時間および空間分解の測定法開発において考えてきたこと

Things Coming Up to Mind during Development of Time- and Space-resolved Measurements

福村 裕史

Hiroshi Fukumura

During the past 20 years, the author has made effort to expand the region of time- and space-resolved measurements to contribute to physical chemistry. Although his achievements are yet very far from his initially intended goals, the author describes the background of his ideas to begin new research subjects: 1) how fast liquid phase separation occurs; 2) availability of pulsed x-ray to time-resolved measurements; 3) possibility of sub-molecular spectroscopy for chemical reactions. Problems he faced and suggestions for improvements are also presented.

Keywords: phase separation dynamics, time-resolved x-ray diffraction, scanning tunneling microscopy

1. はじめに

物理化学は新しい測定法の開発と共に大きく進んできた。実験を主とする物理化学の研究者は、それぞれの分野で新しい測定法の開発に挑んでいると思う。光化学の分野でいえば、強いフラッシュランプを使って、反応の中間状態のスペクトルを直接に測定できるということを示したポーター (George Porter) 先生の業績は大きい¹。極めて短い時間しか存在しないラジカルや励起状態の電子状態とその振る舞いを調べられるようになって、化学反応の理解はより深まった。その後、超短パルスレーザー技術の進歩に伴って、時間分解測定法は大きく開花することになったが、基本的な概念は今も変わっていない。ここでは約 20 年程度の間、時間分解測定法の魅力にとりつかれて、何とかこの領域を拡大したいと努力を重ねた際に考えたことを記したい。また不均一系を扱う必要性から画像測定法あるいは空間分解測定法にも関わらざるを得なかった。この辺の経緯も記したい。

2. 液体の相分離はどのくらい早いのか

この研究の起源は 1988 年にさかのぼる。当時、京都工芸繊維大学の教授であった増原宏先生に、高分子固体のレーザーアブレーションが起こるメカニズムの解明という課題を頂いた²。各種の時間分解分光法を用いて調べた結果、光を吸収する分子がナノ秒のレーザーパルス幅内で何度も光励起と無輻射失活を繰り返し、高分子固体が急激に高温状態になることが原因とわかった³。各種の形態変化測定法も開発し、レーザーが照射された表面から物質の飛び出しが顕微鏡レベルで確認できるのは数 10 ナノ秒の時間スケールであることも明らかになった。レーザーアブレーション

の研究者の中には、液体の突沸 (explosive boiling) になぞらえて相爆発 (phase explosion) と呼ぶ人もいた。そこで沸き起こった疑問は、物質の相変化はどのくらい早く起こるのかということである。それは自由エネルギーという概念の枠組みの中で議論できるのだろうか。

この問題に答えるためには、試料として低分子の溶液を用いるのが良いと考えた。高分子固体を用いる限り、レーザー照射による物質の飛び出しは分子鎖の切断などの化学反応を伴うため、純粋に相変化の速さを反映しているとは言いがたい。さらに、できるだけ小さな温度ジャンプで相変化が起きるのが望ましい。これらの条件を満たすものとして、室温付近では均一に混合し、温度上昇により二相に分離する溶液を選ぶことにした。トリエチルアミンやブトキシエタノールは水と強い水素結合を作り室温付近では均一相になるが、温度が上昇すると分離する。このような系の相図を模式的に示すと Figure 1 のようになり下部臨界点をもつ。幸いにもこれらの低分子化合物は、隣接するアルキル基の炭素-水素伸縮振動の振動数が、水との水素結合によって分子内電荷分布が変化するため高波数側にシフトする (Figure 2)^{4,5}。これを利用して、赤外パルスレーザーで水を振動励起し溶液全体の温度を数ナノ秒で上昇させ、その後一定時間後に可視光パルスレーザーを用いてラマンスペクトルを測定すれば、水素結合している分子の割合が時々刻々変化していく様子を調べることができる。このスペクトル情報から、分子レベルで平衡状態に到達するまでには 1 マイクロ秒かかることがわかった (Figure 3)^{6,7}。これは各相の濃度変化に対応するので、Figure 1 の相図において B 点より C および C' 点に到達するのにかかった時間と考えても良い。この時間は相変化の速さとして早いと考

