

2D09

## フェムト秒時間分解近赤外誘導ラマン分光によるβ-カロテン S<sub>2</sub> 状態の振動緩和ダイナミクスの観測

(学習院大・理) ○高屋智久, 岩田耕一

### Vibrational relaxation dynamics of β-carotene in the S<sub>2</sub> state as observed by femtosecond time-resolved near-IR stimulated Raman spectroscopy

(Gakushuin Univ.) ○Tomohisa Takaya, Koichi Iwata

【序】カロテノイドは生体内に存在する代表的な分子のひとつであり、直鎖状の共役ポリエン構造を持つ。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、 $\pi$ 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。

カロテノイドは可視光により S<sub>2</sub> 状態に遷移した後、約 200 fs の時定数で S<sub>1</sub> 状態へと内部転換する。S<sub>2</sub> 状態の寿命がきわめて短いため、S<sub>2</sub> 状態の分子振動を観測することは困難であり、最も強く観測される CC 伸縮振動の振動数でさえ決定されていない [1,2]。本研究ではフェムト秒時間分解近赤外誘導ラマン分光法を用いて β-カロテンの S<sub>2</sub> 状態の近赤外共鳴誘導ラマンスペクトルを測定し、CC 伸縮振動の振動数の決定を試みた。

【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）の出力をビームスプリッターで3つに分けた。その1つを波長 480 nm または 400 nm に変換してポンプ光とした。残る2つの出力のうち、一方を光パラメトリック増幅器に導入し、シグナル光出力をバンドパスフィルターに通して狭帯域なラマンポンプ光（波長 1190 nm, スペクトル幅 3 cm<sup>-1</sup>）に変換した。また、他方を自己位相変調により白色光に変換し、波長 1300~1550 nm の成分をフィルターで切り出してプローブ光とした。ポンプ光パルス光学遅延回

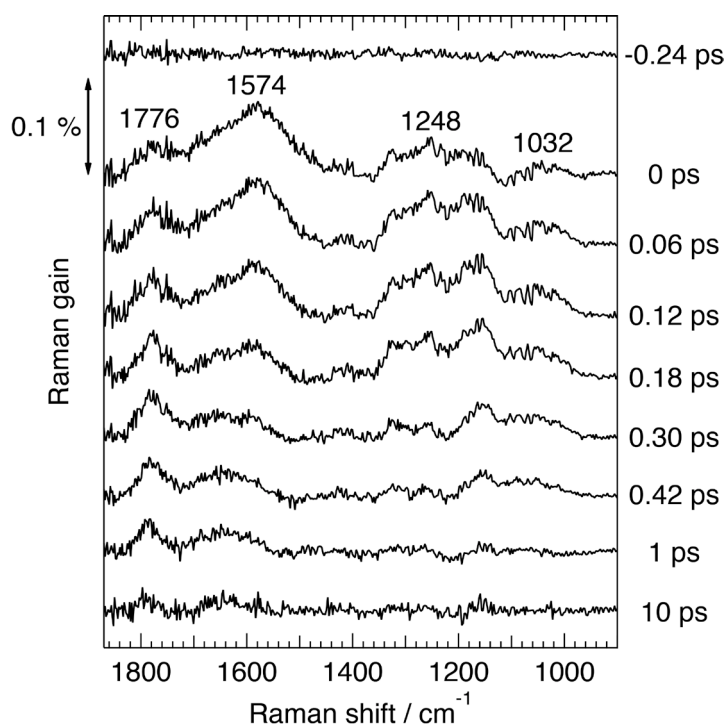


図 1 β-カロテンのフェムト秒時間分解近赤外誘導ラマンスペクトル。励起波長は 480 nm である。

路に通した後、試料に照射した。次いでラマンポンプ光およびプローブ光パルスと同時に試料に集光した。試料を透過したプローブ光の強度を 512 素子の InGaAs 検出器で測定した。ラマンポンプ光の照射・非照射を光チョッパーで制御し、ラマンポンプ光の有無によるプローブ光の強度変化を記録した。ポンプ光と、ラマンポンプおよびプローブ光との光学遅延を掃引し、時間分解近赤外誘導ラマンスペクトルを得た。

