

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域
「先端光源を駆使した光科学・光技術の融合展開」
研究課題
「真空紫外・深紫外フィラメンテーション
極短パルス光源による超高速光電子分光」

研究終了報告書

研究期間 平成20年10月～平成26年3月

研究代表者： 鈴木俊法
(京都大学大学院理学研究科、教授)

§ 1 研究実施の概要

(1) 実施概要

化学者は、既に何世紀にもわたり、化学反応を直接見ることができない困難の中で、状況証拠の積み重ねと対照実験から反応機構を同定し、物質開発を行ってきた。しかし、化学反応における電子や原子核の運動を量子論的に解明し、予測・制御できるようになれば、ワトソン・クリックのDNA二重螺旋の発見が遺伝学や生物学を変革したように、化学の学問的深化や他の学術分野（特に物理学や工学）との融合、さらに産業の変革に繋がる可能性がある。化学反応は量子力学によって支配され、BornとOppenheimerが提唱したように、原子(核)が電子状態ポテンシャルの勾配が与える力に従って運動する描像で最も良く理解される。すなわち、電子こそが化学反応の駆動力である。超高速光電子分光は、化学反応の時間スケールであるフェムト秒という極短時間内に起こる電子の状態変化を、光によって分子から電子を叩き出しその速度ベクトル分布を測定することで直接研究する手法である。

超高速光電子分光では、pump光とprobe光の光子エネルギーの和が電子束縛エネルギー（または、分子のイオン化エネルギー）を越える必要がある。そのため、深紫外・真空紫外域の極短パルス発生が必要である。長足の進歩を遂げた極短パルスレーザー技術の中で、深紫外・真空紫外域への光波長変換は最も遅れた分野の一つであった。殆どの物質がこの領域に光吸収をもつため、波長変換の妨げになったからである。しかし、このことは同時に深紫外真空紫外光によって様々な光ダイナミクスが起こることをも意味する。本研究は、希ガス中でのフィラメンテーション4光波混合を利用した紫外・真空紫外極短パルス光源を実現すると共に、超高速光電子イメージング法によって分子の光化学反応をリアルタイムに追跡することを目標とした。また、研究途上において、前例の無い液体の時間分解光電子分光に挑戦することを第二の目標に据えた。

研究体制としては、光源開発グループと分光研究グループの2チーム体制で発足し、それぞれ真空紫外光の発生と光電子分光を担当する役割分担を行った。研究後半では、分光研究グループに全体を統合して後半の研究を進めた。個々の項目と本研究の成果を纏めて記す。

I. 深紫外フィラメンテーション光源の開発

264 nm (14 fs) + 198 nm (17 fs)の二色深紫外極短パルス光源の開発、理論計算によるフィラメンテーション4光波混合の解析

II. 真空紫外フィラメンテーション光源の開発

近赤外非直線型光パラメトリック素子の開発、近赤外光と2倍波(390 nm)の4光波混合を利用した真空紫外光(198 nm)発生、4光波混合による光位相転写、2倍波(390 nm)と3倍波(264 nm)の4光波混合を利用した二色の真空紫外光(198 nm, 7.5 μ J および 158 nm, 600 nJ)同時発生、基本波と2倍波を利用した3, 4, 5倍波の三色同時発生(交差相関時間 18 fs)

III. 深紫外フィラメンテーション光源を利用した超高速光電子イメージング

22 fs の時間分解能による光電子イメージング分光(ベンゼン、トルエン、フラン、ピラジン、CS₂)、Molecular Dynamics on the fly 法による理論シミュレーション(ピラジン、フラン、CS₂)

IV. 真空紫外フィラメンテーション光源を利用した超高速光電子イメージング

18 fs の時間分解能による光電子イメージング分光(ベンゼン、トルエン、フラン、ピラジン、CS₂)

V. 液体の超高速光電子分光の開拓

100 kHz 深紫外極短パルス光源の開発、磁気ボトル飛行時間型光電子エネルギー分析器の開発、水和電子の電子束縛エネルギーの測定、Charge transfer to solvent 反応の実時間追跡、Molecular Dynamics on the fly 法による理論シミュレーション、角度分解光電子分光の開拓

VI. 光イオン化動力学の研究

(2) 顕著な成果

1. “Time-resolved photoelectron imaging of ultrafast $S_2 \rightarrow S_1$ internal conversion through conical intersection in pyrazine”, Yoshi-Ichi Suzuki, Takao Fuji, Takuya Horio, and Toshinori Suzuki, *J. Chem. Phys.* **132**, 174302 (2010).

被引用件数: 22 件

概要:

Pyrazine の超高速内部転換過程は、ポテンシャル面の円錐交差を経た非断熱動力学の典型例として膨大な理論的研究が為されてきたが、紫外領域で 30 fs 以下の超高速動力学を追跡する実験技術が無く、全く測定例が無かった。本研究は、フィラメンテーション4光波混合による 20 fs 以下の極短パルスと光電子イメージング法を用いて初めて内部転換の実時間観測に成功した。

2. “Direct measurement of vertical binding energy of a hydrated electron”, Ying Tang, Huan Shen, Kentaro Sekiguchi, Naoya Kurahashi, Tomoya Mizuno, Yoshi-Ichi Suzuki and Toshinori Suzuki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 3653-3655 (2010)

被引用件数: 47 件

概要:

水溶液の超高速光電子分光を初めて実現し、ヨウ素原子負イオン(I^-)から水中に電子移動を起こさせ、捕獲された電子(水和電子)の電子束縛エネルギーを初めて実験的に 3.3 eV と決定した。水和電子は放射線化学・医学において最も重要な化学種の一つであるが、1962 年の水和電子の存在の確認以来、半世紀の間そのエネルギーについて論争が為されていた。

3. “Simultaneous generation of sub-20 fs deep and vacuum ultraviolet pulses in a single filamentation cell and application to time-resolved photoelectron imaging”, Takuya Horio, Roman Spesyvtsev, and Toshinori Suzuki, *Optics Express* **21**, 22423-22428 (2013)

被引用件数: 件

概要:

フィラメンテーション4光波混合により、264, 198, 158 nm の深紫外・真空紫外光をそれぞれ 10 μ J, 1 μ J, 100 nJ のパルスエネルギーで同時発生した。光学透過窓を使わず反射型の光学系を全面的に採用したことで、交差相関時間 18 fs を達成した。これらのパルスを超高速光電子イメージングに応用した。

§ 2. 研究構想

(1) 当初の研究構想

フィラメンテーション非線形光学を利用して、真空紫外域において 15-20 fs の極短パルスを発生し、深紫外域の 12-15 fs の極短パルスと結合して、新しい超高速光電子イメージング実験を実現する。真空紫外極短パルスを probe 光として利用することで、光励起された非定常状態の電子波束運動を陽イオンの複数の電子状態への射影成分の時間変化として詳細に観測すると共に、電子緩和過程に伴う複数の電子状態の発生と、それらの間の量子干渉を検出する。光電子エネルギー分布と光電子角度分布の時間変化を観測し、QM/MM on the fly 法による理論との比較によって詳細な解析を行う。(研究提案書、原文そのまま)

真空紫外光を発生方法としては、次の二つの方法論を検討する。1) 既存の 1 kHz, 2.5 mJ のチタンサファイアレーザーを2倍の出力強度を持つ 5 mJ のレーザーに入れ替え、その出力から高強度の3倍波 3ω を発生する。3倍波と基本波 ω の4光波混合によって5倍波を発生する。さらに、カスケード過程によって7倍波を発生する。2) 赤外光パラメトリック増幅器(OPA)と2倍波の4光波混合を行い、OPA の出力波長を変えることで波長可変真空紫外光を発生する。気相反応の研究には、

我々の開発した光電子イメージング法を採用する。(研究提案書要約)

(2)新たに追加・修正など変更した研究構想

上記の研究提案が採択された後、研究代表者は、プロジェクトの円滑な進行のために次のように計画を微調整した。

- ① 初年度の計画変更: 上記 1)のドライビングレーザー出力を倍増する計画では、稼働中のレーザーを停止し大きな改造を行う必要があり、その間は研究が停止する。そのため、初年度から改造に着手することはせず、2.5 mJ のレーザーで深紫外フィラメンテーションで成果を上げることが優先した。
- ② 3年度の変更: 光源開発グループは TypeII の BBO 結晶を用いた二段増幅を用いて赤外 OPA を構築し、1.5 mJ の励起光に対して 0.2 mJ の OPA 出力と 1.1-1.4 μm のスペクトル幅が得られた。しかし、OPA 出力を2倍波(0.4 mJ)と共にネオンガスに集光して 160 nm 光を発生したところ、出力が数十 nJ にとどまった。そこで、光源開発グループは 2.5 mJ のレーザーシステムを用いて $2\omega+3\omega$ の4光波混合に計画を変更して研究を進めた。同時に、分光研究グループも計画を変更して、独自に光源開発に取り組んだ。その結果、 $\omega+2\omega$ の4光波混合による 159 nm の真空紫外光をパルス幅約 50 fs、エネルギー500 nJ 以上で発生することに成功した。分光研究グループは 1.5 mJ の基本波から、264, 198, 159 nm の深紫外・真空紫外光を発生し、20 fs 以下の真空紫外パルス発生に成功した。結果的に、分光研究グループの開発した光源がより優れているため、後半の研究を分光研究グループの光源を中心に推進した。
- ③ 液体の光電子分光の追加(3年度): 分光研究グループ所有の半球型光電子エネルギー分析器を用いて水溶液の層流に対する光電子分光の試験を継続していた所、成功の手応えが得られた。そこで、水溶液の光電子分光を CREST 研究のサブテーマに追加した。100 kHz のレーザーシステムを新たに構築すると共に、飛行時間型光電子エネルギー分析器を開発して、液体の光電子分光を推進した。

3年度に提出された中間報告書においては、前半の研究を次のように自己評価し、後半への指針を立てた。

- (a) 深紫外フィラメンテーション光源の開発と、光源を利用した超高速光電子イメージングでは十分な成果をあげた。パルスエネルギー0.5-1 $\mu\text{J}/\text{pulse}$ の真空紫外光 5ω (159 nm)の発生に成功したため、真空紫外光のパルス幅測定が終わり次第、深紫外 pump-真空紫外 probe による超高速光電子イメージングを開始する。
- (b) 同一の分子のダイナミクスを気相と液相で比較する研究を行う。
- (c) 6ω 以上の短波長光の発生を検討する。
- (d) 溶媒和電子の問題は、ポーラロンや自己束縛励起子(Self-trapped exciton)の物理、さらに DNA の損傷機構等の問題に関連する。今後、さらに研究を発展させていく。

外部評価でも概ね順調な進捗との評価を頂き、改善点としては、自己評価と同様「開発した深紫外・真空紫外光源を用いた気相・液相の超高速電子イメージング測定が可能となるので、早めにその効用を実証すること。比較的簡単な分子ではなく、触媒反応や生命現象に直接かかわるインパクトのある研究を期待する。」との指摘・助言を頂いた。これらの指針に基づいて、後半の研究を次のように行った。

- (a) 真空紫外パルスを用いた超高速光電子イメージングを実現した。
- (b) DABCO、アニリンについて、気相・液相で全く異なるダイナミクスを観測した。
- (c) 4光波混合によって 6ω を発生した。
- (d) 水和電子の励起状態に関する実験やアルコール中での溶媒和電子の研究を行った。

§ 3 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

①「分光研究」グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
鈴木 俊法	京都大学 大学院理学研究科	教授	H20.10～
Vlasta Bonacic-Koutecky	Humboldt University, Berlin	教授	H20.10～
鈴木 喜一	京都大学 大学院理学研究科	特定研究員 (25 年 5 月時点)	H20.10～ H25.5
堀尾 琢哉	京都大学 大学院理学研究科	助教	H21.1～
Ying Tang	Wuhan Institute of Physics and Mathematics, Chinese Academy of Sciences	特定研究員 (24 年 3 月時点)	H21.9～H24.3
倉橋 直也	京都大学 大学院理学研究科	D3	H21.4～
関口 健太郎	京都大学 大学院理学研究科	特定研究員 (23 年 7 月時点)	H21.8～H23.7
西村 英理	京都大学 大学院理学研究科	研究補助員 (25 年 3 月時点)	H21.9～H25.3
佐藤 啓文	京都大学 大学院工学研究科	教授	H21.10～
Huan Shen	京都大学 大学院理学研究科	特定研究員 (24 年 2 月時点)	H22.9～H24.2
足立 俊輔	京都大学 大学院理学研究科	准教授	H22.12～
佐藤 元樹	京都大学 大学院理学研究科	D1	H23.4～
林 雅弘	京都大学 大学院理学研究科	M2	H24.3～
山本 遥一	京都大学 大学院理学研究科	M2	H24.3～
野末 秀穂	京都大学 大学院理学研究科	D3 (25 年 7 月時点)	H24.4～H25.7
渡部 裕也	京都大学 大学院理学研究科	M2	H24.4～
唐島 秀太郎	京都大学 大学院理学研究科	M1	H24.4～
小林 拓史	京都大学 大学院理学研究科	M1	H24.4～
小城 吉寛	理化学研究所 光量子工学研究領域	上級研究員	H22.12～
Peng Zuo	京都大学 大学院理学研究科	産官学連携研究員 (24 年 6 月時点)	H24.4～H24.6

Roman Spesyvtsev	京都大学 大学院理学研究科	特定研究員	H25.3～
------------------	------------------	-------	--------

研究項目

- ・ 深紫外超高速光電子分光の研究
- ・ 真空紫外超高速光電子分光の研究
- ・ フィラメンテーション真空紫外光源の開発
- ・ Molecular dynamics on the fly 法による励起状態ダイナミクスと超高速光電子分光のシミュレーション

②「光源開発」グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
藤 貴夫	理化学研究所 基幹研究所	専任研究員 (23 年 3 月時点)	H20.10～H23.3
堀尾 琢哉	理化学研究所 基幹研究所	基礎科学特別研究員 (20 年 12 月時点)	H20.10～H20.12
Ying Tang	理化学研究所 基幹研究所	協力研究員 (21 年 8 月時点)	H20.10～H21.8
Peng Zuo	理化学研究所 基幹研究所	国際特別研究員 (24 年 3 月時点)	H20.10～H24.3
水野 智也	理化学研究所 基幹研究所	基礎科学特別研究員 (22 年 10 月時点)	H21.10～H22.10
西澤 潔	理化学研究所 基幹研究所	専任研究員 (23 年 3 月時点)	H21.4～H23.3
野末 秀穂	理化学研究所 基幹研究所	大学院生リサーチ アソシエイト (24 年 3 月時点)	H23.4～H24.3
Huan Shen	理化学研究所 基幹研究所	国際特別研究員 (25 年 1 月時点)	H24.3～H25.1

研究項目

- ・ 深紫外・真空紫外フィラメンテーション光源の研究

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について
超高速光電子分光の理論シミュレーションについては、Würzburg 大学の Roland Mitric と新しい共同研究を開始した。液体の光電子分光については、チェコ科学アカデミーの Pavel Jungwirth と共同研究を開始した。

§ 4 研究実施内容及び成果

4. 1 深紫外・真空紫外フィラメンテーション光源の開発(光源開発グループ)

① 深紫外フィラメンテーション光源の開発と理論解析[原著論文 2]

チタンサファイア (Ti:S)を代表とする固体レーザー技術の発展により、近赤外から極短紫外領域まで、光の単一サイクルに迫る極限的光パルスの発生が行われてきた。しかし、深紫外(DUV)から真空紫外(VUV)領域では、パルス幅は単一サイクルからほど遠い状況である。現在の VUV 光源を検討すると、軌道放射光は波長可変性に優れるが、コヒーレンスが低く、数十ピコ秒の時間幅を持つ。自由電子レーザーは、パルス幅が短くエネルギーも高いが、SASE(Self-Amplification of Spontaneous Emission)方式による時間タイミングやスペクトルの揺らぎがある。繰り返し周波数も最大 100 Hz 程度に制約される。高次高調波発生は、繰り返し周波数と時間分解能において優れるが、高性能なレーザー光源を持つ一部の研究室にその利用が限られている。本研究では、フィラメンテーション4光波混合を利用し、比較的簡易な装置で 100-260 nm 領域の極短パルスを 100 nJ 以上のパルスエネルギーで発生し、超高速光電子分光を行うことを目標とした。

フィラメンテーション4光波混合は、1)光学構成が簡便でテーブルトップ、2)高繰り返し周波数、3)多色同時発生、4)高出力安定性、という四つの優れた特徴を持つ。さらに、レーザー高次高調波発生法と比較しても、5)パルスエネルギーが高い、6)ドライビングレーザーへの要求が低い、等の利点を持っている。フィラメンテーション VUV 光源は半導体リソグラフィーや質量分析法など他分野への応用も大いに期待される。

DUVからVUV領域の短パルス発生では、この領域に光吸収を持たない希ガスを波長変換媒質に用いる。三次の非線形感受率は小さいため、希薄気体で十分な波長変換効率を得るためにはレーザーとの相互作用長を大きくする必要がある。過去の研究では、希ガスを充填したホローファイバーに Ti:S レーザーの基本波(ω : 800 nm)と2倍波(2ω : 400 nm)を伝搬させ、3倍波(3ω : 260 nm)と4倍波(4ω : 200 nm)の発生に成功した例がある。しかし、高出力レーザー光をファイバーに導入するとファイバーを損傷するリスクがあるため、より実効的な方法論が待たれていた。