えるべきなのか、遅いと考えるべきなのだろうか。

最初に述べたように、ナノ秒のパルスレーザー照射によって固体や液体の表面から物質が飛び出すのは数10ナノ秒と早い。したがって、物質の飛び出しが起こる時間スケールでは分子の移動を伴うエントロピーは最大になっているとは考えにくく、エンタルピー変化のみが寄与しているであろう。自由エネルギーの概念そのものが適用できない時間領域であり、エンタルピー爆発という方がふさわしい。ここで混同してならないのは、物理学で扱うスピン格子の相変化のような場合である。物質移動を伴わない相変化においては、極めて早いエントロピーの最大化が可能で

Figure 1. Typical phase diagram of a binary liquid mixture having a lower critical solution temperature. By a temperature rise, the mixture undergoes phase separation following the path from A to C and C' through B.

あり、溶液の相分離とは挙動が異なる。

物質移動を伴うエントロピー変化が、空間の大きさに応じた時間を要する理由を簡単な例で説明しよう (Figure 4)。一定の大きさの箱の中で、熱運動している複数の球 (黄色) を考える。この中央に置かれた1個の球 (青色) は、左右

Figure 3. (a) Raman difference spectra for different delay times determined after the same laser induced T-jump above the critical temperature. (b) Normalized kinetics of molecular-level phase separation for different T-jumps from the initial temperature (286 K). Adapted with permission from *J. Phys. Chem. B*.^{6,7} Copyright 2003 American Chemical Society.

Figure 2. Calculated structures (top) and Raman spectra (bottom) of isolated triethylamine (a) and a triethylamine/H₂O complex (b). The selected bond distances (in Å) and Mulliken charges on the N atom are also given in the top figures. The C-H vibration at 2,877 cm⁻¹ shifts to 2,848 cm⁻¹ by phase separation owing to electron density changes in the triethylamine molecule. Adapted with permission from *Intl. J. Quantum Chem.*^{4,5} Copyright 2005 John Wiley and Sons.

Figure 4. Simplified view to understand diffusion induced with entropy, where all coulombic force is ignored. (a) One blue ball should have the same probability for moving right and left by thermal fluctuation. (b) When one yellow ball is turned to blue at the left side in the same box, “chemical potential” induces the center blue ball to move right. Statistically two blue balls prefer separated, but there is no direct repulsive force between two balls. Thus, it takes a certain time for two balls to “feel” the potential depending on the size of box, the number of balls, and the thermal fluctuation degree.

どちらかに動く確率は同じはずである。ここで、球の間にはクーロン力などの特別な相互作用は無いものと仮定する。しかし、箱の左端にもう一個の青色球を置くと、中央の青色球は右に動く確率が増えるはずである。なぜならば、そちらの方がエントロピーは増えて、化学ポテンシャルが小さくなるからである。これは箱内の全ての球の配置を考えた時に、そちらの配置の方が場合の数が多いということに過ぎない。つまり純粋にエントロピーによる仮想的な力である。しかし、その仮想的な力が目に見えて働くためには、球の配置について場合の数を全て試すだけの時間を要する。

