

# 超短パルスレーザーによる反応過程の直接観察

五月女 光, 宮坂 博

## 1 はじめに

1949年にNorrishとPorterは、高強度フラッシュ光(パルス光)による光励起と、それにより生成した中間体の電子スペクトルの直接測定を閃光光分解法(flash photolysis)として報告した<sup>1)2)</sup>。この手法の開発以来、光パルスを励起光源として用い、生成した中間体を時間分解測定により直接検出する手法は、不安定化学種の同定、光照射により進行する化学反応や物理的な緩和過程の研究に広く用いられてきた。NorrishとPorterは、このパルス光を用いた時間分解計測手法の開発により、温度ジャンプ法の開発者であるEigenとともに“短時間エネルギーパルスによる均衡擾乱を用いた高速化学反応の研究”として1967年にノーベル化学賞を受賞している。

NorrishとPorterの最初の手法ではフラッシュランプを光源として用いていたので、その時間分解能はミリ秒からマイクロ秒程度であったが、1960年のレーザーの発明以来、Qスイッチレーザー、また1964年にはモード同期レーザーが開発され、これらのレーザーをパルス光源として応用することにより、時間分解能もナノ秒からピコ秒へと著しく向上した。現在ではレーザーパルス技術の進歩により、安定な波長可変レーザーを用いたフェムト秒領域の測定も比較的容易に行われるとともに、アト秒領域の時間分解能を持つ測定も可能となっている<sup>3)</sup>。時間分解能の向上とともに、時間分解測定は電子スペクトルのみならず、赤外吸収分光やラマン分光といった振動分光、蛍光やりん光などの発光、ESR、NMR等の分光計測へと応用されてきた。さらにSTMなどのプローブ顕微鏡測定へも時間分解検出が応用されるとともに、X線短パルスや電子線パルスは直接的な構造情報の時間変化の検出に用いられている。

特に超短時間領域の種々の現象に対しては、1978年からUltrafast Phenomena(最初の3回はPicosecond Phenomena)という国際学会が2年に一度開催され、レーザー光源、計測手法、物理、化学、生物などの広い

Direct Detection of Chemical Processes by Ultrashort Laser Pulses.

領域の研究者が一堂に会し、これらの短時間領域の研究分野の発展に貢献してきた。2018年に開催された第21回Ultrafast Phenomenaでは、1. Pulse Generation and Characterization, 2. High Harmonic Generation and Attosecond Science, 3. New Methods in Spectroscopy, 4. Dynamics in Solids, 5. Semiconductors, Transition-Metals and Nanocrystals, 6. Cluster, Gas Phase and Exciton Dynamics, 7. Field Driven and Spin Dynamics, 8. Ultrafast Electron Microscopy, 9. Ultrafast Photochemistry and Photosynthesis, 10. Ultrafast Biologyの10の観点から研究発表がなされており、これらの最新の情報についてはEPJ Web of Conferencesとしてオープンアクセス可能な形で公開されている<sup>4)</sup>。また2017年のChemical Review誌の117巻16号は“Ultrafast Processes in Chemistry”の特集号として、表面・界面分子系のダイナミクス、溶液中有機分子の光化学過程、太陽エネルギー変換過程、時間分解X線測定による分子構造変化などの総説が掲載されている<sup>5)</sup>。

上述のように時間分解計測は、多くの系や物質を対象に種々の計測手法が応用されており、また研究領域も多岐にわたるが、本総説では主に化学にかかわる有機・無機物質系などにおける電子励起状態からの緩和過程・化学反応の検出や制御を対象とした短時間領域の時間分解計測手法の応用例を中心に、主に2015年から2019年までの進歩について記述した。

## 2 緩和・反応ダイナミクスの直接検出に対する時間分解計測手法の応用

多くの時間分解計測法では、パルス光源により試料を励起した時刻を時間原点として、生成した励起状態からの緩和や反応過程を検出する手法が用いられる。系の時間発展の検出のためには、モニター光を用いその信号の時間依存性を検出することが多い。モニターする波長域が紫外から近赤外領域であれば、電子遷移(電子スペクトル)に対応した信号が、また赤外領域であれば振動遷移に対応した情報が得られる。励起光源としては紫外から可視域のパルス光源を励起光として用いた場合は、主に電子励起状態からの緩和・反応過程が測定の対象とな

る。これらの波長域での電子遷移は、おおよそ電磁波の一周期程度の時間で進行（1 から 2 fs）する。この時間は、物質の振動周期の時間と比べると非常に短いので（例えば振動としては高周波数の C-H 伸縮振動の一周期は約 10 fs）、電子励起の間に分子や物質の構造は変化しない（垂直遷移）。また溶液や固体などの凝縮相では、電子励起に伴う電子状態の変化に対応して、溶媒和や格子の変形など周囲の媒体の再配向も進行する。これらの時間も電子遷移と比較すると、10~1000 倍程度遅い時間領域（100 fs から数 ps）で進行する。一般に、0-0 遷移を選択的に励起しなければ、分子などの物質系では光学遷移によって生成した電子励起状態は振動状態としても励起されている。これらの振動励起状態は、分子内振動再分配のような横緩和過程、また凝縮相では周囲媒体へのエネルギー放出による縦緩和過程を行い、物質系の大きさにも依存するが、室温程度の溶液中の分子であれば、約 10 ps 程度の時間で周囲媒体と熱平衡に達する。したがって、振動緩和や周囲媒体の配向緩和のような緩和過程は、超短時間で進行する典型的な緩和過程である<sup>6)</sup>。

