

機関番号：14401

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007～2010

課題番号：19050006

研究課題名（和文） 超高速時間分解計測によるフォトクロミック反応ダイナミクスとメカニズムの解明

研究課題名（英文） Ultrafast Dynamics and Mechanisms of Photochromic Reactions

研究代表者

宮坂 博 (MIYASAKA HIROSHI)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授

研究者番号：40182000

研究成果の概要（和文）：

分子内振動のコヒーレンスや振動数の変化、その電子状態との相関を観測可能とする<30 フェムト秒時間分解分光装置を作成・確立し、主に環開閉型のフォトクロミック化合物を対象に光反応挙動を実時間で測定し、結合切断・生成にいたる分子内反応の詳細な機構解明を行った。また、逐次多光子吸収過程を利用した高位励起状態の生成とその緩和、反応制御、電子状態緩和過程を解明し、一光子あたり 2500 倍以上の反応の促進を達成した。フェムト秒近赤外パルスを用い、一波長で着色・脱色の可逆反応制御を可能とした。

研究成果の概要（英文）：

In order to elucidate the dynamics and mechanisms of photochromic reactions of organic molecular systems, a detection system with ultrafast time resolution <20 fs was constructed. Cyclization and cycloreversion dynamics and their relation to intramolecular low-frequency vibrations were elucidated. In addition, it was revealed that the stepwise two-photon absorption can open the effective cycloreversion channel (> 2500 times compared to the one-photon process) in specific higher excited states un-accessible via one-photon absorption from the ground state. By using a near IR femtosecond laser pulse at 1.28  $\mu\text{m}$  with an optical microscope, one-color reversible control of the cyclization (simultaneous 3-photon absorption) and the cycloreversion (simultaneous 2-photon absorption) was attained.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	11,200,000	0	11,200,000
2008年度	9,600,000	0	9,600,000
2009年度	10,100,000	0	10,100,000
2010年度	9,600,000	0	9,600,000
年度			
総計	40,500,000	0	40,500,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学、材料化学・有機工業化学

キーワード：フェムト秒分光、ピコ秒分光、多光子過程、フォトクロミズム、光化学反応

## 1. 研究開始当初の背景

光励起による電子状態の変化が引き起こすフォトクロミック反応は、反応の時間原点がフェムト秒といった高い精度で決定できるという特長を有

し、超高速レーザー分光を応用した反応ダイナミクスの測定によって反応機構の詳細な直接的知見を獲得できる系である。化学結合の開裂・生成は、化学における最も基本的な問題の一つであ

るが、一般の熱反応では、反応の時間原点を分子内振動の一周期以内程度の高い時間分解能で決定することは困難であり、直接的に詳細なダイナミクス測定が困難である場合も多い。したがってフォトクロミック分子系の結合開裂・生成のダイナミクスに関する研究は、単に光化学領域における一つの反応のみならず、一般の反応過程の研究に対しても重要な普遍的な化学結合の生成と開裂に対する詳細な実験的知見を提供する基礎的な課題である。一般に数 10 fs 程度のパルスレーザーで励起した場合、原理的には励起直後の分子構造を分子振動の位相まで含めて決定でき、反応の時間原点を明確に規定できる。また多数分子の分子内振動の位相をそろえて励起することが可能となるので、過渡吸収信号や蛍光挙動の時間変化に、振動に起因するビート成分が現れる。したがって、これらのビート信号の観測と解析から結合の組み替えと分子内振動の詳細な関係を直接的に解明することが可能となり、単に時間変化の時定数が得られるだけでなく、振動数変化、反応を支配する振動モードの特定、振動の dephasing 速度と反応挙動の関係、これらの因子と電子状態との相関など、反応を司る諸因子を詳細かつ精密に解明することが可能となる。2006-2007 年の段階でも、申請者を含めフェムト秒レーザーを用いた直接的な測定は行われていたが、その時間分解能はせいぜい 100 fs 程度であり、重要な分子内振動の一周期である 10-20 fs 程度の時間分解測定を持ってフォトクロミック反応を研究した例はほとんど存在しておらず、反応の詳細解明が待たれていた。

## 2. 研究の目的

以上の観点から、本研究ではサブ 20fs 程度の分解能を有するレーザー時間分解計測システムを開発・確立し、ジアリールエテンやフルギドなどの有機フォトクロミック化合物の光反応挙動を振動一周期と同程度の時間分解能で計測し、反応を司る諸因子の精密解明を目的とした。

