

2D04 β-カロテンのピコ秒時間分解近赤外励起ラマンスペクトルにおける溶媒効果と振電相互作用

(埼玉大理¹・埼玉大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、またトランスポリエン構造を持ちポリアセチレンのモデル分子となるので、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]。本研究ではこの電子吸収に共鳴させることにより、電子励起 $S_2(1Bu^+)$ 状態からのピコ秒時間分解ラマンスペクトルを測定しそのダイナミクスを解析した。また観測された $S_2(1Bu^+)$ 状態の全対称 C=C 伸縮振動ラマンバンドにおける溶媒効果を、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[2]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關時間(時間分解能)は約 3.3 ピコ秒であった。スペクトル分解能は、ラマン励起(プローブ)光のエネルギー幅によって支配され、約 20 cm⁻¹ であった。測定には、β-カロテンのベンゼン、テトラヒドロフラン、シクロヘキサン、アセトン、ヘキサン、ペンタン溶液を用いた。

【結果と考察】 遅延時間 0 ps で測定したβ-カロテンの 6 種類の溶媒における過渡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全対称 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 $\nu_{c=c}(S_2)$: 1550 cm⁻¹ 付近に観測された。このラマンバンドの寿命は、報告されている近赤外領域の過渡吸収の寿命($\tau = 0.35 \pm 0.05$ ps)[1]とほぼ一致した。これまでに、 $S_0(1Ag^-)$ 状態からの C=C 伸縮振動ラマンバンドは $\nu_{c=c}(S_0)$: 約 1520 cm⁻¹ に、 $S_1(2Ag^-)$ 状態からの C=C 伸縮振動ラマンバンドは $\nu_{c=c}(S_1)$: 約 1780 cm⁻¹ に観測されることが報告されている[2]。そしてこれらの C=C 伸縮振動数の溶媒効果は次のような振電相互作用によって議論されている。

全対称 C=C 伸縮振動の振電相互作用を考えると、 i 番目の電子励起状態におけるラマンバンドの C=C 伸縮振動数 ν_i は式(1)で与えられる[3]。

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

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

式(1)を用いて S_0 と S_3 の間でその存在が主張されている $S_0(1Ag^-)$, $S_1(2Ag^-)$, $S_2(1Bu^+)$, $S_2(1Bu^-)$, $S_3(2Bu^+)$ の 5 つの電子状態を考えると、 $S_0(1Ag^-)$ 状態, $S_1(2Ag^-)$ 状態, $S_2(1Bu^+)$ 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 $\nu_{c=c}$ はそれぞれ式(2), (3), (4)で与

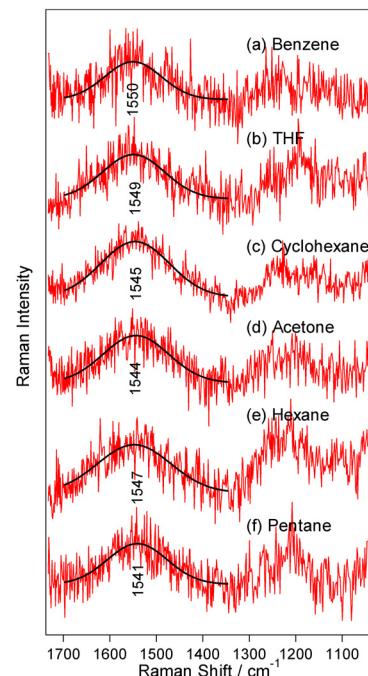


図 1 β-カロテンの過渡ラマンスペクトル(遅延時間: 0 ps)

えられる。

$$\nu_{c=c}(S_0) \cong \Omega - V_{01}^2 E_1^{-1} - V_{02}^2 E_2^{-1} - V_{03}^2 E_3^{-1} \quad \cdots \quad (2)$$

$$\nu_{c=c}(S_1) \cong \Omega + V_{01}^2 E_1^{-1} - V_{12}^2 (E_2 - E_1)^{-1} - V_{12'}^2 (E_2' - E_1)^{-1} - V_{13}^2 (E_3 - E_1)^{-1} \quad \cdots \quad (3)$$

$$\nu_{c=c}(S_2) \cong \Omega + V_{02}^2 E_2^{-1} + V_{12}^2 (E_2 - E_1)^{-1} + V_{22'}^2 (E_2' - E_2)^{-1} - V_{23}^2 (E_3 - E_2)^{-1} \quad \cdots \quad (4)$$