高出力レーザーを希ガス中に集光すると、光 Kerr 効果によって媒質の屈折率に変調され、レーザーパルスが自己収束する。収束されたレーザー光は希ガス原子をトンネルイオン化し、弱いプラズマを発生する。プラズマは Kerr 効果とは反対の屈折率変調を与えるため、これらが釣り合うことで、レーザーパルスは集光されたまま気体中を伝搬する(フィラメンテーション)。したがって、フィラメンテーションを利用すればファイバーを使うことなく、レーザー光と希ガスの相互作用長を大きく取ることができる。フィラメント中心では最低次の空間モードが大勢を占めるため、中心部分の空間プロファイルはガウス型になる(mode cleaning)。また、フィラメンテーションでは入射するレーザーパルスの出力変動があっても、プラズマの発生効率が変化して出力変動を打ち消すため、優れた出力安定性が得られる(intensity clumping)。

我々は、

$$2\omega + 2\omega - \omega = 3\omega \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$2\omega + 3\omega - \omega = 4\omega$$

の4光波混合を利用して 3ω と 4ω を発生することに成功した。Ne ガスを媒質とした DUV フィラメンテーションで得られた 3ω と 4ω を過渡回折格子蛍光分解光ゲート法によって解析した結果、260 nm のパルス幅が 14 fs、200 nm のパルス幅が 17 fs と求まった。さらに、エタノールの非共鳴二光子イオン化を使って、 3ω と 4ω の交差相関時間を 22 fs と確認した。



図 1 ω と 2ω を Ne ガス中に集光した場合のフィラメント(長さ約 15 cm)

3ω と 4ω の出力強度をガス圧力に対して測定すると、下図のように、それぞれ一次および二次の依存性を示した。ホローファイバー法では、 3ω と 4ω の出力強度は二次および四次の依存性を示すほか、位相整合条件が圧力によって変化することが知られている。圧力依存性の測定結果は、フィラメンテーション4光波混合とホローファイバー中での4光波混合の物理過程が同じでは無いことを明確に示している。ガス中での光パルスの伝搬を三次元的に数値計算した結果、図の実線と破線のように実験結果を良く再現することができた。フィラメンテーションでは、異なる次数の光波が強く相互作用する結果、位相分散が抑制され、出力の圧力依存性が円滑になっている。また、 3ω 発生では $2\omega + 2\omega - \omega = 3\omega$ の過程が寄与し、 4ω 発生では $2\omega + 3\omega - \omega = 4\omega$ と $2\omega + \omega + \omega = 4\omega$ が量子力学的に干渉している。

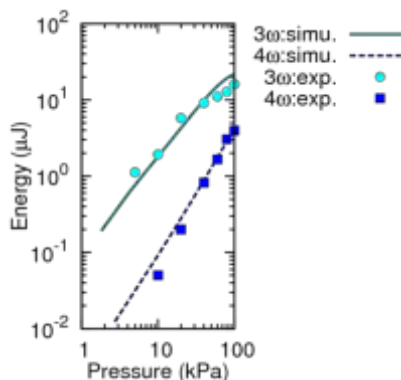


図 2 フィラメンテーション4光波混合により発生する3倍波、4倍波の Ne ガス圧力依存性。実験値と理論計算が良く一致している。この圧力依存性は、ホローファイバーを用いた場合の圧力依存性とは異なっている。

発生した 3ω と 4ω のパルスをフィラメンテーションセルの出射窓を透過し、空气中を伝搬した後、光電子分光装置に入射した。この伝搬過程で発生する分散を補償するために、セルから出射した光パルスに負のチャープを与え、光電子分光装置のサンプル上でパルス幅が最短となるように装置を構成した。(後述のように、真空紫外光発生では分散補償を行わない方法論を選択した。)

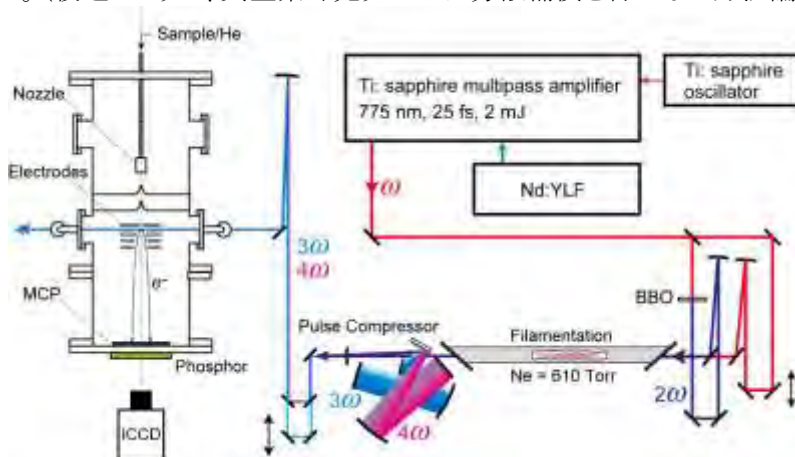


図3 フィラメンテーション4光波混合深紫外極短パルス発生装置の概略図

② 波長可変フィラメンテーション真空紫外光源の開発[原著論文 10]

次に VUV 発生を行った。計画した方法は Ti:S の2倍波と近赤外光(NIR)を4光波混合する方式であった。つまり(1)にならって、

$$2\omega + 2\omega - \text{NIR} = \text{DUV} \quad \dots\dots\dots(2)$$

$$2\omega + \text{DUV} - \text{NIR} = \text{VUV}$$

を用いれば、NIR の光子エネルギーが小さい分、出力波長が短波長化し DUV 230 nm, VUV 170 nm を発生することができるという原理である。そこで、まず NIR の非同軸型光パラメトリック増幅器の製作に取り組んだ。周期分極反転素子(PPSLT)を使って 8.5 fs パルスが発生した論文を参考にしたが、報告された結果を再現できなかった。そこで、Type II BBO 結晶を採用し、下図の NOPA (非同軸光パラメトリック増幅器)を製作した。

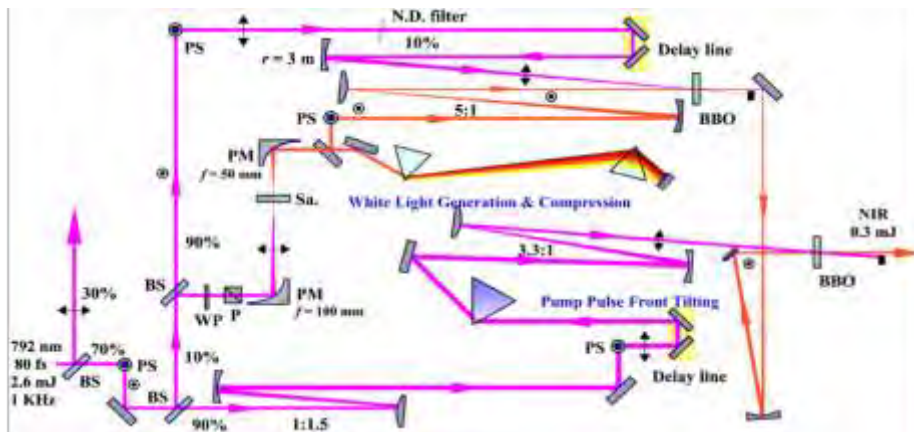


図4 製作された近赤外光パラメトリック増幅器の光学レイアウト図

得られた出力0.3 mJは変換効率20%に対応し、フェムト秒励起によるNOPAとしては極めて高い。この出力パルスをSF10のプリズム対を用いて 25 fs まで圧縮した後、 2ω と共にネオンガスに集光し、DUV(237 nm)、VUV(168 nm)を同時に発生した。得られたスペクトルを下図に示す。DUVおよびVUVのスペクトル幅はそれぞれ24 fs、16 fsの時間幅に対応する。

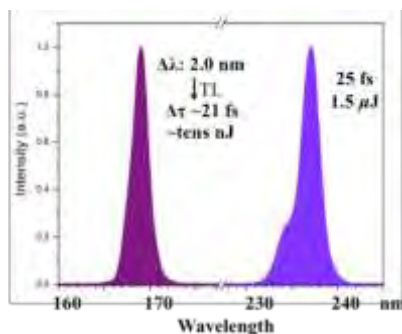


図5 NIR-OPAと2倍波から発生した深紫外光と真空紫外光のスペクトル

我々はNIRパルスのチャープをプリズム対によって制御し、4光波混合の出力パルスのチャープが変化できることを初めて実験的に示した。この方式によれば、伝搬経路に光学窓が存在する場合、あらかじめ負のチャープを与えておくことで窓の影響を相殺できる。さらに、入力パルス側に位相変調器を導入すれば、より高度な光位相制御も可能である。

しかし、このNIR-NOPAを用いて得られた真空紫外光の出力強度は数十nJ/pulse以下にとどまった。原因は、NOPA出力の空間モードの問題と判断された。(Max Born研究所が同様のNOPA

を用いた方法論で真空紫外光を発生したが、やはり空間モードの問題で相当困難があったため、一般的な問題である。)そこで、次に述べる固定波長の真空紫外光源開発に転換した。

③ 2ω と 3ω の4光波混合を利用したフィラメンテーション真空紫外光源の開発[原著論文22]

次に検討したのは、 2ω と 3ω からの波長変換

$$3\omega + 3\omega - 2\omega = 4\omega \quad \dots\dots\dots(3)$$

$$3\omega + 4\omega - 2\omega = 5\omega$$

である。(3)では 80 fs、2.8 mJ/pulse のチタンサファイアレーザーを用い、 2ω (パルス幅 90 fs、エネルギー 360 μ J)および 3ω (パルス幅 160 fs、エネルギー 380 μ J)を Ar に導入した。出力パルスのスペクトルは下図左の通りであり、パルス幅は 40 fs(198 nm) と 28 fs(158 nm)とに対応する。希ガス圧力に対する依存性は下図右のように測定された。80 fs のパルスから、500 nJ 以上の真空紫外極短パルスが発生できたことは特筆すべき成果である。

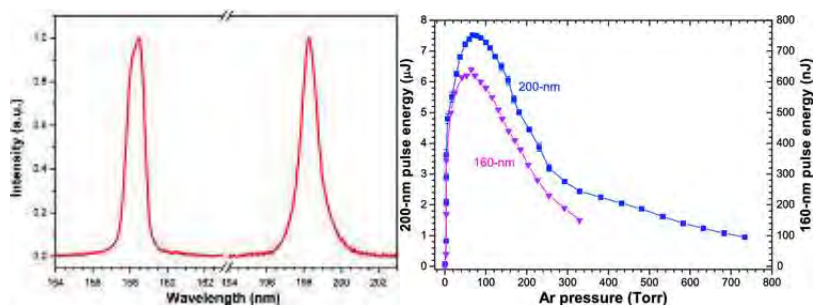


図6 2ω と 3ω を用いたフィラメンテーション4光波混合により発生した DUV および VUV 光のスペクトル(左図)とパルスエネルギーの希ガス圧力依存性(右図)

上記のシステムでは DUV 領域がカバーできないため、光源開発グループは非同軸光パラメトリック増幅器(NOPA)を構築し波長可変紫外光(中心波長 230 nm、 $>0.5 \mu$ J)を発生した。これにより、多様な分子系の励起状態を、選択的に励起したり、同じ電子状態内でも振動余剰エネルギーのダイナミクスへの影響を調べることが可能となる。

4. 2 深紫外・真空紫外フィラメンテーション光源の開発(分光研究グループ)

① ω と 2ω の4光波混合を利用したフィラメンテーション真空紫外光源の開発[原著論文24]

上述したように、光源開発グループによる VUV 極短パルスレーザー開発がやや遅れたため、分光研究グループも VUV 光源の開発に取り組んだ。次ページの図 7(a)に装置の概略図を示す。励起光源は DUV フィラメンテーションに用いた 1 kHz の Ti:S レーザーである。パルス圧縮器(回折格子対)の効率が $> 66 \%$ から約 50 %まで低下したため、パルスエネルギーおよびパルス幅が、それぞれ 1.5 mJ および 25 fs となった点が若干異なる。DUV 光源と比べて改善した点は、VUV 領域の極短パルスを取り扱うため、1)光路を真空にする、2)(群速度分散補償を行わないため)窓材などの透過型の光学素子を避ける、の二点である。以上の理由から、本研究では図 7(b)に示すような差動排気系を構築した。ネオンガスセルの出口には、直径約 0.1 mm のピンホールを設置してネオンガスの光路への漏れ出しを最小限にすると共に、多段階の差動排気を行い、後段の光路を高真空(10^{-6} Torr)に維持した。さらに光パルスを光電子イメージングチャンバーに導くための光学系には、全て反射型素子を用いて群速度分散の影響を最小限に抑えた。フィラメンテーション後の深紫外、真空紫外出力は全て同軸に伝搬する。その出力ビームの中には、5色の光パルス($\omega \sim 5\omega$)が存在し、その中からポンプ-プローブ実験に必要な2色のパルスを取り出す必要がある。本装置では、中心に貫通孔($\phi 3$ mm)の空いたアルミミラー(図 7(a)における“Mirror with an aperture”)を用いて出力光を空間的に二つに分割し、透過光(中央部)から 5ω を、反射光(外周部)から 3ω もしくは 4ω を誘電体多層膜ミラーで取り出した。以上のように、分散補償用の光学素子(回折格子圧縮器など)を必要としない、単純な光学レイアウトを実現した点が本装置の利点である。

図8に本装置で発生した 3ω 、 4ω 、および 5ω のスペクトルを示す。これら実測スペクトルをフーリ

エ変換して時間波形を求めたところ、ほぼ単一のガウス関数であった。その時間波形スペクトルから見積もられるフーリエ変換限界のパルス幅は、 3ω 、 4ω 、および 5ω に対して、それぞれ 9, 7, および 6 fs である。

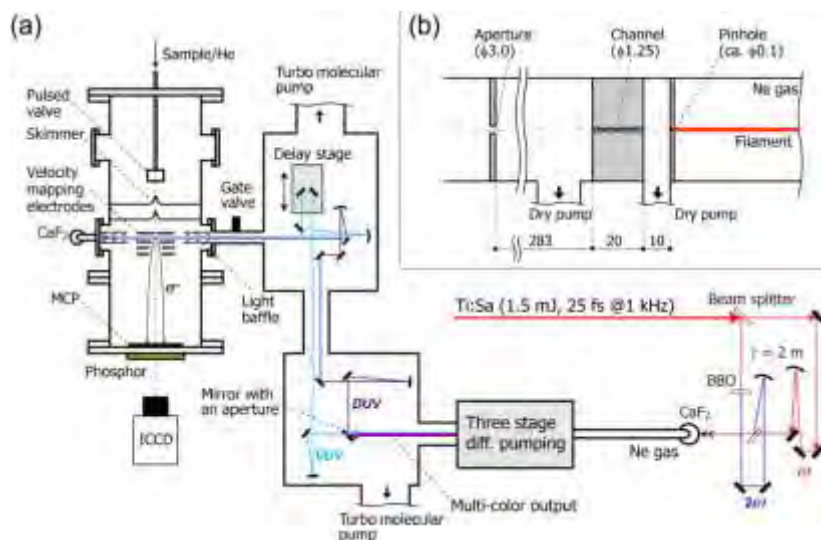


図 7 (a)本装置の概略図。(b)差動排気系の概略図。図中における数字の単位は mm である。

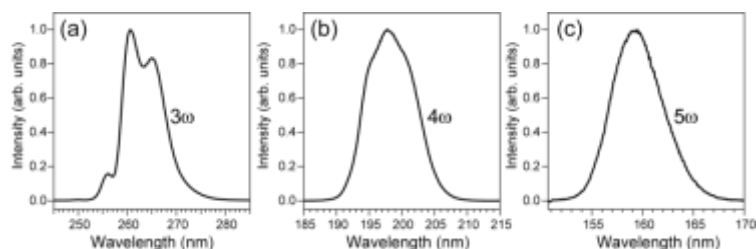


図 8 本装置で得られた(a) 3ω , (b) 4ω , および(c) 5ω のスペクトル。

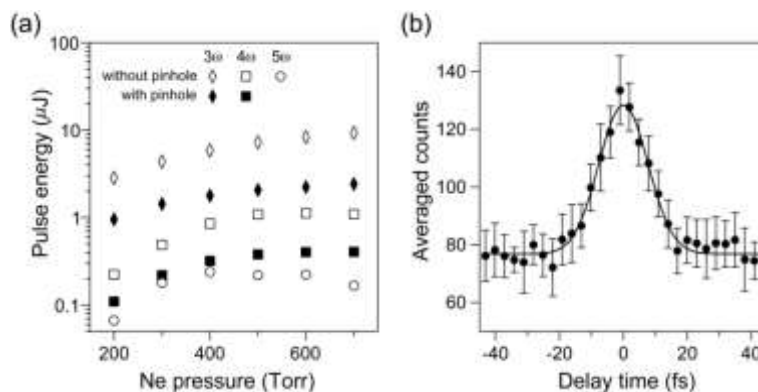


図 9 (a) 3ω (ひし型), 4ω (四角), および 5ω (白丸)のパルスエネルギーの圧力依存性。白色のシンボルは、ピンホール未使用時、対して黒色のシンボルはピンホール使用時のパルスエネルギーを示す。(b)キセノンの非共鳴二光子イオン化により得られた 4ω と 5ω の相互相関関数。黒丸は実測値、実線は半値全幅 18 fs のガウス関数を示す。

図 9(a)に、出力パルスエネルギーの圧力依存性を示す。 3ω と 4ω の出力は圧力とともに増加し、600 Torr でほぼ飽和した。出力パルスの空間モードも良好であった。一方 5ω の出力は、200 から