また、溶液などにおける溶質同士の衝突は、通常の粘性の液体中であれば、溶質濃度が 0.1 mol/L 程度の高濃度であっても、約 1 ns 程度の時間を要する。したがって短時間領域における分子系の研究対象の多くは、1 分子内、あるいは錯体内で進行する電子状態緩和、光イオン化、電子移動、プロトン移動、また異性化を含む結合開裂・生成などが対象となることが多い。また振動の一周期よりも短い時間幅のパルスで励起を行うと、原理的にはコヒーレントな振動を誘起することが可能となる。このようなコヒーレント振動の緩和過程は、先述の振動緩和過程とも密接に関連するが、化学反応を律する分子内振動との観点からも研究が行われている。以下には、最近のこれらの研究結果を概説する。

## 2.1 電子励起状態分子の緩和過程の直接検出

光励起により生成した電子励起状態では、電子状態間の緩和、振動緩和、溶媒和緩和、構造変化などの種々の緩和過程が進行する。光吸収により生成した電子励起状態の振動励起状態のエネルギーは、分子内振動再分配（intramolecular vibrational redistribution, IVR）により他の振動モードへと分配される。その後、凝縮系では周囲の媒体分子や格子へとエネルギー散逸が進行し（vibrational cooling, VC）、通常は 10 ps 程度の時定数で周囲媒体と熱平衡に達する。これらの過程は古くから研究されてきたが<sup>7)</sup>、最近では、比較的大きな分子系についての詳細な計測も行われている。たとえば、Scopigno らは時間分解振動測定により、ミオグロビンの光励起によるエネルギーが振動準位に分配され、分子全体へ散逸していく過程を報告している<sup>8)</sup>。

一般に電子励起状態では基底状態とは異なる双極子モーメントを持つので、特に極性溶媒中では励起された溶質分子周囲の溶媒和構造が大きく変化する。励起分子の溶媒和による安定化については、Mataga-Lippert 式に代表されるように定常吸収と蛍光の Stokes shift と溶媒分子の配向緩和の観点から議論されてきた<sup>9)10)</sup>。この溶媒和による安定化のダイナミクスは、短時間パルスを用いた時間分解蛍光スペクトルの蛍光ピークの長波長シフト（dynamic Stokes shift）として検出できる。Vauthey ら<sup>11)</sup>はブロードバンド蛍光アップコンバージョン法を利用し、フェムト・ピコ秒時間領域の時間分解蛍光スペクトルを測定し、クマリンやフタルイミド誘導体の光励起に伴う極性溶媒環境における溶媒和ダイナミクスを報告している。一方、室温の通常の液体における溶媒和は、数 ps 程度の時間で高速に進行するケースが多いが、高粘度のイオン液体では溶媒和過程がサブナノ秒からナノ秒時間領域で進行する。特に溶媒和と電子移動過程については古くから議論がなされているが、イオン液体中での溶質分子の光誘起分子内電荷分離過程に対しては、フェムト秒から数十ナノ秒までの広い時間範囲の過渡吸収および蛍光の時間変化から、溶媒和よりは速く進行する電荷分離過程と電荷分離状態の溶媒和による安定化が報告されている<sup>12)</sup>。

複数のクロモフォアからなる分子系では、励起エネルギー移動反応が起こり得る。例えば、植物の光合成システムでは複数の色素を通して励起エネルギーを迅速に輸送し高効率な電荷分離状態の形成を実現している。また、太陽電池などの光電変換材料のモデル系として重要である導電性ポリマーの励起子移動なども測定されている<sup>13)</sup>。

このような励起状態における超高速エネルギー移動過程を追跡するために、紫外可視域の二次元電子分光が汎用的に利用されつつある。二次元電子分光は、光励起後の任意の遅延時間において励起波長と観測波長の 2 軸に対し過渡吸光度を測定する手法であり、過渡吸収スペクトルの励起波長依存性に相当するデータが取得可能であるとともに、励起状態間のカップリングや系の不均一性を評価する場合に効果的に適用できる<sup>14)~16)</sup>。最近、Wasielewski らは二次元電子分光を電子励起状態へ拡張し、励起状態における任意のポテンシャル曲面上で観察を行うための過渡二次元電子分光を開発、その原理の検証を報告している<sup>17)</sup>。

## 2.2 光誘起電子移動・プロトン移動過程

光誘起電子移動は光吸収により生成した励起状態において電子供与体から受容体へ電子が移動する反応であり、光-エネルギー変換においても重要な過程であることから古くから活発な研究がなされてきた。Kim ら<sup>18)</sup>や Wasielewski ら<sup>19)</sup>は電子供与体と受容体からなる超

