

- 14) Y. H. Kim, S. P. Kulik and Y. Shih: Phys. Rev. A **62** (2000) 011802(R).
 15) D. F. V. James, *et al.*: Phys. Rev. A **64** (2001) 052312.
 16) K. Nagata, M. Koashi and N. Imoto: Phys. Rev. A **65** (2002) 042314.
 17) P. G. Kwiat, S. Barraza-Lopez, A. Stefanov and N. Gisin: Nature (London) **409** (2001) 1014.
 18) J.-W. Pan, S. Gasparoni, R. Ursin, G. Weihs and A. Zeilinger: Nature **423** (2003) 417.
 19) H.-J. Briegel, W. Dür, J. I. Cirac and P. Zoller: Phys. Rev. Lett. **81** (1998) 5932.
 20) H.-K. Lo and H. F. Chau: Science **283** (1999) 2050.
 21) H. Aschauer and H. J. Briegel: Phys. Rev. Lett. **88** (2002) 047902.
 22) W. Dür and H.-J. Briegel: Phys. Rev. Lett. **90** (2003) 067901.

(2003年5月29日原稿受付)

Extraction of Entangled Pairs from Decohered Many Pairs Takashi Yamamoto, Masato Koashi, Şahin Kaya Özdemir and Nobuyuki Imoto

abstract: Recently there have been much interests in quantum information science which makes the possible use of unique nature of quantum physics. In this field, entanglement, which is a quantum correlation between more than two quantum systems, plays an important role. Therefore entanglement distillation, which allows us to extract some higher entangled pairs from a larger number of less entangled pairs, is important in quantum information science and its realization is expected. Here we introduce entanglement distillation by our recent experimental demonstration as an example.

最近の研究から

化学反応の実時間追跡 ——フェムト秒光電子画像観測——

鈴木俊法 (理化学研究所化学反応動力学研究室 351-0198 和光市広沢 2-1 e-mail: toshisuzuki@postman.riken.go.jp)

走査型トンネル顕微鏡によって固体表面上の単一分子が認識・操作され、近接場顕微鏡で溶液中の生体分子運動が観察されるなど、自然科学のあらゆる分野で分子レベルの研究が展開されている。さらに分子科学の先端では、分子内の電子や核の運動解析が、大きさにしてナノメートル以下、時間にしてピコ秒以下の領域で展開されている。

1. 化学を担う電子運動の観測を目指して

分子を構成する電子と核の質量は数千倍異なるため、両者の運動は通常分離して考えることができる(ボルン・オッペンハイマー(BO)近似)。その結果、化学反応は電子運動が与える場の中を運動する核の量子波束運動として表現される。したがって、化学反応機構の解明には「結果」として起こる分子の変形や結合の組み替えよりも、むしろその「原因」となっている高速の電子運動あるいは電子状態変化を追跡することが本質的である。

化学者が物質合成に利用する反応の殆どは(溶液中の)分子衝突によって起こる二分子反応である。その究極的な研究は素粒子物理と同様、真空中で分子を衝突させ、反応後に散乱される分子の速度・角度分布(微分散乱断面積)を測定する交差分子線散乱実験である。^{1,2)} 1990年代以降、散乱実験も様々な技術革新によって近代化され、二分子反応の研究も新しい展開を見せている。^{3,4)} それでも、衝突・散乱法では反応を開始させる分子衝突のタイミングをフェムト秒の精度で制御することは不可能なため、反応の途中経過を時々刻々と追跡することはできない。反応の核心部

分である粒子間距離の短い領域の動力学は、散乱行列の理論計算と実験結果の比較検討に帰着される。「化学反応途上の電子状態の変化を直接観測して反応機構を解明したい。」そんな化学者の夢を実現するために、単一分子の光化学反応に対するフェムト秒 pump-probe 分光が開拓されてきた。⁵⁾ 反応のトリガーをフェムト秒レーザーパルスでかけることができ、時間分解測定に有利なためである。残る問題は化学反応途中の電子状態変化を如何に検出するかであった。

