

## 1B18

アスタキサンチンの励起ダイナミクスの余剰エネルギー依存性:

フェムト秒時間分解近赤外誘導ラマン分光法による観測

(学習院大 理) ○阿南真郷, 高屋智久, 岩田耕一

Excess energy dependence of excited state dynamics of astaxanthin observed with femtosecond time-resolved stimulated Raman spectroscopy in near-IR

(Gakushuin Univ.) ○Masato Anan, Tomohisa Takaya, Koichi Iwata

### [序]

カロテノイドは、直鎖状の共役ポリエンの構造を持つ一群の天然色素である。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。電子基底状態のカロテノイドは、可視光で  $S_2$  状態に光励起され、 $S_2$  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

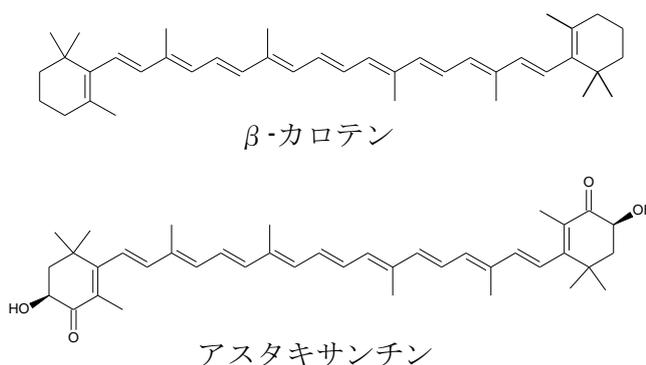


図1. 2種類のカロテノイドの構造式

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、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2種類のカロテノイド(図1)の励起ダイナミクスを観測して、その機構について考察した。

### [実験]

近赤外領域での時間分解分光測定は既報[2,3]の方法で行った。 $\beta$ -カロテンとアスタキサンチンの2種類のカロテノイドを試料として用いた。 $\beta$ -カロテンは9個の共役二重結合を持ち、両端にはヨノン環を持つ。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。 $\beta$ -カロテンのアセトン溶液を 480 nm の光で励起し、アスタキサンチンのアセトン溶液を 480 nm および 514 nm の光で励起した。光励起に引き続いて起こる変化をフェムト秒時間分解近赤外吸収分光法およびフェムト秒時間分解誘導ラマン分光法で観測した。

### [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 30 ps まで掃引し、1400-1800  $\text{cm}^{-1}$  の領域で時間分解誘導ラマン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。波長 480 nm の光で励起したときのアスタキサンチンの  $S_1$  状態と  $S_2$  状態のラマンスペクトルでは、 $C=C$

伸縮振動のラマンバンドがそれぞれ  $1549\text{ cm}^{-1}$  と  $1745\text{ cm}^{-1}$  に観測された。 $\beta$ -カロテンの  $S_1$  状態と  $S_2$  状態の C=C 伸縮振動のラマンバンドは、 $1567\text{ cm}^{-1}$  と  $1765\text{ cm}^{-1}$  に観測された。アスタキサンチンの  $S_1$  状態と  $S_2$  状態の C=C 伸縮振動のラマンバンドは  $\beta$ -カロテンよりも  $20\text{ cm}^{-1}$  低波数シフトしていることがわかった。これらは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ことにより引き起こされたと考えられる。

波長  $480\text{ nm}$  の光で励起したときのアスタキサンチンの  $S_1$  状態の  $1745\text{ cm}^{-1}$  のラマンバンドは、 $0.3\text{ ps}$  の時定数で約  $24\text{ cm}^{-1}$  高波数シフトした。光励起時の振動余剰エネルギーが小さくなる  $514\text{ nm}$  で