分子系を合成し、過渡吸収分光を始めとする種々のレーザー分光を利用してダイナミクス解析を行っている。一方、基礎的な観点では電子状態間もしくは振動状態間のカップリングを解析できる二次元分光法を適用し、電子・振動状態の量子コヒーレンスが電子反応に与える影響が議論されている<sup>20)21)</sup>。

電子移動反応と並び、電子励起状態におけるプロトン移動反応は基礎的な光化学過程の一つであるとともに、プロトンポンプに代表されるように生体分子系においても重要な役割を果たしており<sup>22)</sup>、そのダイナミクスや反応機構は光エネルギー変換システムの創出の観点からも研究がなされている<sup>23)</sup>。Joo ら<sup>24)</sup>はピラニン誘導体と酢酸の間の分子間プロトン移動を蛍光アップコンバージョン法により測定し、蛍光強度の時間変調を観測している。これは励起状態におけるコヒーレント分子振動に由来するものであり、図1に示すように、分子振動によりエネルギー障壁のないポテンシャル曲面上をコヒーレントに反応が進行することを示すと考えられている。より直接的に分子間に働く水素結合を観るために、Elsaesser ら<sup>25)</sup>はプロトン過剰な水媒体系を対象に、二次元赤外吸収分光を中に適用し100 fsを切る超高速ダイナミクスを報告している。また、プロトン移動が先述の電子移動と連動して起こる proton-coupled electron transfer<sup>26)</sup>が Marcus の逆転領域で進行する例も報告されている<sup>27)</sup>。

### 2.3 光誘起異性化反応

スチルベンやアゾベンゼンのシス-トランス異性化、

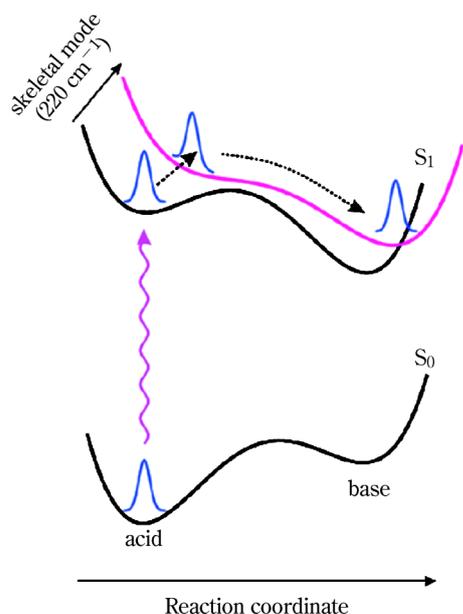


図1 ピラニン誘導体と酢酸の間のプロトン移動におけるポテンシャルエネルギー曲面の模式図 Reprinted with permission from ref 24. Copyright 2017 The Royal Society of Chemistry.

ジアリールエテンやフルギドの電子環状反応による結合の開裂・生成、スピロ化合物の結合組み換えなどは、典型的な光誘起異性化反応としてよく知られている。これらの分子系は光異性化に伴い吸収波長が変化することからフォトクロミック化合物としても知られており光学メモリや調光材料への応用的観点から多くの研究が行われるとともに、基礎的な観点からは超高速に進行する結合開裂・生成過程のモデル系として時間分解計測手法を用いた研究がなされてきた。本項ではこれら光異性化分子の中でも、 $6\pi$ 電子環状骨格を基礎とするフォトクロミック分子であるジアリールエテン誘導体や、その反応骨格であるヘキサトリエンの結合開裂・生成過程に関するここ数年のダイナミクス研究について紹介する。

ジアリールエテン誘導体は入江らによって開発されたフォトクロミック化合物であり、開環体と閉環体の2種類の異性体間で可逆的な異性化反応を起こす<sup>28)</sup>。開環体は紫外域にのみ吸収を示すため無色であるのに対し、閉環体は共役が拡張され可視域まで吸収帯をもつ。この分子の反応メカニズムについてフェムト秒過渡吸収分光を用いて、著者ら<sup>29)30)</sup>や Elles ら<sup>31)</sup>、Motzkus ら<sup>32)</sup>などによって研究が行われており、図2のような反応スキームが提案されている。また、Joo ら<sup>33)</sup>は、 $S_1$ 状態を選択的に検出できる蛍光アップコンバージョン法を利用し、開環体の励起状態ダイナミクスを報告している。さらに、Elles ら<sup>34)</sup>はフェムト秒過渡吸収分光とフェムト秒誘導ラマン分光を併用し、閉環反応ダイナミクスにおける構造変化の過程を報告している。同様の構造化学的なアプローチは Mathies らによっても行われており、高振動数の振動モードと低振動数モードの間のカップリングを可視化できる二次元ラマン分光法を駆使し、開環反応の反応性に寄与する分子振動を振動モードごとに明らかにしている<sup>35)</sup>。これらの紫外可視光を用いるレーザー分光法と並行して、より高い選択性をもつ