400 Torr まで増加した後、緩やかに減少する。 5ω のパルスの空間モードも 200–400 Torr では良好だが、400 Torr 以上で悪化する。フィラメンテーションの出口にピンホールを使用した実際の分光実験での 3ω , 4ω , および 5ω の最大パルスエネルギーは、それぞれ 3, 0.7, および 0.1 μJ であった。図 9(b) に、 4ω と 5ω の間の光学遅延時間を変えながら、キセノン原子の非共鳴 2 光子イオン化信号を計数した相互相関関数を示す (図中の黒丸)。背景信号は、 4ω および 5ω の各々の光パルスにより発生した二光子イオン化信号である。時間依存信号は単一のガウス関数で近似でき、その半値全幅は 18 ± 2 fs と見積もられた。フーリエ変換限界における 4ω および 5ω のパルス幅はそれぞれ 7 および 6 fs であり、相互相関関数の時間幅は 9 fs となるが、実測値はその 2 倍である。光パルスがフーリエ変換限界に至らない理由は、フィラメンテーション出力光の周辺部に行くほど光位相が乱れるためと考えられる。それでも、VUV 領域で最短 18 fs の交差相関時間が得られたことは特筆すべき成果である。

さらにこの光源から 6ω を発生することに成功した。 6ω 用の誘電体多層膜ミラーを使用して、他の周波数成分を分離し、分光器を用いて 6ω のスペクトルを観測した (図 10)。フーリエ限界パルス幅は約 6 fs と見積もられる。高次高調波発生では、偶数次の高調波は得ることができないため、 6ω (中心波長は 133 nm 前後) のフェムト秒パルス発生は、過去に、i) 2ω の第 3 高調波による波長変換、ii) 125 nm まで光学的に透明な SBO (SrB_4O_7) という特殊な非線形光学結晶を用いた波長変換が試されてきた。しかし、変換効率は極めて低く ($10^{-6} \sim 10^{-9}$)、 6ω のパルス幅は 100 fs 以上であった。 6ω の光子エネルギーは 9.3 eV であり、ベンゼン (イオン化エネルギー I.E. = 9.25 eV)、トルエン (I.E. = 8.83 eV) などの芳香族分子や、アデニン (I.E. = 8.48 eV) などの核酸塩基分子を一光子でイオン化できる。これにより、電子励起状態から電子基底状態への高速無輻射緩和や、光異性化反応のリアルタイム観測が可能になる。

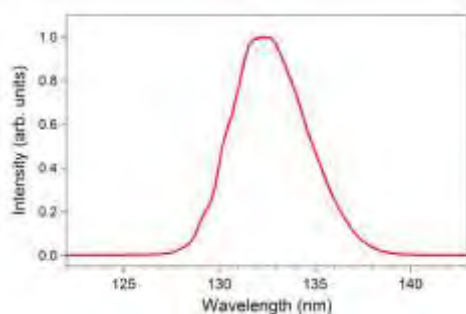


図 10 フィラメンテーション 4 光波混合により発生した 6ω のスペクトル。

4. 3 深紫外極短パルスを利用した超高速光電子分光 (分光研究グループ)

我々の採用した光電子分光法は、光電子イメージング法と呼ぶもので、1999 年に我々自身が開発した方法である。この方法は光電子の三次元速度ベクトル分布を二次元平面に投影して可視化する実験手法で、分子から放出される全ての電子を検出器に導くため、極限的な信号検出感度を達成する。

pump 光による一光子遷移で分子を中性の電子励起状態に励起し、probe 光で一光子イオン化する場合、pump 光と probe 光がどちらも直線偏光でそれらの偏光方向が平行なら、物理系は偏光軸の周りに軸対象性を保つ。そのため、光電子の散乱分布は次のように表現される。

$$I(t; E, \theta) = \frac{\sigma(t, E)}{4\pi} [1 + \beta_2(t, E)P_2(\cos \theta) + \beta_4(t, E)P_4(\cos \theta)]$$

E は光電子の運動エネルギーで、 θ は光電子速度ベクトルと偏光のなす角である。展開係数 β_2 , β_4 は異方性因子と呼ばれ、特に重要な量は β_2 である。この値が負であれば、光電子はレーザー偏光に垂直に放出され、正であれば平行に放出される。 $\sigma(t, E)$, $\beta_2(t, E)$, $\beta_4(t, E)$ が時間 t および E の関数としての観測量である。これらを二次元的に求め、その解析から電子状態変化を明らかにした。

① ピラジンの $S_2(\pi\pi^*) \rightarrow S_1(n\pi^*)$ 内部転換 [原著論文 1, 7]

ピラジン (1,3-ジアザベンゼン; 右図) は、分子の超高速ダイナミクスで最も有



名な分子の一つである。 $S_2\ ^1B_{2u}(\pi\pi^*)$ 状態は260 nm付近にブロードな光吸収スペクトルを呈する。スペクトル解析から S_2 は30 fs以内に $S_1\ ^1B_{30u}(n\pi^*)$ 状態に内部転換すると推定されてきた(注:内部転換とはスピン多重度を保存する電子位相緩和過程である)。ピラジンは、ポテンシャルの円錐交差を経る高速内部転換の代表例と考えられ過去20年間に数多くの理論研究がなされたが、実験的観測は為されていなかった。

我々はpump(264 nm)-probe(198 nm)超高速光電子イメージングを適用し、図11のような(a)電子エネルギー分布 $\alpha(t, E)$ 、(b)光電子信号強度、および(c)光電子角度異方性パラメータ分布 $\beta_2(t, E)$ を得た。(b)に示した光電子信号強度は、 $S_2 \rightarrow S_1$ の内部転換による速い信号減衰を示した後、 S_1 状態分布数のプラトーを示している。負の時間領域($t < 0$)の信号は、probe光でピラジンが S_3 に励起された後pump光でイオン化されたものである。(b)の時間波形を、 S_2 状態の指数関数減衰(図中赤の破線)と S_1 状態の指数関数増大(図中青の破線)、さらに負の時間における S_3 状態の寄与を仮定して最小自乗フィッティングし、 S_2 寿命を22 fsと求めた。 $t > 50$ fsのプラトー領域に現れている量子ビートは、 S_1 の6a振動モード(全対称振動)の量子波束である。最小自乗解析は厳密に言えば、仮定される関数形に依存する。例えば、後述するベンゼンやトルエンの例では、励起状態の分布数は指数関数減衰しない。そこで、我々は以下のように、光電子エネルギー分布や角度分布の解析によって更なる検討をすすめた。

(a)の光電子エネルギー分布を見ると、0-1 eVに広がった分布は殆ど時間変化していないことがわかる。一方、(c)に示した異方性因子 β_2 の二次元マップを見ると、 $t < 30$ fsでは低エネルギー光電子($E < 0.5$ eV)の β_2 はほとんどゼロ(緑色)で、高エネルギー電子($E > 0.6$ eV)では負(赤色)である。つまり、低エネルギー電子は等方的に、高エネルギー電子は偏光と垂直に放出される。ところが、 $t > 30$ fsでは、低エネルギー電子は偏光と平行に放出され(青色)、高エネルギー電子は等方的になっている(緑色)。このような光電子角度分布の変化は、30 fs以内に $S_2 \rightarrow S_1$ 内部転換が起こることを明確に表している。(a)のエネルギー分布が内部転換によって変化しない理由は、 $S_2(\pi\pi^*)$ 状態からの光イオン化がカチオンの第一励起状態 $D_1(\pi^1)$ に起こり、 $S_1(n\pi^*)$ からのイオン化がカチオンの基底状態 $D_0(n^1)$ に起こるからである。 D_1-S_2 と D_0-S_1 のエネルギー差が偶然にも殆ど等しいため、内部転換の前後で光電子エネルギーの変化が現れにくいのである(図11(d))。

こうして、光電子エネルギー分布の観測では検出できない内部転換が角度分布で捉えられ、(b)の信号強度の最小自乗解析を支持する結果が得られた。

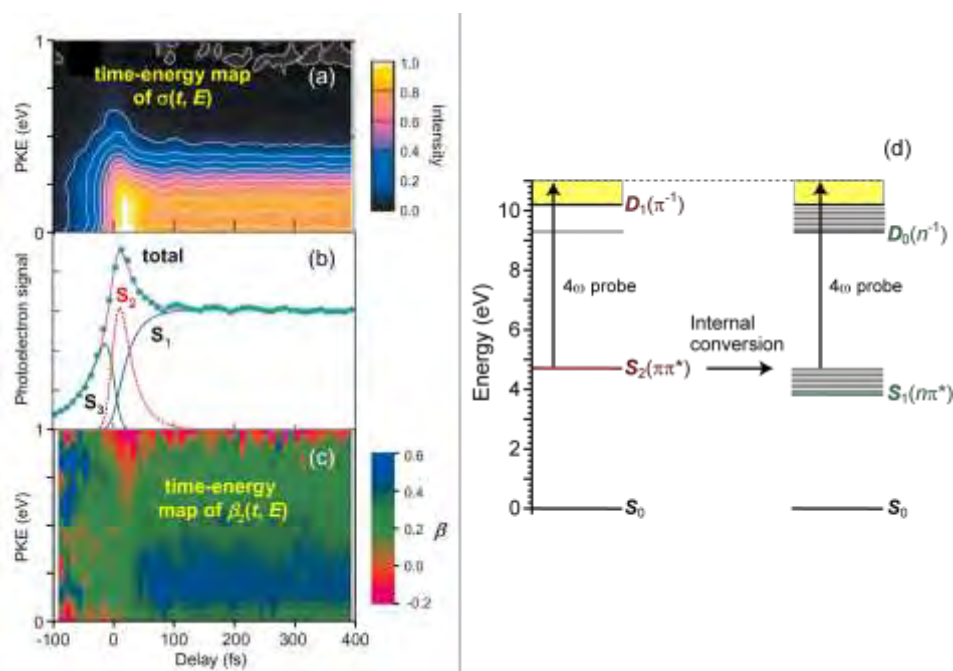


図11 (a)ピラジンのpump(264 nm)–probe(198 nm)光電子イメージングで得られた光電子エネルギー分布、(b)光電子強度分布、(c)光電子異方性パラメータ β_2 の分布(d)励起状態とイオン化状態のエネルギーダイアグラム。 $S_2(\pi\pi^*)$ と $S_1(n\pi^*)$ からの光イオン化で光電子の運動エネルギーがほとんど変わらないことを示している。

② ベンゼン、トルエンの $S_2(\pi\pi^*) \rightarrow S_1(\pi\pi^*)$ 内部転換[原著論文 16]

最も基本的芳香族化合物であるベンゼンとそのメチル誘導体であるトルエンも 200 nm 領域にブロードな吸収を持つ。

198 nm の pump 光で分子を $S_2(\pi\pi^*)$ に励起し、264 nm の probe 光でイオン化した結果を図 12 に示す。(a), (b)の時間波形に現れているように、光電子信号は時間と共に急速に減衰し、 $S_2(\pi\pi^*)$ から $S_1(\pi\pi^*)$ への高速な内部転換が起こっていることを表している。

S_2 , S_1 状態共にカチオンの基底電子状態 D_0 に対してイオン化されており、 S_2 からのイオン化は 1–1.5 eV 付近に集中し、 S_1 からのイオン化は超低エネルギー領域に現れている。内部転換すると光電子信号が減衰する理由は、 S_2 に比べて S_1 からのイオン化効率が(Franck-Condon 因子の影響で)低いためである。時間波形の解析から、 S_2 状態の寿命は 48 fs (ベンゼン) および 62 fs (トルエン) と見積もられた。

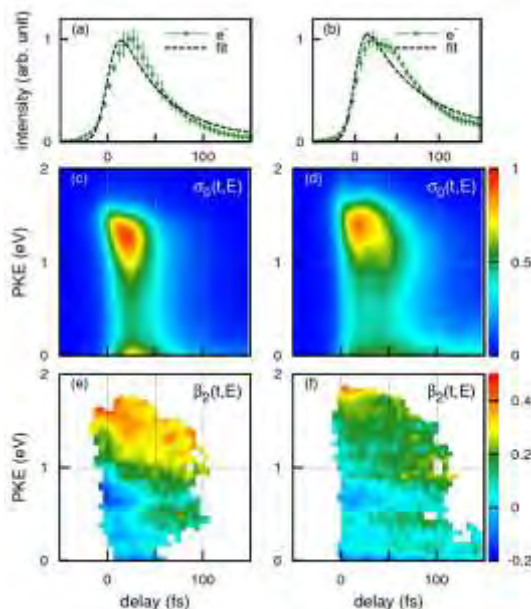


図12 198 nm pump + 264 nm probe による超高速光電子イメージング分光の結果。(a), (c), (e)がベンゼン、(b), (d), (f)がトルエンの結果である。上段(a), (b)が光電子全強度の時間変化、中段(c), (d)が光電子エネルギー分布、(e), (f)が光電子角度異方性因子の分布である。

図(a), (b)を詳細に見ると光電子信号波形は指数関数減衰しておらず、一定の遅延時間の後に減衰が開始している。この結果は、 S_2 に光励起された分子が非平面構造に変形し、 S_2 – S_1 の円錐交差点に到達して初めて内部転換が起こることを意味している。図 (c), (d)を見ると光電子エネルギーが上下する様子が見て取れる。この変化は、6員環を膨張・収縮させる環呼吸振動による。つまり、光励起された分子は環呼吸振動を行いながら、分子面を折り曲げて非平面化し、円錐交差点に到達して内部転換を起こすのである。トルエンの寿命がベンゼンよりも若干長いのは、メチル基が存在するために面外振動の有効質量が大きくなるためと考えられる。

図(e), (f)を見ると、光電子の角度異方性を表す色の分布が 50 fs 以下の極短時間内に変化している。この変化は、 S_2 状態の電子波動関数が面外への分子変形と共に変化していることを意味

する。ベンゼンなどの平面分子では、分子面内の σ 軌道と面外の π 軌道は直交しており、これらの混合は起こらないが、分子が平面性を失うと軌道混合が起こり電子状態の性格が変化するのである。光電子角度分布は、このような分子構造変化に伴う電子状態の混合を明確に捉えている。

以上のピラジンとベンゼンの結果を比較すると、 S_2 - S_1 のポテンシャルエネルギー曲面の交差の仕方が異なっていることがわかる(図13)。ピラジンの場合、 $S_2(\pi\pi^*)$ と $S_1(n\pi^*)$ は平面分子構造を取り、円錐交差は S_2 ポテンシャルの極小点付近で起こる。そのため、内部転換(非断熱遷移)は振動の半周期以内に起こり、 S_2 の分布数減少は指数関数的である。一方、ベンゼンの場合、 $S_2(\pi\pi^*)$ と $S_1(\pi\pi^*)$ の円錐交差点は非平面構造にあるため、光励起された際の平面構造から遠く、さらに S_2 の極小点よりもエネルギー的に高い。そのため、光励起されたベンゼンは急速に非平面構造に変形し、 S_2 の分布数減少までに若干の遅延時間が発生する。このように円錐交差点の位置やエネルギーは光励起分子のダイナミクスに決定的な影響を与える。最低エネルギーの円錐交差点は化学反応の遷移状態と同様に重要である。

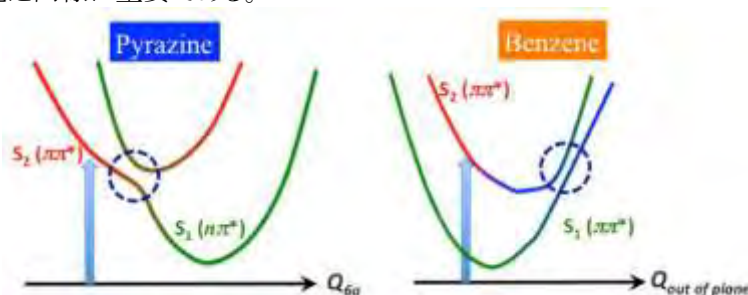


図13 ピラジンとベンゼンの円錐交差の違い

③ CS_2 の深紫外前期解離[原著論文17]



図14は、198 nmで CS_2 を $^1B_2(^1\Sigma_u^+)$ 状態に光励起し264 nmでイオン化した際の(a)光電子エネルギー分布、(b)異方性因子 β_2 、および(c) β_4 の二次元マップである。基底電子状態で直線型である CS_2 を光励起すると、 1B_2 ポテンシャルの直線構造の位置に振動波束が生成する。これが $t=0$ での高エネルギー光電子に対応する。次に波束は 1B_2 の安定点である非直線構造に運動を開始する。分子が屈曲するに従い、対応する光電子の運動エネルギーが低下し、運動エネルギーがゼロになった地点で観測領域から消えている。(a)の信号が全体として時間と共に減少しているのは、 $\text{CS} + \text{S}$ への光解離が起きているからである。(b)および(c)で光電子の角度分布が時間変化していないことから、ポテンシャル曲面[$^1B_2(^1\Sigma_u^+)$ 状態]上での電子状態の変化が小さいことがわかる。この実験では、分子の屈曲構造から264 nmのprobe光でイオン化できないため、分子の振動波束運動の一部しか観測されていないが、この問題は4.4節に述べるVUV極短パルスを用いた光電子イメージングで解決された。

