

2 レーザー光照射によるフルオレン誘導体の光子イオン化*

原 道寛^{*1}, 林 汰良^{*2}, 箕崎 知香^{*3}

Photo Ionization of 2-(9,9'-spirobifluorene-2-yl)-9,9'-spirobifluorene by Using Two-Laser Irradiation

Michihiro HARA^{*1}, Taira HAYASHI^{*2}, Chika MINOSAKI^{*3}

^{*1} Faculty of Environmental and Information Sciences, Department of Environmental and Food Sciences

Two-photon ionization of 2-(9,9'-spirobifluorene-2-yl)-9,9'-spirobifluorene ((Fl₂)₂) in the presence of cyclodextrin (CD) was investigated by using a 266-nm laser pulse or 266- and 532-nm laser pulses (266*532-nm). Measured photoionization efficiency of (Fl₂)₂/CD was compared with the previous results obtained by using a 266-nm laser pulse. The ionization yield (Y_{ion}) obtained with the 266*532-nm laser was 1.4-2.4 times higher than that with the 266-nm laser, suggesting that photoionization of (Fl₂)₂ proceeds through stepwise excitation by the 266- and 532-nm laser pulses. Moreover, the Y_{ion} of (Fl₂)₂/CD showed different features compared with those obtained with the 266-nm laser pulse and 266*532-nm laser pulses, respectively. It was suggested that the slope of the transient absorbance given as a function of laser intensity can be attributed to difference in the 2-stepwise ionization processes of (Fl₂)₂/β-CD and (Fl₂)₂/γ-CD, and the 3-stepwise processes of (Fl₂)₂/α-CD for irradiation of (Fl₂)₂ with the 266*532-nm laser. Consequently, we revealed the external light-stimulation of the molecular machine under UV-A irradiation combined with visible light.

Key Words : Fluorene, Cyclodextrin, Inclusion Complex, Two-Laser Irradiation, Three-photon absorption

1. 緒 言

ノーベル賞を受賞したフェリング教授は1999年に光照射によって一方向だけに回転する光駆動型分子モーターを世界で初めて合成し、分子モーターを一斉に回転させることで、分子レベルの回転力をマクロスケールに伝達できることを示した⁽¹⁾。このように分子マシンの実現に向けて、合成的アプローチが主に行われている。この際、外部刺激に光を用いた光応答性分子の導入に関しては、汎用性のある分子マシンが世に出るまでには多くの基礎研究が必要であると思われるが、その一翼となる光応答性分子の研究において、生体高分子であるDNAや単結晶の物性変化など、近年の自己集合体の研究の発展は目に見える形となってきた。本研究では合成によるアプローチではなく、光照射技術と分子との相互作用に注目した。現在、レーザー光は物理学や化学領域で多くの研究者に利用されている。2018年、アーサー・アシュキン博士は「光ピンセット」⁽²⁻⁴⁾でノーベル賞を受賞した例に見られるように、分子モーターとしてタンパク質を活用するなど、生態分野でも光応答性分子の研究が展開されている。光による外部応答の応用の観点からは、色素増感太陽電池や有機電界効果トランジスタなどが報告されており、光照射による電流の制御や回路の書き換えなどが達成されている^(5,6)。しかし、いずれも一つのレーザーの使用がメインであり、光ピンセットでも多種のレーザーを同時に使うなどの研究には今後期待されるところが大きい。

さて、レーザーは1960年に実現され、様々な使い方がされてきており、人類が初めて手にした人工の光

* 原稿受付 2019年3月29日

^{*1} 環境情報学部 環境・食品科学科

^{*2} 環境情報学部 環境・食品科学科 学生

^{*3} 応用理工学専攻 大学院生

E-mail: hara@fukui-ut.ac.jp

である。我々は2003年には3波長のレーザー光を組み合わせた有機化合物の化学反応の制御のプロトタイプを成功させ、2016年以降、2波長のレーザー光を用いた有機分子のレーザー光分解（2光子イオン化, TPI）過程を報告し、その制御を実現している。また、近年、大阪大学の宮坂教授らのグループがピコ秒のレーザーを用いて閉環型ジアリールエテン⁽⁷⁻⁹⁾に対して2段階の励起をすることで効率よく開環型に異性化できることを報告している。これに対して、我々はフォトクロミック分子で最も身近な分子の一つであるアゾベンゼンに対してナノ秒レーザーを用い光異性化の多段階励起による効率変化を報告している⁽¹⁰⁾。現在、我々の研究室では多レーザー光を操作し、光照射源として使用できる環境が整っている。また、この光操作の有効性が分子マシンなどへの実用化を目的として、過渡吸収測定より導かれたメカニズムをもとに、フォトクロミック分子や有機化合物の光イオン化過程から外部刺激部分の開発を目的に光反応制御の検討をおこなっている⁽¹⁰⁻¹⁷⁾。