また、ジアリールエテンの開環体が、ピコ秒パルスによって逐次二光子吸収過程を経て高位励起状態を形成した場合、非常に効率良く(50-100 倍以上)開環反応を進行することを我々は見出ししている。この二光子反応は、応用的には光読み出しと光消去可能なシステムの作成などの点で興味深いのが、一方、電子状態の違いに依存した反応性の違いの由来を探ることは、基礎的な観点からも重要と考えられる。これらの多光子レーザーフォトクロミック反応に対しても、その機構の詳細解明を目的とした。

## 3. 研究の方法

時間分解計測には、現有のナノ秒、ピコ秒、また

フェムト秒レーザー過渡吸収測定装置、また発光測定装置を用いた。ただし、フェムト秒分光測定装置に対しては、現有の Ti:Sapphire フェムト秒レーザー再生増幅光源 (パルス幅 150 fs) に、新たに非同軸型 OPA(NOPA)を購入し、<30 fs の波長可変パルス光源を製作し、光学系、制御系の最適化を行い 10 fs 程度の時間分解能を有する時間分解測定装置を構築した。

## 4. 研究成果

### (1) <20 フェムト秒測定装置の開発と改良

NOPA (Topas-White)を導入し光学系、制御系の最適化を行った。標準試料として測定した 650 nm 励起による Oxazine4/methanol 溶液系の時間変化を示す(図 1)。非常に高速な過渡吸光度の立ち上がりとコヒーレント振動が観測されている。試料位置でのパルス幅は 20 fs であり、高い時間分解能を持つ測定に应用可能である装置が作成できた。

また、このパルス幅の短縮化と平行して過渡吸収スペクトルの測定システムに対しても制御系、光学系の改良を行った。測定結果の一例を図 2 に示す。この図からもわかるように、 $10^{-3}$ OD 以下の過渡吸光度変化に対しても、高い時間分解能と高い精度でスペクトル測定が可能なシステムが作成できた。また、白色光発生媒質、発生させるためのレーザー発振波長を変化させることにより 330 nm から 1650nm の広範囲の観測波長をカバーできるようにシステムを作成した。

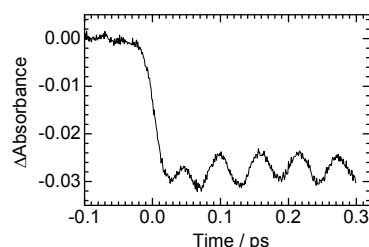


図 1. Oxazine4/methanol 系の過渡吸光度の時間変化

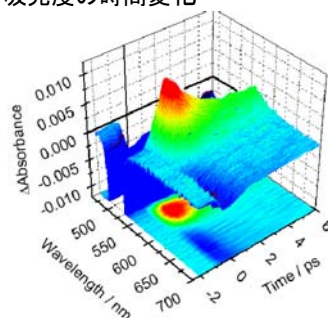
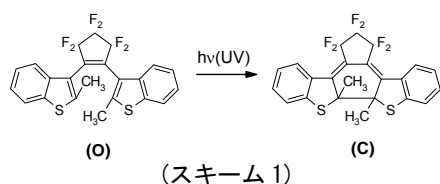


図 2. フルギド誘導体の開環反応に伴う過渡吸収スペクトルの時間変化。

### (2) ジアリールエテン誘導体の開環反応ダイナミクス

フェムト秒 310 nm レーザーパルスを用いてス

キーム 1 に示すジアリールエテン誘導体(BT)の閉環反応を測定した(図3)。



励起後 1ps 以内に、510nm に極大をもつスペクトルが観測される。このスペクトルは、極大波長およびバンド形状の一致から BT 閉環体(c)に同定できる。スペクトルの時間変化を解析した結果、閉環体生成の時定数は 450fs と求まった[3]。

一般にジアリールエテン誘導体は、基底状態において、アリール基がほぼ同一平面内に存在し  $C_{2v}$  対称性の AP(anti-parallel)型および2つのアリール基がシクロペンテン環に直交した  $C_s$  対称性をもつ P(parallel)型の構造をもつことが知られている。閉環反応は主に AP 型からのみ進行すると考えられてきたが、P 型からの閉環反応については明確な実験結果が得られていなかった。そこで、溶媒粘性を変え、ナノ秒からマイクロ秒に至る反応のダイナミクスを測定するとともに、また定常 UV 光照射による反応収率に与える溶媒粘性、酸素の影響などから総合的に検討した結果、BT 系では 450fs の時定数をもつ成分のみが閉環反応に寄与していることがわかった。すなわち、BT 系では基底状態で反応に適した構造をもつ AP 型からのみ閉環が進行すると考えられる。

