分光法

電子のアト秒スナップショット

Attosecond prints of electrons

OLGA SMIRNOVA 2010年8月5日号 Vol. 466 (700-702)

アト秒分光法を利用して、クリプトンイオンの電子の動きがリアルタイムで追跡され、原子から取り出された電子と残されたイオンとの間のエンタングルメント（量子もつれ）が調べられた。

ミクロの世界で起こる超高速現象を撮影するために、これまで「ポンプ-プローブ」型の装置が用いられてきた。まず「ポンプ」光パルスを照射して化学反応を開始させる。その後に当てる第二の「プローブ」光パルスは高速度カメラであり、動く物体のスナップショットをさまざまな瞬間に撮影し、変化を記録する。原子中で動く電子を撮るには、シャッターは1フェムト秒（1フェムト秒=10⁻¹⁵秒）以内に開閉しなければならない。Goulielmakisら¹は今回、原子中の電子運動をアト秒（1アト秒=10⁻¹⁸秒）パルスで初めて撮影し、*Nature* 2010年8月5日号の739ページで報告した。

彼らはポンプパルスに高強度赤外レーザーを用いて、クリプトン原子の最外（4p）殻から電子1個をすばやく取り除いた。するとクリプトンイオン（Kr⁺）は、2つの最低エネルギー状態の重ね合わせ状態となった（図1）。この2つの相違点は、生成した正孔（原子から電子1個が取り除かれた状態）のスピンの軌道の運動量を合わせた全角運動量（J）が、1/2と3/2になることである。

このスピン-軌道相互作用の結果、2つの状態のエネルギーは異なるものとなる。2つの音が重なり合うと「うなり音」が生じるように、Kr⁺中でこの2つの状態が正孔の波動関数にうなりを発生させる。うなりの位相（φ）は状態間のエネルギー差（ΔE）に比例し、時間（τ）

とともに変化する。彼らは、150アト秒極紫外（EUV）プローブパルスを用いてKr⁺イオンの3d殻から別の電子を励起し、光吸収をモニターしながら、経時的に変化する正孔の「写真」を撮った。

このアト秒「カメラ」の仕組みは、ヤングの干渉計（2つの異なる経路を通る光波が重なり合って、相対位相に応じて強め合ったり弱め合ったりする）によく似ている。2つのKr⁺状態を通る2つの励起経路が合わさって、3d⁻¹という励起状態のKr⁺になる（図1）。2つの経路の位相が合っていれば強め合い、3d⁻¹状態のイオンが多くなるので、大量のEUV光を吸収する。2つの経路の位相がずれていれば弱め合い、3d⁻¹状態は少なくなって、吸収は弱くなる。Goulielmakisらの実験では、光の吸収量はポンプ-プローブ遅延τとともに変化していることから、位相（φ=ΔEτ/ħ、ħは換算プランク定数）、ひいては正孔ダイナミクスが、時間とともに変化することを表しているわけだ。またすべての光周波数が同時にイオンと相互作用するので、吸収線1本のみをモニターした場合でも、彼らは吸収信号の変化を観測できた。

ここまでの話では、今回の測定方法もまた、典型的なポンプ-プローブ実験に見える。しかし、Kr⁺を作る途中でポンプパルスによって取り出された電子が干渉計から失われたことを思い出すと、別

の重要な側面がみえてくる。3d⁻¹状態に至る両方の経路がこの損失を共有しているのだ。このため、彼らの実験は開放系を扱っており、完全な測定が行われなかったということになる。不完全な測定は、系の測定された部分（ここではKr⁺イオン）におけるデコヒーレンス（位相関係の損失）の元となる。では、このことは何を意味するのであろうか？

光学分野では、干渉計が光ビームのコヒーレンス評価にも使えることを思い出してみよう。同様に、彼らの研究における干渉縞の鮮明さは、2つのイオンサブシステム、つまりKr⁺イオンにおけるスピン-軌道ダイナミクスのコヒーレンスを評価するものとなる。除去された電子の量子状態が両経路に共通であれば、ダイナミクスはコヒーレントである。そうでなければ、コヒーレンスは失われる（図1a）。後者の場合、2つのサブシステムは独立して扱うことができない。除去された電子とイオンがからみ合っているからだ。したがって、除去電子に関する情報の不足は、イオンの2状態間の位相に関する情報の喪失につながる。言い換えると、エンタングルメント度が高いと、正孔運動のコヒーレンスが低くなる。

Goulielmakisら¹は、Kr⁺と失われた電子のコヒーレンス、そしてエンタングルメントを評価した。彼らの実験では、イオンサブシステム中の異なる2経路と関連する除去電子の2つの量子状態

が、高強度超短ポンプパルスによって大きく重なり合うため (図 1b)、電子-イオンエンタングルメントが低く、正孔波束のコヒーレンスが高く、干渉縞の鮮明度が高くなる。このようにデコヒーレンスを調べられることは、この実験の非常に重要な側面なのである。