このような研究背景をもとに今回は、多環芳香族化合物であるフルオレン誘導体(FI)に着目した光制御を行った。この誘導体は、機能性デバイス開発において用いる材料として知られている。産業用分子の一つで有機ELなどの発光層として用いられて研究されている物質を用いてレーザー光照射をしてイオン化を行った。FIの吸収は、基底状態(S_0)から励起一重項状態(S_1)への遷移($S_0 \rightarrow S_1$ 遷移)に加え、 S_1 から高励起状態(S_n)への遷移($S_1 \rightarrow S_n$ 遷移)が報告されている。2レーザー光を用いた研究を行って、 $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移に紫外光(266 nm)と $S_1 \rightarrow S_n$ 遷移に可視光(532 nm)の2つの遷移に対応したレーザー光を用いたFIのTPI過程を検討した。 $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移にかかわらない可視光を用いて、選択的に $S_1 \rightarrow S_n$ 遷移を励起することでイオン化収率(Y_{ion})の増大を明らかにしている。

今回の実験では、紫外域の波長266 nmおよび可視域の波長532 nmのレーザー光を選定し、両レーザー光の同時照射(266*532-nm)によるTPI実験を実施した。シクロデキストリン(CD)水溶液中における2-(9,9'-spirobifluorene-2-yl)-9,9'-spirobifluorene ((**Fl**)₂, Fig. 1)を対象とした光イオン化の研究は、266-nmレーザー光によるTPIとしてすでに報告している。このため、今回はCD水溶液中における(**Fl**)₂を対象とした。また、本研究では、先行研究において明らかとなっている266-nmレーザー光による結果と比較し、レーザー強度依存性の確認を行った。これらは、FIのTPIに及ぼす266*532-nmレーザー光照射の影響を検討し、励起状態を含むメカニズムの解明を行った。

これらの結果は、266*532-nmレーザー光照射を用いることで、光駆動型分子モーターの S_0 に532 nmの吸収がなくても S_1 を経た高励起状態を生成することができ、266*532-nmレーザー光のような多レーザー光を用いて分子モーターの光応答部位の制御の可能性を広げると考えられる。

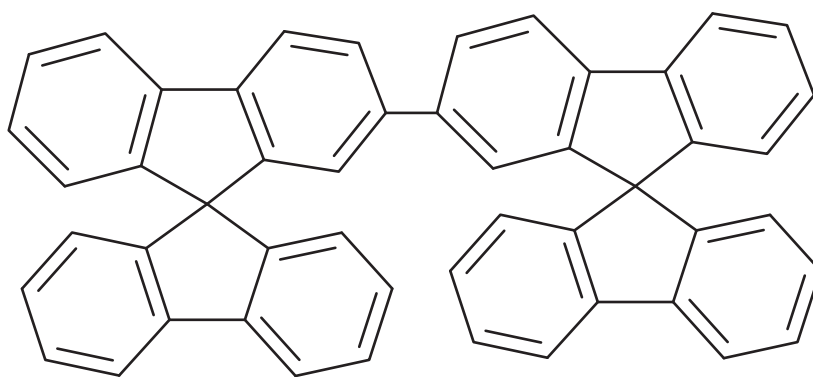


Fig. 1 Molecular structure of 2-(9,9'-spirobifluorene-2-yl)-9,9'-spirobifluorene.((**Fl**)₂).

2. 実験方法

アセトニトリル(CH_3CN : 和光純薬株式会社, 純度99%以上, 分光分析用)を溶媒として(**Fl**)₂(東京化成工業株式会社)を溶解した溶液と水(H_2O)で3種のCD(α -CD, β -CD(ナカライテスク株式会社)ならびに γ -CD(関東化学株式会社))を溶解した2つの水溶液をそれぞれ1:9の体積比で混合し、(**Fl**)₂とCDとの包接錯体((**Fl**)₂/CD)を調製した。(**Fl**)₂およびCDの濃度はそれぞれ 8.0×10^{-5} Mおよび 1.0×10^{-2} Mとした。 H_2O は超