なお、ジアリールエテン誘導体の中には数 ps 以内の速い閉環反応に引き続き数 100ps の時間域でも閉環反応を示す誘導体も存在する (Miyasaka et al., *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 8096)。BT においてはこのような挙動は観測されなかった。その理由は、おそらくアリール基とエテンを含む部位との CT 相互作用の強弱に依存していると考えられる。すなわち、数 100ps でも閉環反応が進行する系では、パーフルオロシクロペンテン環の代わりに無水フタル酸が2つのアリール基に結合しており、開環体から観測される蛍光は顕著な溶媒極性効果を示す。そのため、ス

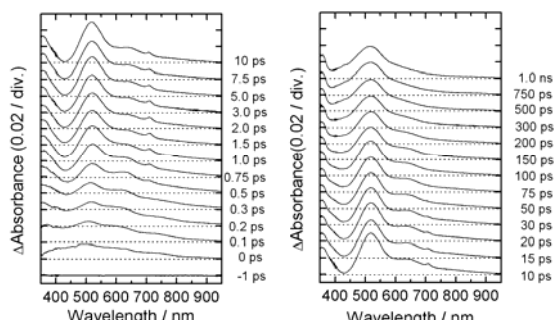
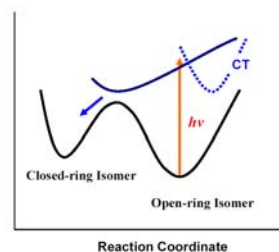


図 3.フェムト秒 310nm 励起による BT(O) / n-ヘキサン系の過渡吸収スペクトル

キーム 2 に示すようにマレイン酸系ではポテンシャル曲面上に CT 励起状態の寄与が存在し、励起後に CT 状態の形成が迅速な閉環反応と競争するためと考えられる。すなわちあまり強い電子受容性をもつ環を用いた場合には、開環反応には不利に作用する場合も存在すると考えられる結論が得られた[3]。



(スキーム 2)

### (3) ジアリールエテンの開環反応ダイナミクス

超短フェムト秒パルス励起による過渡吸収測定から、剛直なアリール基を有するジアリールエテン誘導体の閉環体の励起状態の減衰には、図4に示すような  $40\text{-}60\text{ cm}^{-1}$  程度の低周波振動が観測されることがわかった。この振動はアリール基の同旋的な運動の周波数であることが、理論研究者との共同研究から示された。振動成分が観測される系では、大きな開環反応収率を示すものも多く、また逆に flexible な置換基を導入することによって、このような信号の消失と開環反応収率の低下が観測された。これらの結果から、結合開裂に関係した同旋的な運動モードの位相緩和時間が長いことも、閉環反応に重要な役割を果たしていると考えられる結果を得た。

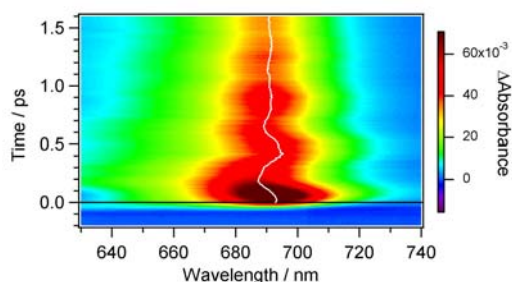


図 4. n-ヘキサン中ジアリールエテン誘導体(閉環体)の過渡吸光度の時間変化。白線は、各遅延時間における過渡吸光度の極大の時間変化。

### (4) 逐次レーザー誘起多光子開環反応

ジアリールエテン誘導体の閉環体を 532 nm ピコ秒レーザーで励起すると、開環反応が非常に効率よく(著しい場合には定常光照射の 1000 倍程度)進行することを我々は報告した (Miyasaka et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, (2001) 753; Murakami et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (2004) 14764.) この多光子吸収による反応増強は溶液系のみならず、結晶系[12,13]、高分子フィルム系でも確