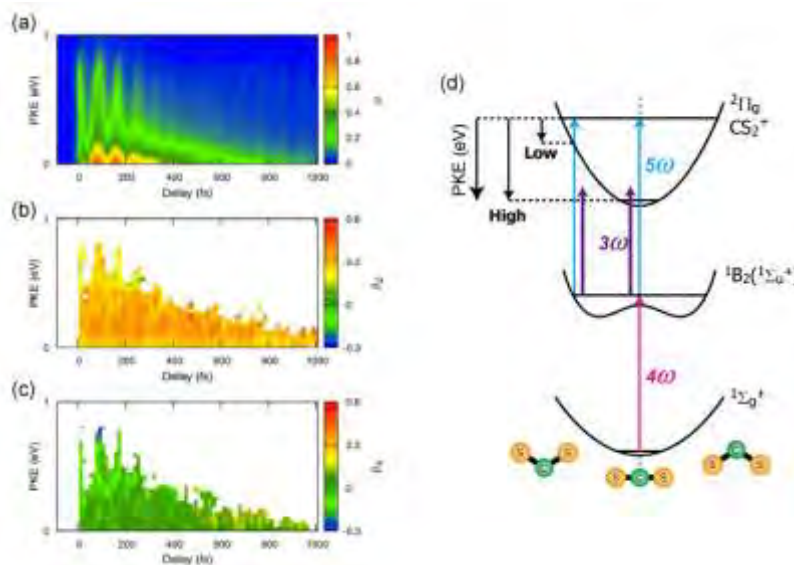


図 14 (a)pump(198 nm)-probe(264 nm)光電子イメージングで得られた光電子エネルギー分布、(b)光電子異方性パラメータ β_2 の分布、(c)光電子異方性パラメータ β_4 の分布、(d)ポテンシャルエネルギーダイアグラム

④ フランの内部転換と光化学過程[原著論文 11]



フランは最も基本的5員環分子の一つで、多くの天然有機分子のモデルとして実験および理論研究がなされたが、励起状態ダイナミクスは未解明である。Gromov(2004)は、200 nm の吸収は主に $S_2(\pi\pi^*) \leftarrow S_0$ 遷移によるもので、 S_2 状態は長寿命の S_1 (3s Rydberg) 状態へ短時間 (~ 25 fs) で遷移すると予想した。我々は、フランを 200 nm で光励起、260 nm でイオン化し、光電子エネルギー分布と異方性因子の二次元マップを得た(図 15)。

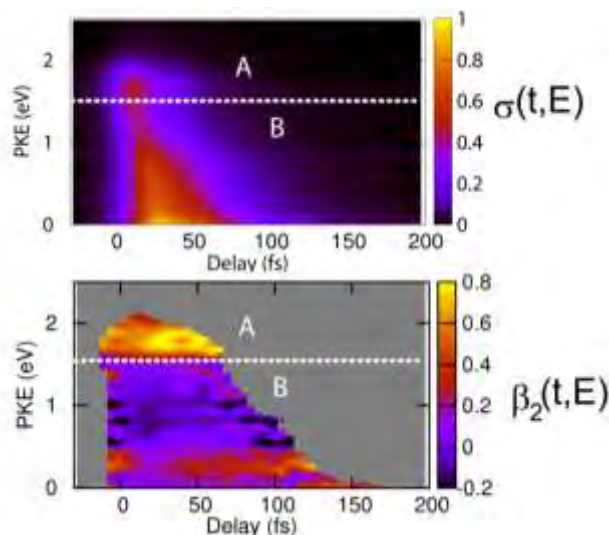


図 15 (a)フランの pump(198 nm)-probe(264 nm)光電子イメージングで得られた光電子エネルギー分布、(b)光電子異方性パラメータ β_2 の分布

マップは 1.6 eV (点線) を境に上下 (A および B) に分かれる。領域 A では $\alpha(t, E)$ は、エネルギー幅が狭いピークを持つ。 S_1 からのイオン化に期待される光電子運動エネルギーが 1.7 eV であり、 $\beta_2(t, E)$ が大きな値をもつことから、A の信号は S_1 (3s Rydberg) 状態に帰属される。領域 A の信号は、

100 fs 以内に消滅し、Gromov らが予想したような長寿命ではない。これは、後で述べる我々の理論シミュレーションでも確かめられた。領域 B は $\alpha(t, E)$ が低エネルギーに広がっていること、および $\beta_2(t, E)$ にあまり時間依存性が無いことから、 $S_2(\pi\pi^*)$ からの信号である。

4. 4 深紫外・真空紫外極短パルスを利用した超高速光電子分光 (分光研究グループ)

① CS_2 の高速前期解離過程のリアルタイム観測 [原著論文 24]

上述した通り、 CS_2 分子の ${}^1B_2({}^1\Sigma_u^+)$ 状態の高速前期解離ダイナミクスについては、2011 年に DUV 光 (4ω pump + 3ω probe) で実験を行った (図 16(a) に再掲)。この実験では、 3ω probe の光子エネルギー (4.7 eV) が不十分なため、屈曲構造からイオン化できず、光電子分光で波束運動全体を観測できない問題があった。そこで、VUV 光である 5ω を用いて実験をやり直した (図 16(b))。時刻 0 fs で発生する 4 eV 付近の信号は、励起直後の直線構造からのイオン化である。時間経過とともに、光電子エネルギー分布は急速に低エネルギー側にシフトし、約 1 eV で最も屈曲した構造 (古典転回点) に達する。その後、周期約 90 fs でほぼ元の光電子エネルギー分布に戻る。 CS_2 は大きく屈曲することで、電子状態の円錐交差を起こすため、屈曲構造の観測は前期解離過程の解明に必須である。本成果は、新規光源の「短パルス&短波長」という特徴を最大限活用することで得られた成果であり、超高速光電子イメージングにおける真空紫外極短パルスの必要性を明瞭に示したものである。

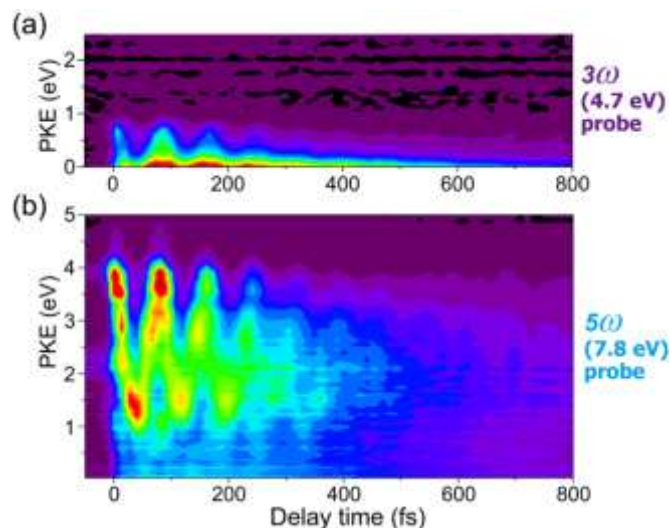


図 16 時間依存光電子エネルギー (Photoelectron kinetic energy: PKE) 分布の二次元マップ (a) 3ω probe および (b) 5ω probe。pump 光は 4ω である [原著論文 24]。

② 真空紫外領域におけるピラジンの超高速ダイナミクスの観測 (論文未発表)

3ω と 5ω を用いて、ピラジン ($C_4H_4N_2$) の真空紫外領域における超高速ダイナミクスの実時間観測を行った。図 17 は、ピラジン蒸気 (室温) の吸収スペクトルと 3ω 、 5ω の光子エネルギー位置を示したものである。 3ω および 5ω の中心波長は、それぞれ $S_2(\pi\pi^*)$ 状態のゼロ振動準位近傍、および真空紫外域のブロードな吸収帯に共鳴している。

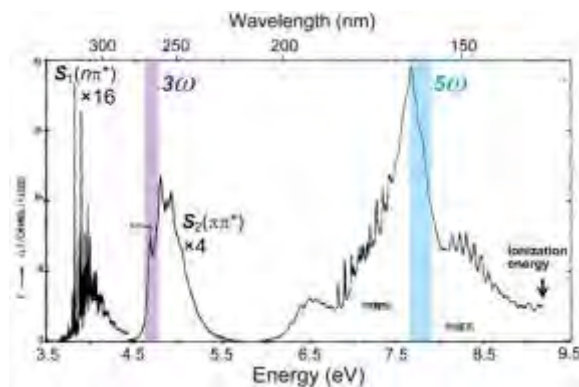


図 17 ピラジン蒸気(室温)の光吸収スペクトル(A. Bolovinos et al., J. Mol. Spectrosc. **103**, 240 (1984)より引用)。 $S_1(n\pi^*)$ および $S_2(\pi\pi^*)$ 状態に対応するバンド強度は、それぞれ 16 および 4 倍されている。

図 18(a)に光電子全収量の時間波形、18(b)に光電子エネルギー分布の時間発展を示す。横軸はポンプ-プローブの遅延時間(t)である。実験データは、I) $t < 0$ 、II)時刻原点付近、および III) $t > 0$ の三つの時間領域に分けて解釈することができる。I)では、 3ω パルスで励起される $S_2(\pi\pi^*)$ 状態のダイナミクスが現れている。 S_2 は極めて短時間(寿命 22 fs)で、 $S_1(n\pi^*)$ 状態へ失活する[原著論文 7]。振動励起した $S_1(n\pi^*)$ 状態は 22 ps の寿命を持つため、本実験のタイムスケールでは信号強度は変化しない。II)では、0~3 eV にわたる光電子エネルギー分布が、極短時間内に低エネルギー側に移動し消失している。量子化学計算から、 5ω の光子エネルギーである 7.8 eV 付近に、 $(\pi\pi^*)$ 状態の存在が示唆されている。この状態は近接する他の電子状態と円錐交差を起こし、分子は解離する。III)では、鋭い3本のピーク(光電子エネルギー約 1.7, 2.2, および 2.4 eV)が 100~150 fs 程度で減衰している。これらは、それぞれ $3s(^1A_g, n^{-1})$, $3p_z(^1B_{1u}, n^{-1})$, および $3p_y(^1B_{2u}, n^{-1})$ Rydberg 状態と帰属される。この帰属は、光電子放出角度分布の結果とも矛盾しない。

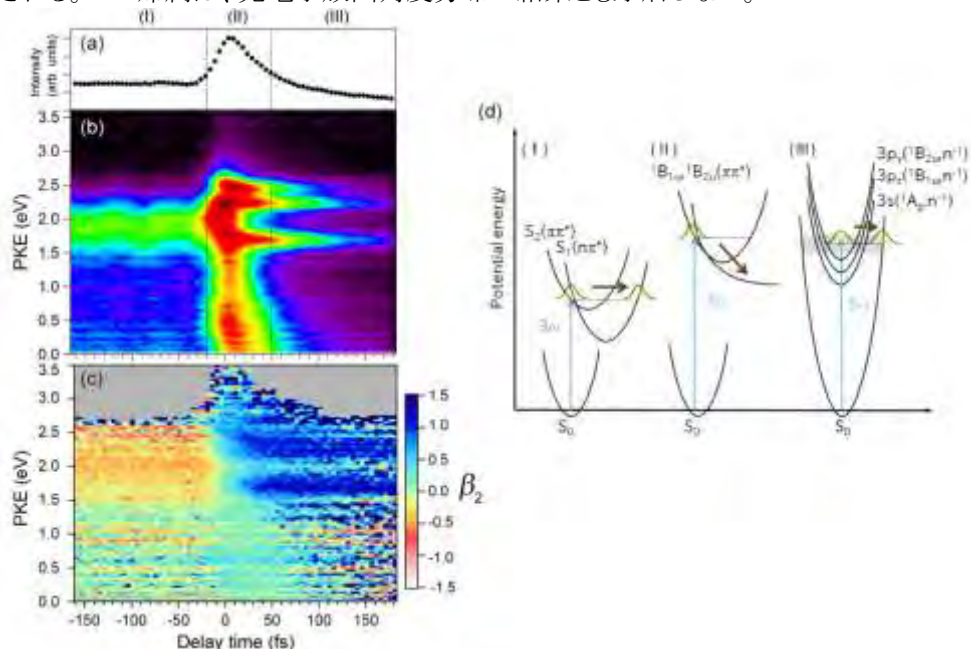


図 18 (a)光電子収量の遅延時間依存性。(b)光電子運動エネルギー(Photoelectron Kinetic Energy: PKE)分布の時間発展。(c)光電子異方性パラメータ β_2 の時間発展。(d)ポテンシャルエネルギーダイアグラムと反応スキーム。

4. 5 超高速光電子分光の理論シミュレーション(分光研究グループ)

化学反応は、Born-Oppenheimer 近似に基づき、電子と原子核の運動を分離して量子力学的に記述される。従来の方法では、様々な原子核配置に対して電子エネルギーを網羅的に計算してポテンシャルエネルギー曲面を求め、曲面上での原子核の運動方程式を解いた。しかし、反応に寄与しないような領域に至るまで、膨大な原子核座標について高精度に計算することは不可能である。本研究では、密度汎関数(DFT)法で各分子構造において原子核に働く力をその都度計算しながら、核の古典的運動方程式を解く Molecular dynamics on the fly 法を採用して、光励起ダイナミクスのシミュレーションを行った。

① ピラジン[原著論文 6]

既に述べたように、ピラジンは円錐交差を経た非断熱遷移(内部転換)の最も著名な例であり、多数の理論計算がある。本研究で測定したピラジンの光電子エネルギー分布の時間変化(図 11(a))を図 19(c)に示す。図 19(b)に我々の行った Molecular dynamics on the fly 法の計算結果を示すが、実験と非常に良く一致することが分かる。2001 年に Hahn & Stock は、CASSCF/MRCI という精度の高い計算で得られた S_2 , S_1 , D_0 , D_1 のポテンシャル曲面を使って、時間分解光電子分光の理論計算を行ったがその結果は実験と一致しない。Hahn & Stock の理論計算は精度の高いポテンシャル曲面を用いたため、ポテンシャル面の精度が彼らの失敗の原因とは考えられない。光イオン化の遷移双極子モーメントが光電子エネルギーに依存しないという近似、あるいは振動モードを Q_1 , Q_{6a} , Q_{9a} , Q_{10a} の 4 つしか考慮しなかったことが問題と考えられる。我々の理論モデルは、光イオン化動力学に関しては Stieltjes imaging 法を用いてより正確に記述し、24 個のピラジンの基準振動を全て考慮した点が明らかに優れている。

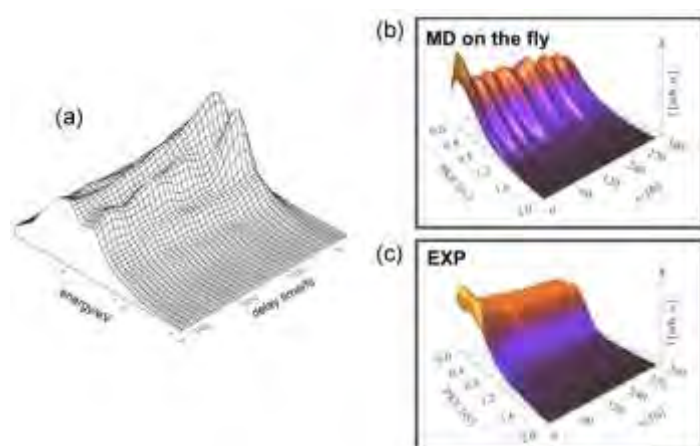


図 19 ピラジンの pump(264 nm)–probe(198 nm)光電子イメージングで得られる光電子エネルギー分布: (a) Hahn & Stock による理論計算、(b)本研究で行った理論計算、(c)実験結果

② フラン[原著論文 11,25]

フランについては、本 CREST 中に2報の理論計算の論文を発表した。実験結果によれば、 $S_2(\pi\pi^*)$ 状態から S_1 (Rydberg)状態に内部転換した形跡はなかった。 S_1 状態も生成したが、それは直接 S_0 から光で励起されたものと判断された。Molecular dynamics on the fly 計算によると、 $S_2(\pi\pi^*)$ に光励起されたフラン分子は 9 fs 後に S_2 – S_1 の円錐交差点まで運動し、交差点では透熱的に運動して、そのまま($\pi\pi^*$)電子状態に留まる。さらに、50 fs 後には S_0 状態との円錐交差点に達し、 S_0 状態に変化する。on the fly の結果は実験結果と良く対応する。下図は、実験で観測された光電子エネルギー分布(右)と理論計算(左)を比較した図である。198 nm 励起+264 nm イオン化の場合である。両者を比較すると、概ね良い一致を示している。光電子エネルギー分布は時間と共に低エネルギーにシフトしており、励起状態の振動波束運動によって分子構造が変形していく。実験・理論共に、光電子エネルギー分布は 0 eV 付近に極大を持つ。これは 264 nm の光子エネルギーが光イオン

化に不十分なためである。以上が第一報[原著論文 11]の内容であるが、イオン化連続帯を散乱波動関数で記述していないため、光電子角度分布がシミュレーションできなかった。

