

2P042

2 光子励起フェムト秒時間分解吸収分光を用いたβ-carotene の超高速ダイナミクスの研究

東北大理¹、大阪市大理²、JST/CREST³

小澄大輔¹、阿部健太¹、唐沢宏誌¹、藤原正澄²、橋本秀樹^{2,3}、吉澤雅幸^{1,3}

【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 π 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、そのエネルギーを近接する(バクテリオ)クロロフィル分子へ超高速 (~100fs)かつ非常に高い効率 (~100%)で伝達している¹。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観点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 (C_{2h})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。超高速分光を用いた研究により、光捕集作用では S_2 (カロテノイド) Q_x (バクテリオクロロフィル)及び S_1 Q_y の2つの経路からエネルギー移動が行われていることが報告され¹、カロテノイドの超高速緩和過程 S_2 S_1 S_0 に関しても盛んに研究が行われている。最近では2光子励起分光を用いた研究により、 S_1 の振動励起状態からの高効率なエネルギー移動が報告され²、励起状態における振動緩和の役割が注目されている。そのため、振動緩和を含めた S_1 ダイナミクスを詳細にわたり調べる必要がある。

本研究では、溶液中のカロテノイドにおいて、2光子許容状態 S_1 を2光子励起により直接励起し、振動を含むダイナミクスを詳細に調べ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β-carotene (共役 2 重結合数 $n=11$)を用いた。フェムト秒 2 光子励起時間分解吸収分光では、励起光にモード同期 Ti:サファイアレーザの基本波 (808nm)と光パラメトリック増幅器 (1100~1400nm)を用い、β-carotene の S_1 を2光子励起した。検索光には広帯域白色光 (450~1400nm)を用いた。従

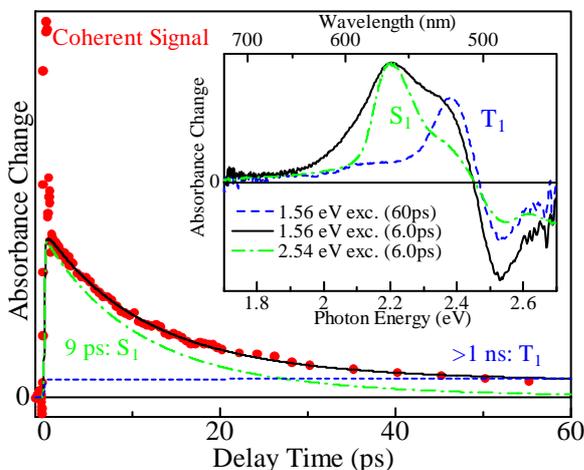


図1 S_1 の 1.53eV の励起光に誘起された信号の時間変化。

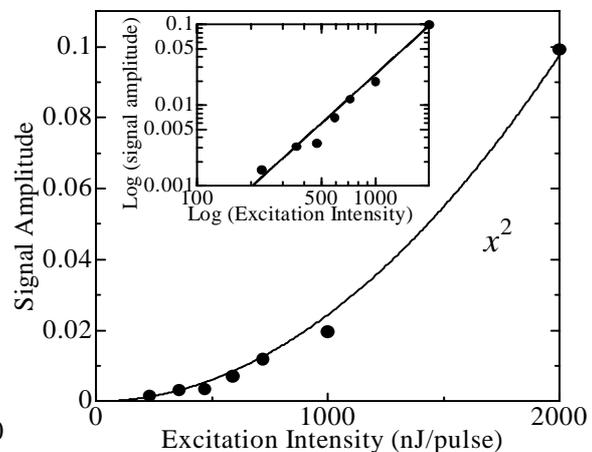
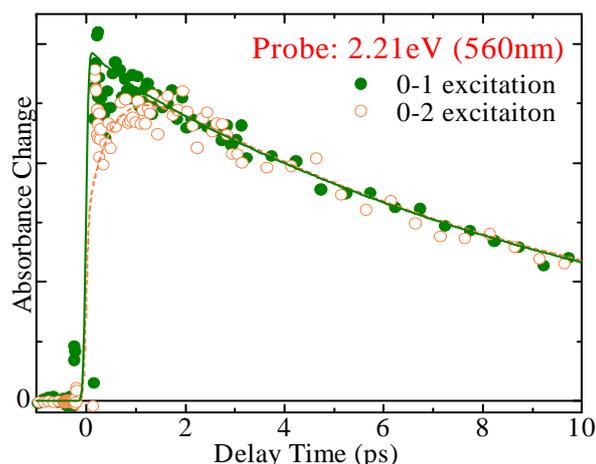