ポリエン部分が C_{2h} 対称をもつ β -カロテンでは、通常 $S_2(1Bu^+)$ 状態と $S_3(2Bu^+)$ 状態は、 $S_0(1Ag^-)$ 状態と $S_1(2Ag^-)$ 状態とは振電相互作用しないので $V_{02} = V_{03} = V_{12} = V_{13} = 0$ となる。同様に、 $S_2(1Bu^-)$ 状態と $S_0(1Ag^-)$ 状態、 $S_1(2Ag^-)$ 状態間の振電相互作用も $V_{02'} = V_{12'} = 0$ となる。また $S_2(1Bu^+)$ 状態、 $S_3(2Bu^+)$ 状態と $S_2(1Bu^-)$ 状態間の振電相互作用も非常に弱く $V_{22'} \approx V_{23} \approx 0$ となる。したがって、上記の 3 式は以下のように簡単に表れる。

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

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

$$\nu_{c=c}(S_2) = \Omega - V_{23}^2 (E_3 - E_2)^{-1} \quad \cdots \quad (6)$$

式(6)より、 $S_2(1Bu^+)$ 状態の C=C 伸縮振動数 $\nu_{c=c}(S_2)$ は主に $S_2 - S_3$ 状態間の振電相互作用によって押し下げられている。一方、 $S_0(1Ag^-)$ 状態と $S_1(2Ag^-)$ 状態の C=C 伸縮振動数 $\nu_{c=c}(S_0)$ と $\nu_{c=c}(S_1)$ はそれぞれ $S_0 - S_1$ 状態間の振電相互作用によって押し下げと押し上げを受けている。そして、 $\nu_{c=c}(S_2)$ が $\nu_{c=c}(S_0)$ よりも少し高波数側に観測されたのは、 $S_2 - S_3$ 状態間の振電相互作用（実測を再現するように式(4)–(6)を用いて計算すると $V_{23} \approx 1095 \text{ cm}^{-1}$ ）による押し下げが $S_0 - S_1$ 状態間の振電相互作用（同様に $V_{01} \approx 1373 \text{ cm}^{-1}$ ）による押し下げよりも弱いためと考えられる。

次に、6種類の 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 $\nu_{c=c}(S_2)$ 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。また、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 $\nu_{c=c}(S_0)$ と $\nu_{c=c}(S_1)$ [2] も比較のため図 2 にプロットした。我々の測定した S_2 状態の振動数 $\nu_{c=c}(S_2)$ 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 ■）。一方、 S_1 状態の $\nu_{c=c}(S_1)$ は溶液の吸収極大波長の逆数 ($1/\lambda_{\max}$) の増加に伴い、わずかに高波数シフトしている（図 2 ▲）。また、 S_0 状態の $\nu_{c=c}(S_0)$ では種々の溶媒間における違いがほとんど見られない（図 2 ●）。この S_2 状態の振動数 $\nu_{c=c}(S_2)$ が $1/\lambda_{\max}$ の増加に伴いわずかに低波数シフトすることは、 β -カロテンのポリエン部分が溶液中では C_{2h} 対称性からわずかに崩れていると考え、それによって生じる上記の 5 つの電子励起状態間の振電相互作用を考慮することによって説明できる。また 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、 S_0 状態と S_1 状態におけるバンド幅と同様に溶媒の極性に対して顕著な変化は見られなかった。

- [1] M. Yoshizawa, H. Aoki, and H. Hashimoto, *Phys. Rev. B*, **63**, 180301 (2001).
- [2] T. Noguchi, H. Hayashi, M. Tasumi, and G. H. Atkinson, *J. Phys. Chem.*, **95** (8), 3167 (1991).
- [3] F. Zerbetto, M. Z. Zgierski, G. Orlandi, G. Marconi, *J. Chem. Phys.*, **87**, 2505 (1987).

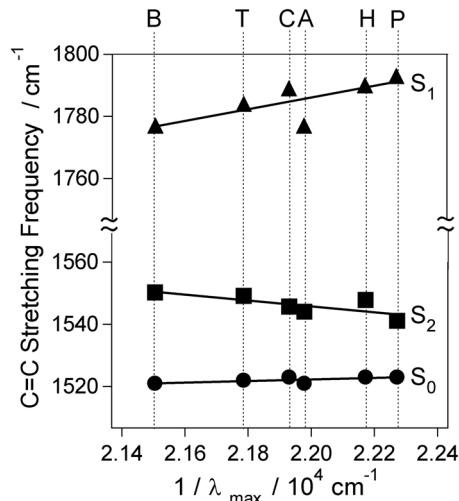


図 2 β -カロテン溶液の吸収極大波長の逆数 ($1/\lambda_{\max}$) に対するそれぞれの溶媒における C=C 伸縮振動数のプロット ($\nu_{c=c}(S_0)$ と $\nu_{c=c}(S_1)$ は [2] より引用)
A: アセトン B: ベンゼン
C: シクロヘキサン
H: ヘキサン P: ペンタン
T: テトラヒドロフラン