4P042

ピコ秒時間分解けい光分光法で観測した脂溶性および水溶性スチルベンデンドリマー（第 2 世代）の分子内エネルギー移動

（学習院大・理*、筑波大院・数理物質**）　○青木光哉*、高屋智久*、片岡佳代子**、中里聡**、新井達郎**、岩田耕一*

Intramolecular energy transfer in stilbene dendrimers(G2) observed with picosecond time-resolved fluorescence spectroscopy.

（Gakushuin Univ.*, University of Tsukuba**）○Koya Aoki*, Tomohisa Takaya*, Kayoko Kataoka**, Satoshi Nakazato**, Tatsuo Arai**, Koichi Iwata*

[序]　スチルベンデンドリマーは中心部に *trans*-スチルベン（コア）、その周りにベンジルエーテルが樹状に連なる構造（デンドロン）を持つ高分子である。スチルベンデンドリマーのデンドロンの吸収に対応する波長の光を照射すると、コアのスチルベンが *trans* 体から *cis* 体に異性化する。[1] この光異性化反応は光照射によって生成したデンドロンの電子励起状態からコアへエネルギーが移動することにより進行したと考えられる（図 1）。本研究では、ピコ秒時間分解けい光分光法によって第 2 世代スチルベンデンドリマーにおけるデンドロンからコアへのエネルギー移動を観測した。

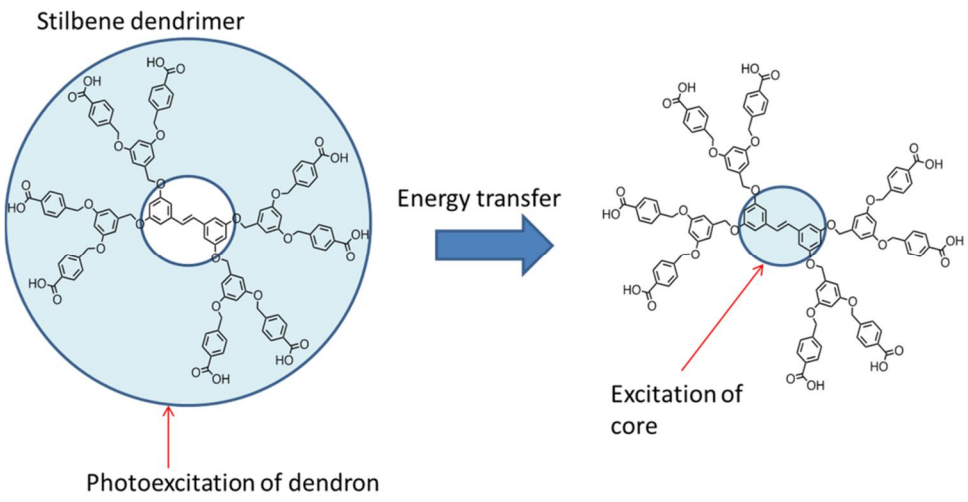

図 1　スチルベンデンドリマーの分子内エネルギー移動の概念図

[実験] スチルベンデンドリマーのデンドロンを光励起するときは 280 nm、コアを光励起するときは 310 nm のフェムト秒光パルス（パルス幅 40 fs 以下、繰り返し周波数 1 kHz）を用いた。試料から集めたけい光を分光器で分析し、ストリークカメラで検出した。脂溶性のスチルベンデンドリマーと水溶性のスチルベンデンドリマーの 2

種類を測定に用いた。脂溶性デンドリマーの場合はテトラヒドロフラン、水溶性デンドリマーの場合はKOH 水溶液を溶媒に用いた。

[結果と考察]　励起波長 280 nm でデンドロンを励起したときの水溶性スチルベンデンドリマーの時間分解けい光スペクトルを図 2 に示す。けい光バンドの極大波長は 400 nm 付近に観測された。極大波長は時間が経つにつれて長波長側にシフトした。けい光帯の位置を時間に対してプロットした結果を図 3 に示す。けい光バンドの長波長シフトの時定数は 20 ps であった。このけい光バンドの長波長シフトは脂溶性スチルベンデンドリマーでも観測された。これらの結果から、デンドロンでの電子励起状態のエネルギーが数十ピコ秒でコアへ移動することが分かった。