認められた[15]。

この二光子過程による開環反応の増強は、一光子目の励起で生成した  $S_1$  状態が更に一光子吸収し、高い反応性を有する高位電子励起状態を生成することによる。しかし 532 nm の二光子のエネルギーを持つ 266 nm 付近の励起光を用いた紫外一光子吸収では、可視光の一光子励起の場合とほぼ同じ反応収率しか示さない。光吸収には選択則が存在し、原理的には一光子遷移できる電子状態は二光子吸収で到達できる状態とは異なる。すなわち励起のモードに依存した反応挙動の違いには、同程度のエネルギーでも異なる電子状態が生成し反応の選択性に重要な役割を果たしていることが示唆されていた。

一般的に分子の場合には、電子系のみ考えれば光学禁制遷移であっても、振電相互作用などによって完全に光学遷移の振動子強度がゼロとなる場合は少ない。これらの“禁制の程度”は、分子構造の対称性にも強く依存する。そこで、ジアリールエテン誘導体と同様に  $6\pi$  電子系を中心に有し環開閉フォトクロミック反応を行うが、分子構造の対称性の低いフルギド誘導体に対するレーザー可視二光子反応と紫外一光子反応の挙動を比較した[10,12]。詳細な励起光強度依存性や励起レーザーのパルス幅の効果を検討した結果、フルギド誘導体においてもジアリールエテン誘導体と同様に、可視レーザー二光子吸収によって大きな開環反応収率を持つ高位電子励起状態が生成し、開環反応が著しく促進されることが判明した。一方、フルギド誘導体の場合には図5に示すように、300~400 nm 程度までは可視一光子励起による反応収量(6.6%以下)と同程度の小さな開環反応収率を示したが、それ以下の波長では一光子開環反応収率が増大した。興味深いことに、この反応収量は 270 nm あたりのフルギド閉環体の許容光学遷移に対応する吸収帯の付近では小さくなり、250 nm 程度でまた増大している。これは、(1) フルギド誘導体では対称性が劣ることによって本来禁制であった高効率で開環反応を行う電子状態への遷移が可能になったが、(2) 低い反応収量しか持たない許容の電子状態への遷移がいわば“フィルター”として作用したため、この吸収帯の付近で収量が減少したためと考えられる。一方、ジアリールエテン誘導体では、分子の対称性がフルギド誘導体より高く禁制の程度が高いこと、また一般的にこの紫外部の許容吸収帯のバンド幅も広くその吸光係数も大きいものが多い。これらの結果として、紫外一光子および可視二光子吸収といった励起のモードに依存した反応の選択性がより顕著に観測されたと結論できる。事実、左右にそれぞれ異なるアリール基を有するジアリールエテン誘導体では、フルギド誘導体と同様に紫外一光

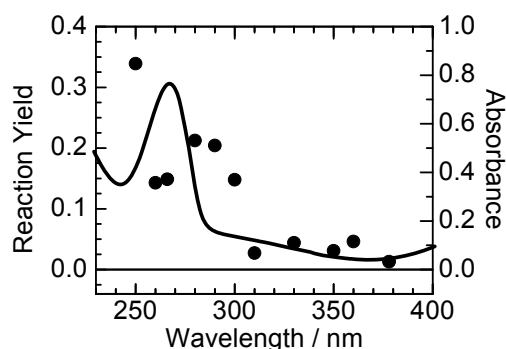


図 5. n-ヘキサン中におけるフルギド誘導体の一光子開環反応収率の励起波長依存性(●)。実線は紫外部の閉環体の吸収スペクトル。

子励起によっても反応収量の増大が確認された[8]。これらの結果は、原理的には二光子吸収によってのみ生成する電子状態が高効率の開環反応を促進することが、励起モードに依存した反応の選択性の主たる理由となっていることを示す。

簡単な光学遷移の選択律から考えると、 $S_1$  状態において結合位置に節を持つ波動関数から、許容な光吸収によって遷移できる状態は、節を持たない状態に対応する。そこで、数種類のフルギド誘導体に対して高位励起状態における反応収率( $\Phi_0(S_n)$ )と  $S_1$  状態の反応収率( $\Phi_0(S_1)$ )の相関を検討した。その結果、 $S_1$  状態で高い反応収率を持つフルギド誘導体は、高位励起状態では比較的低い反応収率を持つものに対して、 $S_1$  状態において低い収率を持つ系では、高位励起状態で高い反応収率を持つ傾向があることが判明した[10]。同様の傾向はジアリールエテン誘導体でも確認されている。より詳細な理論的な研究も必要ではあるが、この結果も二光子吸収によってのみ生成する電子状態が、反応スイッチングに重要な因子となることを支持する。

