

## 研究課題別評価

### 1. 研究課題名 超高速画像分光法による化学反応の可視化

### 2. 研究者氏名 鈴木俊法

### 3. 研究の狙い：

化学反応を見ることは化学者の長年の夢である。しかし、反応はフェムト秒からピコ秒の時間内に起こる超高速過程であるため、その時間発展を可視化することは殆ど不可能とわれてきた。本研究では、超短パルスフェムト秒レーザーと荷電粒子の二次元検出を組み合わせ、時間分解光電子画像観測法を実現する。そして、簡単な分子の化学反応の画像化を実現するとともに、溶液の化学解明を目標において研究を進める。

### 4. 研究結果：

#### 1)方法論の開発と完成

フェムト秒レーザーを用いた pump-probe 法と 2 次元検出器を用いた光電子散乱分布の画像観測を初めて結合し、化学反応途上にある分子の電子状態の変化を光電子散乱分布の時間発展という形で画像化することに成功した。全散乱角度の同時測定によって、光電子角度分布の測定には前例を見ない精度が達成され、時間変化の詳細な解析が可能になった。

#### 2)電子位相緩和の観測と回転波束の検出

ピラジン分子を例にとり、光励起によって生成した 1 重項状態 ( $S_1$ ) が分子内のスピン軌道相互作用によって 3 重項状態 ( $T_1$ ) に変化する様子(項間交差)を直接検出した。電子スピンの up スピンと down スピンを区別する代わりに、スピン状態の変化に伴って起こる電子エネルギーの低下と振動エネルギーの上昇を光電子エネルギーから検出した。さらに、フェムト秒パルスによって分子の回転運動をコヒーレントに起こし、項間交差過程の前後で回転運動が変わらない様子を確認した。

#### 3) Rydberg 状態の内部転換の研究

波長可変フェムト秒レーザーを用いて、ピラジンの Rydberg 状態を経由した光電子画像の観測を行い、電子状態の帰属を行なった。さらに、一重項電子状態間の超高速位相緩和(内部転換)を光電子散乱分布から検討し、レーザーパルス(100fs)以内に緩和の無いことが判明した。

#### 4)化学反応の実時間観測

NO ダイマーを 200nm の光で励起し、その解離途上の電子状態変化を光電子画像の観測によって解析した。光励起後 350fs で valence 状態から 3 sRydberg 状態への電子位相緩和が起こっていることが判明し、さらに valence 状態は cis 型の平行構造から大きく構造変化していることが明らかになった。生成する NO 分子の内部状態を観測したところ、NO の振動状態分布

が反転していることがわかり valence 状態の構造変化が NO 結合長の変化を伴っていることが確認された。

#### 5) 分子固定系での光電子角度分布の観測

本研究で初めて光電子角度分布が分子の回転運動とともに変化する様子が観測されたことから、これを利用して回転が止まった場合の分子固定形から見た光電子散乱分布を求める方法を探索した。ピラジンと NO 分子の両方について解析が行なわれたが、特に二原子分子である NO について理論(カリフォルニア工科大学 McKoy 教授ら)との詳細な比較を行った。その結果、実験と理論には顕著な差が確認され、イオン化過程に関する更に精確な理論計算の必要性が認められた。

#### 6) 液滴に関する超高速光電子画像化

液体の動的過程を光電子分光で研究するために、微小液滴の発生装置を試作した。レーザー光散乱や四重極質量分析器を用いて噴霧状態を調べた。自動車エンジンの燃料噴射装置を利用した第一号機では噴霧量が大きく、第二号機では短い噴射時間をもつソレノイドバルブを試験した。さらに噴霧状態を改善するためには、噴霧する細孔をできるだけ小さく加工することが必要と判断し、現有のフェムト秒レーザー光を利用して自ら金属加工する方法について基礎研究を進めている。

### 5. 自己評価：

化学反応の観測に光電子分光を用いるというアイデアを、さらに散乱分布の画像化という形で完成したことは大きな成果と考えている。この新しい実験手法で何が出来るかを熟考し、電子位相緩和、化学反応、光イオン化動力学の研究という3つの柱を実現し、世界に先駆けた研究を実現した。これらは、国際的にも高い評価を得ている。さらに、大きな研究につなげるためには、複雑系への展開を追及する必要がある。液滴に対する超高速分光はその大きな柱である。その展開はさきかけ研究の中では完成には至らなかったが、科学と技術の大きなシーズが秘められているように感じている。幸い、事業団から研究の延長が認められたので、更なるチャレンジを続けて行く。

### 6. 研究総括の見解：

本研究者は本領域研究者の中でも、もっとも野心的であり、したがって短期間での目標達成の困難な研究課題に挑戦した研究者の一人である。真空中の孤立分子や微小液滴を超短時間レーザーパルスで狙い打ちし、その化学反応過程を光電子散乱測定により画像化して観測しようという本研究者独自の発想は、もしそれが実現すれば基礎分子化学だけでなく内燃機関の噴射燃焼時の基礎過程の解明など技術開発にも大きな貢献が期待される画期的な技術となる。その発想の新しさと実行力が評価されて、本領域研究者として採択された。3年間の研究開始の直後から若手研究者として国際的に注目され、第2年度(2000年)から研究終了時(2002年)までに国際会議で計10件の招待講演(いずれも海外)を行っている。