2. 光電子画像観測法

その最も有望な方法の1つは光電子分光であると我々は考えている。⁶⁻⁹⁾ 1光子吸収によるイオン化は1電子過程が主で、放出される光電子は原子あるいは分子の電子配置を反映した特定のエネルギー分布をとる。したがって、極短パルスレーザーで時間分解観測される光電子エネルギー分布は、イオン化の瞬間における電子配置のスナップショットとして解釈できる。また、光電子の角度分布はイオン化前の電子軌道形状を反映する。例えば原子の場合、束縛

軌道と散乱波の間の軌道角運動量には選択則 $\Delta l = \pm 1$ が存在し、s軌道からはp波が発生し、p軌道からはs波とd波が発生し干渉を示す。その結果、異なる軌道から放出される光電子散乱分布は異なる形状を示すことが知られている。

分子の光イオン化では、原子と異なる点として、電子・振動・回転の自由度を持つことと、分子とともに回転する分子固定座標を有することを考慮する必要がある。BO近似を採用して中性分子の量子状態を、電子・振動・回転状態ベクトルの積 $|e\rangle|v\rangle|r\rangle$ 、イオン化状態を散乱電子波+イオン内の電子・振動・回転の3つの状態ベクトルから $|E, k; e'\rangle|v'\rangle|r'\rangle$ と表現すると、イオン化の行列要素は直線偏光に対し

$$M = \sum_{q=-1}^1 \langle E, k; e' | \mu_q \cdot \hat{\epsilon}_q | e \rangle \langle r' | D_{0, -q} | r \rangle \langle v' | v \rangle$$

で与えられる。ただし、 μ_q は電気双極子演算子、 $\hat{\epsilon}_q$ は分子固定座標の基底ベクトルである ($q = -1, 0, 1$ で指定する3方向)。第1の行列要素は分子固定系での遷移双極子モーメントであり、電子運動に起因する。第2の行列要素は空間固定系と分子固定系を結ぶ回転行列 D を含む項で、分子回転の寄与を反映する。最後の項は分子振動部分であるが、BO近似ではイオン化前後の振動状態ベクトルの内積となる(フランク・コンドン(FC)因子)。

散乱光電子の速度(あるいはエネルギー E) 分布は、第1と第3の行列要素から決まる。化学反応途上で電子状態 $|e\rangle$ が変化すると、第1の電子行列要素(分子イオンの種々の電子状態に対する遷移確率)が変化し、光電子エネルギー分布が eV のオーダーで変化する。また、分子構造(あるいは振動状態 $|v\rangle$) が変化すると、第3の行列要素の変化によって遷移するイオンの振動状態が変わり、光電子

エネルギーが < 1 eV のオーダーで変化する(ここで回転エネルギーは小さいので無視した)。

実験室系で観測される散乱光電子の角度分布(k ベクトル分布)変化は、第1と第2の行列要素で決まる。フェムト秒領域の反応では分子回転の効果は無視でき、光電子角度分布の時間変化は第1項に由来する。これは反応途上で電子状態が変化することによって生じる。ピコ秒領域の反応になると、分子固定座標と空間固定座標のオイラー角が分子回転によって変化し、分子回転の寄与が明確に現れてくる。

ところで、物性研究に利用される光電子分光では静電型電子エネルギー分析器がよく用いられるが、極めて高いエネルギー分解能(数 meV) が得られる反面、検出器の立体角が小さいために感度や角度分布測定能は犠牲になる。極短パルスレーザーを用いた光電子分光では、不確定性原理によるエネルギー分解能の制約が大きいため、電子捕集効率や速度角度分布の同時測定能の方がより重要となる。そこで次に述べる光電子画像観測法を開発した。図1にその模式図を示す。

