

Pump-Repump-Probe 法により観測された β -カロテンの特異な光学応答

米澤 亜咲美^A, 藤井 律子^B, 杉崎 満^B
大阪公立大学理学部^A, 大学院理学研究科^B

The unusual optical response of β -carotene observed by the pump-repump-probe spectroscopy

A. Yonezawa^A, R. Fujii^B, and M. Sugisaki^B

Faculty of Science^A, Graduate School of Science^B, Osaka Metropolitan University

The optical responses of β -carotene were investigated by means of two types of transient absorption spectroscopy. It was found that the absorbance change of β -carotene measured by pump-repump-probe spectroscopy cannot be explained by the simple sum of spectra measured by the conventional pump-probe technique. We constructed a tentative model where the population of S_1 decreases via S_n state and calculated the pump-repump-probe signal. While the characteristic decrease observed in the experiment was reproduced in the calculation, the quantitative agreement was not achieved. More detailed refinement of the model is necessary to thoroughly understand the experimental results.

1. はじめに

高等植物や光合成細菌の行う光合成反応は、光エネルギーを利用した有機物の合成反応である。光合成初期過程における太陽光エネルギーの捕集および伝達には、カロテノイドやクロロフィルといった光合成色素が中心的な役割を担う [1]。1990 年代以降、振幅や位相の変調を施したパルス光を用いることにより、分子の分子振動や電子遷移のダイナミクスが人為的に操作可能となることが知られるようになり、2000 年代に入るとこれが光合成系のような巨大な色素タンパク質複合体にも適用されるようになってきた。例えば J.L. Herek らは、紅色光合成細菌が持つ光捕集色素アンテナタンパク質複合体に対してコヒーレントコントロールを適用した [2]。彼女らは、特に紅色光合成細菌におけるカロテノイドの内部転換効率、およびカロテノイドから(バクテリオ)クロロフィルへのエネルギー伝達効率に着目をし、これらの比率をもとにスペクトル形状の調整(すなわち波形整形)を繰り返し、最終的に量子効率を約 30% 抑制することに成功している [2]。その後の研究において、

励起光波形と物質の電子状態、および量子効率の関係が議論されたが、その詳細については依然として未解明な点が多数残されたままである [3,4]。その理由は、フィードバックにより最適化された励起光の波形は複雑な構造を示しているために、本質となる構造を抽出することが困難なことによると考えられる。そのため、よりシンプルな形状をした励起光を用いた研究も進められている [5,6]。

本研究では、2 種類の過渡吸収分光法 (Pump-probe 分光法, Pump-repump-probe 分光法) により β -カロテンの過渡的な光学応答を調べた。多重励起が光合成色素の内部転換のダイナミクスに与える影響について議論する。

2. 実験方法

光パラメトリック増幅器(OPA)のシグナル光とチタンサファイア再生増幅器の基本波を BBO 結晶に照射し、和周波光(~510 nm)を発生させた。本研究では時間遅延をつけた 2 つの励起光を用いるため、BBO 結晶により発生させた和周波光をペリクルで 2 分割し、一方の光路に時

間遅延をつけた。以下、試料に最初に到達する励起光を pump 光、これから時間 ΔT の後に試料に到達する励起光を repump 光とよぶことにする。pump 光が試料に照射される時刻を $t = 0$ としている。通常の Pump-probe 分光を行う際には、pump 光、もしくは repump 光のいずれか一方を遮断した。また、チタンサファイア再生増幅器の出力の一部を取り出し、これをサファイア結晶に集光し白色光を発生させ probe 光とした。pump 光と probe 光の相互関波形から、この光学配置の時間分解能は 200 fs であった。

測定試料である β -カロテンは THF 中に分散させたものを用い、測定中の劣化を避けるためガラスフローセル内を循環させた。試料を透過した probe 光をシングル分光器で分光し、単一周波数成分を検出する際には光電子増倍管とロックイン増幅器、スペクトル測定を行う際にはリニアダイオードアレイを用いた。