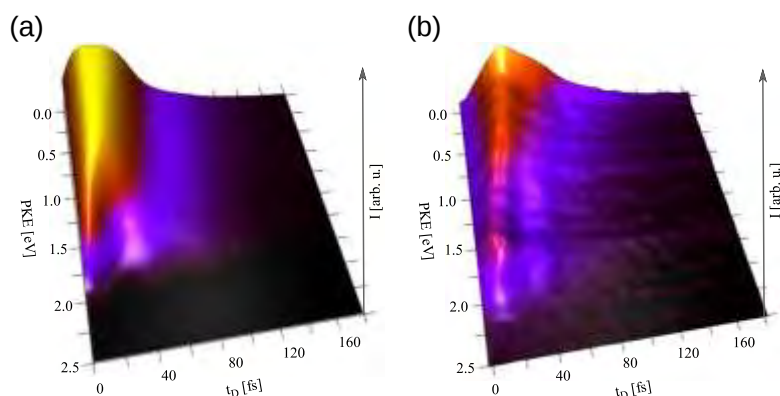


図 20 フランの pump(198 nm)–probe(264 nm)光電子イメージングで得られる光電子エネルギー分布の (a)理論計算と(b)実験

そこで第二報[原著論文 25]では、イオン化する軌道とイオン化連続帯をそれぞれ Dyson 軌道とクーロン波で近似して角度分布の定性的な議論を試みた。その結果を図 21 に示す。理論計算は、角度異方性因子の絶対値は再現していない(両者の疑似カラーのスケールが異なる)が、定性的な傾向を良く再現した。0.2 eV 付近に現れる高い異方性成分はイオンの励起状態 D_1 への信号である。こうして Dyson 軌道とクーロン波を用いることで超高速光電子イメージングの理論シミュレーションを高度化することに成功した。

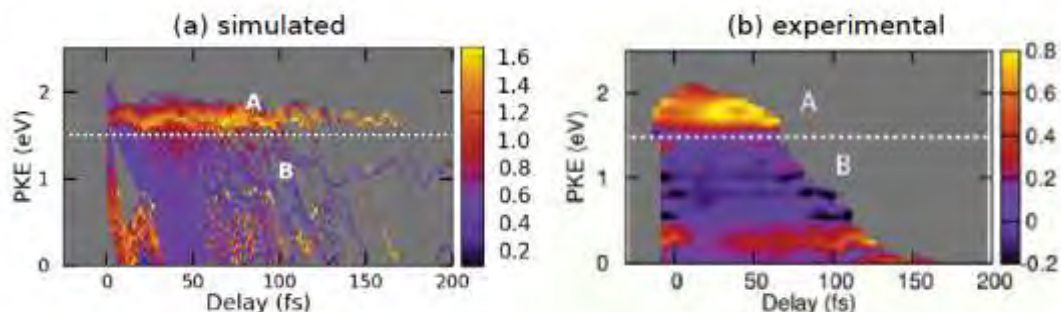


図 21 フランの pump(198 nm)–probe(264 nm)光電子イメージングで得られる光電子角度分布の異方性因子の (a)理論計算と(b)実験

4. 6 光イオン化動力学の研究(分光研究グループ)

① 電子相関を考慮した光電子角度分布の理論計算[原著論文 23]

光イオン化過程は、束縛状態から連続状態への光学遷移である。その取り扱い、多くの場合分子軌道法を利用し、電子が独立に運動する「独立粒子モデル」で近似的に取り扱う。しかし、本研究で扱ったピラジンの場合、 S_2 状態から D_0 状態へのイオン化は独立粒子モデルでは説明できない(図 22)。そこで、電子間の相互作用を考慮した理論計算手法を開拓した。 S_2 を含む電子束縛状態の計算には多参照配置間相互作用法(MRCI)を利用した。連続状態の波動関数は多重散乱法(CMSX α)を使って求めた。多重散乱法を使うことで、電子が一時的に分子に捕捉される形状共鳴の影響を評価することも狙った。計算の結果、光電子運動エネルギーが 3.5 から 4 eV となる領域に形状共鳴があり、低エネルギー(< 1 eV)領域にまで影響を及ぼしているとわかった。こうして、実験で得られた光電子角度分布を再現することに成功した(図 23)。

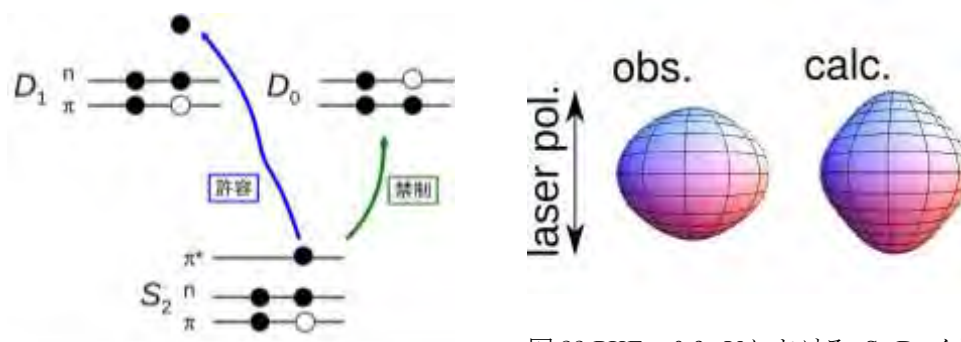


図 22 ピラジン S_2 および D_0 , D_1 の電子配置

図 23 $PKE = 0.9 \text{ eV}$ における、 S_2 - D_0 イオン化について、観測および計算された光電子角度分布

② 光電子角度分布を解釈する新しい理論[原著論文 3, 20]

束縛状態から連続状態への遷移双極子(絶対値と位相)を実験的に決定する方法として、分子固定系での光電子角度分布(MFPAD)を測定する方法が知られている。しかし、この手法は解離性イオン化の場合に限られる。本研究では、非解離性イオン化について、光電子異方性因子 $\beta_n(t, E)$ の二次元マップから遷移双極子を決定する方法を確立した。図 24 は 226 nm の励起光パルスで NO の $A(^2\Sigma^+) \leftarrow X(^2\Pi)$ 遷移を起こさせ、イオン化光パルスの遅延時間とエネルギーを変化させて測定した光電子異方性である。図中のエネルギーは、イオン化光の光子エネルギーと共に変化した、光電子の運動エネルギー(E)である。分子回転の量子波束が、回転周期 (8.4 ps) で運動し、観測量の時間変化を与えている。 NO の A 状態の場合、イオン化に関わる因子が11個決定できれば、遷移双極子の絶対値と位相が決定できることがわかった。そこで、実験精度を上げて11個の展開係数を決定し、遷移双極子の絶対値と位相を完全に決めることに成功した。角運動量が偶奇の部分波間の相対位相は $\text{CMSX}\alpha$ 法で計算し、MFPAD を図 25 のように決定した。

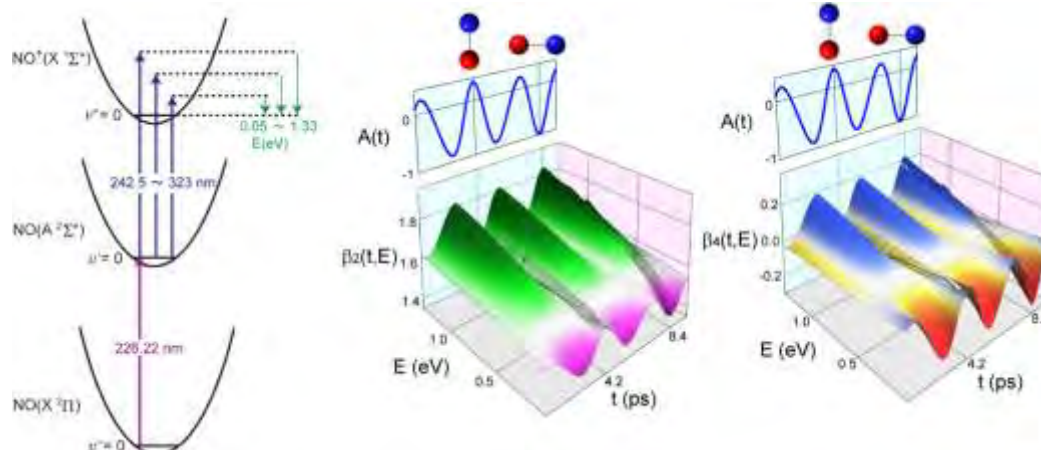


図 24 NO 分子のイオン化スキーム(左)と光電子異方性因子の時間-エネルギーマップ(中および右)。レーザーの電場方向に対する N-O 結合の角度を θ とすると、分子軸の統計分布は $\cos^2 \theta$ の期待値 $\langle \cos^2 \theta \rangle$ で決定できる。 $A(t)$ は $A(t) = 7.5 \langle \cos^2 \theta \rangle - 2.5$ と表され、 $\langle \cos^2 \theta \rangle$ は時間とともに -1 から 0.4 の範囲で変化する。

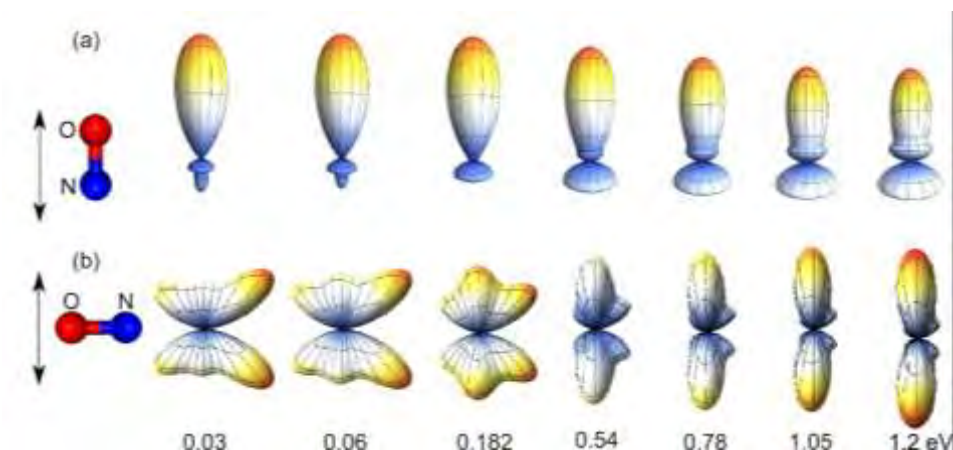


図 25 本研究で決定された NO の分子固定系光電子角度分布のエネルギー依存性。(a) 平行遷移(光の偏光方向と分子軸が平行)、(b) 垂直遷移の場合。

4. 7 液体の超高速光電子分光(分光研究グループ)

分子の電子状態は溶液(特に極性溶媒)中の静電的相互作用や水素結合の影響を受けて大きく変化することは知られているが、電子状態がどう変化し、そのために化学反応経路がどう影響されるかを実験的に明らかにした例は殆ど無い。我々は、光電子分光がこうした電子状態の変化を最も直接的に観測できる実験手段の一つであると考え、本 CREST 以前から液体の超高速光電子分光の粘り強い開発を進めてきた。本 CREST 期間中に、わずかながら光電子信号が観測されたことから、液体の超高速光電子分光を CREST のテーマに含めて本格的に推進することとした。

- ① 1 kHz レーザーと半球型光電子エネルギー分析器を用いた CTTS 反応の研究[原著論文 4, 9, 15]

液体の超高速光電子分光を実現するために、連続液体流(直径 25 μm 程度)を真空中に射出した(図 26(a))。内径 25 μm の熔融石英のキャピラリーから試料溶液を Reynolds 数 500 程度で真空中に射出すると、液体は滑らかな流れ(層流)となる。液体の噴出で真空チャンバーは 10^{-4} Torr 程度の真空度になるが、図 26(b)のように多段階の作動排気システムを設けて、電子エネルギー分析器や検出器が高真空に保たれるようにした。



図 26 (a) 内径 25 μm の熔融石英キャピラリーから吐出された液体層流、(b) 多段階差動排気によって検出器の真空度を維持した液体用半球型光電子エネルギー分析装置

光電子信号が観測された以上、それが液体表面に由来するか、それとも内部から発生するか、素性を明らかにする必要があった。励起光は液体深部まで十分達しているため、電子の脱出深さ(あるいは非弾性散乱)の問題である。固体や液体からの電子の脱出深さは、特に低エネルギー電子については全く定量化されていない。そこで我々は溶液反応の時定数を決定し、過渡吸収分光の結果と比較したところ、両者は良く一致した。この結果は、光電子信号が液体表面第一層からのみ発生したものではなくバルク液体の情報を与えることを意味した [原著論文 4,9]。

NaI は水中で Na^+ と I^- に完全に電離し、 I^- 原子の価電子状態は水の禁制帯中にある不純物ドナー準位となる。 I^- は気相では安定な励起状態を持たないが、水中では禁制帯中に準安定電子励起状態を持つ。225 nm の光を照射して I^- を準安定状態に励起すると、禁制帯中で電子を水に移動させ、水和電子 $\text{e}^-(\text{aq})$ と中性のヨウ素原子となる。実験では、225 nm の pump 光で $\text{I}^-(\text{aq})$ を励起し、260 nm の probe 光で電子を放出させた。観測された光電子エネルギー分布の時間変化を図 27 に示す。光電子エネルギー分布は時間と共に変化し、溶液化学の動力的情報を持っている事がわかる。減速された熱分布(あるいは二次電子成分)は観測されないため、電子は非弾性散乱の影響を余り受けていないことがわかる。

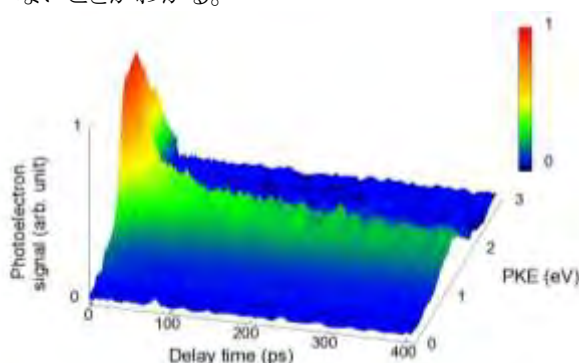


図 27 I^- から水への電子移動反応による光電子エネルギー分布の時間変化。0.14 M NaI 水溶液の 225 nm pump + 260 nm probe 光電子放出時間分解分光で観測された。PKE は Photoelectron kinetic energy (光電子の運動エネルギー) である。

溶液中のダイナミクスは、第一水和圏の水分子の運動と強く相互作用するため、軽水中と重水中の実験データを詳細に比較した。その結果、図 28(a) のような反応過程が見いだされた。光励起された後、ヨウ素原子の励起状態は 0.2 ps 以内に最初の中間体である接触対(contact pair)状態に変化する。この状態では一つの水和殻の中に電子とヨウ素原子が隣り合わせに囲まれているが、水分子の配向状態が光励起直後とは異なっている。ヨウ素の励起状態から接触対状態に変化するためには、水の運動を伴わなければならないが、この運動は重水素化効果で減速される。ヨウ素の励起状態から第一中間体への変化は基底状態への電子緩和と拮抗しているため、重水中では基底状態への緩和が相対的に促進される。接触対状態は約 0.8 ps 程度で水和電子とヨウ素原子が錯合した第二中間体である溶媒分離(solvent-separated)状態になる。この過程でも重水中の方が第二中間体の収率が低くなる。しかし、第二中間体からヨウ素原子と水和電子に分離する収率は重水中の方が高いことが分かった。生成した溶媒分離状態からの電子とヨウ素原子の再結合は重水中の方が遅いからである。この原因は重水のゼロ点振動エネルギーが軽水よりも小さいために、再結合に関するエネルギー障壁が高くなるためと考えられる。以上の研究によって CTTS 反応の詳細が実験的に明らかになった [原著論文 15]。

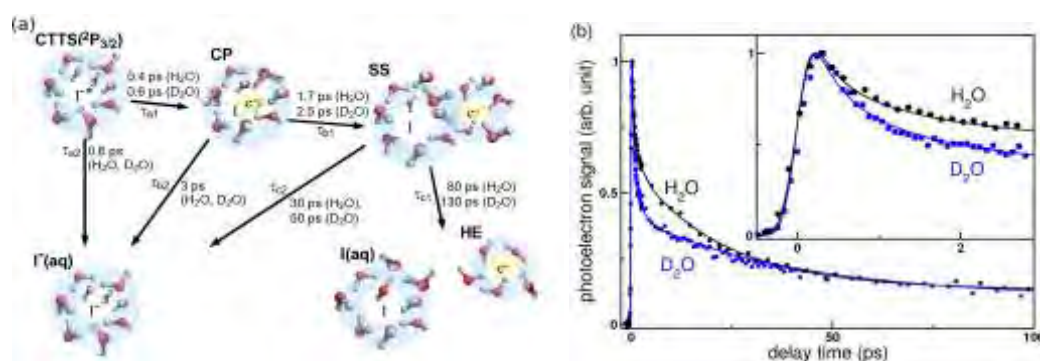


図 28(a) I^- から水への電子移動反応について光電子分光で決定された時定数。軽水と重水について並べて示している。(b) 光電子強度の時間依存性。早い時間の拡大図も示す。260 nm の probe 光では基底状態の I^- 以外の全ての化学種から電子放出できるため、右図で観測される光電子の強度が減衰する理由は全て、電子とヨウ素原子の再結合による。

② 水和電子の電子束縛エネルギーの決定[原著論文 4,8,19]

「水和電子」は電子とその水和殻を一体として呼称したものである。細胞などに高エネルギー粒子や放射線を照射すると水がイオン化され、放出された電子が水に捕獲されて水和電子となる。水和電子は、水のパルスラジオリシスによって 1962 年にその存在が発見された。しかし、水和電子の幾何構造や電子構造は長年論争の対象であった。数十から数百個の水分子と余剰電子を量子化学的に取り扱う計算は膨大で計算機的能力が不十分だった。多くの場合、電子と 1 個の水分子の擬ポテンシャルを計算し、これを用いてバルク水中での電子状態を近似計算した。しかし、このような計算は、研究者毎に無視できない結果の違いを生んだ。ようやく最近になって、200 個程度の水分子集団について水和電子の電子状態を密度汎関数法で計算した研究が報告された。それによれば、300 K のバルク水中では、電子はその周囲(第一水和圏)に四つの水分子を引きつけ、これら水分子の水素原子(正の部分電荷を持つ)を電子雲が包み込む形で静電的に安定化する。電子が四つの水分子に囲まれた空間に存在する確率密度(電荷密度)は 30–40% であり、残りの確率密度は第一水和圏やその外側の水分子の非占有軌道(O 2p)に染み出している。

