

β-カロテン励起状態の近赤外共鳴逆ラマンスペクトルおよび 二重共鳴 2 光子スペクトルの同時測定

(学習院大・理) 高屋 智久, 岩田 耕一

Simultaneous measurement of near-IR resonance inverse Raman and double-resonance two-photon spectra of β-carotene in excited singlet states

(Gakushuin Univ.) Tomohisa Takaya, Koichi Iwata

【序】カロテノイドは共役ポリエン構造を持つ生体分子である。励起状態にあるカロテノイドの分子構造，電子構造，および緩和動力学を明らかにすることは， π 共役系の基本的な理解，および生体系内のエネルギー移動におけるカロテノイドの役割の理解のためにきわめて重要である。本研究では，フェムト秒時間分解近赤外分光計を用いてβ-カロテンの共鳴逆ラマンスペクトルおよび二重共鳴 2 光子スペクトルを同時測定し，β-カロテンの分子および電子構造に関して新たな知見を得ることを目指した。

【実験】再生増幅されたフェムト秒チタンサファイアレーザー（波長 800 nm，パルス幅 100 fs）の出力を 3 つに分けた。その 1 つを光パラメトリック増幅器に導入し，シグナル光出力と基本波の和周波をとってポンプ光（波長 480 nm）とした。残る 2 つの出力のうち，一方を自己位相変調により広帯域な ω_1 光（波長 0.9~1.55 μm ）に変換した。また，他方を光パラメトリック増幅器に導入し，アイドラー光出力をバンドパスフィルターに通して狭帯域な ω_2 光（波長 1.740 μm ）に変換した。ポンプ光パルスを試料に照射したのち，光学遅延回路を通った ω_1 光，および ω_2 光パルスを同時に試料に集光した。試料を透過した ω_1 光の強度を 512 素子の InGaAs 検出器で検出した。 ω_2 光の照射・非照射を光チョッパーで制御し， ω_2 光による ω_1 光の強度変化を記録した。ポンプ光と， ω_1 および ω_2 光との光学遅延を掃引することで，時間分解近赤外逆ラマンスペクトルおよび 2 光子スペクトルを得た。

【β-カロテンの近赤外共鳴逆ラマンスペクトル】β-カロテンを波長 480 nm のポンプ光で S_2 状態に励起し，波数 880~1920 cm^{-1} における近赤外逆ラマンスペクトル

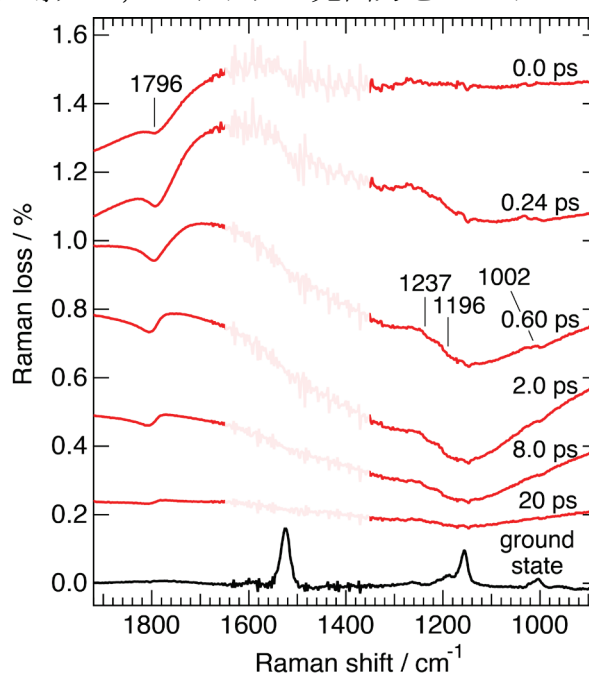


図 1 β-カロテンのフェムト秒時間分解近赤外逆ラマンスペクトル。1400~1600 cm^{-1} の領域は空気中の水蒸気の影響を受けている。

を測定した。結果を図 1 に示す。時刻 0 ps において、波数 1796 cm^{-1} に負の逆ラマンバンドが現れ、時刻 0.6 ps にかけて強度が増大した。また、時刻 0.6 ps およびそれ以降の時刻で、波数 $1237, 1196, 1002\text{ cm}^{-1}$ に微弱な逆ラマンバンドが観測された。装置の時間分解能に比べて有意に遅い立ち上がりが見られることから、以上のバンドは S_2 状態からの内部転換により生成した S_1 状態の振動に帰属される。 1796 cm^{-1} のバンドのピーク位置は時間とともに高波数シフトし、同時にバンド形が明確な分散形となった。これらのスペクトル変化は、 S_1 状態における振動緩和によって、逆ラマン散乱の共鳴条件が変化したためと考えられる。