純水製造装置：(sartorius stedim biotech, arium 611DI) を用いて得られた超純水を使用した。全ての試薬は購入したものをそのまま使用した。調製した試料溶液の吸収スペクトルならびに蛍光スペクトルをそれぞれ分光光度計 (HITACHI, U-3310), 蛍光分光光度計 (Perkin Elmer, LS55) を用いて測定した。吸収スペクトルの観測波長は 200-800 nm の範囲とした。また、蛍光スペクトルは励起波長を 266 nm, 観測波長を 200-800 nm の範囲に設定し、倍波の影響を避けるため Cut-Off フィルター 290 nm と 515 nm のフィルターを用いて行った。レーザーフラッシュフォトリシス法は、照射源として Nd:YAG レーザー (Spectra-Physics, GCR-130-10/PRO-250-10) を基本波とし、第四高調波 (266 nm, 20 mJ pulse⁻¹, FWHM = 5 ns) および第二高調波 (532 nm, 500 mJ pulse⁻¹, FWHM = 5 ns) を発生させた。レーザー光は集光して用いた。また、観測光としてキセノンランプを使用し、石英セルに入れた試料溶液はレーザー光とキセノンランプの交差する位置においた。(Fl₂)₂/CD 中での 266 nm での Abs. 値 (Abs.₂₆₆) は 0.1 以下にした。光子イオン化によって水和電子 (e_{aq}⁻) の過渡吸収 (ΔAbs.) を観測するために観測波長は 720 nm とした。ここで、レーザー光照射直後は e_{aq}⁻ の吸収と (Fl₂)₂ のトリプレット-トリプレット吸収 (T-T Abs.) が重なって観測される可能性があるため、ΔAbs. 値はレーザー光照射から 1.5 μs 後の値を用いた。その後、得られた ΔAbs. 値を用いてイオン化量子収率 Φ_{ion} (e_{aq}⁻ の濃度 / 吸収光子数) および Y_{ion} (e_{aq}⁻ の濃度 / (Fl₂)₂ の濃度) を求めた。吸収光子数はアクチノメーターとして用いたベンゾフェノンの T-T Abs. より求めた⁽⁹⁻¹²⁾。また、以前に報告した標準偏差式を用いて Φ_{ion} の確率誤差を算出した⁽¹³⁾。ちなみに、水和電子の寿命は、ナノ秒オーダーを有するといわ

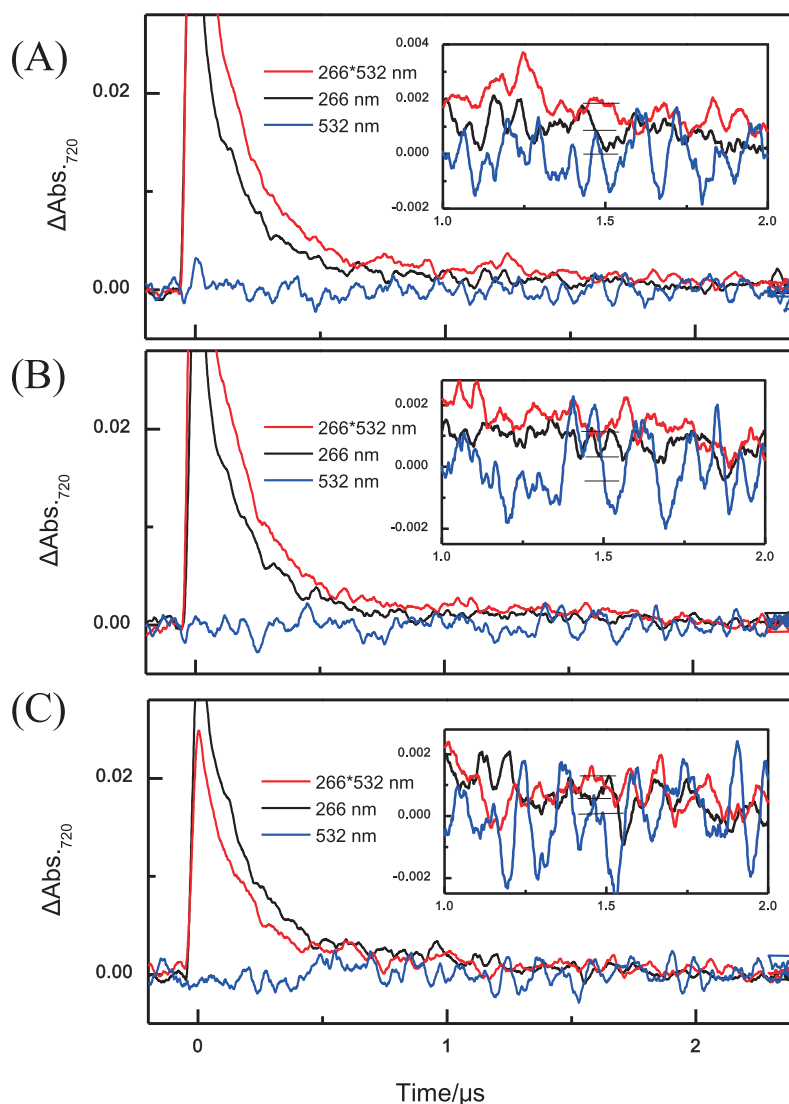


Fig. 2 Time profiles of $\Delta\text{Abs.}$ of (Fl₂)₂/CD in H₂O/CH₃CN (9:1 v/v) obtained by using 266- and 266*532-nm laser pulses. Insets show the enlarged curves for $\Delta\text{Abs.}$ between 1 and 2 μs. (A) (Fl₂)₂/α-CD, (B) (Fl₂)₂/β-CD, and (C) (Fl₂)₂/γ-CD.

