

β-カロテンにおける誘導光子エコー

大阪市立大学院・理¹, CREST-JST²

○杉崎 満^{1,2}, 小澄 大輔^{1,2}, 斉藤 圭亮^{1,2}, 橋本 秀樹^{1,2}

【序論】 紅色光合成細菌における光合成の初期反応は、アポタンパク質による反応場中において、カロテノイドやバクテリオクロフィルといった光合成色素が規則正しく配列し、「色素タンパク超分子複合体構造」を形成することにより実現されている。励起エネルギー伝達に寄与するこれらの色素は、複雑な反応場に取り囲まれているために、励起エネルギーの環境への散逸が大きくなることが予想される。しかし実際の紅色光合成細菌における光合成の初期過程では、カロテノイドからバクテリオクロフィルへ、超高速(~200 fs)、かつ高効率(~100 %)の励起エネルギー移動が行われている [1]。光合成光捕集アンテナを中心とした光合成初期過程における低いエネルギー失活の起源を解明することは、基礎研究、及び応用の面から見て非常に興味深い。励起エネルギーの緩和(失活)過程を観測する手法としては、過渡吸収スペクトル測定が広く行われている。しかし近年、レーザー技術の進歩に伴いコヒーレント分光法が開発され、電子状態や振動状態間の相互作用の大きさを直接観測することが可能となってきた。そのため、この分光法を用いることにより、光合成色素間を、「如何に散逸を最小限に抑えながら、励起エネルギーを伝達していくか?」という疑問への答えが見出せるものと期待される。これまで我々は、コヒーレント分光法を用い、アンテナを構成する色素分子の線形・非線形光学応答を、実験と計算の両サイドから系統的に研究を進めてきた。今回、振電相互作用を伴う励起状態のダイナミクスを調べるために、β-カロテンの過渡回折格子(TG)信号、および誘導光子エコー(SPE)信号測定を行った。

【実験】 光学測定には、厚さ 100 μm のフローセルを用いた。β-カロテンはベンゼンで再結晶後、THF を溶媒とし、光学密度が吸収ピークで~1 となるように試料濃度の調節を行った。励起光源には、Ti:sapphire 再生増幅器(~350 μJ, 1 kHz)で励起した非同軸光パラメトリック増幅器(NOPA)を用いた。NOPA からの光を厚さ 5 μm のペリクル膜を用いて三分割し(~10 nJ), BOXCARS 配置にて測定を行った [2]。励起光は 530 nm で最適化を行い、その時の自己相関幅は 15 fs であった。三次非線形光学信号は、焦点距離 10 cm のフィルター分光器を通した後、光電子増倍管で受光し、ロックイン検出を行った。また、共鳴ラマン測定の励起光には DPSS レーザー(波長 532 nm, 5 mW)を用いた。

【結果と考察】 図 1 にβ-カロテンの共鳴ラマンスペクトル、過渡回折格子(TG)信号、および誘導光子エコー(SPE)信号の高速フーリエ変換(FFT)スペクトルを示す。ラマンスペクトルには、C-CH₃

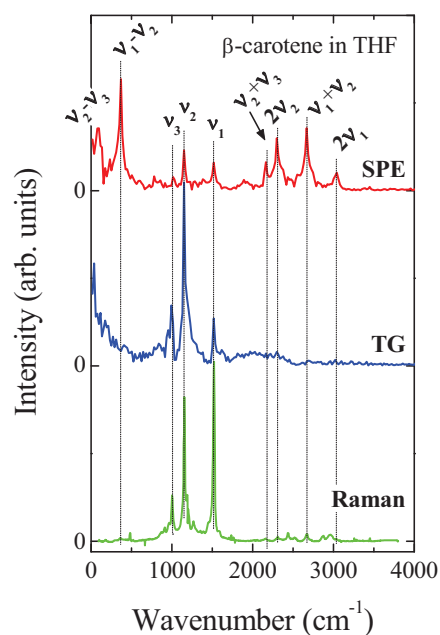


図1 THF 溶媒中で測定したβ-カロテンのラマンスペクトル、TG 信号、および SPE 信号の FFT スペクトル。

変角振動 (ν_3), C-C, C=C 伸縮振動 (それぞれ ν_2 , ν_1) が観測され, そのスペクトル形状は, TG 信号の FFT スペクトルとよく一致する. 一方, パルス 1 と 2 の時間間隔 t_{12} (すなわち coherent period) を 70 fs に設定して測定した SPE 信号の FFT スペクトルには, 基底状態の分子振動に加えて, これらの結合モードが 500 cm^{-1} 以下, および $2,000 \sim 3,000 \text{ cm}^{-1}$ の領域に, 非常に顕著な信号として現れることを見出した.