希ガスに希釈した分子気体を真空中に断熱膨張し、極低温、等速度運動する分子ビームを発生する。分子線を2つのレーザービームと交差させ、pump光による光励起で反応を開始させた後、遅延時間を与えたprobe光で価電子を叩き出し光電子の速度角度分布を測定する。probe光で発生する全ての光電子は静電場で加速され、地磁気を避けるために設けられた筒を通して、マイクロチャンネルプレート(MCP)、蛍光板、CCDカメラで構成された2次元検出器に投影される。MCPには直径10ミクロンほどの穴(マイクロチャンネル)が蜂の巣状に開いており、その1つに電子が飛び込むと、電子シャワーが背面の蛍光スクリーンを励起して光の点を示す仕組みになっている。これらの光の点をCCDカメラで撮像・積算して、3次元光電子散乱分布の2次元投影像を得る。

3次元物体の2次元投影像は、我々の体を撮影したX線写真を考えれば分かるように、構造の詳細を知るには不便である。そこで、断層撮影(CT)法が必要となる。光電子画像観測実験では、pump-probe光の偏光を平行にしておくことで、光電子の3次元散乱分布は偏光軸周りに軸対称となり、軸対称物体(分布)の断層像は逆アーベル変換によって1枚の投影像から簡単に求めることができる。この断層像は、光電子放出の速度・角度分布(二重微分散乱断面積)を直接与える。

さて、画像観測法では光電子画像の大きさは、検出面に平行な電子の速度成分に正比例しなければならない。この要請は、等電位面が検出面に平行な加

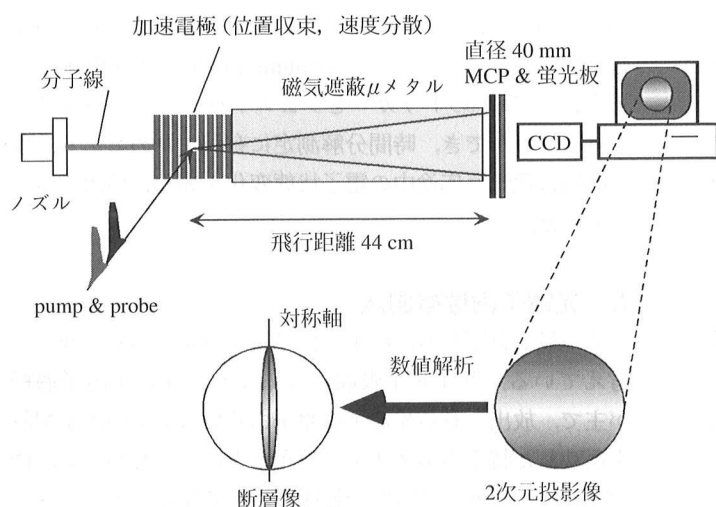


図1 光電子画像観測装置模式図。分子線にフェムト秒レーザー光が照射され、その結果発生した電子は全て静電場で加速され、スクリーンに投影される。CCDカメラで積算すると、分子から放出された電子分布の2次元投影像が可視化される。その後、computer tomographyにより断層像が計算される。

速電場を作れば簡単に満たせるが、それではイオン化領域の大きさが電子の到達位置の滲みとして畳み込まれてしまうため、高いエネルギー分解能は得られない。分子線とレーザー光の交差領域は典型的には長さ 1 mm, 直径 100 ミクロンほどの円柱であり、直径 40 mm 程度の検出器には無視できない。そこで、2次元収束効果を持つ電場 (immersion lens) を電子加速部に採用し、同じ速度の電子はその発生位置によらず検出器上の同一点に到達するよう工夫する。¹⁰⁾ 得られる速度分解能 (Δv) は速度 (v) に対し一定で、エネルギー分解能 (ΔE) としては $\Delta E = 2v\Delta v$ の関係から高エネルギーに向かって低下する。具体的な値としては、典型的な MCP や CCD カメラの構成で $\Delta E/E = 0.05-0.07 (@E_{\max})$ 程度が容易に得られる。

pump-probe のレーザーパルスペアに対する電子の観測数は 10-100 個/shot 程度であり、1 kHz の繰返し周波数で 1 μ J 程度の光パルスエネルギーを用いた場合、3-5 分程度で散乱分布が測定できる。このように積算効率が高いのは、この手法が全立体角に散乱された電子を全て捕集・検出できるためである。pump-probe の光学遅延を変えながら一連の光電子画像を観測すれば、化学反応途上の電子状態・核配置の変化を短時間に観測することができる。