化学ポテンシャルは物理化学の基本概念であり、ポテンシャルの微分を力と考えるのは当然である。しかし、濃度分布に伴う化学ポテンシャルから、あたかも高濃度側から低濃度側に物質が流れるように力が働いていると考えるのは間違いである。このことについては、光化学分野の牽引者でもあったバーバラ（Paul Barbara）先生が、2005年のハワイで開かれた学会でお会いした時「化学ポテンシャルって奇妙（weird）だと思わないか」と話しかけてくれて少し議論したことを思い出す。反応速度論に化学ポテンシャルを持ち込むときには、空間サイズに応じたエントロピー最大化のための時間を考慮しなければならない。いかに大きな濃度勾配でも、エントロピーによる仮想的力は空間の大きさに支配されて時間がかかる。このように考えると、1マイクロ秒という分子レベルの相変化の時間は、対応する大きさの空間で相平衡に達する時間と考えれば説明できる。有機低分子の水中拡散定数から、大雑把に30 nm ぐらいの空間の平衡化を見ていることになる。

上の議論では、分子の配向変化や移動に伴ってエネルギーが出入りしない不可逆過程を扱っている。実際の系では、拡散に伴ってクーロン力に起因するエネルギーの出入りがあり、それに伴うエントロピー変化もあり得るので事

Figure 5. Imaginary crystal of heteronuclear diatomic molecules. Assuming that the total energy is lower at the top, one molecule can change the direction like at the bottom by adding a small amount of thermal energy, and the process is completely reversible, we can control the system's entropy only with heat transfer. Irreversible process occurs when thermal fluctuation changes the direction of molecules without heat transfer, meaning we can't control the order by heat transfer.

態は複雑である。ここでついでに、可逆過程を仮定できる系では、出入りするエネルギー量を温度で割り算してエントロピー変化が得られ、このような系のエントロピー変化は不可逆過程においても同一の量として計算できることを簡単に説明しておこう。Figure 5に、異核二原子分子が同じ方向に配向して並んでいる結晶を模式的に示す。もしここで、微小な熱エネルギーをこの系に与えることにより、一個の分子の配向を逆向きに変えられるとしよう。このような配向変化にはクーロンエネルギーの変化が伴うので、当然エネルギーが必要である。逆に微小な同量の熱エネルギーを系から奪うことにより、変化した分子の配向は元に戻って整然と並ぶとすれば、これは可逆過程であり分子の配向はエネルギーの出入りのみで制御できる。したがって配向の変化に伴うエントロピー変化は、この微量の熱の出入りから計算できる。温度で割り算するのは、系の持つ乱雑さの平均値で規格化するためと考えれば良い。このような系においても、出入りするエネルギーとエントロピー変化の関係が不等号で表されるのは、エネルギーの出入りが無いにも関わらず、熱運動により分子が勝手に動いてしまうからである。これが不可逆過程である。もし仮に、特定の分子の配向と位置を熱エネルギーの出入りのみで制御できて、熱運動による配向・位置の変化が起こらない系があれば、不可逆過程は存在しない。そのような完全な可逆過程が考えられる場合にのみエントロピー変化は熱の出入りから計算できるのであり、上で議論したクーロンエネルギーの変化を伴わない拡散においては、エントロピーは増えるが、その量は熱の出入りから計算できない。

もうひとつ相分離の速さを議論するとき話題になるのがスピノーダル分解によってできる構造である（Figure 6）⁸。このような構造は、高温で複数の金属が均一に融解混合していて上部臨界点を持つ系を、急激に冷却して相分離させ

Figure 6. A typical example showing spinodal decomposition by computer simulation. The initial structure grows in size with time keeping the self-similarity. Adapted with the courtesy of Dr. Alexander Wagner from his Ph.D. thesis.⁸

