

極性カロテノイド類のフェムト秒時間分解吸収分光の 共役鎖長依存性

楠本 利行^A, 小澄 大輔^A, 殿内 規之^A, 杉崎 満^{A,B}, 橋本 秀樹^{A,B}

^A大阪市立大学大学院 理学研究科、^BCREST/JST

Conjugation Length Dependence of Femtosecond Time-Resolved Absorption Spectroscopy of Polar Carotenoid Analogues

T. Kusumoto^A, D. Kosumi^A, N. Tonouchi^A, M. Sugisaki^{A,B} and H. Hashimoto^{A,B}

^A*Department of Physics, Graduate School of Science, Osaka City University*

^B*CREST, Japan Science and Technology Agency*

The conjugation length dependence of steady-state and sub-100fs time-resolved difference absorption spectra of polar carotenoid analogs having two carbonyl groups (named as C17Ind, C20Ind, C22Ind and C25Ind) were measured in n-hexane which is one of non-polar solvents at room temperature. The $S_0 \rightarrow S_2$ excitation energy depends on the number of conjugated double bonds similarly to the typically non-polar carotenoids. The lifetimes of the S_1 /ICT state depend on the number of the conjugated double bonds (n). For C17Ind ($n=5$) and C20Ind ($n=6$), the trend of the lifetime of the S_1 /ICT state is similar to that of other carbonyl-containing carotenoids in polar solvents. For C22Ind ($n=7$) and C25Ind ($n=8$), that is similar to that of other carbonyl-containing carotenoids in non-polar solvents and non-polar carotenoids in non-polar or polar solvents. These results indicate that the ratio of the S_1 and ICT state produced by the relaxation from the S_2 state may depend on the number of conjugated double bonds.

1. 序論

カロテノイドは、光合成系の色素タンパク複合体に含まれている、自然界に多く存在するポリエン骨格を有する色素の総称である。光合成の初期過程におけるカロテノイドの重要な作用のひとつとして、太陽光を吸収し、その励起エネルギーを(バクテリオ)クロロフィルにエネルギー伝達する光捕集作用がある[1]。この作用を理解するうえで、カロテノイドの励起状態を理解することは重要である。最近、カルボニル基を含んだ天然に存在する極性カロテノイドのフェムト秒時間分解吸収分光により、メタノールなどの極性有機溶媒中において 1 光子遷移許容準位である $S_2(1B_u)$ 状態からの緩和により、1 光子遷移禁

制準位である $S_1(2A_g)$ 状態とともに分子内電荷移動状態(ICT 状態)が生成され、その 2 つの状態が強く混じり合った状態(S_1 /ICT 状態)が形成されていることが報告された[2,3]。これにより、色素蛋白複合体ペリジニン-クロロフィル a-タンパク複合体において、極性カロテノイドの 1 つであるペリジニンからクロロフィル a への励起エネルギー移動効率が約 100%である[4,5]理由の 1 つとしてペリジニンの S_1 /ICT 状態の生成が関与していることが示唆されている。

今回我々は、 S_1 /ICT 状態生成と共役二重結合数 n との依存性に注目して研究を行うことにした。そこで、 $n=4\sim 7$ であるポリエン骨格

に対して、片方にβ環、反対側にカルボニル基を2つ持つ1,3-indandioneを結合させた極性カロテノイド類を用いて研究を行った。それぞれの化学構造を[図 1]に示す(これらの試料についてこの論文では、共役二重結合数が少ないほうから C17Ind、C20Ind、C22Ind、C25Ind と呼ぶことにする)。これらの試料を用いてカルボニル基を2つ有する極性カロテノイド類におけるS₁/ICT状態生成のn依存性を測定することにした。この論文では、無極性有機溶媒の1つであるヘキサン溶媒中における常温での定常吸収スペクトル及びフェムト秒時間分解吸収スペクトルを測定した。

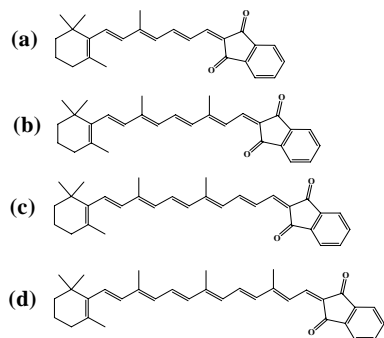


図 1 C17Ind(a), C20Ind(b), C22Ind(c)及びC25Ind(d)の化学構造。β環により、実際のnはポリエン骨格にある共役二重結合数よりも1つ増えている。

2. 実験

試料は参考文献[6]に書かれている方法を用いて作成した。それぞれの試料をヘキサン(特級、キシダ化学製)に溶解させて測定を行った。すべての測定は常温で行った。

定常吸収スペクトルは光路長1cmの合成石英セルに入れ、分光光度計(V-670、JASCO製)にて測定した。フェムト秒時間分解吸収分光は、以下のようにして測定した。光源として、フェムト秒再生増幅装置(繰り返し周波数: 1kHz、中心波長800nm、パルス幅100fs、Hurricane、Spectra-Physics製)を用いた。光源から出た光を2つに分け、一方は光パラ