水和電子を理解するためにはエネルギーを知る必要がある。上記の CTTS 反応において、pump-probe の遅延時間が 400 ps 以上になると、水和電子はヨウ素原子から充分離れるため、光電子エネルギーから、水和電子の電子束縛エネルギーが直接求まるはずである。こうして、水和電子の電子束縛エネルギーを初めて直接決定した。その値は 3.27 eV (in H_2O)、3.20 eV (in D_2O) であった[原著論文 4]。同様に、メタノール、エタノール中での溶媒和電子の電子束縛エネルギーを 3.1 eV と決定した[原著論文 8]。このような電子束縛エネルギーの決定のために、液体の流動帯電に関する詳細な研究を行った結果、上記の値を若干修正し、改めて各溶媒中での水和電子の電子束縛エネルギーを、3.4 eV (H_2O)、3.5 eV (D_2O)、3.4 eV (メタノール)、3.3 eV (エタノール) と決定した。[原著論文 19]。

③ 100 kHz 波長可変紫外レーザーシステムの開発[原著論文 18]

液体を対象とする研究では、高いパルスエネルギーを用いると多数の光電子が発生し空間電荷を受ける。実際に、1 kHz の再生増幅器を用いた DUV パルスは強度が高すぎて減光する必要がある。そこで、実験効率を高めるために 100 kHz の Ti:S レーザーを励起光源とした非直線型光パラメトリック増幅器を構築した(下図)。レイアウト図に示すように、基本波から 2 倍波を発生し、白色光発生と非直線型光パラメトリック素子による可視光の増幅、混合を行った結果、紫外の pump 光と probe 光を発生した。パルス幅は 30–40 fs である。本システムは、サブ MHz 光源として世界最短波長を発生している。

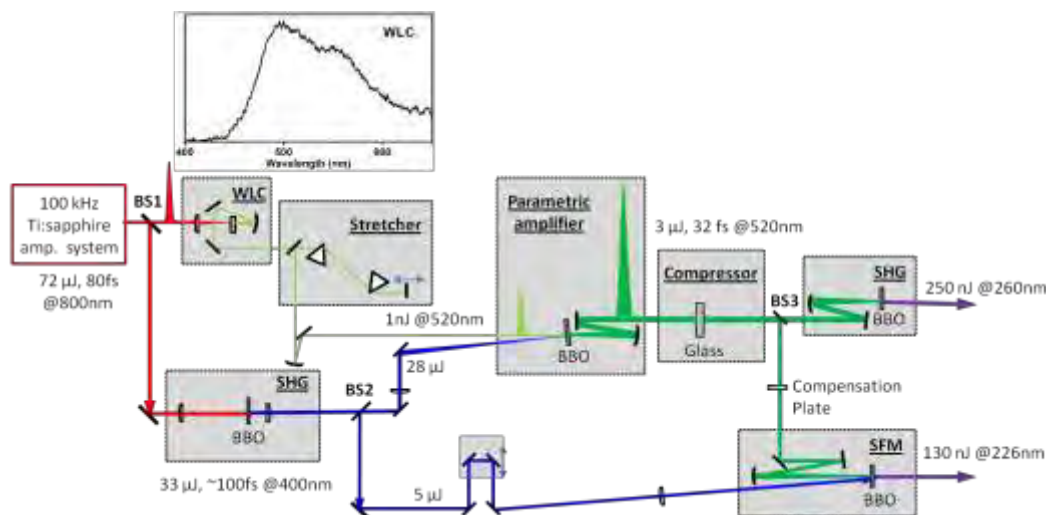


図 29 液体の光電子分光のために新たに開発された 100 kHz 波長可変深紫外光源

④ 磁気ボトル飛行時間型光電子エネルギー分析器の開発

半球型光電子エネルギー分析器は高いエネルギー分解能が達成でき、放射光のような高エネルギー連続光源には唯一の方法論である。しかし、同時測定できるエネルギー範囲は 0.2 eV 程度と狭く、低エネルギー電子 (< 5 eV) の透過効率も低いため、超高速光電子分光には最適では無い。そこで、飛行時間 (TOF: time of flight) 型電子エネルギー分析器を開発した。この方法では、パルスレーザーで試料から電子を放出させ、検出器への飛行時間から運動エネルギーを算出する。電子透過率は 100% であり、光電子エネルギー分布全体を各レーザーパルス毎に観測できる。我々は磁気ボトルを利用して、図 30 のように液体から放出された電子の約 50% を捕集した。磁気ボトルは、電子を不斉磁場の磁力線に巻き付け弱磁場中を飛行させて検出器に導く。磁気ボトル型飛行時間分析器の採用により、検出効率は半球型分析器に対して 3 桁以上改善された。最高エネルギー分解能も約 30 meV と液体の光電子分光には十分な値を示した。

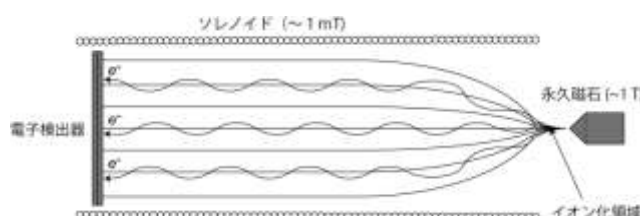


図 30 磁気ボトルの原理

磁気ボトル飛行時間分析器の第一号機(図 31(a))は、液体ビームを水平方向に射出し、電子飛行管を鉛直に配置した。装置内部には外部磁場の遮蔽板が全面的に配置されている。第一号機の製作によって、半球型分析器と比べて光電子スペクトルの測定は格段に時間短縮され、実験データの質が格段に向上したが、幾つかの問題点も明らかになった。液体噴出ノズルから液体窒素トラップまでの距離が長いと、液体の表面揮発量が多く真空度が上がらず、大排気量のクライオポンプのコンプレッサーの振動が伝搬して液体ビームが揺れた。さらに、分析管が常に接地されているため、電子が分析管を通る際の運動エネルギーの絶対値(パスエネルギー)が変えられず、背景雑音の引き算に苦労した。第二号機(下図(b))では、液体ビームを鉛直に射出し直ちに凍結することで液体の揮発量を減らし、大型の液体窒素トラップで真空度を向上させた。排気は振動の少ないターボ分子ポンプで十分であった。電子エネルギー分析器を真空装置本体から絶縁して、分析器の電位を変えられるように工夫したことで、入射する光電子を減速したり、光電子信号と光散乱背景信号を明瞭に区別できるようになった。

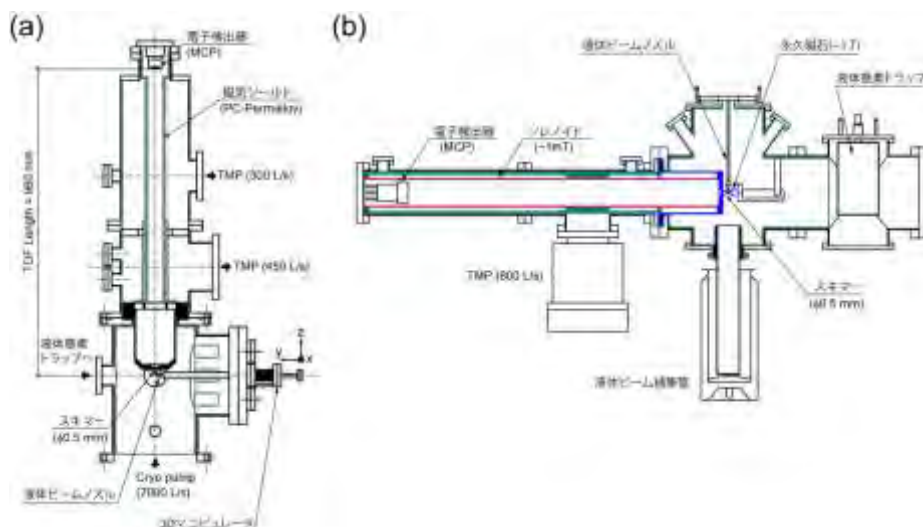


図 31 磁気ボトル飛行時間型光電子エネルギー分析器の(a) 一号機と(b) 二号機

⑤ 液体の角度分解光電子分光の開発

気相分子について示したように、光電子角度分布は物質の電子状態に関する重要な情報を与える。我々は、液体に対しても世界で初めて時間・角度分解光電子分光を実現した。光電子分光装置は磁気ボトルを使用しない直線型の飛行時間分析装置とし、100 kHz の光イオン化レーザー(直線偏光)の偏光軸を検出軸に対して回転させながら光電子スペクトルを観測した。対象としたのは、DABCO(ジアザビスクロ[2,2,2]オクタン)である。

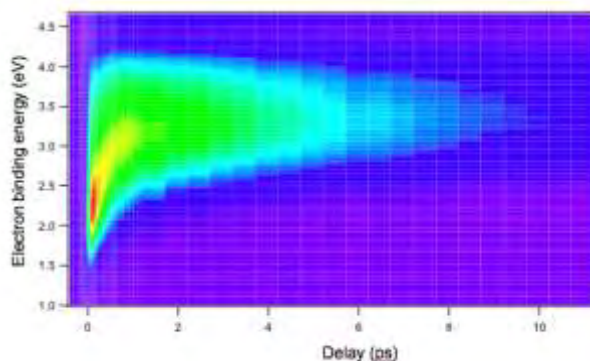


図32 水溶液中のDABCOを225 nmで S_2 (3p Rydberg状態)に励起し、260 nmで電子放出させた場合の時間分解光電子スペクトル

図 32 は磁気ボトルで測定した光電子エネルギー分布の時間変化であるが、電子束縛エネルギー3.4 eVの信号が急速に現れている。これは水和電子である。DABCO の S_2 状態は気相では数 PS の寿命を持ち、 S_1 に緩和するが S_1 は長寿命である。水中の DABCO の寿命ははるかに短い。次に、各遅延時間・放出角度毎の光電子エネルギー分布を検討した結果が図 33 である。

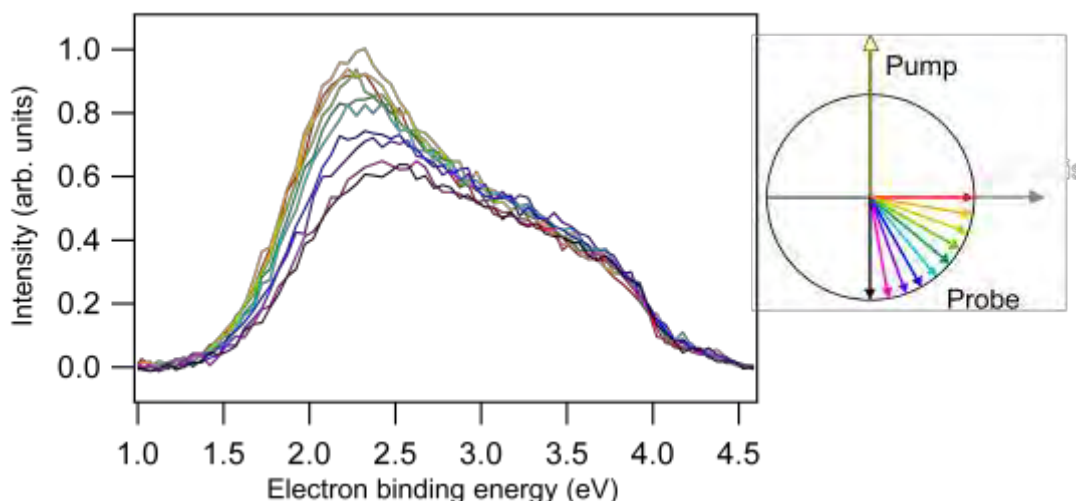


図 33 DABCO 水溶液の 225 nm pump + 260 nm probe における各遅延時間毎の角度分解光電子スペクトル。probe の偏光を変えて測定した。

図 33 が示すことは、角度異方性は初期に現れる低い電子束縛エネルギーの成分、すなわち DABCO の励起状態に限られるということである。このことは、水和電子の電子状態が $s(l=0)$ を主としていないか、あるいは液体中で深いところにあり弾性散乱の影響を受けているかのいずれかである。我々は後者が正しいと考えている。すると、DABCO は少なくともその一部が表面に存在することが示唆される。次に、遅延時間 100 fs という極めて短い時間内に束縛エネルギー3.4 eV の成分が現れているということは、DABCO の励起状態は水和電子の基底状態とかなり混合した状態にあることを意味する。水溶液中の DABCO に関する時間依存密度汎関数法による電子状態計算も、概ねこのような広がった電子軌道を支持する結果を示した。本研究により、水溶液中の電子移動反応における非局在化した電子軌道の重要性が明らかになった。

§5 成果発表等

(1)原著論文発表(国内(和文)誌 0 件、国際(欧文)誌 28 件)

<国際>

1. Takuya Horio, Takao Fuji, Yoshi-ichi Suzuki and Toshinori Suzuki, “Probing ultrafast internal conversion through conical intersection via time-energy map of photoelectron angular anisotropy”, *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 10392-10393 (2009), DOI: 10.1021/ja904780b.
2. Takao Fuji, Toshinori Suzuki, Evgenii E. Serebryannikov, Aleksei Zheltikov, “Experimental and theoretical investigation of multi-color filament”, *Physical Review A*, **80**, 063822 (2009), DOI: 10.1103/PhysRevA.80.063822.
3. Ying Tang, Yoshi-Ichi Suzuki, Takuya Horio and Toshinori Suzuki, “Molecular frame image restoration and partial wave analysis of photoionization dynamics of NO by time-energy mapping of photoelectron angular distribution”, *Physical Review Letters*, **104**, 073002 (2010), DOI:10.1103/PhysRevLett.104.073002.
4. Ying Tang, Huan Shen, Kentaro Sekiguchi, Naoya Kurahashi, Tomoya Mizuno, Yoshi-Ichi Suzuki and Toshinori Suzuki, “Direct measurement of vertical binding energy of a hydrated electron”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 3653-3655 (2010), DOI:10.1039/B925741A.
5. S. Y. Liu, Y. Ogi, T. Fuji, K. Nishizawa, T. Horio, T. Mizuno, H. Kohguchi, M. Nagasono, T. Togashi, K. Tono, M. Yabashi, Y. Senba, H. Ohashi, H. Kimura, T. Ishikawa, T. Suzuki, “Time-resolved photoelectron imaging using a femtosecond UV laser and a VUV free-electron laser”, *Physical Review A*, **81**, 031403 (2010), DOI:10.1103/PhysRevA.81.031403.
6. Ute Werner, Roland Mitrić, and Vlasta Bonačić-Koutecký, “Simulation of time resolved photoelectron spectra with Stieltjes imaging illustrated on ultrafast internal conversion in pyrazine”, *Journal of Chemical Physics*, **132**, 174301 (2010), DOI:10.1063/1.3395160.
7. Yoshi-Ichi Suzuki, Takao Fuji, Takuya Horio, and Toshinori Suzuki, “Time-resolved photoelectron imaging of ultrafast $S_2 \rightarrow S_1$ internal conversion through conical intersection in pyrazine”, *Journal of Chemical Physics*, **132**, 174302 (2010), DOI:10.1063/1.3395206.
8. Huan Shen, Naoya Kurahashi, Takuya Horio, Kentaro Sekiguchi and Toshinori Suzuki, “Direct measurement of vertical electron binding energies of solvated electrons in methanol and ethanol”, *Chemistry Letters*, **39**, 668-690 (2010), DOI:10.1246/cl.2010.668.
9. Ying Tang, Yoshi-Ichi Suzuki, Huan Shen, Kentarou Sekiguchi, Naoya Kurahashi, Kiyoshi Nishizawa, Peng Zuo, and Toshinori Suzuki, “Time-resolved photoelectron spectroscopy of bulk liquids at ultra-low kinetic energy”, *Chemical Physics Letters*, **494**, 111-116 (2010), DOI: 10.1016/j.cplett.2010.05.084.
10. Peng Zuo, Takao Fuji, and Toshinori Suzuki, “Spectral phase transfer to ultrashort UV pulses through four-wave mixing”, *Optics Express*, **18** (15), 16183-16192 (2010), DOI:10.1364/OE.18.016183.
11. Takao Fuji, Yoshi-Ichi Suzuki, Takuya Horio, Toshinori Suzuki, Roland Mitrić, Ute Werner, and Vlasta Bonačić-Koutecký, “Ultrafast photodynamics of furan”, *Journal of*

Chemical Physics, **133**, 234303 (2010), DOI:10.1063/1.3518441.

