

ピコ秒近赤外励起によるβ-カロテンの時間分解 ラマンスペクトルにおける溶媒効果

(埼玉大理¹・アルカディア研²) ○松野真也¹, 坂本 章¹, 田隅三生²

【序】 カロテノイド分子は光合成系の光捕集において重要な役割を果たしており、その電子状態と光励起ダイナミクスに関してこれまで多くの研究が行なわれている。β-カロテンの $S_2(1Bu^+)$ 状態は、近赤外領域に過渡吸収を示すことが報告されている[1]。我々はこれまでに、この電子吸収に共鳴させることによりピコ秒時間分解ラマンスペクトルを測定し、 1550 cm^{-1} 付近にラマンバンドを観測した[2]。このラマンバンドは $S_2(1Bu^+)$ 状態の $C=C$ 伸縮振動に帰属されると考えられる。本研究では、β-カロテン $S_2(1Bu^+)$ 状態のラマンスペクトルにおける溶媒効果を測定し、これまでに報告されている $S_0(1Ag^-)$ 状態と $S_1(2Ag^-)$ 状態における溶媒効果[3]と比較・検討を行った。

【実験】 ピコ秒チタン・サファイア再生増幅器の基本波出力(波長: 775 nm, パルス幅: 約 2.1 ps, 繰り返し: 1 kHz)で励起したピコ秒光パラメトリック発生増幅器からのシグナル光出力(波長: 1064 nm)をラマン励起(プローブ)光源とした。ポンプ光には、再生増幅器出力の第二高調波(波長: 388 nm)を用いた。分光・検出系には分散型分光器(焦点距離: 320 mm)と InGaAs アレイ検出器(512 素子)を用いた。ポンプ光とプローブ光の相互相関時間は約 4 ピコ秒であった。測定には、β-カロテンのヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、テトラヒドロフラン、アセトン溶液を用いた。

【結果と考察】 遅延時間 0 ps で測定したβ-カロテンの種々の溶媒における時間分解ラマンスペクトルを図 1 に示す。いずれのスペクトルにおいても $C=C$ 伸縮振動に帰属される $S_2(1Bu^+)$ 状態からのラマンバンドが $\nu_{cc}(S_2)$: 1550 cm^{-1} 付近に観測された。これまでに、 $S_0(1Ag^-)$ 状態からのラマンバンドは $\nu_{cc}(S_0)$: 約 1520 cm^{-1} に、 $S_1(2Ag^-)$ 状態からのラマンバンドは $\nu_{cc}(S_1)$: 約 1780 cm^{-1} に観測されることが報告されている[3]。そして、これらの $C=C$ 伸縮振動波数の溶媒効果は次のように考えられている。

i 番目の電子励起状態におけるラマンバンドの振動数 ν_i は式(1)で与えられる[4]。

$$\nu_i = \Omega \left[1 + \sum_{j \neq i} 2V_{ij}^2 (E_i - E_j)^{-1} \Omega^{-1} \right]^{1/2} \cdots (1)$$

Ω : 非断熱振動数

V_{ij} : ij 間の振電相互作用

E_i : i 番目の電子励起状態への励起エネルギー

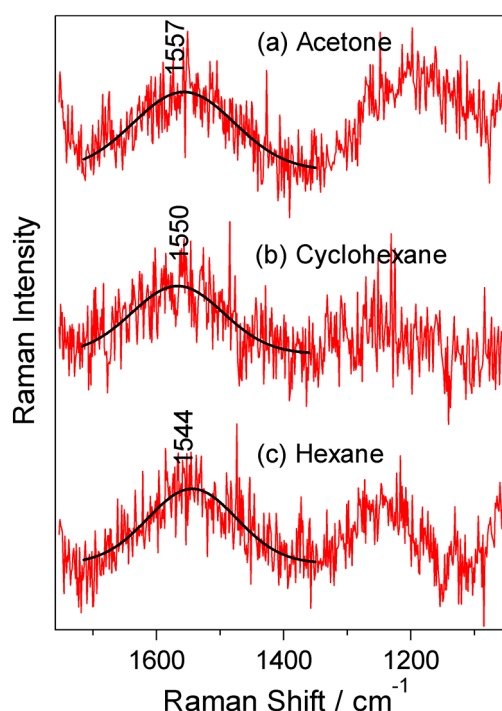


図 1 β-カロテンの時間分解ラマンスペクトル(遅延時間: 0 ps)

S_0 , S_1 , S_2 の 3 つの電子状態だけを考えると、 S_0 状態と S_1 状態の $C=C$ 伸縮振動に帰属されるラマンバンドの振動数 ν_{cc} はそれぞれ式(2), (3)で与えられる。

$$\nu_{cc}(S_0) = \Omega(1 - 2V_{01}^2 E_1^{-1} \Omega^{-1} - 2V_{02}^2 E_2^{-1} \Omega^{-1})^{1/2} \cong \Omega - V_{01}^2 E_1^{-1} - V_{02}^2 E_2^{-1} \quad \cdots (2)$$

$$\nu_{cc}(S_1) = \Omega[1 + 2V_{01}^2 E_1^{-1} \Omega^{-1} - 2V_{12}^2 (E_2 - E_1)^{-1} \Omega^{-1}]^{1/2} \cong \Omega + V_{01}^2 E_1^{-1} - V_{12}^2 (E_2 - E_1)^{-1} \quad \cdots (3)$$