メトリック増幅器(OPA-800C、Spectra-Physics製)を用いて波長変換し、励起光とした。励起波長はそれぞれC17Indで490nm(2.53eV)、C20Indで500nm(2.48eV)、C22Ind及びC25Indで520nm(2.38eV)である。もう一方の光はサファイアに集光させて白色光にし、プローブ光として用いた。プローブ光はNMOSリニアイメージセンサ(S3903-1024Q、浜松ホトニクス製)及びNMOSリニアイメージセンサ用駆動回路(C7883、浜松ホトニクス製)にて検出を行い、高速AD変換ボード(NI-6251、ナショナルインスツルメンツ製)にてPCに取り込んだ。試料を溶かした溶液を光路長0.05mmのフローセルに流して測定した。試料濃度は吸収ピークにおける吸収強度が光路長0.05mmでC17Ind、C20Ind、C22Indでは0.3~0.4に、C25Indは~0.15になるようにした。

なお、C22Ind及びC25Indは飽和溶液に近い条件になっていることを注記しておく。

3. 結果と考察

ヘキサン溶媒中におけるC17Ind、C20Ind、C22Ind、C25Indの定常吸収スペクトルの結果を図2に示す。図2より、nが大きくなれば

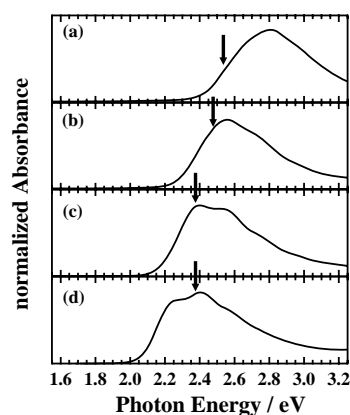


図 2 C17Ind(a), C20Ind(b), C22Ind(c)及びC25Ind(d)のヘキサン溶媒中の定常吸収スペクトル。図中の矢印はフェムト秒時間分解吸収分光測定時の励起エネルギー位置を表している。

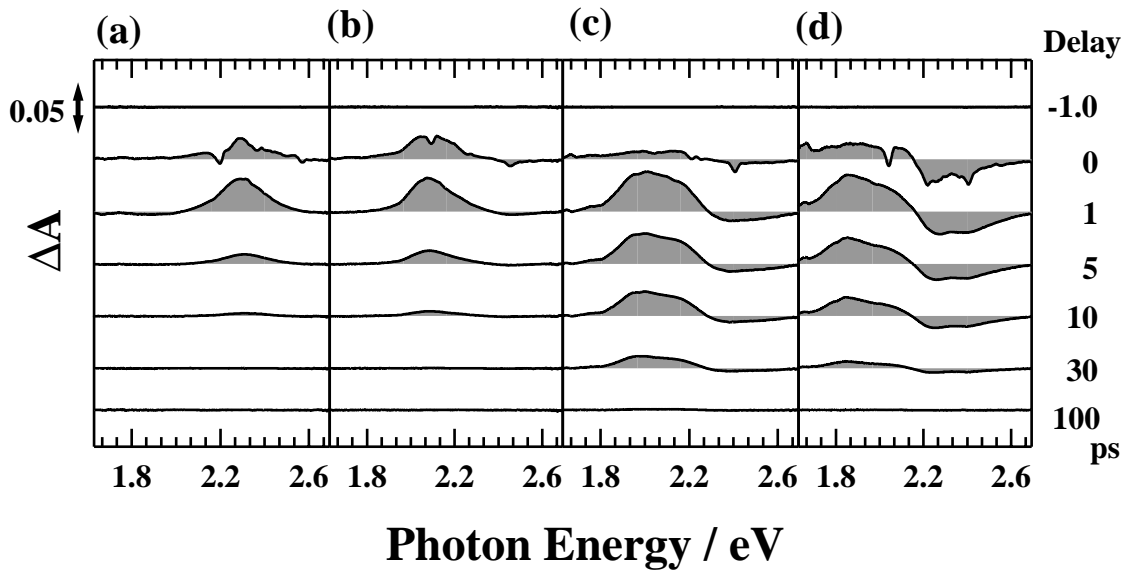


図3 C17Ind(a), C20Ind(b), C22Ind(c)及び C25Ind(d)のヘキサン溶媒中のフェムト秒時間分解吸収スペクトル

ばなるほど吸収帯が低エネルギー側にシフトしていることがわかる。これは、一般的なカロテノイドにおける共役鎖長依存性と一致している[7]。

ヘキサン溶媒中におけるそれぞれの試料のフェムト秒時間分解吸収スペクトルの測定結果を図3に示す。それぞれの試料の励起直後に誘導放出及び誘導ラマンの信号が生じ、それらの信号は励起後すぐになくなる(~100fs程度)。その後、励起状態からの過渡吸収信号が~100fsで立ち上がる。遅延時間1ps以上の過渡吸収スペクトルを比較すると、スペクトルの形状は特に変化していないと考えられる。つまり、それぞれの試料において1ps以上の寿命を持つ励起状態は1つであると考えられる(今後、この状態のことを「長寿命状態」と呼ぶ)。一般的に、カロテノイドの内部変換による S_2 状態から S_1 状態への緩和は数100fsである[8-10]。よって、「長寿命状態」は S_2 状態ではなく、 S_2 状態の緩和により生成された S_1 /ICT状態であると考えられる。