Table 1 Ionization yields (Y_{ion}) of $(\text{Fl}_2)_2/\text{CD}$ in $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ (9:1 v/v) obtained by using 266- and 266*532-nm laser pulse.

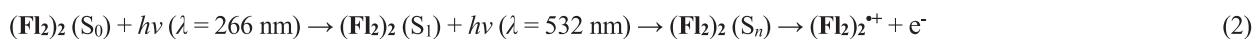
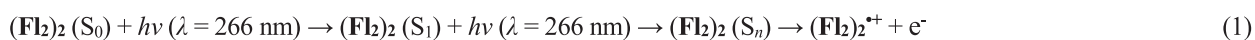
CD	Y_{ion}^{266} (%)	$Y_{\text{ion}}^{266*532}$ (%)	$Y_{\text{ion}}^{266*532}/Y_{\text{ion}}^{266}$
α -CD	1.5	3.6	2.4
β -CD	0.8	1.6	2.0
γ -CD	1.2	1.8	1.4

れているため、収率は誤差範囲 10%程度であると考えられる。また、266*532-nm レーザー光を用いて各 CD 共存下における $(\text{Fl}_2)_2$ に対する $\Delta\Delta\text{Abs.}$ ($\Delta\text{Abs.}^{266*532}-\Delta\text{Abs.}^{266}$) 値のレーザー強度依存性を調べた。イオン化が起こることを確認するためにイオン化ポテンシャル(IP)は、サイクリックボルタンメトリーを用いて測定した。

3. 結果・考察

3.1 266*532-nm レーザー光照射による $(\text{Fl}_2)_2/\text{CD}$ のTPI

$(\text{Fl}_2)_2/\alpha$ -CD, $(\text{Fl}_2)_2/\beta$ -CD ならびに $(\text{Fl}_2)_2/\gamma$ -CD に 266-nm レーザー光照射をした際に得られた e_{aq}^- の $\Delta\text{Absm.}$ をそれぞれ Fig. 2(A), (B), (C)(黒の曲線)に示す。266-nm レーザー光照射の効果を評価するために、 Φ_{ion} を求めた結果、 $(\text{Fl}_2)_2/\alpha$ -CD, $(\text{Fl}_2)_2/\beta$ -CD, $(\text{Fl}_2)_2/\gamma$ -CD に対する Φ_{ion} は 1.2%, 1.4%, 1.2% となった。また、 $(\text{Fl}_2)_2/\text{CD}$ に 266*532-nm レーザー光照射をした際に得られた e_{aq}^- の $\Delta\text{Abs.}$ も観測された(Fig. 2 赤の曲線)。ここで、266*532-nm レーザー光照射によって得られた e_{aq}^- の $\Delta\text{Abs.}$ は、266-nm レーザー光照射の場合と比較して増大し、 Y_{ion} も 266-nm レーザー光照射時よりも 266*532-nm レーザー光照射時の Y_{ion} が増大している事が分かる。266*532-nm レーザー光照射の効果を評価するために、 Y_{ion} およびその増大率 ($Y_{\text{ion}}^{266*532}/Y_{\text{ion}}^{266}$) を算出した結果、 $(\text{Fl}_2)_2/\alpha$ -CD, $(\text{Fl}_2)_2/\beta$ -CD, $(\text{Fl}_2)_2/\gamma$ -CD の Y_{ion}^{266} はそれぞれ 1.5%, 0.8%, 1.2% となった。また、266*532-nm レーザー光照射の場合における $(\text{Fl}_2)_2/\alpha$ -CD, $(\text{Fl}_2)_2/\beta$ -CD, $(\text{Fl}_2)_2/\gamma$ -CD の $Y_{\text{ion}}^{266*532}$ はそれぞれ 3.6%, 1.6%, 1.8% となり、生成倍率は 2.4 倍, 2.0 倍, 1.4 倍と増大することが明らかになった (Table 1)。ここで、532-nm レーザー光照射のみでは $(\text{Fl}_2)_2$ の e_{aq}^- の $\Delta\text{Abs.}$ が観測されず、光イオン化が起こっていないと判断できる。このような結果より、266*532-nm レーザー光照射による Y_{ion} の増大は、266-nm レーザー光照射により S_1 が生成され、引き続いてパルス内で 532-nm レーザー光照射による $S_1 \rightarrow S_n$ 励起が起こった結果生じる TPI 過程によるものであると示唆された(式 1-3, Fig. 3)。