3. 電子状態変化の追跡

実例として、ピラジン分子 ($C_4N_2H_4$) の電子緩和過程を紹介する。⁷⁻⁹⁾ ピラジンは六角形の環状平面分子で、ベンゼン分子 (C_6H_6) の 2 つの C-H 結合を窒素原子に置き換えたものである。4 つの C-H 結合がちょうど亀の手足のようになり 4 本出ており、亀の背中と腹の部分には炭素と窒素の 2p 軌道が混成してできる環状の π 軌道が存在する。ピラジンに紫外光 (324 nm) を照射すると、窒素原子に局在した電子軌道 (n^+) から環状軌道 (π^*) に電子励起が起こる。(324 nm では分子振動の励起は起こらず、励起電子状態のゼロ振動準位への遷移が選択的に起こる。) 光励起直後は n^+ と π^* にある 2 つの電子スピンは反平行でスピン角運動量 $S=0$ の一重項状態にあるが、スピン-軌道相互作用のために約 100 ps の寿命で電子スピンの反転し $S=1$ の三重項状態に変化する (項間交差過程: ISC)。三重項状態に変化すると電子エネルギーは 0.5 eV 低下するため、余剰エネルギーは分子振動エネルギーに変換される (分子線中で分子は孤立状態にあり、分子外へのエネルギー

散逸はない)。

324 nm の pump 光パルスで $S_1(n, \pi^*)$ 状態への電子励起を行った後、遅延時間をおいて 197 nm のフェムト秒 probe 光を照射して π^* 電子を叩き出し、3次元光電子散乱分布の断層像を測定した (図 2)。

結果を図 3 に示す。pump-probe のレーザー偏光は、図中縦方向である。断層像は、光電子放出に関する速度角度の二重微分散乱断面積

$$\frac{d^2\sigma}{dvd\Omega} = \frac{\sigma}{4\pi} f(v) \{1 + \beta_2(v)P_2(\cos\theta) + \beta_4(v)P_4(\cos\theta)\}$$

そのものである。ここで、 $f(v)$ は速度分布、 β は角度分布を示すパラメーター、 P_n はルジャンドル多項式である。角度 θ は光電子の波数ベクトル k がレーザー偏光となす角である。光電子の速度分布は、FC 因子によって決まっている。有機分子では、中性電子状態と陽イオン状態で構造が余り大きく変化しないため、FC 因子は振動量子数の近い状態間で大きくなる。その結果、光励起直後の一重項状態ゼロ振動準位からの光イオン化はイオンのゼロ振動準位周辺に起こり、光電子は大きなエネルギーを持つ (図 3 (a))。その際、イオンの振動エネルギー準位が離散的であ