3. 結果と考察

図 1 に Pump-probe 分光法により測定した、 β -カロテンにおける吸光度変化率の時間発展を示す。先行研究でも報告されているように、時

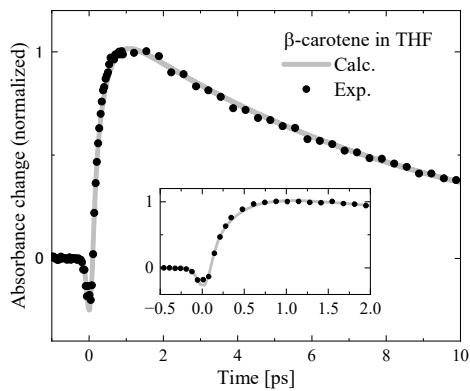


図 1 Pump-probe 分光法により測定した、 β -カロテンにおける吸光度変化率の時間発展。観測波長は 560 nm。時間原点付近の様子を拡大し、挿入図に示した。励起光による S_2 から S_0 への誘導放出、および S_2 、 S_1 状態の寿命をそれぞれ $\tau_2 = 0.3$ ps、 $\tau_1 = 8.5$ ps と仮定し見積もった応答曲線を実線で示す。

間原点付近に見られる信号強度の急激な減少は、第 2 励起状態 S_2 から基底状態 S_0 への誘導放出過程を表すと考えられる。その後現れる正の信号は第 1 励起状態 S_1 から高次の励起状態 S_n への励起状態間吸収 (Excited state absorption, ESA) を表している。その立ち上がり時間 (~ 1 ps) と減衰時間 (~ 10 ps) はそれぞれ、 S_2 から S_1 、および S_1 から S_0 への緩和時間を反映していると考えられる。このことを確認するため、 β -カロテンを 3 準位系 S_i ($i = 0, 1, 2$) とみなして解析を行った。各状態の寿命 τ_i とすると、各状態のポピュレーション n_i は、次のようなレート方程式を解くことにより得られる。

$$\begin{cases} \frac{dn_2}{dt} = -\frac{n_2}{\tau_2} \\ \frac{dn_1}{dt} = -\frac{n_1}{\tau_1} + \frac{n_2}{\tau_2} \\ \frac{dn_0}{dt} = \frac{n_1}{\tau_1} \end{cases} \quad (1)$$

図 1 に示すように、計算結果(実線)が実験結果(黒丸)をよく再現していることから、採用したモデルが適切であると考えることができる。

次に、2 つの励起光を用い Pump-repump-probe 分光法により、吸光度変化率の時間発展を調べた(これを以下、Pump-repump-probe シ

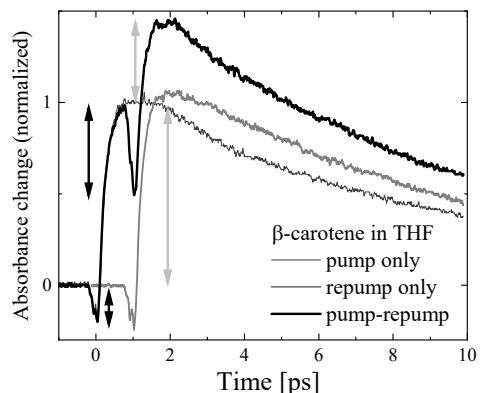


図 2 太線: 2 つの励起光の照射間隔を $\Delta T = 1$ ps とした場合の Pump-repump-probe シグナル。比較のため、それぞれ一方の励起光を遮断して測定した Pump-probe シグナルを灰色の細線と太線で示す。

