

カロテノイド  $S_2$  状態の緩和ダイナミクスの  
フェムト秒時間分解近赤外分光測定  
(学習院大 理) ○阿南真郷, 高屋智久, 岩田耕一

Relaxation dynamics of  $S_2$  state carotenoids observed  
by femtosecond time-resolved near-infrared spectroscopy  
(Gakushuin Univ.) ○Masato Anan, Tomohisa Takaya, Koichi Iwata

## [序]

カロテノイドは、共役ポリエンの構造を持つ天然色素の一群である。カロテノイドには2つの主要な電子励起状態である第一励起状態( $S_1$ ,  $2A_g^-$ )と第二励起状態( $S_2$ ,  $1B_u^+$ )がある。カロテノイドの励起ダイナミクスは、光合成の機構と密接に関連している[1]。カロテノイドは基底状態から可視光で  $S_2$  状態に光励起される。 $S_2$  状態から  $S_1$  状態へは非常に速い内部転換が起こる。我々はフェムト秒時間分解近赤外吸収分光計およびフェムト秒時間分解誘導ラマン分光計を用いて 900-1500 nm の領域で  $\beta$ -カロテンの  $S_1$ ,  $S_2$  状態の緩和ダイナミクスを直接観測した[2]。

カロテノイドの電子状態とその励起ダイナミクスに、共役系の長さや両端の置換基がどのような影響を与えるかは興味深い。本研究では、近赤外領域の時間分解吸収分光法と時間分解誘導ラマン分光法によって3種類のカロテノイド(図1)の励起ダイナミクスを観測した。

## [実験]

近赤外領域での時間分解分光測定は既報[2]の方法で行った。 $\beta$ -カロテン、アスタキサンチン、クロセチンの3種類のカロテノイドを試料として用いた。 $\beta$ -カロテンは共役二重結合の数が9個で両端にヨノン環を持つ。アスタキサンチンは $\beta$ -カロテンと同じ9個の共役二重結合を持つが、両端のヨノン環にカルボニル基とヒドロキシル基が導入されている。クロセチンは20個の炭素原子を含むアポカロテノイドであり、共役二重結合の数は7個で両端はカルボキシル基である。 $\beta$ -カロテンのシクロヘキサン溶液とアスタキサンチンのアセトン溶液を 480 nm の光で励起し、一方、クロセチンのアセトニトリル溶液を 400 nm の光で励起して、引き続いて起こる変化をフェムト秒時間分解近赤外分光法で観測した。