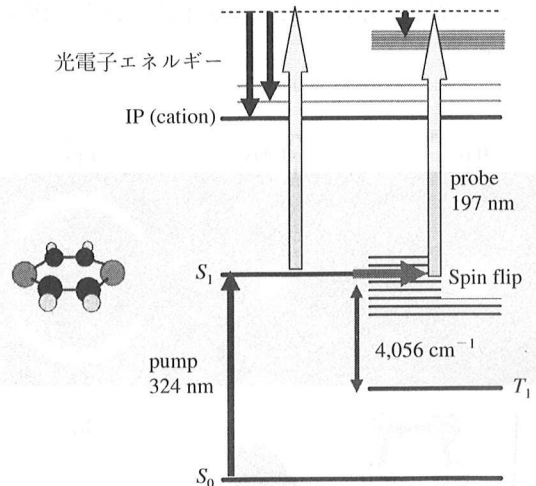


図 2 ピラジンの pump-probe 光電子画像観測のエネルギーダイアグラム。

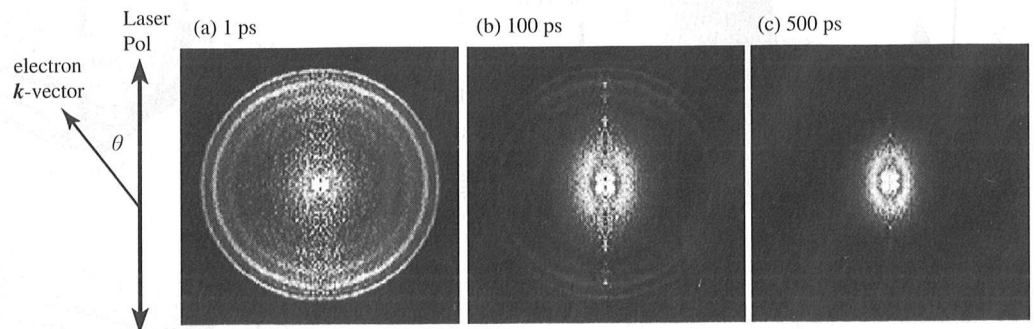


図 3 ピラジンの pump-probe 光電子画像。324 nm の pump 光で $S_1(n, \pi^*)$ に励起した後、197 nm の probe 光でイオン化し発生した光電子散乱分布の断層像。レーザーの直線偏光は図の上下方向に向いている。

るため、光電子の輪も離散的に現れる。画像中に現れている輪は、量子化されている陽イオン振動準位1つ1つに対応する。一方、項間交差後は分子の振動エネルギーが0.5 eVあるため、光イオン化はイオンの高振動励起状態に起こり、発生する光電子は低エネルギーとなる。イオンの高振動励起状態もエネルギー的に量子化されているが、分子が持つ多数の振動モードのため状態密度が高く、擬似連続帯となっている。このため、光電子の輪は見えない(図3(c))。光電子エネルギー分解能は、エネルギー1 eVにおいて60 meVである。

このピラジンの例では、電子スピンの反転が電子エネルギーの低下と振動エネルギーの増大を引き起こし、光電子画像の時間変化に現れた。いわば、スピン自由度の変化を大いに増幅して観測しているのである。

4. 光解離反応の追跡

NO分子は生体内の情報伝達にも関与する興味深いラジカルである。NOは奇数(15)個の電子を持ち、そのうちの1個は対をなさない対電子となっているため、2つのNOが接近すると対電子間の相互作用でハの字型の2量体をつくる。2量体は200 nm付近の紫外光を吸収し、約1 psで2つのNOに分解する。この過程を追跡した例を図4(a)に示す。⁹⁾

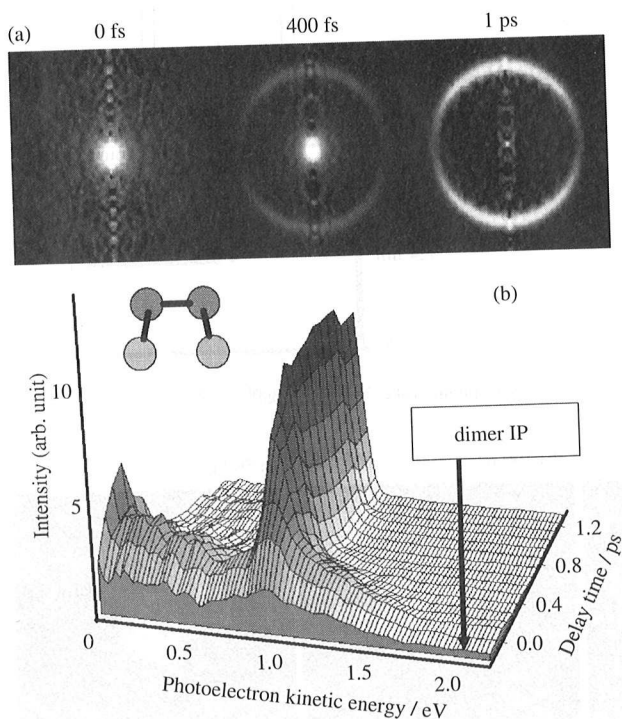


図4 (a) NO₂ 2量体の pump-probe 光電子散乱分布の断層像。200 nm で光励起し、270 nm でイオン化した。早い時間では等方的な分布が、異方性の強い分布に急速に変化している。(b) 光電子画像の動径分布から計算した光電子エネルギー分布の時間発展。