この実験は、2色コヒーレント制御方式²を連想させる。この方式では、2つの中間状態 ($J = 1/2, 3/2$) から最終状態へ系を進めるため、2色の光の相対位相によって最終状態の集団を制御する。したがって、アト秒パルスに頼らずに、位相 ϕ を制御した2つの「位相同期」色で十分だったと考える人もいるだろう。こうした観点からみると、時間遅延アト秒プローブは、単に便利な方法に過ぎないように見える。実際、系を $3d^{-1}$ 最終状態に進める両方の色は、彼らが用いた超短プローブパルス中に自然に存在しており、相対位相はポンプ-プローブ遅延とともに変化する。本当に、アト秒プローブパルスは必要なのだろうか？

答えは、開放系を扱うなら、概してイエスである。気相で行われた Goulielmakis らの研究では、デコヒーレンスは正孔波束の生成中にしか生じず、その後、時間とともに変化するのではない。しかし、彼らの方法の強みは、凝縮相 (液体や固体など) でも利用できることである。このとき、デコヒーレンスは、ポンプとプローブパルスの時間遅延の間にすばやく変化する可能性があるため、今回の実験¹のような直接的な時間領域測定が不可欠になる。長いパルスで動作する2色コヒーレント制御方式では、電子コヒーレンスの超高速変化をとらえられない可能性があるのだ。

以前から、何オングストロームにもわたるサブフェムト秒正孔移動が大分子中で起こると予測されてきた^{3,4}。そのような運動は、フェムト秒スケールの原子核ダイナミクスにも重要な影響を及ぼすかもしれない⁵。したがって、正孔の移動先で分子結合が切れる「電荷誘導反応性 (change-directed reactivity)」⁶ という

図 1. 初のアト秒プローブ実験。Goulielmakis ら¹は、リアルタイムで電子運動を観測する方法を報告した。クリプトン原子 (Kr) に、数秒続く赤外光「ポンプ」パルスを照射して電子を遊離させ、 $4p^{-1}(J = 1/2)$ と $4p^{-1}(J = 3/2)$ (J は全角運動量) の2状態の重ね合わせ状態にある Kr^{+} イオンを発生させた (黒色矢印は、2つのイオン化経路を示す)。次に、極紫外光のアト秒「プローブ」パルスをイオンに照射し、よりエネルギーの高い $3d^{-1}$ 状態に励起した (赤色と緑色の矢印は、可能な2つの励起経路を示す)。完全系はからみ合った電子-イオン対である。a. イオンが異なる励起経路で $3d^{-1}$ 状態に到達すると、遊離電子は直交量子状態を取る可能性がある。球は、同一電子 (Kr^{+}) の2つの状態を表している (赤色は $J = 1/2$ 、緑色は $J = 3/2$)。球の「手」が触れ合っていないのは、それらの状態が重なり合っていないことを示している。b. 2つの量子状態の強い重なり合い (球の握手) が、エンタングルメントを低くし、2つの可能なイオンの励起経路を干渉させる。この干渉を測定することで、 Kr^{+} の正孔の運動をリアルタイムで追跡し、コヒーレンスと電子-イオンエンタングルメントの程度を評価した。

概念と関係している可能性がある。この考えは、生成時の正孔波束のコヒーレンスを仮定しており、今回のアト秒過渡吸収分光法は、この重要な仮定をチェックするのに適していると考えられる。

分子における正孔運動とほかの電子モードや振動モードとの結合は電荷誘導反応性の原因となるが、これは時間とともに変化するデコヒーレンスと見なすことができる。これも、彼らの方法で調べられるだろう。そのような実験では、ポテンシャルエネルギー面が交差する点、すなわち円錐交差における異なるポテンシャルエネルギー面間での電子コヒーレンスの役割が検討されるかもしれない。

光学系でたとえると、円錐交差はビームスプリッタである。光学では、単一光ビームがビームスプリッタにぶつかる、アウトプットとして明確な位相関係をもつ2つのビームを生成する。この逆過程を想像してみると、アウトプットとして単一ビームを得る (分子でいうと特定の化学反応生成物を得る) には、光

線の相対位相と振幅の精密制御が必要になる。これと同様に、正孔波束を構成する電子状態の振幅と位相は、波束の円錐交差の通過の仕方や、分子ビームスプリッタのアウトプットで出現するものに影響を及ぼすと予想できるだろう。多くの生物系や化学系では電荷移動が重要な役割を果たしている。アト秒スケールの電子コヒーレンス生成およびそれに続く数十フェムト秒にわたる時間変化を評価できるようになれば、新しい化学反応機構の発見や評価への道が開かれるに違いない。

(翻訳：藤野正美)

Olga Smirnova、マックス・ボルン非線形光学超短時間分光研究所 (ドイツ)。

- Goulielmakis, E. et al. *Nature* **466**, 739–743 (2010).
- Brunder, P. & Shapiro, M. *Principles of the Quantum Control of Molecular Processes* (Wiley, 2003).
- Breidbach, J. & Cederbaum, L. S. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 033901 (2005).
- Hennig, H., Breidbach, J. & Cederbaum, L. S. *J. Phys. Chem. A* **109**, 409–414 (2005).
- Remacle, F. & Levine, R. D. *Z. Phys. Chem.* **221**, 647–661 (2007).
- Weinkauff, R. et al. *J. Phys. Chem. A* **101**, 7702–7710 (1997).