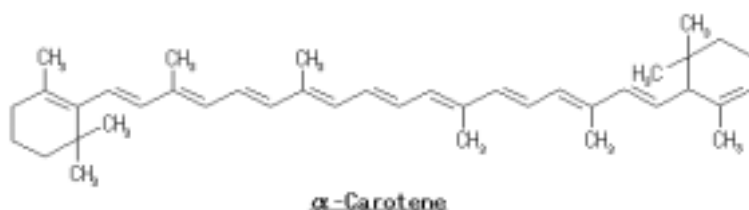


1P025

-カロテンの励起電子状態と光物理化学

伊藤 隆夫 (広島大院・総合科学)

【緒言】 -カロテンに関しては極めて多数の光物理や分光測定の結果が報告されているが、-カロテンに関するこれらの報告はほとんど無い。ここでは -カロテンの溶液中の吸収、発光、励起及びラマンスペクトルを種々の条件で測定し、この分子の励起電子状態に関する知見を得た。高分極率の溶媒中では S_2 蛍光の他に弱い S_1 蛍光が約 15000 cm^{-1} に観測され、その相対強度は溶媒の分極率が高くなると増加する傾向が見られた。DFT 計算によるラマンスペクトルを実測のスペクトルと比較した。



【実験と計算】 -カロテンは暗中でカラムをとうして精製した。精製した試料の励起と吸収スペクトルは一致していることを確認した。蛍光と励起スペクトルの測定は波高分別器をとうした光子積算法による。DFT 計算は B3LYP/6-31G(p,d) 規模で行った。

【結果と考察】 図 1 に種々の溶媒中での -カロテンの室温中の吸収と発光スペクトルを示す。発光は S_2 吸収帯と鏡像関係を示し、溶媒の分極率 $[(n^2-1)/(n^2+2)]$ が大きくなると S_2 吸収帯が赤方移動し、それにつれて発光帯も赤方移動する。従って、主な発光は S_2 からの蛍光であることが分かる。また、 H_2Cl_2 中では 15000 cm^{-1} 付近に弱い発光帯が出現する。この弱い発光帯は溶媒の分極率が大きくなると強度が増加する傾向にある。他のカロチノイド分子の発光スペクトルの特徴との類似性を考慮すると、この弱い発光帯は S_1 状態からの蛍光と考えられる。

-カロテンの S_1 (2^1Ag) 状態準位が約 14500 cm^{-1} であることから、-カロテンの S_1 状態準位は -カロテンの値よりも約 500 cm^{-1} 高く、妥当な値である。-カロテンの蛍光量子収率は $10^{-3} \sim 10^{-4}$ 程度と見積られ、非常に低い。溶媒の分極率が大きくなると S_1 蛍光の相対強度が増加するのは、 $S_2 \rightarrow S_1$ 内部転換に関するエネルギーギャップ則及び/または S_1 状態の S_2 状態からの強度借用の効果によると考えられる。

図 2 に CCl_4 中の -カロテンの実測のラマンスペクトルと DFT 計算によるラマンスペクトルを示す。ラマンスペクトル中に出現するバンド位置に関しては実測値と非調和補正した計算結果は $\sim 10\text{ cm}^{-1}$ 以内で比較的良く一致するが、バンド強度に関しては一致はあまり良くない。これはラマン測定に共鳴内励起のレーザー波長を用いているため、計算には共鳴ラマン効果を考慮していないことが原因と考えられる。-カロテンの DFT 計算による基底状態での最適構造はポリエン鎖が弱い S 字を描く -カロテンの構造に似ている。

H_2Cl_2 中で測定した発光スペクトルを、 S_2 蛍光に対しては $(\nu_0, \nu_1, \nu_2, 2 \times \nu_1, \nu_1 + \nu_2, 2 \times \nu_2, 3 \times \nu_1, 2 \times \nu_1 + \nu_2, \nu_1 + 2 \times \nu_2, 3 \times \nu_2, 4 \times \nu_1)$ の 11 個のガウス関数を、 S_1 蛍光に対しては $(\nu_0, \nu_1, \nu_2, 2 \times \nu_1)$ の 4 個のガウス関数の和により再現した ($\nu_1 = \text{C-C}$ 伸縮, $\nu_2 = \text{C=C}$ 伸縮)。その結果、 S_2 蛍光に比べ S_1 蛍光ではスペクトルの第 2 ピークの強度が高いことが示され、これは長鎖ポリエンの S_1 蛍光の特徴に一致する。

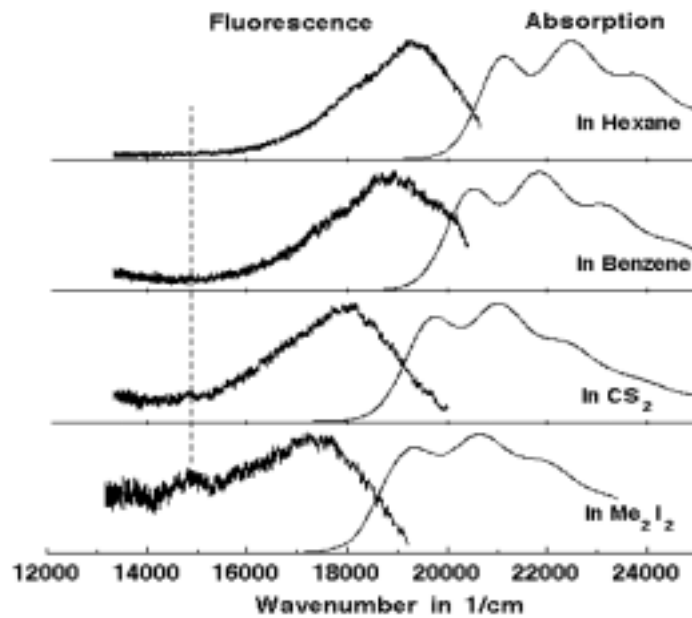


Fig. 1 Emission and absorption spectra of α -carotene in different solvents at room temperature.

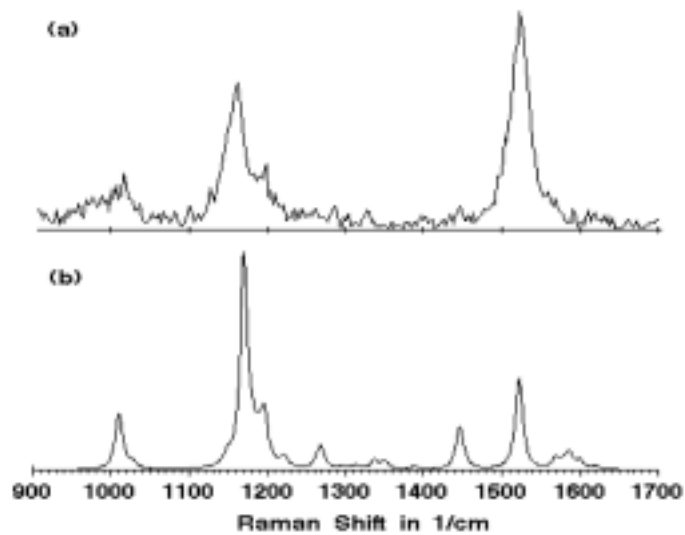


Fig. 2 Raman spectrum of α -carotene in CCl_4 (a) and the calculated spectrum (b).