グナルとよぶことにする). 図 2 に $\Delta T = 1 \text{ ps}$ とした場合の結果を示す. 比較のため, それぞれ一方の励起光を遮断して測定した結果も示した(以下, Pump-probe シグナルとよぶことにする). 時刻 $t = 0$ から 1 ps 付近までは, Pump-repump-probe シグナルと Pump-probe シグナルの強度はほぼ一致している. $t = 1 \text{ ps}$ において試料に repump 光が照射(つまり $\Delta T = 1 \text{ ps}$)されると, Pump-repump-probe シグナルの強度が大きく減少する. 前述のように, pump 光照射時に見られるシグナルの減少は, 誘導放出に起因すると考えられる. しかし図 2 中に黒い矢印で示すように, repump 光照射時のシグナルの減少割合は, Pump-probe シグナルと比べ 2 倍深い. さらに灰色の矢印で示すように, その後に見られる立ち上がりの大きさは Pump-repump-probe シグナルは Pump-probe シグナルの 0.4 倍にとどまっていることから, S_1 状態への分布が抑制されていると考えることができる. このような測定結果から, Pump-repump-probe シグナルは, 2 つの Pump-probe シグナルの単純な和で表すことができない, 非線形な過程であることがわかる.

最初に述べたように, β -カロテンの電子状態は 3 準位系でよく記述することができる. そのた

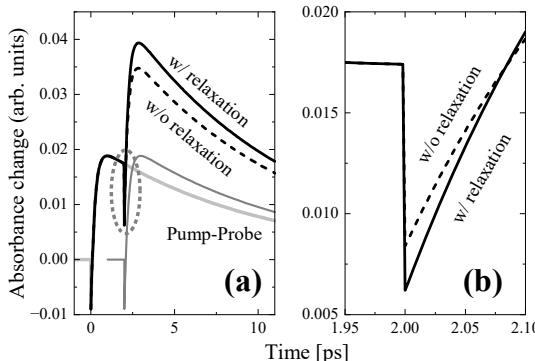


図 3 (a) 破線: 各電子状態のポピュレーションを考慮したモデルに基づいて計算した Pump-repump-probe シグナル. 太実線: repump 光照射時に S_1 から S_0 への緩和が起こると仮定したモデル. 細実線: Pump-probe シグナル. (b) repump 光照射時付近の拡大図.

め, Pump-repump-probe は, pump 光により形成された各電子状態のポピュレーションを考慮すれば, repump 光照射後のシグナルの時間変化を説明できるはずである. このような仮定の下, Pump-repump-probe シグナルを計算した結果を図 3 に示す. 破線で示したように, 実験で観測されたような repump 光照射後における最大強度の抑制という特徴を再現することができないことが分かった. そのため, S_2 状態を介した S_1 から S_0 への遷移を考慮したモデルにより再度計算を行ったところ, repump 光照射時のくぼみの深さが増強し, 実験で見られた特徴を再現する(太実線)ことができることが分かった. ただし, このモデルでは定量的に実験結果を説明することができないため, さらなる検討が必要である.

図 4 に 1 つの励起光を用いて測定した吸収スペクトル変化(点線. 以下, Pump-probe スペクトルとよぶ)と $\Delta T = 1 \text{ ps}$ の時間遅延をつけた 2 つの励起光を用いて測定した吸収スペクトル変化(実線. 以下, Pump-repump-probe スペクトル

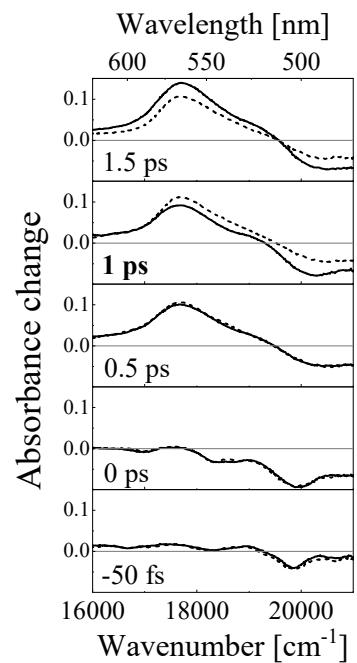


図 4 2 つの励起光の照射間隔を $\Delta T = 1 \text{ ps}$ として測定した pump-repump-probe スペクトル時間発展(実線). 比較のため, 点線で pump-probe スペクトルを描画した.