C_{2h} 対称をもつ β -カロテンでは、厳密には S_2 状態は S_0 状態と S_1 状態とはカップリングしないので $V_{02}=V_{12}=0$ となり、上記の 2 式は以下のように簡単に表される。

$$\nu_{cc}(S_0) = \Omega - V_{01}^2 E_1^{-1} \quad \cdots (4)$$

$$\nu_{cc}(S_1) = \Omega + V_{01}^2 E_1^{-1} \quad \cdots (5)$$

C_{2h} 対称の β -カロテンでは式(4)、(5)により、 S_0 状態の $\nu_{cc}(S_0)$ は S_0 - S_1 振動カップリングによる影響で押し下げられ、 S_1 状態の $\nu_{cc}(S_1)$ は S_0 - S_1 振電相互作用による影響で押し上げられると考えられている[3]。これに対し S_2 状態の振動数 $\nu_{cc}(S_2)$ は、 S_0 状態と S_1 状態の振動カップリングによる影響を受けないので $\nu_{cc}(S_0)$ と $\nu_{cc}(S_1)$ の間に現れることになるが、これは本研究で観測された $\nu_{cc}(S_2)$: 約 1550 cm^{-1} と一致している。一方、小山らはカロテノイド類のトランス-ニューロスポレンにおいて、 $1Bu^+$ 状態からの $C=C$ 伸縮振動に帰属されるラマンバンドを $1725, 1580, 1495 \text{ cm}^{-1}$ に観測している[5]。

次に、種々の β -カロテン溶液における $C=C$ 伸縮振動に帰属されるラマンバンドの振動数 $\nu_{cc}(S_2)$ を、各溶液の吸収極大波長の逆数 ($1/\lambda_{\max}$) に対してプロットしたものを図 2 に示す。図 2 には、すでに報告されている S_0 状態と S_1 状態の $C=C$ 伸縮振動数 $\nu_{cc}(S_0)$ と $\nu_{cc}(S_1)$ [3] もプロットした。 S_0 状態の $\nu_{cc}(S_0)$ では種々の溶媒間における違いがほとんど見られないが(図 2●)、 S_1 状態の $\nu_{cc}(S_1)$ は溶液の吸収極大波長の逆数 ($1/\lambda_{\max}$) の増加に伴い、わずかに高波数側にシフトしている(図 2▲)。一方、我々の測定した S_2 状態の振動数 $\nu_{cc}(S_2)$ は $1/\lambda_{\max}$ の増加に伴いわずかに低波数シフトしている(図 2■)。また、アセトン溶液(図 2 の A)における振動数 ν_{cc} だけが S_1 状態では近似直線から低波数側に外れているのに対し、 S_2 状態では近似直線から高波数側に外れている。このことは、アセトン溶液では β -カロテンと溶媒との相互作用が他の溶媒と少し異なっていることを示すと考えられる。

さらに β -カロテン S_2 状態の $C=C$ 伸縮振動に帰属されるラマンバンドのバンド幅は、各溶媒間で顕著な変化は見られなかった。これは S_0 状態と S_1 状態のラマンバンドのバンド幅が種々の溶媒間で顕著な変化は見られていないという報告[3]と一致している。今後、他溶媒での時間分解ラマンスペクトルを測定し、ラマンバンド $\nu_{cc}(S_2)$ の溶媒依存性をより明確にしていく予定である。

[1] M. Yoshizawa, H. Aoki, and H. Hashimoto, *Phys. Rev. B*, **63**, 180301 (2001).

[2] 坂本, 松野, 田隅, 2002 年分子構造総合討論会, 2B10.

[3] T. Noguchi, H. Hayashi, M. Tasumi, and G. H. Atkinson, *J. Phys. Chem.*, **95**(8), 3167 (1991).

[4] F. Zerbetto, M. Z. Zgierski, G. Orlandi, G. Marconi, *J. Chem. Phys.*, **87**, 2505 (1987).

[5] F. S. Rondonuwu, Y. Watanabe, J. -P. Zhang, K. Furuichi, Y. Koyama, *Chem. Phys. Lett.*, **357**, 376 (2002).

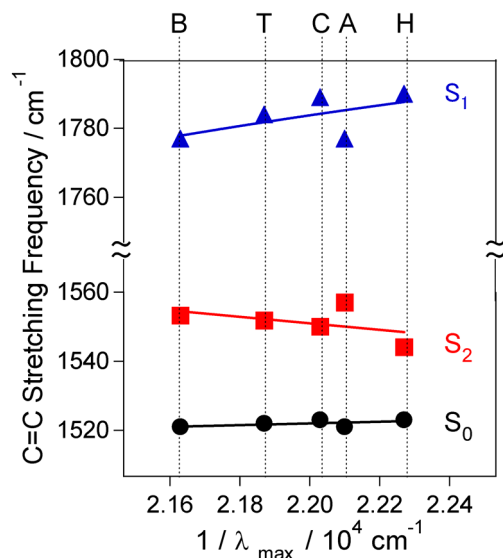


図 2 β -カロテン溶液の吸収極大波長の逆数 ($1/\lambda_{\max}$) に対するそれぞれの溶媒における $C=C$ 伸縮振動波数のプロット ($\nu_{cc}(S_0)$ と $\nu_{cc}(S_1)$ は[2]より引用)
 B: ベンゼン, T: テトラヒドロフラン
 C: シクロヘキサン, A: アセトン,
 H: ヘキサン