12. Kiyoshi Nishizawa, Naoya Kurahashi, Kentarou Sekiguchi, Tomoya Mizuno, Yoshihiro Ogi, Takuya Horio, Masaki Oura, Nobuhiro Kosugi and Toshinori Suzuki, "High-resolution soft X-Ray photoelectron spectroscopy of liquid water", *Physical Chemistry Chemical Physics*, **13**, 413-417 (2011), DOI:10.1039/c0cp01636e.
13. Dongmei Niu, Yoshihiro Ogi, Yoshi-Ichi Suzuki, and Toshinori Suzuki, "Photoelectron imaging spectroscopy of $S_1(^1B_{2u} \pi, \pi^*)$ Benzene via $6^1 1^n$ ($n = 0-3$) Levels", *The Journal of Physical Chemistry A*, **115** (11), 2096-2102 (2011), DOI: 10.1021/jp110557n.
14. Suet Yi Liu, Koutayba Alnama, Jun Matsumoto, Kiyoshi Nishizawa, Hiroshi Kohguchi, Yuan-Pern Lee, and Toshinori Suzuki, "He(I) ultraviolet photoelectron spectroscopy of benzene and pyridine in supersonic molecular beams using photoelectron imaging", *Journal of Physical Chemistry A*, **115** (14), 2953-2965 (2011), DOI:10.1021/jp1098574.
15. Yoshi-Ichi Suzuki, Huan Shen, Ying Tang, Naoya Kurahashi, Kentaro Sekiguchi, Tomoya Mizuno, and Toshinori Suzuki, "Isotope effect on ultrafast charge-transfer-to-solvent reaction from Γ^- to water in aqueous NaI solution", *Chemical Science*, **2**, 1094-1102 (2011), DOI:10.1039/C0SC00650E.
16. Yoshi-Ichi Suzuki, Takuya Horio, Takao Fuji, and Toshinori Suzuki, "Time-resolved photoelectron imaging of $S_2 \rightarrow S_1$ internal conversion in benzene and toluene", *Journal of Chemical Physics*, **134**, 184313 (2011), DOI:10.1063/1.3586809.
17. Takao Fuji, Yoshi-ichi Suzuki, Takuya Horio, and Toshinori Suzuki, "Excited-state dynamics of CS_2 studied by photoelectron imaging with a time resolution of 22 fs", *Chemistry Asian Journal*, **6**, 3028-3034 (2011), DOI: 10.1002/asia.201100458.
18. Huan Shen, Shunsuke Adachi, Takuya Horio, and Toshinori Suzuki, "Two-color deep-ultraviolet 40-fs pulses based on parametric amplification at 100 kHz", *Optics Express*, **19**, 22637-22642 (2011), DOI: 10.1364/OE.19.022637.
19. Takuya Horio, Huan Shen, Shunsuke Adachi, Toshinori Suzuki, "Photoelectron spectra of solvated electrons in bulk water, methanol, and ethanol", *Chemical Physics Letters*, **535**, 12-16 (2012), DOI: 10.1016/j.cplett.2012.03.051.
20. Yoshi-Ichi Suzuki, Ying Tang, and Toshinori Suzuki, "Time-energy mapping of photoelectron angular distribution: application to photoionization setereodynamics of nitric oxide", *Physical Chemistry Chemical Physics*, **14**, 7309-7320 (2012), DOI: 10.1039/C2CP40308K.
21. Shunsuke Adachi, Takuya Horio, and Toshinori Suzuki, "Generation of intense wingle-order harmonic pulse in the vacuum ultraviolet region using a deep ultraviolet driving laser", *Optics Letters*, **37**, 2118-2120 (2012), DOI:10.1364/OL.37.002118.
22. Peng Zuo, Takao Fuji, Takuya Horio, Shunsuke Adachi, and Toshinori Suzuki, "Simultaneous generation of ultrashort pulses at 158 and 198 nm in a single filamentation cell by cascaded four-wave mixing in Ar", *Applied Physics B*, **108**, 815-819 (2012), DOI: 10.1007/s00340-012-5146-y.
23. Yoshi-Ichi Suzuki and Toshinori Suzuki, "Effect of electron correlation and shape resonance on photoionization from the S_1 and S_2 states of pyrazine", *Journal of Chemical*

Physics, **137**, 194314 (2012), DOI: 10.1063/1.4765374.

24. Takuya Horio, Roman Spesyvtsev, and Toshinori Suzuki, “Simultaneous generation of sub-20 fs deep and vacuum ultraviolet pulses in a single filamentation cell and application to time-resolved photoelectron imaging”, *Optics Express*, **21**, 22423-22428 (2013), DOI: 10.1364/OE.21.022423
25. Alexander Humeniuk, Matthias Wohlgemuth, Toshinori Suzuki, and Roland Mitrić, “Time-resolved photoelectron imaging spectra from non-adiabatic molecular dynamics simulations”, *Journal of Chemical Physics*, **139**, 134104 (2013), DOI: 10.1063/1.4820238.
26. Kiyoshi Nishizawa, Keiji Ohshimo, and Toshinori Suzuki, “Vacuum ultraviolet and soft X-ray photoelectron spectroscopy of liquid beams using a hemispherical photoelectron spectrometer with a multistage differential pumping system”, *Journal of Chinese Chemical Society*, **60**, 1403-1410 (2013).
27. Toshinori Suzuki, “Ultrafast internal conversion of aromatic molecules studied by photoelectron spectroscopy using sub-20 fs laser pulses”, *Molecules*, **19**, 2410-2433 (2014), DOI:10.3390/molecules19022410
28. Toshinori Suzuki, “Non-adiabatic electronic dynamics in isolated molecules and in solution studied by ultrafast time-energy mapping of photoelectron distributions”, *Bulletin of Chemical Society of Japan*, **87**, 341-354 (2014), <http://dx.doi.org/10.1246/bcsj.20130272>.
29. Toshinori Suzuki, “Ultrafast electronic dynamics in polyatomic molecules studied using femtosecond vacuum ultraviolet and X-ray pulses”, *Journal of Physics B*, in press (2014).

(2)その他の著作物(原著論文以外の総説、解説、単行本など書籍)

1. R. D. Levine 著、鈴木俊法、染田清彦訳、“分子反応動力学”、(Cambridge Univ. Press, シュプリンガー・ジャパン) (2009).
2. 鈴木喜一、鈴木俊法、“時間分解光電子イメージングによる NO 分子光イオン化過程の解析”、*光学*, **40**, 202-207 (2011).
3. 小城吉寛、鈴木俊法、“EUV-FEL と紫外フェムト秒レーザーを用いた光励起分子の超高速電子ダイナミクスの研究”、*放射光*, **23**, 303-306 (2011).
4. Toshinori Suzuki, “Time-resolved photoelectron spectroscopy of non-adiabatic electronic dynamics in gas and liquid phases”, *International Reviews in Physical Chemistry*, **31**, 265-318 (2012), DOI: 10.1080/0144235X.2012.699346.
5. 鈴木俊法、“超高速光電子イメージングによる非断熱化学反応ダイナミクスの研究”、*レーザー研究*, **40**, 739-744 (2012).
6. Toshinori Suzuki, “Visualization of chemical reaction dynamics: toward understanding complex polyatomic reactions”, *Proceedings of Japan Academy Series B*, **89**, 1-15 (2013), DOI: 10.2183/pjab.89.1.
7. Toshinori Suzuki and Yoshi-Ichi Suzuki, “Ultrafast internal conversion of pyrazine via conical intersection”, *Advances in Multiphoton Processes and Spectroscopy (World Scientific)*, Vol.21, Chapter 4, P.139-174, DOI: 10.1142/9789814518345_0004.

(3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

① 招待講演 (国内会議 8 件、国際会議 28 件)

<国内>

1. 藤貴夫、堀尾琢哉、鈴木俊法(京都大学、理化学研究所)、“ファイブメンテーションを用いた高効率4光波混合による超短深紫外光パルス発生”、レーザー学術講演会第 29 回年次大会、徳島、2009 年 1 月 11 日.
2. 鈴木俊法(京都大学、理化学研究所)、“化学反応ダイナミクスからの XFEL への期待”、第 2 回 X 線自由電子レーザーシンポジウム、京都、2010 年 6 月 24 日.
3. 小城吉寛、Liu Suet Yi, 藤貴夫、西澤潔、堀尾琢哉、水野智也、高口博志、永園充、富樫格、登野健介、矢橋牧名、仙波泰徳、大橋治彦、木村洋昭、石川哲也、鈴木俊法(理化学研究所、京都大学)、“EUV-FEL と紫外フェムト秒レーザーを用いた光励起分子の超高速電子ダイナミクスの研究”、第 24 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、つくば、2011 年 1 月 10 日.
4. 鈴木俊法(京都大学、理化学研究所)、“水溶液中の超高速電子ダイナミクスの研究”、第 4 回水科学ワークショップ「水の多様性を極める」-水科学の現在と未来-、和光、2012 年 5 月 21 日.
5. 鈴木俊法(京都大学、理化学研究所)、“溶媒和電子の光電子分光”、「原子衝突学会」改称記念式典、調布、2012 年 7 月 27 日.
6. 鈴木俊法(京都大学、理化学研究所)、“液体の超高速光電子分光”、物性研計算物質科学研究センター第2回シンポジウム～実験・計測・計算連携の新展開～、柏、2012 年 10 月 23 日.
7. 鈴木俊法(京都大学、理化学研究所)、“超高速光電子分光による気相および液相の非断熱化学ダイナミクスの研究”、文部科学省「革新的ハイパフォーマン・コンピューティング・インフラ(HPCI)の構築」HPCI 戦略分野2「新物質・エネルギー創成」計算物質科学イニシアティブ(CMSI) TCCI 第2回実験化学との交流シンポジウム、京都、2012 年 11 月 16 日.
8. 鈴木俊法(京都大学、理化学研究所)、“気相・液相反応の超高速光電子分光の開拓”、日本化学会学術賞受賞講演、草津、2013 年 3 月 23 日.

<国際>

1. Toshinori Suzuki (Kyoto University, RIKEN), “Time-resolved photoelectron spectroscopy of elementary photo-induced dynamics”, *RIKEN-NISHINA Memorial Symposium “Charging Molecules: Fundamental Chemical Physics and Analytical Applications”*, Wako, December 10 (2008).
2. Toshinori Suzuki (Kyoto University, RIKEN), “Probing ultrafast internal conversion by time-resolved photoelectron imaging using sub-20 fs pulses”, *GRI Symposium II on Cluster Science*, Nagoya, February 24 (2009).
3. Takao Fuji, Takuya Horio, and Toshinori Suzuki (Kyoto University, RIKEN), “Frequency conversion of ultrashort pulses through filamentation in gases”, *European Conference on Lasers and Electro-Optics and 11th European Quantum Electronics Conference*

(CLEO/Europe-EQEC 2009), Munich, Germany, June 14 (2009).

4. Toshinori Suzuki (Kyoto University, RIKEN), "Time-resolved photoelectron imaging of ultrafast internal conversion", *Gordon Research Conference on Electronic Spectroscopy and Dynamics*, Waterville, USA, July 21 (2009).
5. Toshinori Suzuki (Kyoto University, RIKEN), "Ultrafast photoelectron spectroscopy on non-adiabatic molecular dynamics", *26th International Conference on Photonic, Electronic, and Atomic Collisions (ICPEAC 2009)*, Kalamazoo, USA, July 28 (2009).
6. Toshinori Suzuki (Kyoto University, RIKEN), "Ultrafast internal conversion in aromatic molecules studied by time-resolved photoelectron spectroscopy", *238th ACS National Meeting*, Washington DC, USA, August 17 (2009).
7. Takao Fuji, Evgenii Serebryannikov, Aleksei Zheltikov, Takuya Horio, and Toshinori Suzuki (Kyoto University, RIKEN, M. V. Lomonosov Moscow State University), "Generation of ultrashort deep-UV pulses through multi-color filamentation", *The 8th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO/Pacific Rim 2009)*, Shanghai, China, August 31-September 4 (2009).
8. Toshinori Suzuki (Kyoto University, RIKEN), "Ultrafast internal conversion and photoionization dynamics via time-energy mapping of photoelectron angular distributions", *11th International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure*, Nara, Japan, October 6 -10 (2009).
9. Takao Fuji, Takuya Horio, Toshinori Suzuki (Kyoto University, RIKEN), "Photoelectron imaging spectroscopy of polyatomic molecules with 22 fs time-resolution", *25th Symposium on Chemical Kinetic and Dynamics*, Omiya, Japan, June 2 (2009).
10. Toshinori Suzuki (Kyoto University, RIKEN), "Time-resolved photoelectron imaging of ultrafast internal conversion in Pyrazine", *14th East Asian Workshop on Chemical Dynamics*, Nara, May 11 (2010).
11. Toshinori Suzuki (Kyoto University, RIKEN), "Ultrafast photoelectron spectroscopy of chemical reactions in gas and liquid phases", *7th Asia-Pacific Laser Symposium*, Jeju island, Korea, May 13 (2010).
12. Toshinori Suzuki (Kyoto University, RIKEN), "Time-resolved photoelectron spectroscopy of ultrafast electronic dynamics in gas and condensed phases", *1st International Conference on Ultrafast Structural Dynamics*, Lausanne, Switzerland, June 8 (2010).
13. Suet Yi Liu (RIKEN), "Time-resolved photoelectron imaging using a femtosecond UV laser and a VUV free electron laser", *37th International Conference on Vacuum UltraViolet and X-ray Physics (VUVX 2010)*, Vancouver, Canada, July 16 (2010).
14. Yoshi-Ichi Suzuki, Ying Tang, Takuya Horio, Takao Fuji and Toshinori Suzuki (Kyoto University, RIKEN), "Femtosecond time-resolved photoelectron imaging of nitric oxide and pyrazine", *International Conference on Many Particle Spectroscopy of Atoms, Molecules, Clusters and Surfaces (MPS2010)*, Sendai, September 7 (2010).
15. Toshinori Suzuki (Kyoto University, RIKEN), "Time-resolved photoelectron spectroscopy of electronic dynamics in aqueous solutions", *2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM2010)*, Honolulu, USA, December 16 (2010).
16. Toshinori Suzuki (Kyoto University, RIKEN), "Photoelectron spectroscopy of ultrafast

- electronic dynamics in gas and liquid phases”, *The Madrid Conference on Femtochemistry (FEMTO10)*, Madrid, July 11 (2011).
17. Toshinori Suzuki (Kyoto University, RIKEN), “Ultrafast electronic dynamics in gas and liquid phases studied by time-resolved photoelectron spectroscopy”, *Conference on molecular energy transfer 2011 (COMET 2011)*, Oxford, September 12 (2011).
 18. Toshinori Suzuki (Kyoto University, RIKEN), “Ultrafast photoelectron spectroscopy of chemical dynamics in gas and liquid phases”, *The Distinguished Asian Speaker Program, University of Alberta*, Edmonton, March 13 (2012).
 19. Toshinori Suzuki (Kyoto University, RIKEN), “Time-energy mapping of photoelectron angular distribution”, *2013 Conference of Chemical Kinetics and Spectroscopy*, Kaohsiung, Taiwan, January 22 (2013).
 20. Toshinori Suzuki (Kyoto University, RIKEN), “Time-resolved photoelectron spectroscopy of electronic dynamics in liquids”, *Special Lecture for Department of Applied Chemistry*, Taipei, Taiwan, January 25(2013).
 21. Toshinori Suzuki (Kyoto University, RIKEN), “Ultrafast photoelectron spectroscopy in gas and liquid phases”, *Fundamentals and applications of laser filaments*, Okazaki, Japan, April 4 (2013).
 22. Toshinori Suzuki (Kyoto University, RIKEN), “Ultrafast photoelectron spectroscopy of in gas and liquid phases”, *XXV International Symposium on Molecular Beams (ISMB2013)*, Prague, June 10 (2013).
 23. Toshinori Suzuki (Kyoto University, RIKEN), “Ultrafast photoelectron spectroscopy of electronic dynamics in aqueous solution”, *11th Edition of the Femtochemistry Conference - Frontiers of ultrafast phenomena in Chemistry, Biology, and Physics - (FEMTO11)*, Copenhagen, July 9 (2013).
 24. Toshinori Suzuki (Kyoto University, RIKEN), “Ultrafast photoelectron spectroscopy of gases and liquids”, *38th International conference on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics (VUVX2013)*, Hefei, July 14 (2013).
 25. Toshinori Suzuki (Kyoto University, RIKEN), “Crossed beam ion imaging study of O(¹D) reaction with methane”, *32nd International Symposium on Free Radicals*, Potsdam, July 25 (2013).
 26. Toshinori Suzuki (Kyoto University, RIKEN), “Deuterium isotope effects in the polyatomic reaction of O(¹D₂) + CH₄ → OH + CH₃”, *ICONIC Closing Event*, Nijmegen, July 29 (2013).
 27. Toshinori Suzuki (Kyoto University, RIKEN), “Ultrafast photoelectron spectroscopy in gas and liquid phases”, *246th ACS National Meeting & Exposition*, Indianapolis, September 9 (2013).
 28. Toshinori Suzuki (Kyoto University, RIKEN), “Ultrafast photoelectron spectroscopy in gas and liquid phases”, *International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan*, Sendai, Japan, September 29 (2013).