光励起直後に観測される光電子エネルギーは小さく、電子は図の中心部分に集まっているが、1 ps 以内に高エネルギー側の1つの輪に変化する。より詳しく見るために、図4(b)に画像の動径分布から計算された光電子エネルギー分布を示す。早い時間に現れている分布は広いエネルギー幅を有しているが、200 fs で1 eV 付近の幅の1本のピークに変化し、その後最終的に1 ps 程度で変化は完了する。200 fs 以降の分布は幅を狭めながら低エネルギー側にシフトしている。また、図4(a)に戻って光電子画像の角度部分に注意すると、狭い輪は光の偏光方向(図の縦方向)に明るく、電子が強い異方性をもって放出されていることが分かる。

一般に、分子の束縛電子軌道には価電子軌道とリュードベリ軌道がある。NOの場合、価電子軌道は既に一部が占有されているN原子とO原子の2p軌道の線形結合から形成され、結合性・反結合性軌道が発生する。リュードベリ軌道は、占有されていない $n \geq 3$ の電子軌道の線形結合から形成され、価電子と原子核から構成されるNO⁺のイオン核から遠く離れ、NO⁺を点電荷と見立てた原子状の電子軌道となる。リュードベリ状態では、分子の構造は陽イオン状態と殆ど変わらない。その結果、リュードベリ状態からの光イオン化では振動量子数の変化が起こらず($v_{\text{cation}} = v_{\text{Rydberg}}$)、光電子エネルギー分布は非常に狭くなる。逆に、狭い光電子エネルギー分布はリュードベリ状態の証である。対照的に価電子励起状態では、反結合性軌道の影響で陽イオン状態と分子構造が大きく異なるため、FC因子は振動量子数 v_{cation} に対して非常に広い分布を取り、光電子エネルギー分布もこれに従う。また、リュードベリ軌道は原子状の軌道であるため、軌道角運動量 l が擬似的な良い量子数となり、光電子角度分布は異方性の強い分布と

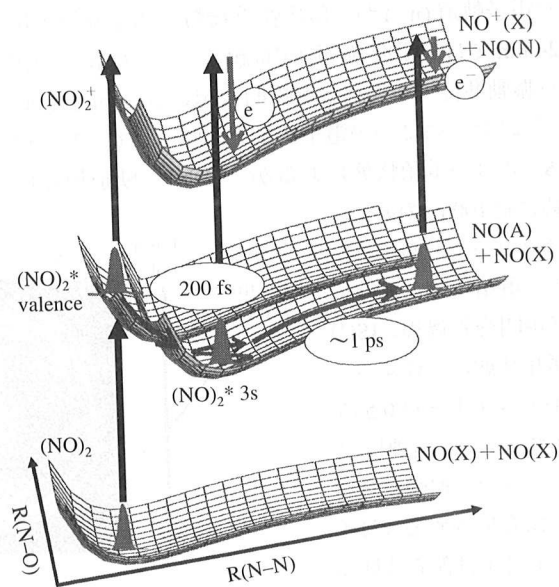


図5 NO₂ 2量体の解離機構と光電子画像観測のダイアグラム。

なる。価電子状態からの光イオン化は強い異方性を示さない。

以上のことを踏まえて、実験結果は次のように解釈される(図5)。NO₂量体は光励起後200 fsまでは構造が非常に歪んだ価電子励起状態にあり、その後価電子が主量子数 $n=3$ のリュードベリ軌道に移動し、リュードベリ状態となる。このとき、分子の振動エネルギーは(ON-NO)⁺間の結合力を超えるため、ONとNO⁺に解離し始める。リュードベリ電子はまだ正電荷に束縛され自由電子とはなりえないため、電荷を帯びているNO⁺に追従していく。200 fs以降に1 eV付近の光電子エネルギー分布が狭くなりながら、やや低エネルギー側にシフトしているが、これはリュードベリ状態が陽イオン状態に比べて小さな結合エネルギーを持つためである。最終的に、NO₂量体は基底状態NO(X)と3s リュードベリ状態NO(A)に解離する。