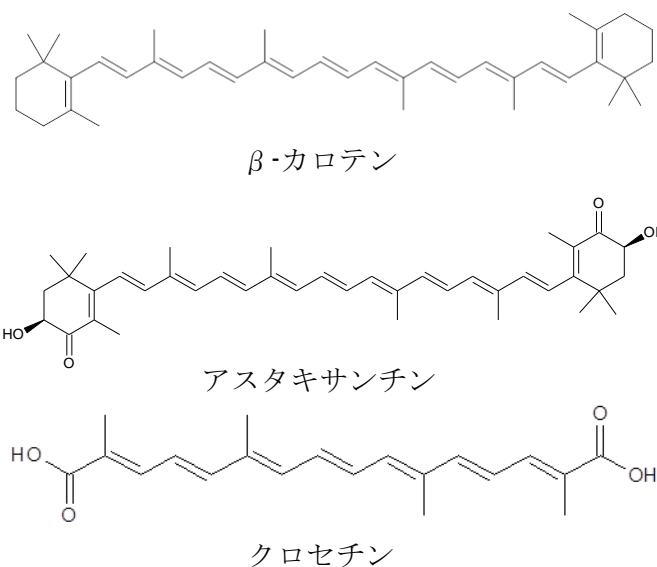


図1. 3種類のカロテノイドの構造式

## [結果と考察]

ポンプ光とプローブ光の遅延時間を-1.9 ps から 480 ps まで掃引し、900-1300 nm の領域で時間分解吸収スペクトルを測定した。得られたスペクトルを図 2 に示す。励起直後の  $\beta$ -カロテンおよびアスタキサンチンのスペクトルでは、 $S_2$  状態からの強い吸収帯が見られた。この吸収極大波長は  $\beta$ -カロテンでは 971 nm、アスタキサンチンでは 1042 nm にある。吸収帯の位置が異なったのは、末端のヨノン環に導入されたカルボニル基とヒドロキシル基の影響であると考えられる。 $S_2$  状態の寿命は  $\beta$ -カロテンでは 0.19 ps であり、アスタキサンチンでは 0.15 ps であった。ヨノン環への置換基の導入は、 $S_1$  状態への内部転換の速度を増加させた。

クロセチンの  $S_2$  状態からの吸収は  $\beta$ -カロテンやアスタキサンチンとは著しく異なった(図 2)。励起直後のクロセチンのスペクトルでは、強い吸収帯が 936 nm と 1113 nm に観測された。これらはそれぞれ近接して存在する 2 つの終状態への遷移を示すと考えられる。クロセチンの  $S_2$  状態からの吸収帯の吸光度は、ほぼ同濃度の  $\beta$ -カロテンおよびアスタキサンチンの吸光度と比較して約 10 分の 1 であった。クロセチンの  $S_2$  状態の寿命は 0.10 ps と見積もられた。発表では、水溶液中におけるクロセチンの励起ダイナミクスについても議論する。

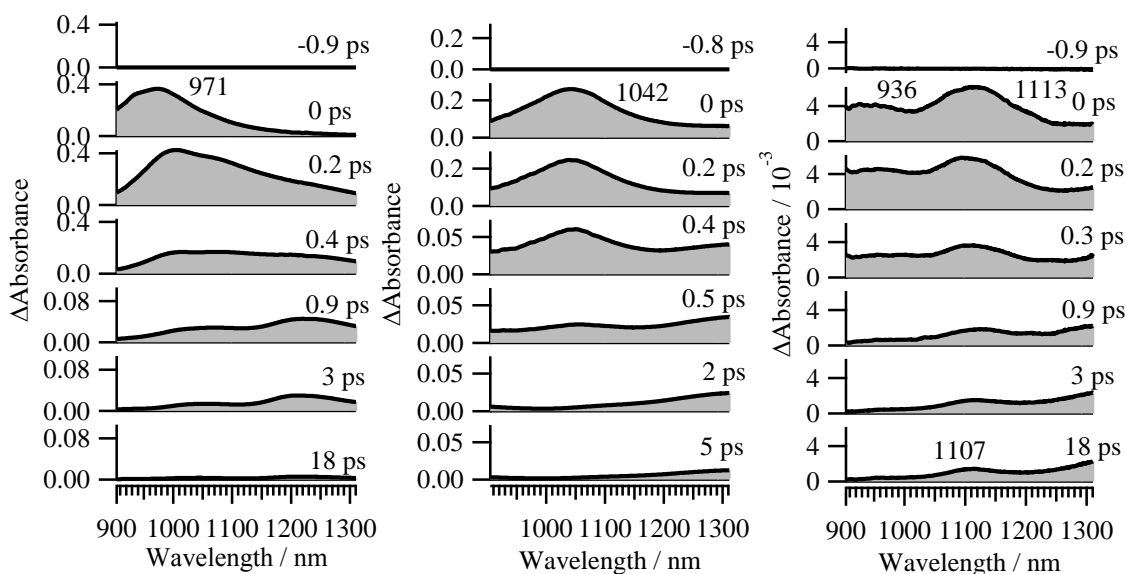


図 2.  $\beta$ -カロテン(左)、アスタキサンチン(中)およびクロセチン(右)の時間分解近赤外吸収スペクトル

## [参考文献]

- [1] T. Polívka, V. Sundström, Chem. Rev. 104 (2004), 2021– 2071.
- [2] T. Takaya, K. Iwata, J. Phys. Chem. A 118 (2014), 4071–4078.