② 口頭発表 (国内会議 22 件、国際会議 7 件)

〈国内〉

1. 小城吉寛、Liu Suet Yi, 藤貴夫、西澤潔、堀尾琢哉、水野智也、高口博志、永園充、富樫格、登野健介、矢橋牧名、仙波泰徳、大橋治彦、木村洋昭、石川哲也、鈴木俊法 (京都大学、理化学研究所)、“真空紫外自由電子レーザーとフェムト秒レーザーによる時間分解光電子分光”、第 10 回分子分光研究会、東京、2010 年 5 月 15 日.
2. 鈴木俊法、Shen Huan, 鈴木喜一、倉橋直也、関口健太郎、堀尾琢哉 (京都大学、理化学研究所)、“液体化学の超高速光電子分光”、第 13 回理論化学討論会、札幌、2010 年 5 月 23 日.
3. 鈴木喜一、Tang Ying, 堀尾琢哉、鈴木俊法 (京都大学、理化学研究所)、“光電子角度分布の時間-エネルギー図を用いた、一酸化窒素分子の分子固定系での部分波解析”、第 13 回理論化学討論会、札幌、2010 年 5 月 23 日.
4. 小城吉寛、高口博志、鈴木俊法 (京都大学、理化学研究所)、“State-resolved differential cross sections of $O(^1D_2) + CD_4 \rightarrow OD + CD_3$ reaction: $CD_3(v=0)$ and $(v_1=1)$ channels”、第 26 回化学反応討論会、東広島、2010 年 6 月 2 日.
5. Liu Suet Yi, 小城吉寛、藤貴夫、西澤潔、堀尾琢哉、水野智也、高口博志、永園充、富樫格、登野健介、矢橋牧名、仙波泰徳、大橋治彦、木村洋昭、石川哲也、鈴木俊法 (京都大学、理化学研究所)、“Time-resolved photoelectron imaging using femtosecond UV laser and VUV free electron laser”、第 26 回化学反応討論会、東広島、2010 年 6 月 4 日.
6. 藤貴夫、鈴木喜一、堀尾琢哉、Mitrić Roland, Werner Ute, Bonačić-Koutecký Vlasta, 鈴木俊法 (京都大学、理化学研究所、Humboldt University)、“Ultrafast dynamics of furan investigated by time-resolved photoelectron imaging and molecular dynamics on the fly”、第 26 回化学反応討論会、東広島、2010 年 6 月 4 日.
7. 鈴木俊法、Shen Huan, 鈴木喜一、倉橋直也、関口健太郎、西澤潔、堀尾琢哉 (京都大学、理化学研究所)、“溶液内反応の超高速光電子分光”、第 4 回分子科学討論会 (分子科学会)、豊中、2010 年 9 月 16 日.
8. 鈴木喜一、藤貴夫、堀尾琢哉、鈴木俊法、Mitrić Roland, Werner Ute, Bonačić-Koutecký Vlasta (京都大学、理化学研究所、Humboldt University)、“ピラジン及びフランの超高速励起状態ダイナミクス”、第 4 回分子科学討論会 (分子科学会)、豊中、2010 年 9 月 17 日.
9. 小城吉寛、高口博志、鈴木俊法 (京都大学、理化学研究所、広島大学)、“振動回転状態選択散乱分布測定による $O(^1D_2) + CD_4 \rightarrow OD + CD_3$ 反応メカニズムの解明”、第 4 回分子科学討論会 (分子科学会)、豊中、2010 年 9 月 17 日.
10. 鈴木喜一、Tang Ying, 堀尾琢哉、鈴木俊法 (京都大学、理化学研究所)、“光電子角度分布の時間-エネルギー写像を用いた、非解離性光イオン化ダイナミクスの研究”、第 66 回日本物理学会年次大会・春季大会、新潟、2011 年 3 月 25 日.
11. 西澤潔、倉橋直也、関口健太郎、水野智也、小城吉寛、堀尾琢哉、大浦正樹、小杉信

- 博、鈴木俊法（京都大学、理化学研究所）、“液体分子線の軟X線光電子分光”、第66回日本物理学会年次大会・春季大会、新潟、2011年3月28日。
12. 鈴木俊法、堀尾琢哉、鈴木喜一、足立俊輔（京都大学、理化学研究所）、“溶媒和電子と電荷移動反応の超高速光電子分光”、第15回理論化学討論会、仙台、2012年5月24日。
 13. 足立俊輔、堀尾琢哉、鈴木俊法（京都大学、理化学研究所）、“90nm 真空紫外レーザーパルスによる光電子分光”、第73回応用物理学会学術講演会、松山、2012年9月13日。
 14. 林雅弘、堀尾琢哉、足立俊輔、鈴木俊法（京都大学、理化学研究所）、“非直線型光パラメトリック増幅器を用いた水和電子の pumpprobe 光電子分光装置の開発”、第93回日本化学会春季大会、草津、2013年3月24日。
 15. 山本遥一、佐藤元樹、堀尾琢哉、鈴木喜一、鈴木俊法（京都大学、理化学研究所）、“磁気ボトルと静電場を利用した飛行時間型光電子分光装置の開発と液体の光電子分光”、第93回日本化学会春季大会、草津、2013年3月24日。
 16. 渡部裕也、野末秀穂、鈴木俊法、足立俊輔（京都大学、理化学研究所）、“5 フェムト秒光パラメトリック増幅器を用いた過渡吸収分光装置の開発”、第93回日本化学会春季大会、草津、2013年3月24日。
 17. 足立俊輔、佐藤元樹、堀尾琢哉、鈴木俊法（京都大学、理化学研究所）、“90 nm 真空紫外レーザーパルスによる光電子イメージング”、第74回応用物理学会学術講演会、京都、2013年9月20日。
 18. 山本遥一、堀尾琢哉、佐藤元樹、Mitric Roland、鈴木喜一、鈴木俊法（京都大学、ヴェルツブルク大学、理化学研究所）、“液体の時間・角度分解光電子分光の開拓”、第7回分子科学討論会、京都、2013年9月24日。
 19. 足立俊輔、佐藤元樹、鈴木俊法（京都大学、理化学研究所）、“90 nm 真空紫外極短パルスレーザーの開発と時間分解光電子イメージングへの応用”、第7回分子科学討論会、京都、2013年9月26日。
 20. 堀尾琢哉、Spesyvtsev Roman、鈴木俊法（京都大学、理化学研究所）、“フィラメンテーション4光波混合を用いた深紫外・真空紫外極短パルス同時発生と時間分解光電子イメージング”、第7回分子科学討論会、京都、2013年9月26日。
 21. 小城吉寛、高口博志、鈴木俊法（京都大学、広島大学、理化学研究所）、“ $O(^1D_2) + CH_4 \rightarrow OH + CH_3$ 反応の衝突エネルギー依存性と同位体効果”、第7回分子科学討論会、京都、2013年9月26日。
 22. 小城吉寛、高口博志、鈴木俊法（京都大学、広島大学、理化学研究所）、“交差分子線イメージングによる $O(^1D) + CH_4 \rightarrow OH + CH_3$ 反応の動力的研究”、原子衝突学会第38回年会、和光、2013年11月17日。

〈国際〉

1. Takao Fuji, Yoshi-Ichi Suzuki, Takuya Horio and Toshinori Suzuki (Kyoto University, RIKEN), “Time-energy map of photoelectron angular anisotropy for investigation of ultrafast internal conversion”, *17th International Conference on Ultrafast Phenomena, (The Optical Society)*, Snowmass Village, USA, July 22 (2010).
2. Yoshihiro Ogi, Suet Yi Liu, Takao Fuji, Kiyoshi Nishizawa, Takuya Horio, Tomoya Mizuno, Hiroshi Kohguchi, Mitsuru Nagasono, Tadashi Togashi, Kensuke Tono, Makina Yabashi, Yasunori Senba, Haruhiko Ohashi, Hiroaki Kimura, Tetsuya Ishikawa and Toshinori Suzuki (Kyoto University, RIKEN), “Time-resolved photoelectron imaging on pyrazine using a femtosecond UV laser and a VUV free-electron laser”, *2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM2010)*, Honolulu, USA, December 19 (2010).
3. Yoshi-Ichi Suzuki, Takao Fuji, Takuya Horio, and Toshinori Suzuki (Kyoto University, RIKEN), “Wave packet dynamics of CS₂ studied by ultrafast photoelectron imaging”, *28th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics*, Fukuoka, June 8 (2012).
4. Yoshihiro Ogi, Hiroshi Kohguchi, and Toshinori Suzuki (Kyoto University, RIKEN), “Reaction dynamics study on O(¹D)+CD₄→OD+CD₃: estimation of the barrier height for the abstraction pathway”, *28th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics*, Fukuoka, June 6 (2012).
5. Shunsuke Adachi, Takuya Horio, and Toshinori Suzuki (Kyoto University, RIKEN), “Photoelectron imaging with 90-nm vacuum-ultraviolet laser pulses”, *29th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics*, Seindai, June 6 (2013).
6. Takuya Horio, Takufumi Kobayashi and Toshinori Suzuki (Kyoto University, RIKEN), “Time-resolved photoelectron imaging with DUV and VUV ultrashort pulses”, *29th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics*, Seindai, June 6 (2013).
7. Yoshi-Ichi Suzuki (Kyoto University, RIKEN), “Symmetry breaking of photoelectron angular distribution by electron”, *Workshop for Chemical Dynamics Studied Using Advanced Light Source*, Kyoto, January 20 (2014).

③ ポスター発表 (国内会議 6 件、国際会議 4 件)

〈国内〉

1. Liu Suet Yi, 水野智也、鈴木俊法(京都大学、理化学研究所)、“He(I)光源を用いた真空紫外光電子イメージング分光”、第4回分子科学討論会、豊中、2010年9月16日。
2. 渡部裕也、須藤雄気、鈴木俊法、足立俊輔(京都大学、理化学研究所)、“可視5フェムト秒パルスによるセンサリーロードプシン II の過渡吸収分光”、第7回分子科学討論会、京都、2013年9月24日。
3. 堀尾琢哉、小林拓史、Roman Spesyvtsev、鈴木俊法 (京都大学、理化学研究所)、“1kHz 157 nm 極短パルス光源による芳香族分子の超高速ダイナミクスの研究”、第7回分子科学討論会、京都、2013年9月26日。
4. 足立俊輔、佐藤元樹、鈴木俊法 (京都大学、理化学研究所)、“90 nm 真空紫外極短パルスを用いた Kr 原子の pump-probe 光電子分光”、第7回分子科学討論会、京都、2013年9月27日。

5. 鈴木喜一, 鈴木俊法 (京都大学、理化学研究所)、“Stieltjes モーメント法による核酸塩基の光イオン化立体ダイナミクスの研究”、第 7 回分子科学討論会、京都、2013 年 9 月 27 日.
6. 鈴木喜一, 鈴木俊法 (京都大学、理化学研究所)、“光電子角度分布における配置間相互作用の影響”、原子衝突学会第 38 回年会、和光、2013 年 11 月 17 日.

〈国際〉

1. Yoshi-Ichi Suzuki and Toshinori Suzuki (Kyoto University, RIKEN), “Theoretical study on photoelectron angular distributions from S_2 and S_1 states of pyrazine”, *28th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics*, Fukuoka, June 6 (2012).
2. Takuya Horio, Roman Spesyvtsev, Takufumi Kobayashi and Toshinori Suzuki (Kyoto University, RIKEN), “Ultrafast pump-probe photoelectron imaging with DUV and VUV pulses”, *32nd International Symposium on Free Radicals*, Potsdam, Germany, July 24 (2013).
3. Takuya Horio, Roman Spesyvtsev and Toshinori Suzuki (Kyoto University, RIKEN), “Time-resolved photoelectron imaging of polyatomic molecules using sub-15 fs deep and vacuum ultraviolet pulses”, *Gordon Research Conference on Photoionization & Photodetachment*, Galveston, USA, February 24-27, 2014.
4. Yoshi-Ichi Suzuki and Toshinori Suzuki (Kyoto University, RIKEN), “Symmetry breaking of molecular frame photoelectron angular distributions by electron correlation”, *Gordon Research Conference on Photoionization & Photodetachment*, Galveston, USA, February 24-27, 2014.

(4)知財出願

該当無し

(5)受賞・報道等

①受賞

1. 鈴木俊法、平成 21 年度科学技術分野の文部科学大臣表彰科学技術賞研究部門、平成 21 年 4 月.
2. 鈴木俊法, Distinguished Asian Lecturer Award, University of Alberta, Canada, 平成 24 年 3 月.
3. 鈴木俊法, 第 30 回 日本化学会学術賞、平成 25 年 3 月.

②マスコミ(新聞・TV等)報道

1. 理研プレスリリース「水和電子の安定化エネルギー測定に成功」、平成 22 年 3 月 15 日、
概要: 溶液反応を超高速光電子分光でリアルタイムに追跡することに初めて成功.
水、重水の中の電子の溶媒和安定化エネルギーを、それぞれ 3.27 eV、3.20 eV と決定.
溶液中の電子の様子を追跡し、溶媒効果の本質を探る実験手法を確立.
2. 理研プレスリリース「光化学反応の超高速初期過程を自由電子レーザーでリアルタイム追跡」、平成 22 年 4 月 1 日、
概要: 超短パルス光を同期し、時間分解光電子イメージングで観測.
分子内の反応状態を映し出す高速な電子状態変化をリアルタイム測定.
「夢の光」XFEL を利用する超高速現象研究の実現性と有用性を証明

§6 最後に

代表者の鈴木は 1999 年にフェムト秒レーザーを用いた pump-probe 法と荷電粒子の速度ベクトル分布を可視化するイメージング法を組み合わせた「時間分解光電子イメージング法」を開発し、幸運にも 1999-2002 年に JST さきがけ研究「状態と変革」に採択されたことで、気相分子の超高速ダイナミクスの研究を発展させた。ただ当時は、可視域のレーザーの時間分解能が飛躍的に高まる一方、深紫外域での極短パルス発生は技術的に困難な状況であった。レーザー光に研究対象を合わせるのではなく、化学的な観点から重要な分子の分光研究を遂行するためには、深紫外域から真空紫外域の光源開発から取り組む必要があることを強く認識した。また、さきがけ研究では、超高速光電子分光を液体に適用したいという野心的な目標を掲げたが、液体を真空中に導入する技術が不十分であった。液体の超高速光電子分光を実現するという計画は、JST の発展研究に採択されたが光電子分光の実現には至らなかった。

上記の問題意識をベースとして、鈴木は深紫外極短パルス光源の開発と液体の真空導入法や液体の光電子分光の開発を継続し、理化学研究所(当時)の藤貴夫と協力してフィラメンテーション 4 光波混合による深紫外極短パルス光源の予備的な結果を得た。また、液体の光電子分光に関しては、液体用の半球型光電子分析器を開発した。

2008 年に採択された本 CREST 研究では、まずフィラメンテーション 4 光波混合による深紫外光源を手法として確立し、光電子分光の研究成果を上げることと、さらに波長域を真空紫外域まで拡大して、時間分解光電子分光での先進性を一層高めることを目標とした。真空紫外発生法の原案の一つは、チタンサファイアレーザーの 3 倍波 3ω と基本波 ω を混合して 5ω を発生し、さらにはカスケード過程で 7ω を発生するというものであった。しかし、この方法の問題点は、深紫外光が発生できないということであった。そこで、もう一つの深紫外光と真空紫外光が同時発生できる光源として、赤外 OPA を利用した 4 光波混合を選択した。しかし、赤外光パラメトリック増幅器を利用した 4 光波混合は、OPA の出力モードに非常に敏感で高効率の真空紫外光発生ができなかった。そこで、当初の予定にはなかった ω と 2ω あるいは 2ω と 3ω を用いた 4 光波混合を行い、これらを成功させた。我々が当初計画した 3ω と ω を利用した真空紫外光発生は Max Born 研究所で実現されたが、pump-probe 法は殆ど実現されていない。また、本研究の当初の案は、5 mJ のフェムト秒レーザーを元にして、高出力な真空紫外光を発生するものであったが、この案は修正され、CREST 研究終了時にはわずか 1.5 mJ のレーザーから分光研究に十分な 100 nJ 以上の真空紫外光を発生することに成功している。これは、同様の出力のレーザーを利用する多くの研究者にとって、極めて有益な研究成果である。これらを総じて、本研究の光源開発は、先端的な分光研究への応用の観点からは最適化されたものであったと総括できる。また、本研究が対象とした分子は、化学の分野で最も基本的とされるベンゼンなどの芳香族化合物であり、超高速分光のベンチマークとして広く世界的に評価される結果を得ることに成功した。

液体の研究は、余りにも技術的に困難で未知数であるため、CREST 研究の目的には含めなかった。しかし、2009 年に入り実験室の隅で行ってきた液体の光電子分光にそれらしい信号が観測されるようになり、2009 年の暮れには、水和電子のエネルギーを初めて決定した論文を投稿するところまで漕ぎ着けた。この成果を受けて、液体の光電子分光を CREST の第二の柱に据え、本格的に最適の光電子エネルギー分析器と光源の開発に着手した。分析器は、自作の磁気ボトル型飛行時間型分析器に変更され、それも第一世代から、第二世代へと改良が積み重ねられた。また、液体を標的とする実験に対応するため、100 kHz のチタンサファイアレーザーをベースに光パラメトリック増幅器を構築して、信号強度を 4-5 桁向上させた。こうして、当初は数日間かけてようやく実験データが得られていた液体の光電子分光が、わずか半日程度で得られるほど技術的に向上した。

液体の光電子分光装置は、さらに X 線自由電子レーザーを用いた時間分解分光にも適用され

る計画であり、さらなる改良が進んでいる。今後は、半導体光触媒や生体分子の電子移動過程など、材料や生命現象への応用も進んでいくものと考えられる。

本 CREST 研究は、JST さきがけ研究以来の精神を継承しつつ、多年の日の目を見ない失敗の上に、多くの才能有る若手研究者・学生の参加を得て、真に先端的な研究を推進したものと自負している。その意味では、十分な達成度と自己評価している。光源開発と分析手段の開発が両輪となって、さらに多くの科学的知見を引き出していくはずである。プロジェクトの運営は円滑であり、総括やアドバイザーの先生には温かい助言と力強いサポートを頂いた。ここに、心から感謝の意を表したい。



フィラメンテーション深紫外・真空紫外極短パルス光源



超高速光電子イメージング装置



100 kHz で動作する非同軸型光パラメトリック増幅器



飛行時間型光電子エネルギー分析器(一号機)



磁気ボトル飛行時間型光電子エネルギー分析器(二号機)