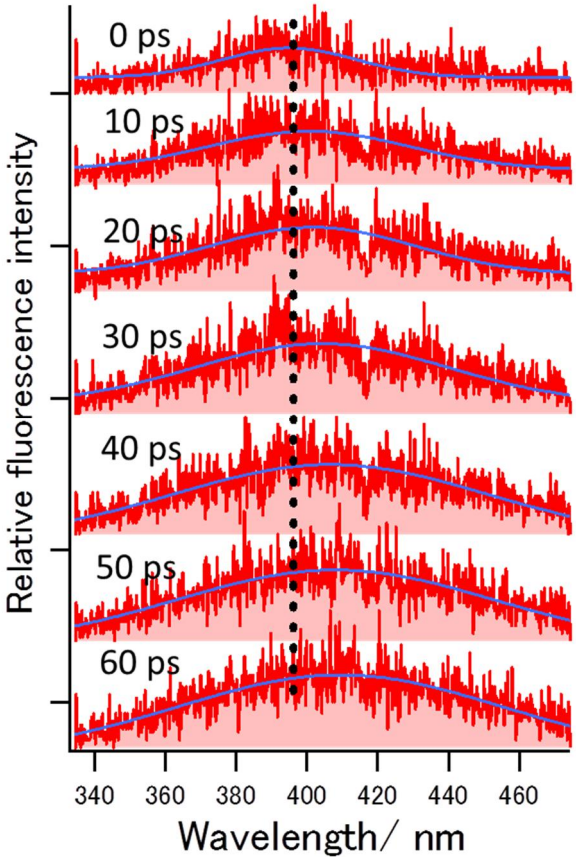

図 2　励起波長 280 nm で測定した水溶性スチルベンデンドリマーの時間分解けい光スペクトル

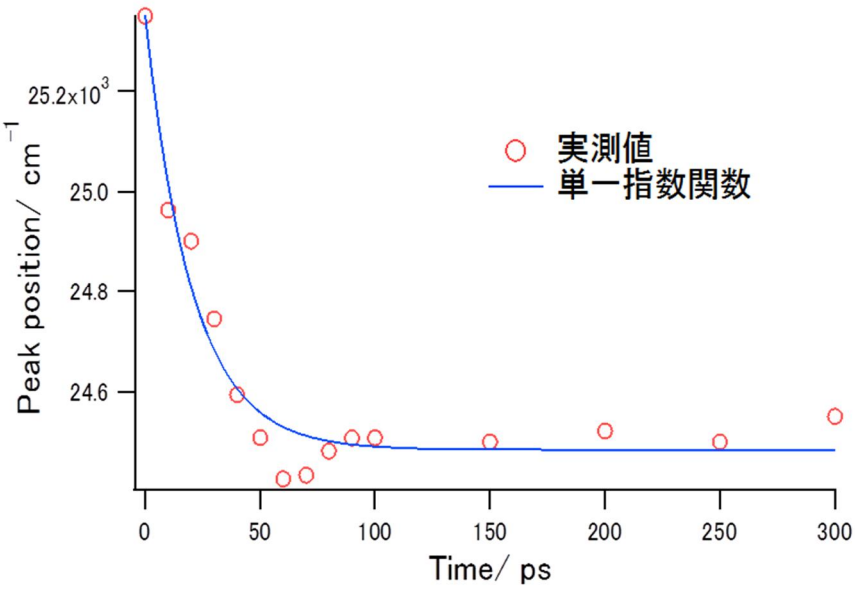

図 3　水溶性スチルベンデンドリマーのデンドロンを光励起したときのけい光帯の位置の時間依存性

[参考文献]　(1) Momotake, A.; Hayakawa, J.; Nagahata, R.; Arai, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, *77*, 1195-1200.