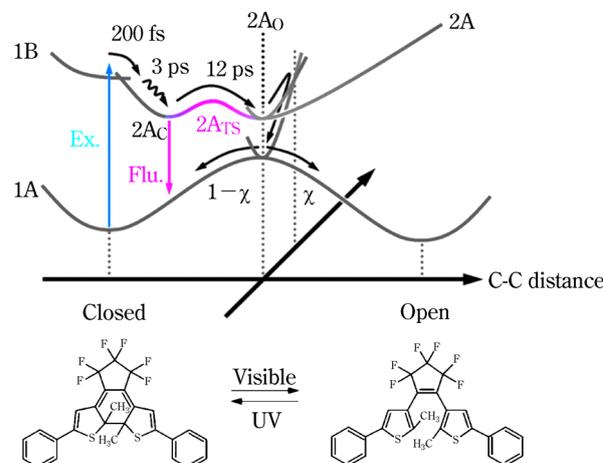


図2 電子励起状態におけるジアリールエテン誘導体の開環反応のスキーム Reprinted with permission from ref 30. Copyright 2017 American Chemical Society.

て電子状態や分子構造を可視化するために、X線や電子線を用いる時間分解計測法の利用も進んでいる。Leoneら<sup>36)</sup>は1,3-シクロヘキサジエンに軟X線領域の時間分解吸収分光を適用し、開環反応において重要な二つの電子状態(1B状態と2A状態)を効果的に分離してダイナミクスを追跡している。同様の系に対して、Martinezら<sup>37)</sup>は結合距離などの直接的な構造情報を取得できる時間分解電子線回折法を利用し、反応の進行に伴う分子構造の変遷を捉えている。以上のように、各計測手法のもつ選択性を活かし反応メカニズムの全容解明に向けた多面的なダイナミクス研究が展開されている。

#### 2.4 光イオン化反応

光イオン化反応は最も基礎的な光化学反応素過程の一つであり、気相系における超励起状態を経由した自動イオン化や強光子場条件下におけるトンネルイオン化などのダイナミクスがフェムト秒・アト秒時間分解分光により明らかにされている<sup>3)</sup>。一方、凝縮系では気相のイオン電圧より低いエネルギーでイオン化が進行することが知られており、テトラメチルパラフェニレンジアミン(TMPD)は極性溶媒中では最低電子励起状態からも電子放出が起こる<sup>38)</sup>。最近、筆者らのグループでは、逐次2光子励起を用いた高位励起状態からのイオン化ダイナミクスを測定し<sup>39)</sup>、溶液中のTMPDの光イオン化では有限の寿命をもつ前駆体を経由してラジカルカチオンが生成すること、さらにカチオンの生成速度は溶媒の配向緩和速度に強く依存することを示した。

#### 2.5 生体分子系の光化学過程

超短パルスレーザーを用いた時間分解分光の対象は、光合成システムや光受容タンパク質などの複雑な分子系にも応用されている。これら生体分子系では、光を吸収する発色団部位のフェムト・ピコ秒スケールで進行する異性化反応や電子・エネルギー移動反応により、後続の生体系の機能が発現するものが多い。例えば、光受容タンパク質であるロドプシンでは、レチナールの光異性化反応がトリガーとなりタンパク質全体の構造変化を誘起することにより視覚が発現している。光合成ではクロロフィル色素の電子・エネルギー移動反応が初期過程となる。また、Dronpaに代表される蛍光性タンパク質はフォトクロミック反応に基づく蛍光のON/OFFスイッチング特性をもち、RESOLFTなどの超解像イメージングの蛍光色素として応用されている。これらの生体分子系の初期過程の解明やより優れた蛍光タンパク質の設計指針の取得を目的として、種々の時間分解計測法を駆使したダイナミクス研究が精力的に行われている。

Ogilvieら<sup>40)</sup>は光合成細菌の反応中心を対象に二次元電子分光を適用し、その結果に基づいて電荷分離状態の生成に至る反応経路を明らかにしている。筆者のグループ

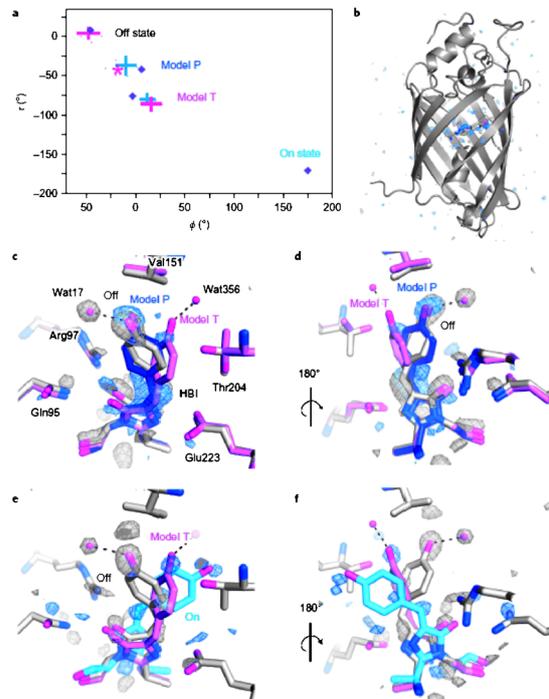


図3 フェムト秒時間分解X線回折測定より明らかになった光励起による緑色蛍光タンパク質の構造変化 Reprinted with permission from ref 45. Copyright 2017 Springer Nature.