266*532-nm レーザー光照射による $(\text{Fl}_2)_2/\text{CD}$ のTPI過程のエネルギーダイアグラムを Fig. 3 に示す。 S_0 に存在する $(\text{Fl}_2)_2/\text{CD}$ は 266-nm レーザー光を照射されると、 S_1 へ遷移が起こり、ここでさらに 266-nm レーザー光を吸収すると、 S_n に遷移し、IP を超えてイオン化すると考えられる。いずれもレーザー光パルス内で起こる。また、532-nm レーザー光照射による効果は、266-nm レーザー光照射により S_1 に励起された $(\text{Fl}_2)_2/\text{CD}$ が 532-nm レーザー光照射された結果、 $S_1 \rightarrow S_n$ 遷移を経由してイオン化がなされたと考えられる。イオン化過程に関するこれらの考察を確認するため、266*532-nm レーザー光照射を用いた $(\text{Fl}_2)_2/\text{CD}$ の 532-nm レーザー光強度と過渡吸収値の依存性を検討した。 $(\text{Fl}_2)_2/\alpha$ -CD, $(\text{Fl}_2)_2/\beta$ -CD, $(\text{Fl}_2)_2/\gamma$ -CD の 532-nm 光を照

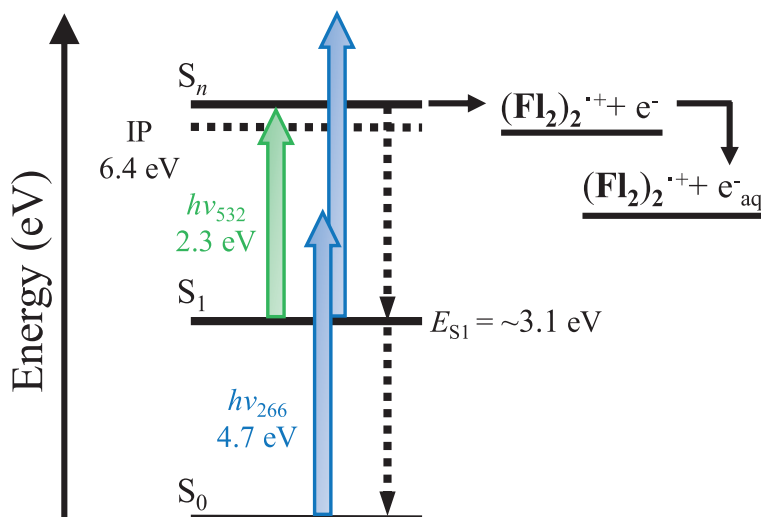


Fig. 3 Energy level diagram of $(\text{Fl}_2)_2$ showing states involved in TPI using 355- and 355*532-nm laser pulse. Colored and dashed arrows show the photoabsorption and energy dissipation, respectively.

射時の $\Delta \text{Abs.}$ の変化量 $\Delta \Delta \text{Abs.}$ とレーザー照射強度との関係を Fig. 4 に示す. このプロットにおける近似曲線の勾配はそれぞれ 1.7, 1.0, 0.8 となった. 式 4 ならび式 5 との比較からわかるように, この勾配はレーザー照射強度の指数を示しており, 2 光子過程の場合は勾配 2, 1 光子過程の場合勾配は 1 である.

$$\Delta \text{Abs} = aI^2 \rightarrow \log \Delta \text{Abs} = \log a + 2 \log I \quad (4)$$

$$\Delta \text{Abs} = aI \rightarrow \log \Delta \text{Abs} = \log a + \log I \quad (5)$$

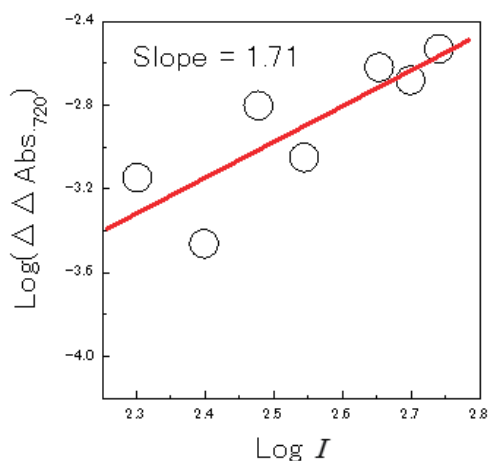


Fig. 4 Plot of $\log(\Delta \Delta \text{Abs}_{720})$ against $\log(I)$ at 532 nm during the two-laser irradiation of $(\text{Fl}_2)_2/\alpha\text{-CD}$.