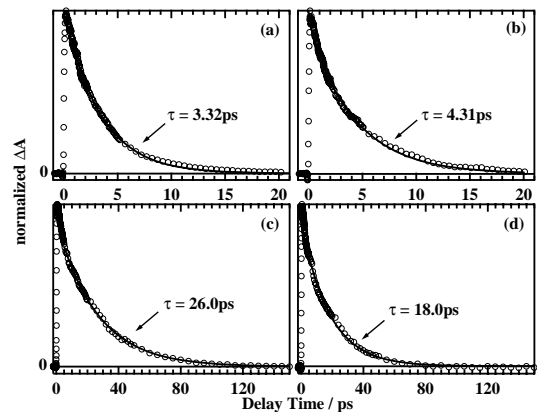


図4 C17Ind(a), C20Ind(b), C22Ind(c)及び C25Ind(d)のヘキサン溶媒中のフェムト秒時間分解吸収の時間特性。ここで、○は実験値を、実線は単一指数関数によるフィッティングの結果を示している。

図3の過渡吸収スペクトルのピーク位置(それぞれ C17Ind : 2.30eV、C20Ind : 2.08eV、C22Ind : 2.01eV、C25Ind : 1.86eV)における過渡吸収信号の時間特性及び単一指数関数によるフィッティングにより決定したそれぞれの寿命を図4に示す。C17Ind及びC20Indにおける「長寿命状態」の寿命を比較すると、 n が大きいC20Indの方が大きくなっている

(C17Ind : 3.32ps、C20Ind : 4.31ps)。このような n 依存性は、メタノール溶媒中における極性カロテノイドの 1 つであるペリジニン及びその誘導体の ICT 状態の寿命の n 依存性とよく似ている [11]。つまり、C17Ind 及び C20Ind の「長寿命状態」はそれぞれの ICT 状態であることが示唆される。しかしながら、C22Ind 及び C25Ind の「長寿命状態」の寿命は、C17Ind や C20Ind と比較すると寿命が数倍長く、また、 n が大きい C25Ind の方が、寿命が短くなっている (C22Ind : 26.0ps、C25Ind : 18.0ps)。無極性有機溶媒中の無極性カロテノイド [12] やペリジニン [11] の S_1 状態について、 n が増えると寿命が短くなることが報告されている。よって、C22Ind 及び C25Ind の「長寿命状態」は S_1 状態であることが示唆される。

つまり、1,3-indandione を結合させた極性カロテノイド類は、 S_2 状態から緩和して S_1 /ICT 状態が生成される時、 n によって S_1 状態と ICT 状態の割合が変化していることが予想される。

4. 結論と今後の展開

カルボニル基を 2 つ持つ 1,3-indandione を結合させた極性カロテノイド類のヘキササン溶媒中における定常吸収スペクトル及びフェムト秒時間分解吸収スペクトルの共役二重結合数依存性の測定を行った。定常吸収スペクトルは共役二重結合数が増えるにしたがって低エネルギー側にシフトしていった。これは、一般的なカロテノイドと同じ傾向である。また、フェムト秒時間分解吸収スペクトル及びその寿命から、 S_2 状態からの緩和により、C17Ind 及び C20Ind、つまり、共役二重結合数が小さい方の極性カロテノイド類においては ICT 状態が多く形成され、C22Ind 及び

C25Ind、つまり共役二重結合数が大きい極性カロテノイド類においては S_1 状態が多く形成されていることが示唆された。

今後は、これらのサンプルの溶媒依存性を測定することにより、 S_2 状態からの緩和により生成されている状態の更なる帰属を行っていく予定である。

参考文献

- [1] H. A. Frank and R. J. Cogdell, In: Carotenoids in Photosynthesis, A. J. Young, G. Britton eds, Chapman & Hall, London, pp.252-326 (1993)
- [2] J. A. Bautista et al., *J. Phys. Chem. B*, **103**, 8751-8758 (1999)
- [3] H. A. Frank et al., *J. Phys. Chem. B*, **104**, 4569-4577 (2000)
- [4] P. S. Song et al., *Biochemistry*, **15**, 4422-4427 (1976)
- [5] P. Koba and P. S. Song, *Biochim. Bio-phys. Acta*, **495**, 220-231 (1977)
- [6] H. Hashimoto et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 4609 (1998)
- [7] P. Tavan and K. Schlten, *Phys. Rev. B*, **36**, 4337-4358 (1987)
- [8] A. P. Shreve et al., *Chem. Phys. Lett.*, **178**, 89-96 (1991)
- [9] H. Kandori et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 2671-2672 (1994)
- [10] A. N. Macpherson and T. Gillbro, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 5049-5058 (1998)
- [11] N. Chatterjee et al., *Chem. Phys. Lett.*, **463**, 219-224 (2008)
- [12] D. Polli et al., *Phys. Rev. Lett.*, **408**, 89-95 (2005)