た合金内部に見られる。同じことは下部臨界点を持つ系でも起こり、Figure 1 の臨界点 (Critical Point) から左右に離れた混合比において相図の共存線を少しだけ跨いで起こる相変化は、系の内部にランダムに生成する核が成長することによって起こる核生成モデルによって説明される。これは相分離によって生ずる二つの相境界の界面エネルギーが核の成長を妨げるからであり、熱揺らぎが界面エネルギーの効果を打ち消せるだけ大きければ核は突然成長するが、そのような大きな核が生成しない限り系は準安定状態にある。液体の突沸がみられるような状態と考えると良い。一方、このような混合溶液を低温から共存線を深く跨いで、二相領域に急激に温度上昇させると、界面エネルギーの効果は小さくなり熱力学的に不安定な状態が空間に均一に生じることになる。これがスピノーダル分解とよばれる過程であり、Figure 6 のような互いに連続した二相が絡まりあった空間構造を与えることが連続体の計算機シミュレーションでも確認されている。実際に我々の扱った混合溶液でも、数 10 マイクロ秒から数 100 マイクロ秒にかけての遅い時間領域において、溶液中にスピノーダル分解に特徴的な構造が観測でき時間と共に成長している (Figure 7)^{6,7}。これは連続体を仮定した相分離において、後期段階 (late stage) とよばれるドメイン成長に対応する。Figure 3 に示したように、1 マイクロ秒では分子レベルで相平衡濃度に達しているので、直ちにスピノーダル分解による特有の構造が出来始めると仮定すれば、その空間周期は相成長の速度から見積もって 70 nm ぐらいということになる。しかしながら、ごく最近、ナノ秒時間分解光散乱法によって、空間周期構造は数 100 nm 以上もあり、しかもその空間周波数は 10 マイクロ秒程度まで変化しないことが確認された⁹。つまり、分子レベルでは平衡状態に既に達しているにもかかわらず、連続体モデルで表される相分離の初期段階 (early stage) は 1~10 マイクロ秒で起こることになる。連続体モデルの初期段階においては、スピノーダル分解により濃度が空間的に均一に変化すると考えられているので、これらの実験結果は矛盾している。では、1 マイクロ秒で生成した平衡状態とはどのような状態であろうか。また連続体モデルの初期段階で成長する相とはバルクの相とは違うのであろうか。この部分の説明は、新しい概念を含んでいて大変重要な

Figure 7. (a) Microscopic shadowgraphs and two-dimensional fast Fourier transforms taken at a temperature jump for phase separating triethylamine/water mixture. (b) Self-similar growth of phase domains at different times. Adapted with permission from *J. Phys. Chem. B*.^{6,7} Copyright 2003 American Chemical Society.

で別の機会に譲りたい¹⁰。

今後の研究は、溶液中に漂って動いている柔らかいナノ構造体を可視化することに向かうのではないだろうか。最近、室温付近で均一に見える溶液でも、高温で相分離する溶液中には不均一な凝集体が存在することが示唆された¹¹。Figure 8 に示すように、ミセル溶液では急速凍結割断-透過型電子顕微鏡を用いて柔軟ナノ構造体の存在が確認されているが¹²、これらの構造を常温の溶液中で実時間観測する手法が近いうちに開発されることを期待している。このような手法は、細胞内微小構造体の動きを調べる際にも使えるだろう。

Figure 8. Schematic diagram of micellar morphologies. The ordinate represents the surfactant concentration and the abscissa salt molar ratio to surfactant. Reprinted with permission from Ref 12. Copyright 1998 American Chemical Society.

3. レーザー誘起パルス X 線は時間分解構造解析に使えるか

パルスレーザーの技術的進歩は目を見張るものがあり、今では容易に高出力のサブピコ秒レーザーが使えるようになった。紫外可視領域の時間分解分光法もこれによって飛躍的に発展したと思うが、観測する時間領域を単に短くするだけでは無く、何か質的進歩に挑戦すべきと考えた。金属や溶液に集光することで容易に X 線が発生することがわかったので^{13,14}、時間分解 X 線回折も簡単にできるのではないかと予想したが落とし穴があった。失敗の理由は、X 線と紫外可視光では物質との相互作用の強さが大きく異なることである。特に空気中で用いられる硬 X 線は物質との相互作用が小さいので、人体などの透過像を撮影するのに使われる。しかも回折は多数の原子からなる周期構造であるので、局所的な変化を観察するには向いていない。一方、紫外可視光を使った分光法は、それを駆使している研究者は気付いていないかもしれないが、とても恵まれていると思う。例えば、ラジカルカチオンなどのモル吸光係数は 5 桁程度あるのが普通である。しかも元の光照射前の溶液は吸収が無い波長領域に反応中間体の吸収スペクトルが現われることが多い。したがって低濃度で微小な変化を検出できる。ところが、硬 X 線の場合には金属原子でもモル吸光係数は 1 桁か 2 桁である。仮に共鳴しても散乱係数は