$S_1 \rightarrow S_n$ 遷移経由のイオン化として, $(\text{Fl}_2)_2/\alpha\text{-CD}$, $(\text{Fl}_2)_2/\beta\text{-CD}$, $(\text{Fl}_2)_2/\gamma\text{-CD}$ はそれぞれ, 2 光子過程, 1 光子過程, 1 光子過程と示唆された. ここで, $(\text{Fl}_2)_2/\beta\text{-CD}$, $(\text{Fl}_2)_2/\gamma\text{-CD}$ は $S_1 \rightarrow S_n$ 遷移が 1 光子過程で起こり, 全体として, $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移と合わせて 2 波長 2 光子イオン化であることが確認された. また, 詳細はは

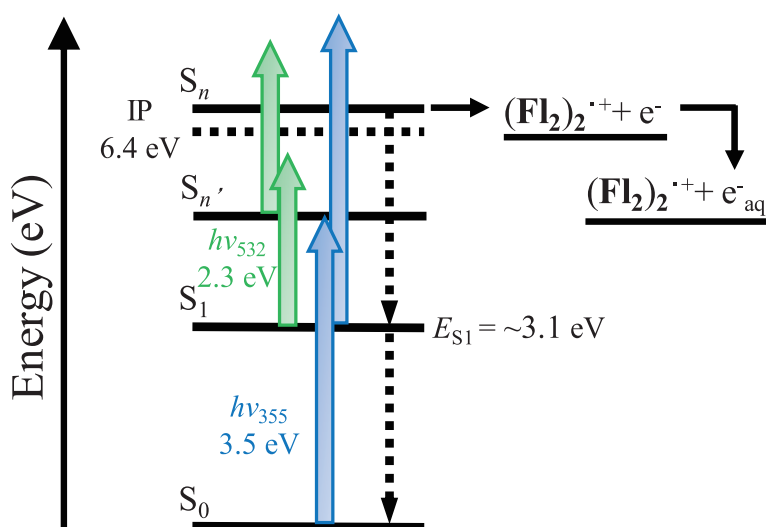


Fig. 5 Energy level diagram of $(\text{Fl}_2)_2$ showing states involved in TPI using 266*532-nm laser pulse. Colored and dashed arrows show the photoabsorption and energy dissipation, respectively.

っきりしていないが、 $(\text{Fl}_2)_2/\alpha\text{-CD}$ では、 $S_1 \rightarrow S_n$ 遷移が 2 光子過程で起こり、全体として $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移と合わせて 2 波長 3 光子イオン化が考えられた。

この結果を明確にするため、関連するエネルギーダイアグラムを Fig.5 に示す。エネルギー的に S_0 より 3.1 eV 上位にある S_1 にある分子に対して、光子エネルギー 2.3 eV をもつ 532-nm 光を照射した場合、IP である 6.4 eV に 1 eV 届かない。しかし、水溶液中では IP が 1.5 eV 下がることが広く知られており、今回の実験で得られた結果は説明できる。これに対して、 $(\text{Fl}_2)_2/\alpha\text{-CD}$ では、266-nm レーザー光 2 光子励起により IP を超えてイオン化したと考えられる。また、266-nm レーザー光照射で S_1 の状態に達したのち、532-nm レーザー光照射により、 $S_n' \rightarrow S_n$ 遷移経路の 2 光子過程が起こったと考えられる。ただ、 $(\text{Fl}_2)_2/\alpha\text{-CD}$ に対してのみは、 $S_1 \rightarrow S_n$ 遷移ならびに $S_n' \rightarrow S_n$ 遷移の 2 段階を経たイオン化過程が考えられる。この場合、溶媒が介在する IP のエネルギー変化を考慮しなくても実験結果は説明ができるので、実質的に 3 段階である可能性が示唆された。

3.2 266-nm レーザー光照射と 266*532-nm レーザー光照射による $(\text{Fl}_2)_2/\text{CD}$ の TPI

先行研究において得た、 $(\text{Fl}_2)_2/\text{CD}$ に対する 266-nm レーザー光照射の場合の Φ_{ion} は、 $(\text{Fl}_2)_2/\alpha\text{-CD}$ 、 $(\text{Fl}_2)_2/\beta\text{-CD}$ 、 $(\text{Fl}_2)_2/\gamma\text{-CD}$ に対してそれぞれ 1.2%、1.4%、1.2%(Fig. 6 (A))と求められており、光照射と CD の効果としては 1 割強の差ではあるが、その中でも $\beta\text{-CD}$ が他の 2 つに対して有用であることが報告されている^(18,19)。本研究において、266*532-nm レーザー光を照射した際に得られた Y_{ion} の増大率は、 $(\text{Fl}_2)_2/\alpha\text{-CD}$ 、 $(\text{Fl}_2)_2/\beta\text{-CD}$ 、 $(\text{Fl}_2)_2/\gamma\text{-CD}$ それぞれ 2.4 倍、2.0 倍、1.4 倍となった(Fig 6. (B))。これは、532-nm を照射することにより、2 割以上の差が見られ CD の効果が観測された。 $(\text{Fl}_2)_2$ のイオン化において、266-nm レーザー光照射時には 1 割の差で $(\text{Fl}_2)_2/\beta\text{-CD}$ を選択的にイオン化し、532-nm レーザー光を加え 266*532-nm レーザー光を照射時には 2 割の差で $(\text{Fl}_2)_2/\alpha\text{-CD}$ を選択的にイオン化できる事が明らかになったと示唆された。