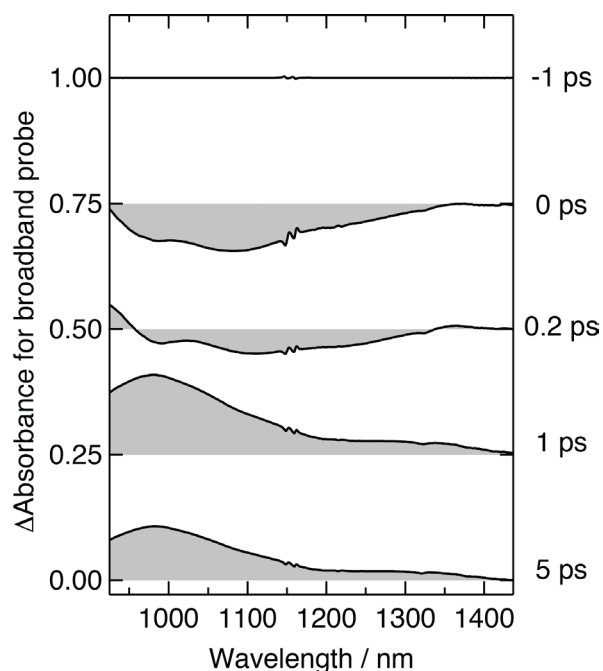


図 2 β -カロテンのフェムト秒時間分解近赤外 2 光子スペクトル。

そこで、ピーク位置の変化を時間に対してプロットし、指数関数をあてはめて振動緩和時間を見積もったところ、振動緩和時間は 1.2 ps となった。

【 β -カロテンの近赤外二重共鳴 2 光子スペクトル】 β -カロテンの近赤外逆ラマンスペクトルを測定すると、同時に β -カロテンの 2 光子電子遷移による ω_1 光の吸光度変化が観測された。波長 900~1450 nm における β -カロテンの時間分解近赤外 2 光子スペクトルを図 2 に示す。観測された ω_1 光の吸光度変化は、時刻 0~0.2 ps では負の値を示すが、時刻 1 ps 以降で正の値となった。2 光子スペクトルの時間変化を解析した結果、負および正の吸光度変化を示す成分はそれぞれ S_2 および S_1 状態に帰属された。

本研究で観測された ω_1 光の吸光度変化は、一般の 2 光子吸収から予想される値に比べてはるかに大きい。また、本実験で用いた ω_1 および ω_2 光のエネルギーの和は、 β -カロテンの基底状態から S_1 状態への遷移エネルギーとほぼ同じであるが、基底状態からの 2 光子吸収は観測されなかった。したがって、 ω_1 光の吸光度変化は β -カロテンの二重共鳴電子遷移によって生じることが分かった。

これまでに報告されている β -カロテンの電子状態のエネルギー[1]をもとに、図 2 のスペクトルがどのような 2 光子遷移に帰属されるかを考察した。 S_1 状態が示す正の吸光度変化は、 $S_1 \rightarrow S_2 \rightarrow S_n$ の二重共鳴電子遷移により説明される。ここで、 S_n 状態は S_2 状態からの過渡吸収の終状態である。一方、 S_2 状態が示す負の吸光度変化は、これまでに存在が明らかとなっている電子状態のみではよく説明できなかった。この信号について、 S_2 - S_1 状態間の電子ラマン過程、またはこれまでに存在が確立していない電子状態を含む電子遷移への帰属を検討している。

【参考文献】 [1] T. Polívka and V. Sundström, *Chem. Rev.* **104**, 2021 (2004).