でも光合成の鍵となる光化学系II複合体における励起子消滅ダイナミクスを報告している。光受容性タンパク質へのレーザー分光の適用例として、田原ら<sup>42)</sup>は光励起後任意の遅延時間における分子構造を可視化できるインパルス誘導ラマン分光を用い、イエロープロテインの光励起に伴い、周辺アミノ酸残基との水素結合が弱まり構造変化が進行することを報告している。発色団部位と周辺残基が関与する低周波数の振動モードの役割は緑色蛍光タンパク質でも報告されており、フェムト秒誘導ラマン分光<sup>43)</sup>や時間分解赤外吸収分光<sup>44)</sup>を用いた構造化学研究が展開されている。結合距離や結合角などのより直接的な構造情報を得ることを目的として、X線自由電子レーザー光源による時間分解X線回折法を用いた観測も行われている<sup>45)46)</sup>。比較的高い励起光強度が必要となるなど課題もあるが、図3に示すように光励起後の分子構造を曖昧さなく議論できる点で強力な計測手法といえる。一方、寺嶋ら<sup>47)</sup>は過渡回折格子法を利用し、光照射に伴う光受容タンパク質のエネルギー変化や体積変化を議論している。この手法は広範な時間スケールかつ光吸収や発光に頼らない計測手法であり、初期過程により誘起されるタンパク質全体の後続の構造変化や発色団から離れた部位に起こる変化を可視化できる方法として用いられる<sup>48)</sup>。

## 2・6 超短パルスレーザーを用いた高位電子励起状態の反応挙動と制御

凝縮相における多原子分子の場合、最低励起一重項状態 ( $S_1$  状態) より高い電子励起状態へ光励起しても、内部転換により  $S_1$  状態へ迅速に失活するため、励起状態における化学反応は通常  $S_1$  状態からのみ進行する。これはカシャ則として知られ、アズレンやポルフィリンなどの古典的な例外はあるものの基本的には利用できる電子励起状態は  $S_1$  状態に限られる。しかし、近年数百フェムト秒の有限の高位電子励起状態の寿命の間に、選択的に化学反応が進行する例が続々と報告されており<sup>49)</sup>、新規反応の開拓やメカニズム解明の観点から研究が展開されている。異性化反応の例としては、筆者ら<sup>50)51)</sup>は上述のジアリールエテン誘導体やフルギド誘導体について、1光子開環反応量子収率が小さな誘導体を可視2光子励起により高位励起状態に遷移させると、最低反応収率が50~90%まで増強されることを見だし、フェムト秒多色励起光を用い電子状態選択的に高位励起状態の反応性を探索した。その結果、このような反応の支配因子が電子状態の対称性であることを明らかにしている。同様な高位励起状態における高効率な反応は、プロトン移動反応についても報告例がある。Chouら<sup>52)</sup>は紫外光により遷移した高位励起状態から  $S_1$  状態より高い収率でプロトン移動反応が進行することを報告している。このような多光子吸収により生成する高位励起状態に特異な反応の開拓は、コヒーレント制御にも関連する。光パルスの位相や時間波形を制御し化学反応の生成物や反応経路を操作するコヒーレント制御は、今までは単純な構造をもつ分子系に対して適用されるこ

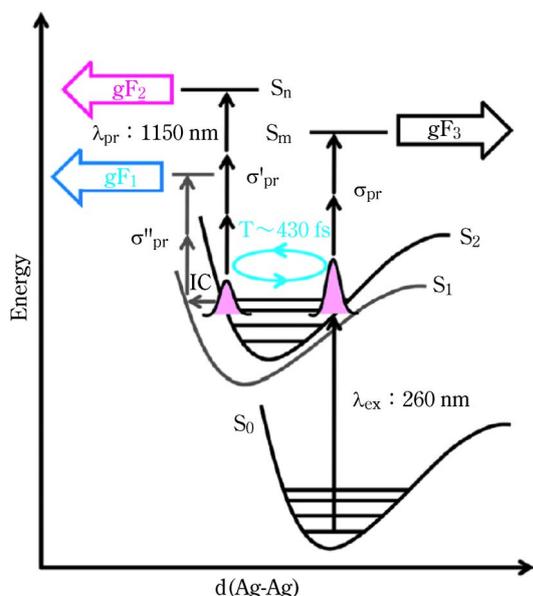


図4 中間状態に形成した振動コヒーレンスが関与する銀二核錯体のフラグメンテーション Reprinted with permission from ref 53. Copyright 2018 American Chemical Society.