よって、用いるレーザー光の波長を適切に選ぶことで、イオン化を選択的に行うことができ、 S_0 や S_1 を選択的に励起できることが示された。266*532-nm レーザー光のような多レーザー光を用いて分子モーターの光応答部位の制御の可能性を広げ、分子モーターなどの光応答部位に対して光制御技術の 1 つとして利用できると考えられる。

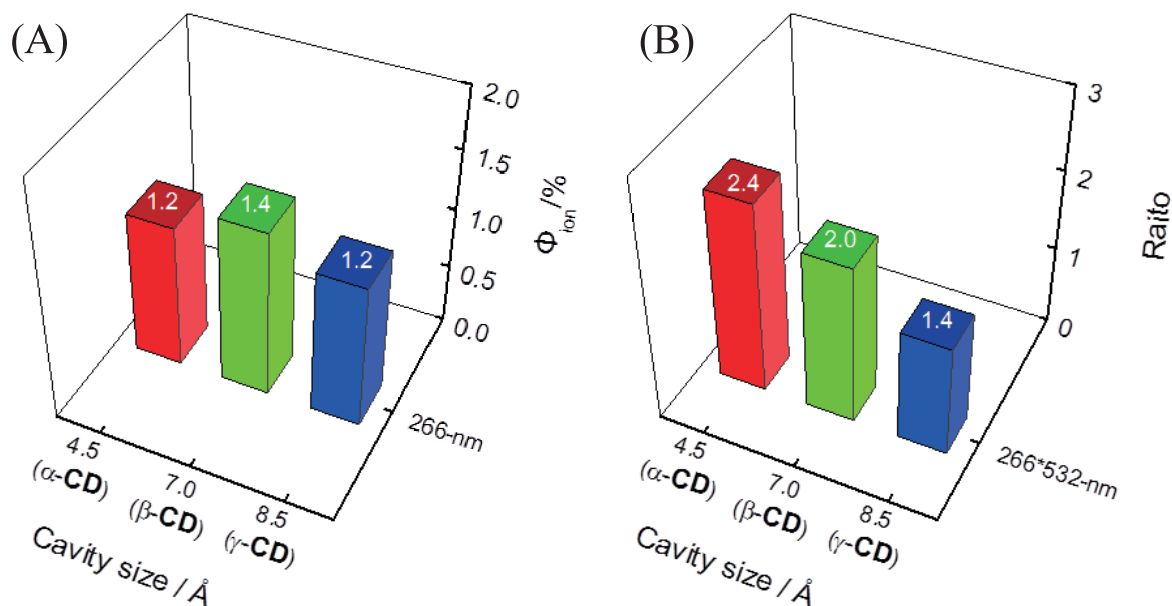


Fig. 6 Ionization quantum yields (Φ_{ion}) (A) and ionization efficiency ($Y_{\text{ion}}^{266*532}$) (B) for $(\text{Fl}_2)_2/\text{CD}$ in $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ (9:1 v/v) obtained by using 266- and 532-nm laser pulses.

4. 結 言

本研究では、266*532-nm レーザー光を用いた $(\text{Fl}_2)_2/\text{CD}$ の TPI 過程を調べた。この中で、 $(\text{Fl}_2)_2/\text{CD}$ レーザー光強度依存性を求め、先行研究の 266-nm レーザー光照射による結果と比較を検討した。266*532-nm レーザー光照射時には、266-nm レーザー光照射時と比較して Y_{ion} が増大することが確認され、この結果が 532-nm レーザー光による $S_1 \rightarrow S_n$ 遷移に起因していることを明らかにした。確認のため、光イオン化のレーザー光強度依存を調べた結果、 $(\text{Fl}_2)_2/\alpha\text{-CD}$ では $S_1 \rightarrow S_n$ 遷移を経由した 2 光子過程である 3(1+2)光子イオン化である事を初めて明らかにした。また、 $(\text{Fl}_2)_2$ に対するイオン化過程においては、 Φ_{ion} は $\beta\text{-CD}$ を選択的にイオン化し、266*532-nm レーザー光照射時には $\alpha\text{-CD}$ 共存下で 3 光子が関与した選択的イオン化の可能性を示唆した。これらの結果は、光機能性材料の光反応制御を促進する作用として有効であり、分子モーターの光応答部位に対する光制御技術の成果として重要なものの 1 つである。

謝 辞

本研究は、2017-2018 年度福井工業大学学科事業費の補助を受けて行ったものである。ここに謝意を表します。

文 献

- (1) R. Eelkema, M. M. Pollard, J. Vicario, N. Katsonis, B. S. Ramon, C. W. M. Bastiaansen, D. J. Broer, and B. L. Feringa, "Nanomotor rotates microscale objects", *Nature*, Vol. 440, (2006), pp. 163.
- (2) A. Ashkin, "Acceleration and Trapping of Particles by Radiation Pressure", *Physical Review Letters*, Vol. 24, (1970), pp156-159"
- (3) A. Ashkin, J. M. Dziedzic, J. E. Bjorkholm, and S. Chu, "Observation of a single-beam gradient force optical trap for dielectric particles", *Optics Letters*, Vol. 11, (1986), 288-290.