#### (5) 同時多光子吸収によるフォトクロミック反応の一波長可逆制御

逐次二光子吸収による反応のスイッチングは、有限の寿命を持つ実在の電子励起状態を経由した逐次二光子吸収によって進行する。そのため励起レーザーの波長は基底状態に共鳴するものを用い、閉環反応(着色過程)のためには紫外部の別の光源を用いる必要がある。一般にジアリールエテンやフルギド誘導体の開環体は紫外部の双方に吸収をもつ。したがって、三光子吸収によって紫外部の励起が可能な非共鳴な近赤外光を用いれば、二光子吸収は可視部のエネルギーに対応するので、一波長のレーザー光によって着色(閉環反応)と消色(開環反応)を行わせることも期待できる。同時三光子吸収の吸収断面積に対する実測例は少ないが、いくつかの報告が



らは二光子吸収のものと比べて、 $10^{-32} - 10^{-34}$  倍程度小さく一般には非共鳴同時三光子吸収を誘起することは、高出力の大規模レーザーを用いなければ困難であった。

我々は、数年前に近赤外部に発振波長を持つ自作の Cr:forsterite レーザー (発振中心波長  $1.27 \mu\text{m}$ ) を光源とする顕微鏡システムの作成を報告した (Matsuda et al., *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 1091.). 近赤外部では屈折率の波長分散が比較的小さいので、高開口数の対物レンズ (NA0.95) を用いても顕微鏡下で 35fs 程度のパルス幅を得ることができる。レーザーの出力は  $\leq \text{nJ/pulse}$  程度と小さいが、集光しても短いパルス幅を保つことができるので高い尖頭出力を得ることが可能となり、3光子以上の高次多光子吸収を容易に誘起できる。

この顕微鏡を用いて図 6(a) に示すジリールエテン誘導体アモルファス薄膜を  $1.28 \mu\text{m}$  レーザー光で照射した場合の透過像を図 6(b) に示す。この誘導体の閉環体は  $450\text{nm}$  以下にのみ吸収帯をもつ。一方、閉環体は約  $600\text{nm}$  に吸収帯をもち緑色に着色している。この図からも明らかなように、 $0.7\text{nJ/pulse}$  で試料を  $50 \text{ms}$  照射すると、照射部は着色し閉環体の生成が確認された。また励起光強度依存性の測定から、閉環反応 (着色過程) は三光子吸収過程によることがわかった[2]。

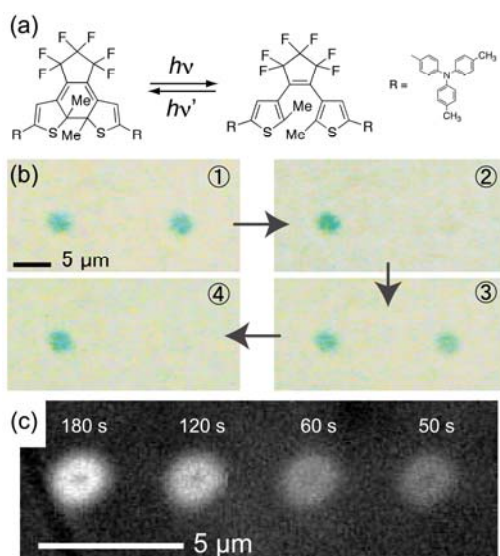


図 6. (a) 使用した化合物の分子構造、(b) 顕微鏡下でフェムト秒 Cr:Forsterite レーザー (中心波長  $1.28 \mu\text{m}$ ) 照射した場合のジリールエテン誘導体薄膜の透過像。最初に 2 つの部分に  $0.7\text{nJ/pulse}$  ( $100\text{kHz}$ ) の出力で試料を  $50\text{ms}$  照射して着色 (①) させた後、右側のスポットのみ  $48 \text{pJ/pulse}$  ( $100\text{kHz}$ ) で  $180\text{s}$  照射して脱色過程 (①→②) を誘起。再び  $0.7\text{nJ/pulse}$  で着色後 (②→③)、 $48 \text{pJ/pulse}$  で消色 (③→④)。(b) 着色したジリールエテン誘導体薄膜に対する Cr:Forsterite レーザー (中心波長  $1.28 \mu\text{m}$ 、 $66 \text{pJ/pulse}$ 、 $100\text{kHz}$ ) の照射時間依存性 (透過像)。