パルス 1 と 2 の時間間隔 t_{12} を系統的に変えながら測定をした PE 信号を, FFT 変換した後に等高線表示したものを図 2 に示す. $t_{12}=0$ が図 1 の TG に相当する. このとき, 基本モードである ν_1 , ν_2 が明瞭に観測され, 倍音や結合モードは非常に弱い. しかし $t_{12}=60 \text{ fs}$ から 80 fs の領域では, 結合モードや倍音が, 基本モードよりも強く出ている. さらに, 基本モードの強度は, t_{12} と共に強度が約 50 fs の周期で振動していることも分かる. そのため, $t_{12}=20 \text{ fs}$ から 40 fs の領域では, コヒーレント分子振動の強度がとても弱くなっている.

実験で観測された結果を定量的に説明するために, Brownian 振動子モデルを用いて三次非線形分極率の計算を行った [3]. スペクトル密度は, ラマンスペクトルを基にモデル化した. このモデルを用いると, 定常吸収スペクトル, および TG 信号をよく再現することができる [2,4,5]. 一方, PE 信号に関しては, 実験で観測された倍音や結合モードを再現することが可能であるが, その強度が, 実験で観測された値よりも約 3 桁小さくなるという結果が得られた. モデル計算において TG 信号から PE 信号に至る際に見られる, 急激な信号強度の減少は, スペクトル密度と不均一広がりに依存する. そこで, これまでの研究において得られた物質パラメータを再度, 吟味しなおした. しかしながら実験との整合性に関して劇的な改善は見られなかったため, PE 信号を説明するためには, 新たなモデルを採用する必要があるとの結論に至った. 今後, 断熱ポテンシャルの非調和性や, 五次非線形分極率 (図3) など, これまでに考慮していなかった高次の相互作用を取り入れていく必要があると考えている.

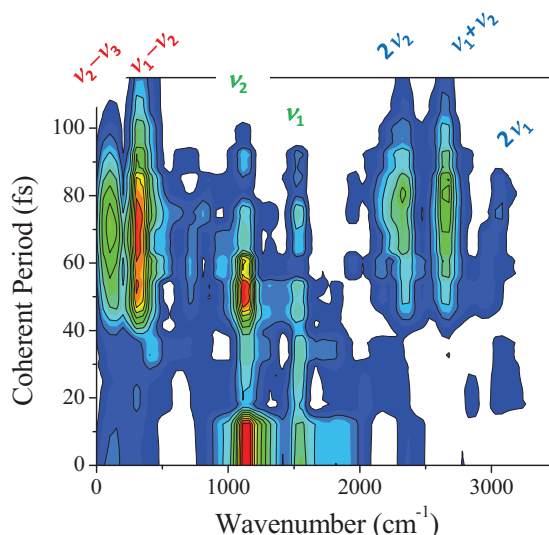


図2 パルス1と2の時間間隔(Coherent period)を系統的に変化させながら測定した SPE 信号の FFT スペクトル.

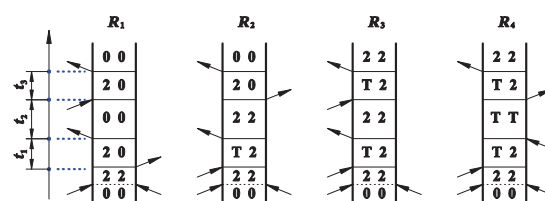


図3 五次非線形光学応答を表すファインマンダイアグラム. 基底状態 S_0 , 一光子許容状態 S_2 , 二光子許容状態 S_T を考慮する.

References:

1. H. A. Frank and R. J. Cogdell, *Photochem. Photobiol.* **63**, 257 (1996).
2. M. Sugisaki *et al.*, *Phys. Rev.* **B75**, 155110 (2007).
3. S. Mukamel, *Principles of nonlinear optical spectroscopy*, (Oxford University Press, New York, Oxford, 1995).
4. M. Fujiwara *et al.*, *Phys. Rev.* **B77**, 205118 (2008).
5. M. Sugisaki *et al.*, *Phys. Rev.* **B80**, 035118 (2009).