研究経過と主な成果は本研究者の記載に譲るが、本領域第三期研究者の中でも特筆すべき“さきがけ”研究者であり、今後の発展に大きな期待がもてることは疑いない。

このような活躍が注目されて、発展実施課題としての研究継続が認められている。

## 7. 主な論文等：

### 1)原著論文

1. Femtosecond time-resolved photoelectron imaging  
Li Wang, Hiroshi Kohguchi, Toshinori Suzuki, Faraday Discuss. Chem. Soc., 113, 37-46 (1999).
2. Femtosecond time-resolved photoelectron imaging on ultrafast electronic dephasing in an isolated molecule  
Toshinori Suzuki, Li Wang, Hiroshi Kohguchi, Journal of Chemical Physics, 111, 4859 (1999).
3. Vector correlation in molecular photodissociation: Quantum mechanical expression and comparison with the formal expansion formula  
Yuxiang Mo and Toshinori Suzuki, Journal of Chemical Physics, 112, 3463 (2000).
4. Photoelectron imaging on time-dependent molecular alignment created by a femtosecond laser pulse  
Masaaki Tsubouchi, Benjamin J. Whitaker, Li Wang, Hiroshi Kohguchi, and Toshinori Suzuki, Physical Review Letters 86, 4500-4503 (2001).
5. Fully State-Resolved Differential Cross Sections for the Inelastic Scattering of the Open-Shell NO Molecule by Ar  
Hiroshi Kohguchi, Toshinori Suzuki, Millard H. Alexander, Science 294, 832-835 (2001).
6. Femtosecond photoelectron imaging on pyrazine: spectroscopy of 3s and 3p Rydberg states  
Jae Kyu Song, Masaaki Tsubouchi, and Toshinori Suzuki, J. Chem. Phys. 115, 8810-8818 (2001).
7. Non-adiabatic bending dissociation of OCS: The effect of bending excitation on the transition probability  
Hideki Katayanagi and Toshinori Suzuki, Chem. Phys. Lett. 360, 104 (2002).
8. One- and two-color photoelectron imaging of the CO molecule via the B  $1^2+$  state  
Hideki Katayanagi, Yoshiteru Matsumoto, Cornelis de Lange, Masaaki Tsubouchi, and Toshinori Suzuki, J. Chem. Phys. Submitted.
9. Photodissociation of NO dimer studied by femtosecond charged particle imaging  
Masaaki Tsubouchi, Cornelis de Lange, and Toshinori Suzuki, J. Chem. Phys. Submitted.

### 2)総説

1. “Non-adiabatic dynamics effects in Chemistry revealed by time-resolved charged particle imaging”

Toshinori Suzuki and Benjamin Whitaker, *International Reviews of Physical Chemistry*, 20, 313 (2001).

2. 'Rotational inelastic scattering of free radicals "  
Hiroshi Kohguchi and Toshinori Suzuki, *Annual Report on the Progress of Chemistry Section C*. 98, 421-449 (2002).
3. "Time-resolved photoelectron spectroscopy and imaging "  
Toshinori Suzuki  
Submitted, *Advanced Series in Physical Chemistry*, Ed. by C.Y. Ng (2002).

### 3)国際学会招待講演

1. 'Femtosecond time-resolved photoelectron imaging on ultrafast molecular dynamics "  
*Workshop on Imaging Techniques in Chemical Dynamics*, Crete, Greece, 2000.
2. 'Femtosecond pump-probe photoelectron imaging of ultrafast molecular dynamics "  
*Spectroscopy in the 21st Century*, Hayama, Kanagawa, Japan, March 18-22, 2001.
3. 'Femtosecond photoelectron imaging on ultrafast molecular dynamics "  
*XIX International Symposium on Molecular Beams*, Rome, Italy, June 3-8, 2001.
4. 'Pyrazine: a classic system revisited by femtosecond photoelectron imaging "  
*Gordon Conference on Photoions, Photoionization and Photodetachment*, Williams College, Massachusetts, USA, July 8-13, 2001.
5. 'Ultrafast molecular dynamics studied by femtosecond pump-probe photoelectron imaging "  
*XVIII Conference on the Dynamics of Molecular Collisions*, Copper Mountain, Colorado, USA, July 15-20, 2001.
6. 'Femtosecond time-resolved photoelectron imaging on ultrafast molecular dynamics "  
*XXII-International Conference on Photonic, Electronic, and Atomic Collisions*, Santa Fe, New Mexico, USA, July 18-24, 2001.
7. 'Femtosecond time-resolved photoelectron imaging of molecular reaction dynamics "  
*Sweden-Japan-Taiwan workshop on chemical dynamics*, Sweden, June, 2002.
8. 'Non-adiabatic dynamics probed by charged particle imaging "  
*Gordon Research Conference on Atomic and Molecular Interactions*, Roger Williams University, USA, July 7-12, 2002.
9. 'Femtosecond pump-probe photoelectron imaging on time-dependent molecular alignment and photoionization dynamics "  
*International Workshop on Photoionization*, Spring 8, Japan, August 22-26, 2002.
10. 'Femtosecond pump-probe photoelectron imaging of photon-induced dynamics "  
*The 5<sup>th</sup> Asian International Seminar on Atomic and Molecular Physics*, Nara, Japan, October 2-5, 2002.