極めて小さいので、バルク全体の変化がないと検出は難しい。当然のことながら、バルク全体の変化を光で誘起するためには多数の光子が必要であり、照射される試料は光で損傷を受けることになる。高強度レーザーで繰り返し照射しても損傷が起こらないためには、光励起状態が化学反応を起こさずに早く熱緩和し、かつ熱伝導度が高い試料でなくてはならない。結局、観測が容易なのは、金属など重たい原子からなる規則構造ということになる。このことに気付くのに時間がかかりすぎた。

ようやく最近になって、金の薄膜結晶が測定しやすいことがわかってきたが、これは既に報告されていた¹⁵。金薄膜の場合には、平滑な結晶表面をパルス光で励起した場合でも、高エネルギーの電子が金属表面下で生成し、薄膜の反対側に弾道電子の速さで到達することが知られている¹⁶。ここで弾道電子とは、金属格子と衝突せずに金属内を移動する電子で、その速さは電子のフェルミ速度と同じで 1.4×10^8 cm/s (光速の 0.5% 程度) と見積もられている。つまり 300 nm 厚さの金の薄膜でも電子は 1 ピコ秒程度で裏側に到達できる。金属格子との衝突で散乱された電子は格子にエネルギーを与えて、薄膜全体の格子の膨張が始まるが、これは金薄膜の厚さに依存し、150 nm の場合には立ち上がりに 60 ピコ秒はかかる。ところが、マイカ基板の上に金ナノ粒子を蒸着し、この金ナノ粒子を紫外光で励起してマイカ基板の格子振動を調べたところ、6 ピコ秒で 1,700 nm 程度の深さまでマイカ基板が膨張することが明らかとなった¹⁷。この時間内に何かがエネルギーを伝達しているはずであるが、その速さは 2.8×10^7 cm/s であり、マイカの垂直方向の音速 5×10^5 cm/s より桁外れに大きい。Figure 9 に用いた試料とマイカの構造¹⁸、時間分解 X 線回折の結果を示す。面白いことに、金ナノ粒子を平滑な基板に置き換えても、同様なマイカ基板の膨張は観測できない。これは金薄膜内部の高速弾道電子がマイカ基板との界面に衝突してもマイカ基板には影響しないことを意味している。となると、金ナノ粒子のプラズモン励起がマイカ基板内部の電子を動かしていることになる。このように速く固体内部を伝播するのは、弾道電子かバルクプラズモンぐらいしか考えられない。絶縁体のバルクプラズモン励起には相当なエネルギーを要するが、ナノ粒子間のギャップモード励起による電場変化が関与しているのであろう。

以上のように高出力・高繰返しパルスレーザーを用いれば、研究できる対象は限られているが、時間分解 X 線回折や X 線吸収分光は可能と考えている。ここでもう一度、我々の用いたレーザー装置は繰返しが 3 kHz で、パルス 1 発のエネルギーが数 100 μ J 程度であることを強調しておきたい。つまり、試料に損傷を与えない程度の弱い光で微小な変化を引き起こし、これもまた弱い X 線パルスを照射して、何 10 分と積算回数を稼いで回折像を得るのである。光化学の分野では、かつては強いレーザーパルスで数回励起