次に励起光強度を弱くして着色部に同じ  $1.28 \mu\text{m}$  レーザーを  $180 \text{s}$  照射すると、同時二光子吸収によって脱色反応 (開環反応) が進行し、引き続き強い光強度で励起すると着色した。着色脱色は少なくとも 5-10 回程度は繰り返す、同時二光子吸収と三光子吸収過程により、一波長による可逆的反応制御可能であることが示された。

図 6(c) にはあらかじめ定常光で着色させた試料に、近赤外光照射をした場合の透過像を示した。照射時間の増大とともに、周囲の色は消色していくが、中心部は着色状態を保っている。これは、中心部分では光強度が強いため三光子吸収過程 (着色) が支配的になるのに対して、周辺では二光子吸収による脱色過程が進行するためと考えられる。パルス幅やエネルギー、照射時間などを最適化することによってマスクレスパターンニングへの展開なども期待できる結果を得た。

## (6) その他

班内、班間の共同研究として、ヘキサアリルビスイミダゾール (HABI) 化合物系の、超高速ダイナミクスの測定 [7,14]、アゾベンゼン H 会合体に対する照射光強度に閾値をもつ協同的フォトクロミック反応 [9] などの研究も行った。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 32 件)

- Single-molecule fluorescence photoswitching of a diarylethene-perylenebisimide dyad: non-destructive fluorescence readout, T. Fukaminato, T. Doi, N. Tamaoki, K. Okuno, Y. Ishibashi, H. Miyasaka, and M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, 133 [13] (2011) 4984-4990.
- One-color reversible control of photochromic reactions in a diarylethene derivative: three-photon cyclization and two-photon cycloreversion by near ir femtosecond laser pulse at  $1.28\mu\text{m}$ , K. Mori, Y. Ishibashi, H. Matsuda, S. Ito, Y. Nagasawa, H. Nakagawa, K. Uchida, S. Yokojima, S. Nakamura, M. Irie, H. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, 133[8] (2011) 2621-2625.
- Cyclization reaction dynamics of a photochromic diarylethene derivative as revealed by femtosecond to microsecond time-resolved spectroscopy, Y. Ishibashi, M. Fujiwara, T. Umesato, H. Saito, S. Kobatake, M. Irie, H. Miyasaka, *J. Phys. Chem. C*, 115[10] (2011) 4265-4272.
- Multiphoton-gated cycloreversion reactions of photochromic diarylethene derivatives with low reaction yield upon one-photon visible excitation. Y. Ishibashi, K. Okuno, C. Ota, T. Umesato, T. Katayama, M. Murakami, S. Kobatake, M. Irie, H. Miyasaka, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 9 [2] (2010) 172-180.
- Fluorescence photoswitching of a