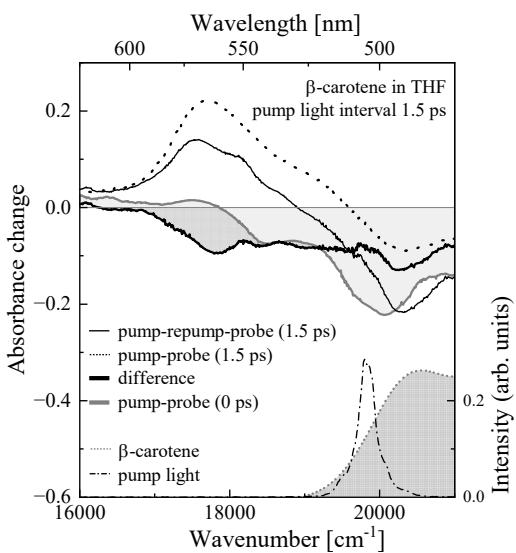


図 5 2 つの励起光の照射間隔を $\Delta T = 1.5 \text{ ps}$ として測定した, $t = 1.5 \text{ ps}$ における pump-repump-probe スペクトル, pump-probe スペクトル, およびこれらの差分スペクトル. この差分スペクトルの形状は, $t = 0$ における pump-probe スペクトルと異なり, 特に ESA 付近で大きな変化率を示している. 比較のため, β -カロテンの吸収スペクトル, および pump 光スペクトルも示した.

とよぶ)を示す. Pump-repump-probe スペクトルにおいて, repump 光が試料に到達する前(すなわち時刻 1ps 以前)のスペクトル形状は, Pump-probe スペクトルとほぼ同一であった. repump 光照射直後では 18700 cm^{-1} より高エネルギー側で大きなブリーチが観測されるとともに, 17700 cm^{-1} にピークを持つ ESA の強度も減少する. その後 ESA の強度は, 急激に増加する.

図 5 に示すように, $t = 1.5 \text{ ps}$ における Pump-probe スペクトルと $t = \Delta T = 1.5 \text{ ps}$ とした場合の Pump-repump-probe スペクトル形状は異なる. これの差分スペクトルの形状は, 時刻 0 における Pump-probe スペクトルとも異なるため, S_2 から S_0 への誘導放出過程以外の情報を含んでいると予想される. $t = \Delta T$ の条件で同様の測定を繰り返したところ, ESA のピークである 17700 cm^{-1} および線形吸収ピークである 20300 cm^{-1} の両観測エネルギーにおいて, 差分スペクトルの信号減衰時間はいずれも約 20 ps であつ

た. これらは S_2 や S_1 の寿命とは大きく異なることが分かった.

4. まとめ

2 種類の過渡吸収分光法により β -カロテンの過渡的な光学応答を調べた. Pump-repump-probe 分光法で観測された β -カロテンの吸光度変化は, 一方の励起光を遮断して測定したシグナルの単純な和となっていないという特異な現象が見られた. S_n と S_0 の間は光学許容であるため, これらの状態を経由して S_1 のポピュレーションが減少するというモデルを立て Pump-repump-probe シグナルの説明を試みた. その結果, 実験で観測されたシグナルの減少量が大きくなるという特徴を定性的に説明することができた. 一方, 励起状態吸収のシグナルが想定されるよりも増加しないという特徴については, 今回考えたモデルでは再現ができなかった. 定量的な再現を行うためにも, より詳細にダイナミクスを明らかにし, 正確なモデルへと改良を行う必要がある.

参考文献

- [1] R.E. Blankenship, Molecular Mechanisms of Photosynthesis, 3rd Edition (John Wiley & Sons, Ltd, West Sussex, 2021); 杉浦美羽, 伊藤 繁, 南後守, 光合成のエネルギー・物質変換 人工光合成を目指して(化学同人, 2015).
- [2] J.L. Herek, *et al.*, Nature **417**, 533 (2002).
- [3] W. Wohlleben, *et al.*, ChemPhysChem **6**, 850 (2005).
- [4] J. Savolainen, *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA. **105**, 7641 (2008).
- [5] K. Sobue, *et al.*, in 19th International Conference on Ultrafast Phenomena, OSA Technical Digest (Optica Publishing Group, 2014), paper 08.Tue.C.7.
- [6] V. Kuznetsova, *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys. **25**, 22336 (2023).