Figure 9. (a) Outline of the used sample and the employed pump-probe method. Gold nanostructures are deposited by vacuum evaporation on mica and photo-excited with 400-nm sub-ps light pulse. The probe x-ray pulse is from laser-induced plasma generated at the surface of metal iron. (b) Calculated structure for muscovite mica. Reprinted with permission from Ref. 18. Copyright 2011 by the American Physical Society. (c) Temporal profiles of absorbance changes by photo-excitation of gold nanostructures and the x-ray diffraction angles of the mica substrate. The mica expansion rise (ca. 6 ps) detected with time-resolved x-ray diffraction is faster than the decay of localized plasmon of gold nanostructures. Note that x-ray penetrates to 1,700 nm in mica and x-ray diffraction represents a rather thick layer. Adapted with permission from Ref. 17. Copyright 2015 The Chemical Society of Japan.

してデータを集めていたが、次第に、単一光子計数法により長い時間積分してデータを取る方が好まれるようになったと思う。光合成など、現実には光で誘起される化学反応は、強い光パルス照射で起こる現象とは異なるからである。だから私自身は、さらに高繰返しレーザーの出現に期待している。我々の取った方法論とは異なるが、レーザーのエネルギーが 15 mJ, 繰返しが 20 Hz というレーザー装置を用いて、プラズマ加熱用のレーザー波長を 800 nm から

3,900 nm のより赤外にすると、発生するパルス X 線の強度が 25 倍になったという報告もある¹⁹。このような手法は、高繰返しレーザーにおいても有効かもしれない。

水などを用いたレーザー誘起プラズマからの X 線発光スペクトルは、熱制動輻射に起因するためボルツマン分布にしたがい、むしろ軟 X 線領域で強い。また軟 X 線領域では、前述したモル吸光係数が 2 桁から 3 桁に大きくなるので²⁰、測定系を真空にすることができれば、軟 X 線領域の分光にむしろ適しているのではないだろうか。軟 X 線を用いた時間分解分光法は、すでに金属のレーザーアブレーション研究などに応用されてきた²¹。溶液をジェット状に真空中に噴出することで、溶液化学の研究にも軟 X 線分光は有用であることが報告されている²²。また、溶液試料を窒化珪素のナノ薄膜で挟んで、真空中で測定する手法も有効であることが示された²³。テーブルトップのレーザーを用いて、溶液内化学反応の軟 X 線時間分解分光が容易にできる時代が訪れつつあると期待している。

4. 分子の形を見ながら分光情報は得られないか

固体や液体にレーザーを照射して起こる変化をスペクトル情報のみから研究していると、そのスペクトルが形態変化する前の状態のものであるのか、形態変化後のものであるのかが気になる。単純に形態や屈折率などの物理的変化のため、波長によって異なる光散乱が起こり見かけのスペクトル変化を引き起こす場合もある。最近のレーザーは容易に高出力が得られるので注意が必要である。試料の微小な形態変化を容易に観測するためには、顕微鏡を用いるのが容易である。このためレーザーアブレーションの研究においても、顕微鏡下でレーザー照射を行うことが多くなった。同じ頃、単一分子を観測する研究者も光学顕微鏡を用いていたが、彼らの研究はナノメートルの分解能が得られる超解像光学顕微鏡の開発につながった。今や、ナノ構造体を一個一個見ながらスペクトルを観測するのが当たり前になって来た。単一分子分光を超える空間分解分光法は、走査型トンネル顕微鏡を用いたサブ分子分光法あるいは分子内局所分光法であろう。極低温の高真空下でこれらに実現していて、最近では励起状態のダイナミクスまで調べられるようになった^{24,25}。これらの研究は、分子の励起状態の持つ素過程を確実に明らかにして行くであろう。しかし個人的には、化学は溶液内反応を扱うところに面白みがあると考えているので、常温の溶液内とか固液界面でこそ実現して欲しいと考えている。