【結果と考察】  $\beta$ -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 900～1850  $\text{cm}^{-1}$  における近赤外誘導ラマンスペクトルを測定した。結果を図 1 に示す。時刻 0 ps において、波数 1574  $\text{cm}^{-1}$  付近に幅広いバンドが観測された。このバンドは速やかに減衰し、時刻 0.3 ps 以降では観測されなかった。また、時刻 0 ps で波数 1776  $\text{cm}^{-1}$  付近に小さなバンドが現れ、時刻 3 ps にかけて強度が増大した。以上の時間変化を過渡吸収の時間変化と比較すると、1574  $\text{cm}^{-1}$  および 1776  $\text{cm}^{-1}$  のバンドはそれぞれ  $S_2$  状態および  $S_1$  状態の C=C 伸縮振動に帰属されることが分かった。

次に、 $\beta$ -カロテンを波長 400 nm のポンプ光で  $S_2$  状態に励起して測定を行った。波長 480 nm で励起した場合と同様に、 $S_2$  状態および  $S_1$  状態の C=C 伸縮振動に帰属されるラマンバンドが観測された (図 2)。

$S_2$  状態の C=C 伸縮振動の振動数は 1558  $\text{cm}^{-1}$  と見積もられ、波長 480 nm で励起した場合と比べて約 20  $\text{cm}^{-1}$  低波数にシフトした。波長 400 nm で励起した場合の余剰エネルギーは約 4200  $\text{cm}^{-1}$  であるから、励起直後の  $S_2$  状態は C=C 伸縮振動に関して第 2 励起状態まで占位することができる。したがって、約 20  $\text{cm}^{-1}$  の低波数シフトは C=C 伸縮振動の非調和性に起因すると考えられる。一方、 $S_1$  状態の C=C 伸縮振動の振動数は 1736  $\text{cm}^{-1}$  と見積もられ、波長 480 nm で励起した場合と比べて約 40  $\text{cm}^{-1}$  低波数にシフトした。すなわち、 $S_2$  状態から  $S_1$  状態への内部転換に対して余剰エネルギーの影響が観測された。

#### 【参考文献】

- [1] P. Kukura, D. W. McCamant, and R. A. Mathies, *J. Phys. Chem. A* **108**, 5921 (2004).  
 [2] A. Sakamoto, S. Matsuno, and M. Tasumi, *J. Raman Spectrosc.* **37**, 429 (2006).

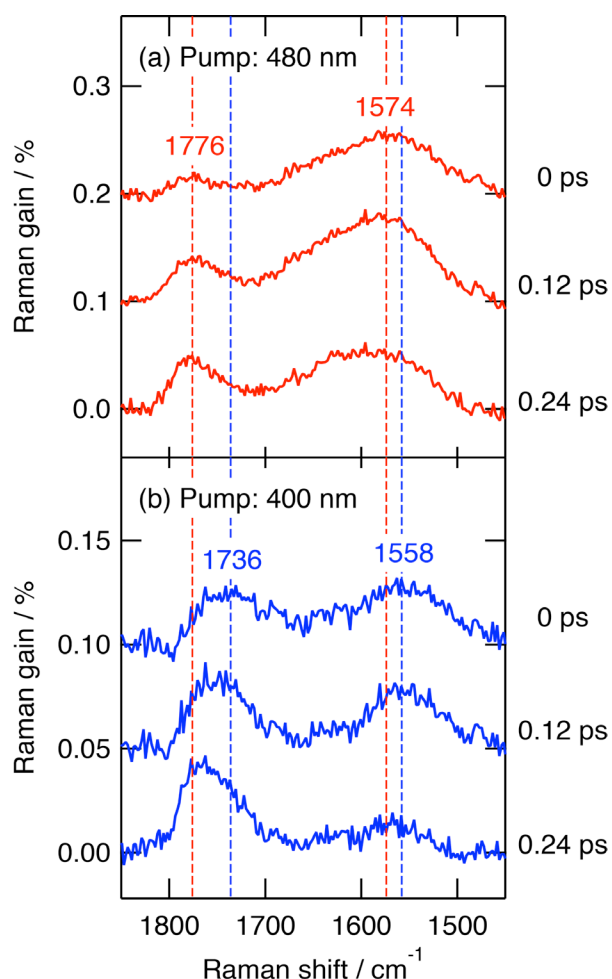


図 2 時間分解近赤外誘導ラマンスペクトルの C=C 伸縮振動領域の時間変化。励起波長は (a) 480nm, (b) 400 nm である。