とが多かったが、ここ数年、数十原子からなる比較的構造自由度の大きな分子系でも実現されている。たとえば、Riehnら<sup>53)</sup>は図4に示すように気相系で一つ目の光パルスにより励起状態に形成した振動コヒーレンスに同期して二つ目の光パルスを照射することにより、振動の自由度を利用して光誘起フラグメンテーションの量を制御している。通常凝縮相では光励起により生成した電子状態や振動状態のコヒーレンスは周囲媒体との相互作用により失われやすいためコヒーレント制御は困難とされているが、多光子励起条件では、光パルスのチャープなどの時間特性を変調することにより、もしくは反応量を指標とする遺伝的アルゴリズムによるパルス波形の最適化により、レチナルなどの生体分子に代表されるような多自由度複雑分子においても反応の増強、抑制が達成されている<sup>54)55)</sup>。カシャ則の起源は高位励起状態から  $S_1$  状態への内部転換の速度定数が大きいことであるが、上記の種々の現象のように、個々の電子状態固有の反応性により化学反応の速度定数が大きい場合には、高位励起状態からの反応も起こり得る。

## 3 おわりに

最初にも述べたように、NorrishとPorterの最初の報告から70年の間に時間分解測定法は励起光源や計測手法の開発に伴い時間分解能を向上させるとともに、計測対象とする物質系や現象も変化してきた。パルスレーザーも1960年代から1980年代までは安定なものも少なく信頼性の高い測定は困難であったが、1980年代後半頃から安定なフェムト秒レーザー光源が登場し、時間分解能、測定結果の信頼性が格段に向上した。また新たな測定手法が開発され、より詳細な知見の取得も可能となっている。その結果、ここ数年の研究の中には、より短時間の現象の探索のみならず、古くから研究されてきたにもかかわらずその詳細が不明であったが、最近になって初めてその機構が解明された例も存在する。最近では100 fs程度の時間分解能の過渡吸収(時間分解電子スペクトル)の測定装置も市販されており、必ずしも高い専門知識がなくても測定が可能となっている。そのため、一般的には、超短時間領域の研究者の対象は、より短時間で進行する現象の解明、詳細な計測法の開拓と応用、また単なる観測ではなくパルス光によってのみ可能となる反応の制御へと移行しつつあり、これらの結果から新たな展開が可能となることを期待している。

謝辞 この稿をまとめるにあたり、私達の研究室の博士後期課程大学院生の古賀雅史、長坂龍洋の両氏には協力をいただいた。ここに記して感謝申し上げます。

## 文献

- 1) R. G. W. Norrish, G. Porter : *Nature*, **164**, 658 (1949).