今になってみれば珍しくもないが、最初に固液界面に吸着したピレン誘導体の形が常温で見えたときには本当に感動した (Figure 10)²⁶。孤立したピレン分子の芳香環が円環状に見え、長いアルキル基がジグザグの鎖に見える。これまでは NMR などを用いて分子の形を間接的に観測していたのに、直接見える時代になった。しかも常温の固液界面

Figure 10. (a) An STM image of 1-pyrenehexadecanoic acid on HOPG. The inset is an STM image of the underlying graphite substrate. (b) Space-filling model of 1-pyrenehexadecanoic acid. The number of molecules per unit cell is two. Reproduced from Ref. 26 with permission from the PCCP Owner Societies.

Figure 11. STM images in an 80 nm × 80 nm area of the monolayer before (a) and immediately after (b) applying a pulsed voltage of 4 V. Black and white arrows indicate portions where the polymerization reaction occurred beneath and 30 nm away from the tip respectively. The inset shows the pulsed voltage profile applied along the line AB.²⁷ Copyright 2005 The Japan Society of Applied Physics.

では分子の吸脱着や配向変化も可能なので、化学反応によって分子の形が変わることもモニターできる (Figure 11)²⁷。しかし、未だこれらの分子のスペクトルをそのまま選択的に測定することはできていない。現状では、ギャップモードプラズモンを用いた走査型トンネル顕微鏡が近道のように見えるが²⁸、透過型や走査型の電子顕微鏡や軟 X 線顕微鏡の応用も考えられる。前述したように、窒化珪素のようなナノ薄膜でシールすれば、溶液試料も真空中に持ち込むことができるからである²³。当面はニアフィールドの手法が優勢に見えるが、ファーフールドの測定法も進んで来るのではないだろうか。

5. おわりに

「想像できることは実現できる」という言葉を信じている科学者は多い。こんなことができたらいいなという夢は、常識を破る形で実現してきたように感じている。全てがわかって研究することが無くなってしまわないかと不安にもなったりするが、不思議なもので新しい研究対象、新しい手法、新しい疑問は次々と出てくるものである。これからは生きている細胞内の動き、脳機能の研究など、生命関連分野に物理化学に関連した新しい手法がつぎ込まれて行くだろう。また我々の体をランダムに通過している素粒子や電磁波が、自然の物理変化や化学変化に関与しているかもしれない。物理化学者のだれかの夢が、いつの日か予想もつかない方法で実現できるのではないかと期待している。

無謀なことばかり挑戦して、回りの方々、特に学生の皆さんには迷惑をかけたと反省している。このような研究を続けられたのは、支えてくれるスタッフが居たからでもある。畑中耕治, Jonathan Hobley, Nurbosyn Zhanpeisov, 西尾悟 (故人), 梶本慎二, 堀本訓子, 柴田穰の各氏に深く感謝したい。

参考文献

- (1) Porter, G. *Flash photolysis and some of its applications*, Nobel Lecture, Dec. 11, 1967 (https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/).
- (2) 増原 宏, 板谷 明, 福村裕史, 高分子 **1989**, 38, 832.
- (3) Fukumura, H.; Hatanaka, K.; Hobley, J. J. *Photochem. Photobiol. C: Reviews* **2001**, 2, 153–167.
- (4) Zhanpeisov, N. U.; Ohta, K.; Kajimoto, S.; Hobley, J.; Hatanaka, K.; Fukumura, H. *Intl. J. Quantum Chem.* **2005**, 105, 376–386.
- (5) Zhanpeisov, N. U.; Takanashi, S.; Kajimoto, S.; Fukumura, H. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, 491, 151–155.
- (6) Hobley, J.; Kajimoto, S.; Takamizawa, A.; Ohta, K.; Tran-Cong, Q.; Fukumura, H. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 11411–11418.
- (7) Takamizawa, A.; Kajimoto, S.; Hobley, J.; Fukumura, H.; Tran-Cong, Q. *Phys. Rev. E* **2003**, 68, 020501.
- (8) Wagner, A. *Theory and applications of the lattice Boltzmann method*, PhD Thesis, Univ. Oxford, 1997, p. 15.
- (9) Toyouchi, S.; Kajimoto, S.; Toda, M.; Kawakatsu, T.; Akama, Y.; Kotani, M.; Fukumura, H. *Chem. Lett.* **2014**, 43, 1838–1840.

