601., <sup>6)</sup>J.L.P.Lustres *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46(2007)3758., <sup>7)</sup>R.Engleman and J.Jortner, *J. Mol. Phys.*, 18(1970)145.