- (4) A. Ashkin, J. M. Dziedzic, “Optical trapping and manipulation of viruses and bacteria”, *Science*, Vol. 235, (1987), 4 pp. 1517-1520
- (5) W. Wu, J. Wang, Z. Zheng, Y. Hu, J. Jin, Q. Zhang and J. Hua, “A strategy to design novel structure photochromic sensitizers for dye-sensitized solar cells”, *Scientific Reports*, Vol. 5, (2015), pp. 8592.
- (6) T. Tsuruoka, R. Hayakawa, K. Kobashi, K. Higashiguchi, K. Matsuda and Y. Wakayama, “Laser patterning of optically reconfigurable transistor channels in a photochromic diarylethene layer”, *Nano Letters*, Vol. 16, No. 12 (2016), pp. 7474-7480.
- (7) Y. Ishibashi, T. Umesato, M. Fujiwara, K. Une, Y. Yoneda, H. Sotome, T. Katayama, S. Kobatake, T. Asahi, M. Irie and H. Miyasaka, “Solvent Polarity Dependence of Photochromic Reactions of a Diarylethene Derivative As Revealed by Steady-State and Transient Spectroscopies”, *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 120, No. 2 (2016), pp. 1170-1177.
- (8) H. Sotome, T. Nagasaka, K. Une, C. Okui, Y. Ishibashi, K. Kamada, S. Kobatake, M. Irie and H. Miyasaka, “Efficient Cycloreversion Reaction of a Diarylethene Derivative in Higher Excited States Attained by Off-Resonant Simultaneous Two-Photon Absorption”, *Journal of Physical Chemistry Letters*, Vol. 8, No. 14 (2017), pp. 3272-3276.
- (9) H. Sotome, T. Nagasaka, K. Une, S. Morikawa, T. Katayama, S. Kobatake, M. Irie and H. Miyasaka, “Cycloreversion Reaction of a Diarylethene Derivative at Higher Excited States Attained by Two-Color Two-Photon Femtosecond Pulsed Excitation”, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 139 No. 47 (2017), pp. 17159-17167.
- (10) T. Takeshita, M. Hara, “Photoionization and trans-to-cis isomerization of β -cyclodextrin-encapsulated azobenzene induced by two-color two-laser-pulse excitation”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 193, (2018), pp. 475-479.
- (11) M. Hara, M. Miwa, T. Takeshita and S. Watanabe, “Resonance Two-Photon Ionization of Diarylethene in the Presence of Cyclodextrin”, *International Journal of Photoenergy*, Vol. 2013, No. 2013 (2013), Article ID 374180.
- (12) T. Takeshita, Y. Kasaba and M. Hara, “Resonant two-photon ionization of aromatic hydrocarbons included in cyclodextrins”, *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, Vol. 321, (2016), pp. 128-136.
- (13) T. Takeshita and M. Hara, “Resonance photoionization of a diarylethene derivative in the presence of cyclodextrins using multi-color multi-laser irradiation”, *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, Vol. 310, (2015), pp. 180-188.
- (14) T. Takeshita, H. Kurata and M. Hara, “Improvement of photoionization efficiency of diarylethene-cyclodextrin complexes by using multi-laser pulse excitation”, *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, Vol. 344, (2017), pp. 28-35.
- (15) T. Takeshita, A. Yano, M. Hara. “Light-Driven Proton Release of Spirobenzopyran-Derived Protonated Photomerocyanine in Cyclodextrin Aqueous Solution”, *Chemistry SELECT*, Vol 34, (2017), pp.11288-11292.
- (16) 原道寛, 箕崎知香, 竹下達哉, “2 レーザー光照射によるジアリールエテンの2光子イオン化”, 福井工業大学研究紀要, Vol.48, (2018), pp.75-82.
- (17) 原道寛, 北卓弥, “シクロデキストリンを共存下におけるフルオレン誘導体の2光子イオン化”, 福井工業大学研究紀要, Vol. 40, (2010), pp. 303-310.
- (18) 原 道寛, 川端友也, “シクロデキストリンを用いた水溶液中における 9,9-ジメチルフルオレンの2光子イオン化”, 福井工業大学研究紀要, Vol 42, (2012), pp.435-440.

(2019 年 4 月 26 日受理)