の励起では、 $0.3\text{ ps}$  の時定数で  $11\text{ cm}^{-1}$  高波数シフトした。 $S_2$  状態での振動余剰エネルギーが散逸する前に  $S_1$  状態への内部転換が進行することが示唆される。波長  $480\text{ nm}$  の光で励起したときの  $\beta$ -カロテンの  $S_1$  状態の  $1765\text{ cm}^{-1}$  のラマンバンドは、 $0.8\text{ ps}$  の時定数で約  $14\text{ cm}^{-1}$  高波数シフトした。アスタキサンチンの  $S_1$  状態の C=C 伸縮振動の振動緩和速度は  $\beta$ -カロテンよりも増加した。

アスタキサンチンのフェムト秒時間分解近赤外吸収スペクトルの測定からは、ヨノン環への置換基の導入は内部転換の速度を増加させることがわかった。アスタキサンチンでの内部転換速度および振動緩和速度の増大は、 $S_1$  および  $S_2$  状態の高振動励起状態で内部転換および振動緩和の終状態の状態密度が大きくなったことに起因すると考えられる。

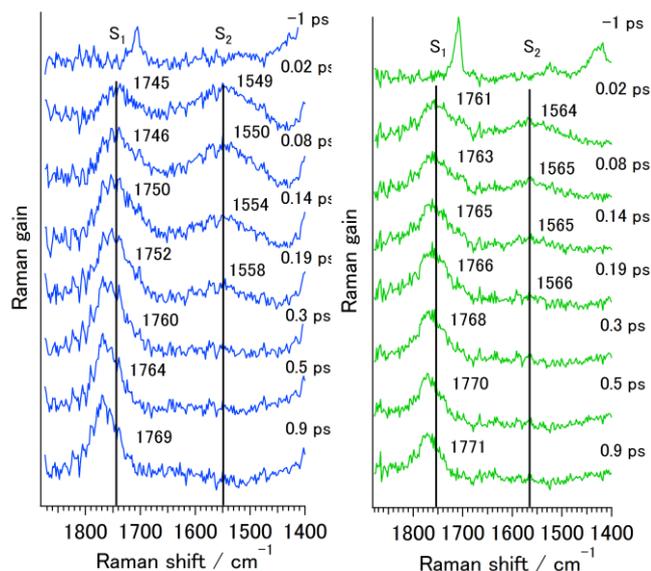


図 2. 波長  $480\text{ nm}$ (左)および  $514\text{ nm}$ (右)の光で励起したときのアスタキサンチンの時間分解近赤外誘導ラマンスペクトル

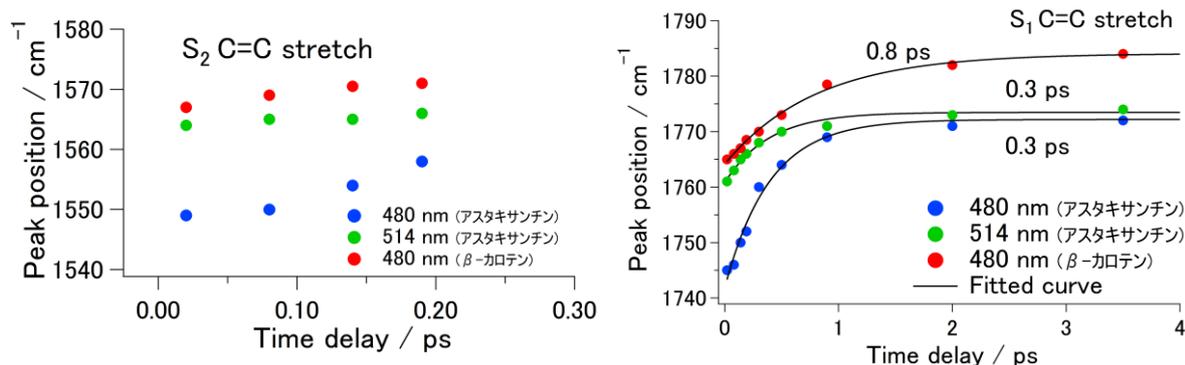


図 3.  $S_1$  状態と  $S_2$  状態の C=C 伸縮振動バンドの位置の時間変化

#### [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.
- [3] T. Takaya, K. Iwata, Analyst 141 (2016), 4283-4292.