- 2) G. Porter : *Proc. Roy. Soc. London A*, **200**, 284 (1950).
- 3) M. Nisoli, P. Declava, F. Calegari, A. Palacios, F. Martín : *Chem. Rev.*, **117**, 10760 (2017).
- 4) XXI International Conference on Ultrafast Phenomena 2018 (UP 2018), available from (<https://www.epj-conferences.org/articles/epjconf/abs/2019/10/contents/contents.html>), (accessed 2019-06-25).
- 5) T. Elsaesser : *Chem. Rev.*, **117**, 10621 (2017).
- 6) 水野一彦, 宮坂 博, 池田 浩(編) : “光化学フロンティア”, (2018), (化学同人).
- 7) A. Seilmeier, W. Kaiser : “*Ultrashort Laser Pulses and Applications*”, Edited by W. Kaiser, p. 279 (1988), (Springer, Berlin)
- 8) C. Ferrante, E. Pontecorvo, G. Cerullo, M. H. Vos, T. Scopigno : *Nat. Chem.*, **8**, 1137 (2016).
- 9) N. Mataga, Y. Kaifu, M. Koizumi : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **28**, 690 (1955).
- 10) E. Lippert : *Z. Elektrochem.*, **61**, 962 (1957).
- 11) T. Kumpulainen, A. Rosspeintner, E. Vauthey : *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 8815 (2017).
- 12) E. Takeuchi, M. Muramatsu, T. Katayama, Y. Yoneda, S. Ito, Y. Nagasawa, H. Miyasaka : *J. Phys. Chem. C*, **120**, 14502 (2016).
- 13) C. Lambert, F. Koch, S. F. Völker, A. Schmiedel, M. Holzapfel, A. Humeniuk, M. I. S. Röhr, R. Mitric, T. Brixner : *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 7851 (2015).
- 14) J. Dostál, F. Fennel, F. Koch, S. Herbst, F. Würthner, T. Brixner : *Nat. Commun.*, **9**, 2466 (2018).
- 15) M. Ferretti, R. Hendrikx, E. Romero, J. Southall, R. Cogdell, V. Novoderezhkin, G. Scholes, R. van Grondelle : *Sci. Rep.*, **6**, 20834 (2016).
- 16) M. Reinhard, G. Auböck, N. A. Besley, I. P. Clark, G. M. Greetham, M. W. D. Hanson-Heine, R. Horvath, T. S. Murphy, T. J. Penfold, M. Towrie, M. W. George, M. Chergui : *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 7335 (2017).
- 17) A. Mandal, J. D. Schultz, Y.-L. Wu, A. F. Coleman, R. M. Young, M. R. Wasielewski : *J. Phys. Chem. Lett.*, **10**, 3509 (2019).
- 18) J. Sung, A. Nowak-Król, F. Schlosser, B. Fimmel, W. Kim, D. Kim, F. Würthner : *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 9029 (2016).
- 19) N. T. La Porte, J. F. Martinez, S. Hedström, B. Rudsteyn, B. T. Phelan, C. M. Mauck, R. M. Young, V. S. Batista, M. R. Wasielewski : *Chem. Sci.*, **8**, 3821 (2017).
- 20) S. Rafiq, G. Scholes : *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 708 (2019).
- 21) D. P. Hoffmann, R. A. Mathies : *Acc. Chem. Res.*, **49**, 616 (2016).
- 22) K. Inoue, S. Ito, Y. Kato, Y. Nomura, M. Shibata, T. Uchihashi, S. P. Tsunoda, H. Kandori : *Nat. Commun.*, **7**, 13415 (2016).
- 23) P. Zhou, K. Han : *Acc. Chem. Res.*, **51**, 1681 (2018).
- 24) W. Heo, N. Uddin, J. W. Park, Y. M. Rhee, C. H. Choi, T. Joo : *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 18243 (2017).
- 25) F. Dahms, B. P. Fingerhut, E. T. J. Nibbering, E. Pines, T. Elsaesser : *Science*, **357**, 491 (2017).
- 26) P. Goyal, S. Hammes-Schiffer : *ACS Energy Lett.*, **2**, 512 (2017).
- 27) G. A. Parada, Z. K. Goldsmith, S. Kolmar, B. P. Rimgard, B. Q. Mercado, L. Hammarström, S. Hammes-Schiffer, J. M. Mayer : *Science*, **364**, 471 (2019).
- 28) M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, S. Kobatake : *Chem. Rev.*, **114**, 12174 (2014).
- 29) Y. Ishibashi, T. Umesato, M. Fujiwara, K. Une, Y. Yoneda, H. Sotome, T. Katayama, S. Kobatake, T. Asahi, M. Irie, H. Miyasaka : *J. Phys. Chem. C*, **120**, 1170 (2016).
- 30) H. Sotome, T. Nagasaka, K. Une, S. Morikawa, T. Katayama, S. Kobatake, M. Irie, H. Miyasaka : *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 17159 (2017).
- 31) C. L. Ward, C. G. Elles : *J. Phys. Chem. A*, **118**, 10011 (2014).
- 32) Y. Li, J. L. P. Lustres, H.-R. Volpp, T. Buckup, T. Kolmar, A. Jaeschke, M. Motzkus : *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 22867 (2018).
- 33) K. Seo, I. Eom, S. Shim, C. H. Kim, T. Joo : *Bull. Korean Chem. Soc.*, **40**, 352 (2019).
- 34) E. Pontecorvo, C. Ferrante, C. G. Elles, T. Scopigno : *J. Phys. Chem. B*, **118**, 6915 (2014).
- 35) D. T. Valley, D. P. Hoffman, R. A. Mathies : *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 9231 (2015).
- 36) A. R. Attar, A. Bhattacharjee, C. D. Pemmaraju, K. Schnorr, K. D. Closser, D. Prendergast, S. R. Leone : *Science*, **356**, 54 (2017).
- 37) T. J. A. Wolf, D. M. Sanchez, J. Yang, R. M. Parrish, J. P. F. Nunes, M. Centurion, R. Coffee, J. P. Cryan, M. Gühr, K. Hegazy, A. Kirrander, R. K. Li, J. Ruddock, X. Shen, T. Vecchione, S. P. Weathersby, P. M. Weber, K. Wilkin, H. Yong, Q. Zheng, X. J. Wang, M. P. Minitti, T. J. Martinez : *Nat. Chem.*, **11**, 504 (2019).
- 38) Y. Hirata, M. Ichikawa, N. Mataga : *J. Phys. Chem.*, **94**, 3872 (1990).
- 39) M. Koga, Y. Yoneda, H. Sotome, H. Miyasaka : *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **21**, 2889 (2019).
- 40) A. Niedringhaus, V. R. Polichta, R. Sechrista, A. Konara, P. D. Laible, D. F. Bocian, D. Holtend, C. Kirmaier, J. P. Ogilvie : *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **115**, 3563 (2018).
- 41) Y. Yoneda, T. Katayama, Y. Nagasawa, H. Miyasaka, Y. Umena : *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 11599 (2016).
- 42) H. Kuramochi, S. Takeuchi, K. Yonezawa, H. Kamikubo, M. Kataoka, T. Tahara : *Nat. Chem.*, **9**, 660 (2017).
- 43) C. Fang, L. Tang, B. G. Oscar, C. Chen : *J. Phys. Chem. Lett.*, **9**, 3253 (2018).
- 44) S. P. Laptinok, A. A. Gil, C. R. Hall, A. Lukacs, J. N. Iuliano, G. A. Jones, G. M. Greetham, P. Donaldson, A. Miyawaki, P. J. Tonge, S. R. Meech : *Nat. Chem.*, **10**, 845 (2018).
- 45) N. Coquelle, M. Sliwa, J. Woodhouse, G. Schirò, V. Adam, A. Aquila, T. R. M. Barends, S. Boutet, M. Byrdin, S. Carbajo, E. D. la Mora, R. B. Doak, M. Feliks, F. Fieschi, L. Foucar, V. Guillon, M. Hilpert, M. S. Hunter, S. Jakobs, J. E. Koglin, G. Kovacsova, T. J. Lane, B. Lévy, M. Liang, K. Nass, J. Ridard, J. S. Robinson, C. M. Roome, C. Ruckebusch, M. Seaberg, M. Thepaut, M. Cammarata, I. Demachy, M. Field, R. L. Shoeman, D. Bourgeois, J.-P. Colletier, I. Schlichting, M. Weik : *Nat. Chem.*, **10**, 31 (2018).
- 46) H. Ki, K. Y. Oang, J. Kim, H. Ihee : *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **68**, 473 (2017).
- 47) M. Kondoh, M. Terazima : *Photochem. Photobiol.*, **93**, 15 (2017).
- 48) C. Yang, S. O. Kim, Y. Kim, S. R. Yun, J. Choi, H. Ihee : *J. Phys. Chem. B*, **121**, 769 (2017).
- 49) A. P. Demchenko, V. I. Tomlin, P.-T. Chou : *Chem. Rev.*,