- (10) Toyouchi, S.; Kajimoto, S.; Toda, M.; Kawakatsu, T.; Akama, Y.; Kotani, M.; Fukumura, H. *to be published*.
- (11) Toyouchi, S.; Kajimoto, S.; Barzan, D.; Kiel, A.; Enderlein, J.; Fukumura, H.; Hertel, D.-P. *ChemPhysChem* **2014**, *15*, 3832–3838.
- (12) Magid, L. J. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 4064–4074.
- (13) Hatanaka, K.; Miura, T.; Fukumura, H.; *Appl. Phys. Sci.* **2002**, *80*, 3925–3927.
- (14) Hatanaka, K.; Yomogihata, K.; Ono, H.; Fukumura, H. *Appl. Surf. Sci.* **2005**, *247*, 232–237.
- (15) Chen, J.; Chen, W.-K.; Tang, J.; Rentzepis, M. *Proc. Natl. Sci. USA* **2011**, *108*, 18887–188892.
- (16) Brorson, S. D.; Fujimoto, J. G.; Ippen, E. P. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *59*, 1962–1965.
- (17) Sotome, H.; Azuma, Y.; Asami, S.; Matsushima, S.; Kajimoto, S.; Fukumura, H. *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 961–963.
- (18) Rudenko, A. N.; Keil, F. J.; Katsnelson, M. I.; Lichtenstein, A. I. *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 045409.
- (19) Weisshaupt, J.; Juvé, V.; Holtz, M.; Ku, S. A.; Woerner, M.; Elsaesser, T.; Ališauskas, S.; Pugžlys, A.; Baltuškianaitė, A. *Nature Photonics* **2014**, *8*, 927–930.
- (20) Henke, B. L.; Gullikson, E. M.; Davis, J. C. *Atomic Data Nuclear Data Tables* **1993**, *54*, 181–342.
- (21) Oguri, K.; Okano, Y.; Nishikawa, T.; Nakano, H. *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 144106.
- (22) Lange, K. M.; Kotheab, A.; Aziz, E. F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 5331–5338.
- (23) Schreck, S.; Gavril, G.; Weniger, C.; Wernet, P. *Rev. Sci. Instrum.* **2011**, *82*, 103101.
- (24) Imada, H.; Miwa, K.; Imai-Imada, M.; Kawahara, S.; Kimura, K.; Kim, Y. *Nature* **2016**, *538*, 364–367.
- (25) Cocker, T. L.; Peller, D.; Yu, P.; Repp, J.; Huber, R. *Nature* **2016**, *539*, 263–267.
- (26) Uji-i, H.; Yoshidome, M.; Hobley, J.; Hatanaka, K.; Fukumura, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 4231–4235.
- (27) Nishio, S.; I-I, D.; Matsuda, H.; Yoshidome, M.; Uji-i, H.; Fukumura, H. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, *44*, 5417–5420.
- (28) Horimoto, N. N.; Tomizawa, S.; Fujita, Y.; Kajimoto, S.; Fukumura, H. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 9862–9864.

(受理日 2017年8月5日)

福村 裕史 (ふくむら ひろし)

所属：仙台高等専門学校・校長 理学博士 東北大学名誉教授

専門分野：物理化学, 光化学

連絡先：〒989-3128 仙台市青葉区愛子中央4-16-1 仙台高等専門学校・広瀬キャンパス

電子メール：fukumura@sendai-nct.ac.jp

URL：http://www.sendai-nct.ac.jp/english/cg/message.html