図2 信号振幅の励起光強度依存性。

来までの研究では、マルチチャンネル検出器としてCCDを用いていたが、CCDのデータ取り込み時間は100ms程度であり、光源の揺らぎの影響を受けやいため微小変化の信号を検出するのが困難であった。本研究ではマルチチャンネル検出器として高速読み取り可能な1次元フォトダイオードアレイを用いた。これにより、レーザーパルスの繰り返し(1kHz)に同期した検出が可能となり、ノイズレベルを10倍以上小さくすることに成功した。



【結果と考察】 図1は励起エネルギー1.53eVの光パルスにより誘起された吸収信号の時間変化を表す。信号には主に3

図3 0-1及び0-2励起後の S_1 の時間変化。

つの成分: (1) 時間原点付近のみで観測された信号、(2) 時定数9psで指数関数的に減衰する信号、(3) 観測時間内では減衰しない非常に長寿命を持つ信号が含まれていた。時間原点付近で観測された信号は、励起状態への実励起を含まない非共鳴な非線形光学信号(動的Stark及び2光子吸収)であることが示されており、その時間変化は装置関数と同等である³。また9psの減衰時定数は、これまでに報告されている溶液中における β -caroteneの S_1 の寿命とよく一致している⁴。内挿図に S_2 を1光子共鳴励起後に観測された S_1 の過渡吸収スペクトル(破線)と1.53eV励起後の遅延時間6.0ps(実線)と60ps(1点鎖線)における過渡吸収スペクトルを示した。実線のスペクトルは、 S_1 による過渡吸収信号と長寿命成分の信号の重ねあわせとして表される。図2は9psの時定数を持つ信号振幅の励起光強度依存性をプロットしたものである。9psで減衰する成分の信号振幅は励起光強度に対し2乗の依存性を持つ。これらのことから、9psで減衰する信号は2光子励起された S_1 と同定される。長寿命の成分はフェムト秒及びナノ秒時間分解吸収分光から T_1 状態による過渡吸収信号であることが報告されている^{5,6}。

図3は励起エネルギー0.98と1.07eVの光パルスにより、 S_1 の0-1及び0-2遷移(C=C伸縮振動のエネルギーに相当)を2光子励起した後の S_1 S_n 過渡吸収の時間変化を表す。プローブエネルギーは2.21eVであり、 S_1 S_n 過渡吸収のピークに相当する。初期ダイナミクスにおいて0-1と0-2励起では明確な違いが観測された。0-2励起では、振動励起状態を励起したことによる振動緩和の寄与が遅い立ち上がり(~1ps)として観測されたのに対し、0-1励起では光励起後、 S_1 の信号が瞬時に立ち上がり、0-2励起後に観測された遅い立ち上がりは観測されなかった。このことは、 S_1 において $l=1$ の振動準位から $l=0$ へは振動緩和せずに基底状態 S_0 へ直接緩和していることを示している。

【まとめ】 本研究では光学禁制状態 S_1 を2光子により直接励起し、そのダイナミクスを観測することに成功した。 S_1 への2光子励起エネルギー依存性を調べることで S_1 の振動ダイナミクスを明らかにし、 $l=1$ 振動励起状態が特異的に遅い振動緩和であることを示した。

【参考文献】¹T.Polivka and V.Sundstrom, *Chem. Phys.* **104** (2004) 2021., ²P.J.Wall, et al., *J. Phys. Chem. B*, **106** (2002) 1909., ³D.Kosumi et al., *Phys. Rev. Lett.*, **95** (2005) 213601., ⁴D.Kosumi, et al., *Chem. Phys. Lett.*, **408** (2005) 89., ⁵T.Buckup, et al., *J. Photochem. Photobiol. A*, **180** (2006) 314., ⁶S.M.Bachilo, *J. Photochem. Photobiol. A*, **91** (1995) 111.