117, 13353 (2017).

- 50) T. Nagasaka, T. Kunishi, H. Sotome, M. Koga, M. Morimoto, M. Irie, H. Miyasaka : *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 19776 (2018).
- 51) T. Nagasaka, H. Sotome, Y. Yoshida, Y. Yokoyama, H. Miyasaka : *J. Phys. Chem. C*, **122**, 24987 (2018).
- 52) H.-W. Tseng, J.-Y. Shen, T.-Y. Kuo, T.-S. Tu, Y.-A. Chen, A. P. Demchenko, P.-T. Chou : *Chem. Sci.*, **7**, 655 (2016).
- 53) S. V. Kruppa, F. Bappler, C. Holzer, W. Klopfer, R. Diller, C. Riehn : *J. Phys. Chem. Lett.*, **9**, 804 (2018).
- 54) K. Paul, P. Sengupta, E. D. Ark, H. Tu, Y. Zhao, S. A. Boppart : *Nat. Phys.*, **13**, 1111 (2017).
- 55) M. Liebel, P. Kukura : *Nat. Chem.*, **9**, 45 (2017).



五月女 光 (Hikaru SOTOME)

大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻 (〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1-3)。東北大学大学院理学研究科化学専攻博士後期課程修了。博士 (理学)。《現在の研究テーマ》時間分解レーザー・X線分光法による凝縮相における光機能性材料の反応ダイナミクスの解明。《趣味》料理・読書。



宮坂 博 (Hiroshi MIYASAKA)

大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻 (〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1-3)。大阪大学大学院基礎工学研究科博士後期課程修了。工学博士。《現在の研究テーマ》凝縮系化学反応の超高速時間分解分光による機構解明, レーザー多光子吸収過程による反応スイッチング, レーザー光子場における新規物性の探索。《主な著書》“光化学フロンティア 未来材料を生む有機化学の基礎”, (化学同人)。《趣味》写真撮影, 料理, ワイン, ビール。  
E-mail : miyasaka@chem.es.osaka-u.ac.jp

## 原稿募集

ロータリー欄の原稿を募集しています

### 内容

談話室：分析化学, 分析方法・技術, 本会事業 (会誌, 各種会合など) に関する提案, 意見, 質問などを自由な立場で記述したものを。

インフォメーション：支部関係行事, 研究懇談会, 国際会議, 分析化学に関連する各種会合の報告, 分析化学に関するニュースなどを簡潔にまとめたものを。

掲示板：分析化学に関連する他学協会, 国公立機関の主催する講習会, シンポジウムなどの予告・お知らせを要約したものを。

### 執筆上の注意

1) 原稿量は 1200~2400 字 (但し, 掲示板は

400 字) とします。2) 図・文献は, 原則として使用しないでください。3) 表は, 必要最小限にとめてください。4) インフォメーションは要点のみを記述してください。5) 談話室は, 自由投稿欄ですので, 積極的発言を大いに歓迎します。

◇採用の可否は編集委員会にご一任ください。原稿の送付および問い合わせは下記へお願いします。

〒141-0031 東京都品川区西五反田 1-26-2  
五反田サンハイツ 304 号  
(公社)日本分析化学会「ぶんせき」編集委員会  
〔電話：03-3490-3537〕