- diarylethene- perylenebisimide dyad based on intramolecular electron transfer, T. Fukaminato, M. Tanaka, T. Doi, N. Tamaoki, T. Katayama, A. Mallick, Y. Ishibashi, H. Miyasaka, M. Irie, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 9 [2] (2010) 181-187.
6. Photochromic nucleobase photoisomerized by visible light, S. Ogasawara, S. Ito, H. Miyasaka, Mizuo Maeda, *Chem. Lett.*, 39[9] (2010) 956-95
  7. Ultrafast photodissociation dynamics of a hexaarylbiimidazole derivative with pyrenyl groups: dispersive reaction from femtosecond to 10 ns time regions, H. Miyasaka, Y. Satoh, Y. Ishibashi, S. Ito, Y. Nagasawa, S. Taniguchi, H. Chosrowjan, N. Mataga, D. Kato, A. Kikuchi, J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 [21] (2009) 7256-7263.
  8. One- and multi-photon cycloreversion reaction dynamics of diarylethene derivative with asymmetrical structure, as revealed by ultrafast laser spectroscopy, Y. Ishibashi, M. Mukaida, M. Falkenström, H. Miyasaka, S. Kobatake, M. Irie, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11[15] (2009) 2640-2648.
  9. Photoisomerization of azobenzene gel by pulsed laser irradiation. K. Uchida, S. Yamaguchi, H. Yamada, M. Akazawa, T. Katayama, Y. Ishibashi, H. Miyasaka, *Chem. Com.* [29] (2009) 4420 - 4422.
  10. Ultrafast laser spectroscopic study on photochromic cycloreversion dynamics in fulgide derivatives: one-photon and multiphoton-gated reactions. Y. Ishibashi, T. Katayama, C. Ota, S. Kobatake, M. Irie, Y. Yokoyama, H. Miyasaka, *New J. Chem.*, 33[6] (2009) 1409-1419. .
  11. Dynamics of cyclization, cycloreversion and multiphoton gated reaction of a photochromic diarylethene derivative in crystalline phase. K. Tani, Y. Ishibashi, H. Miyasaka, S. Kobatake, M. Irie, *J. Phys. Chem. C*, 112 [30](2008)11150-11157.
  12. Laser multiphoton-gated photochromic reaction of a fulgide derivative. Y. Ishibashi, M. Murakami, H. Miyasaka, S. Kobatake, M. Irie, Y. Yokoyama, *J. Phys. Chem. C*, 111 [6] (2007) 2730-2737.
  13. Picosecond laser photolysis study of a photochromic diarylethene derivative in crystalline phase: multiphoton-gated reaction. Y. Ishibashi, K. Tani, H. Miyasaka, S. Kobatake, M. Irie, *Chem. Phys. Lett.*, 437[3,4] (2007) 243-247.
  14. Laser photolysis study on photochromic reactions of a hexaarylbiimidazole derivative. Y. Satoh, Y. Ishibashi, S. Ito, Y. Nagasawa, H. Miyasaka, H. Chosrowjan, S. Taniguchi, N. Mataga, D. Kato, A. Kikuchi, J. Abe, *Chem. Phys. Lett.*, 448[4-6] (2007) 228-231.
  15. Multiphoton gated photochromic reaction of diarylethene derivatives in PMMA solid film. S. I. Ryo, Y. Ishibashi, M. Murakami, H. Miyasaka, S. Kobatake, M. Irie, *J. Phys. Org. Chem.* 20 [11] (2007) 953-959.
- [学会発表] (計 46 件)
1. Multiphoton gated photochromic reaction in diarylethene and fulgide derivatives, H. Miyasaka, *Plenary Lecture* in “24th International Conference on Photochemistry”, Toledo, Spain, July 19-24, **2009**.
  2. Ultrafast dynamics of photochromic reactions in diarylethene and fulgide derivatives, H. Miyasaka, *Invited Lecture* in “JSPS Asian and Oceanian Science Seminar”, Kawasaki, March 2-5, **2009**.
  3. 超高速時間分解計測によるフォトクロミック反応ダイナミクスとメカニズムの解明, 宮坂博, レーザー学会第 29 回年次大会, 招待講演、徳島大学, 2009/1/12.
  4. Ultrafast dynamics of photochromic reactions in diarylethene derivatives. H. Miyasaka, *Invited Lecture* in “Japan-France Joint Seminar on New Horizons of Photochromism – From Design of Molecules to Applications”, Arras, France, October 12 – 15, **2008**.
  5. Laser Induced Multiphoton Gated Photochromic Reaction in Diarylethene and Fulgide Derivatives, H. Miyasaka, *Invited Lecture* in International Colloquium on Physical Chemistry, Tohoku University, Sendai, September, 5-6, 2008.
- [図書] (計 3 件)
1. 分子の時間を経験してみよう、宮坂博、反応すれば形が変わるナノの世界～細胞から結晶まで～、増原、入江ら編、クバプロ (2009)、pp. 87-96.
  2. Construction of Micro-Spectroscopic Systems and their Application to the Detection of Molecular Dynamics in a Small Domain, Syoji Ito, Hirohisa Matsuda, Takashi Sugiyama, Naoki Toitani, Yutaka Nagasawa and Hiroshi Miyasaka, in *Molecular Nano Dynamics*, Eds. H. Fukumura, M. Irie, Y. Iwasawa, H. Masuhara, and K. Uosaki, Wiley-VCH, Weinheim, pp.133-154 (2009)
- [その他]  
ホームページ等  
<http://www.laser.chem.es.osaka-u.ac.jp/>
6. 研究組織
    - (1) 研究代表者  
宮坂博 (MIYASAKA, HIROSHI)  
大阪大学・基礎工学研究科・教授  
研究者番号：40182000
    - (2) 研究分担者  
なし