5. 展 望

本稿で述べたフェムト秒光電子画像観測法は、1999年に始まったばかりの非常に若い研究分野であるが、化学反応を実時間で観測・制御するfemtochemistryの最も有望な一翼となりつつある。^{7-9, 12)} 電子状態変化を敏感に捉え軌道形状の変化にも迫るこの手法は、化学反応機構解明に本質的な情報を与えるものであり、極短パルスレーザーによる真空紫外光から軟X線領域を含めた時間分解レーザー分光実験において大きく発展すると期待される。また、真空中に液体や液滴を導入することで、これまで溶液中の振動分光で研究されてきた生体分子機能や電子移動反応などを、光電子分光で研究できる可能性が開ける。光電子分光では電子軌道形状や電子配置を直接検出でき、溶質・溶媒相互作用の最前線に立つフロンティア電子の挙動を敏感に捉え

ることができるものと期待される。

本研究は、科学研究費補助金ならびに科学技術振興事業団さきがけ研究21「状態と変革」領域(国府田隆夫総括)の援助により進められた。関係各位のご援助に心からお礼を申し上げます。

参考文献

- 1) D. R. Hershbach: Nobel Lecture 1986, <http://www.nobel.se/chemistry/laureates/1986/herschbach-lecture.pdf>.
- 2) Y. T. Lee: Nobel Lecture 1986, <http://www.nobel.se/chemistry/laureates/1986/lee-lecture.pdf>.
- 3) H. Kohguchi, T. Suzuki and M. H. Alexander: *Science* **294** (2001) 832.
- 4) J. J. Lin, J. Zhou, W. Shiu and K. Liu: *Science* **300** (2003) 966.
- 5) A. H. Zewail: Nobel Lecture 1999, <http://www.nobel.se/chemistry/laureates/1999/zewail-lecture.html>.
- 6) 鈴木俊法: *分光研究* **45** (1996) 3.
- 7) T. Suzuki and B. J. Whitaker: *Int. Rev. Phys. Chem.* **20** (2001) 313.
- 8) T. Suzuk: in *Modern Trends in Chemical Reaction Dynamics, Advanced Series in Physical Chemistry* (World Scientific, 2003).
- 9) T. Suzuki and B. J. Whitaker: in *Imaging in Molecular Dynamics*, ed. B. J. Whitaker (Cambridge Univ. Press, 2003).
- 10) A. T. J. B. Eppink and D. H. Parker: *Rev. Sci. Instrum.* **68** (1997) 3477.
- 11) M. Tsubouchi, C. A. de Lange and T. Suzuki: *J. Chem. Phys.* (印刷中).
- 12) T. Suzuki, L. Wang and H. Kohguchi: *J. Chem. Phys.* **111** (1999) 4859.

(2003年6月2日原稿受付)

Real-Time Probing of Chemical Reactions by Femto-Second Photoelectron Imaging

Toshinori Suzuki

abstract: Chemical reactions are driven by electronic motions in molecules. Femtosecond photoelectron imaging allows snapshotting a rapid change of molecular electronic state during a chemical reaction, thus providing a powerful tool to explore the driving force of chemical transformation.

応用物理 第72巻 第10号(2003年10月号) 予定目次

小特集: 薄膜・表面物理

巻頭言: 自己組織的手法への期待	横山直樹
総合報告	
自己組織化膜研究の構造と形成過程	野副尚一
半導体ナノ構造の自己組織化	尾関雅志, 清水雄一郎
解説	
有機薄膜界面の電子状態: 現状と課題	解良 聡, 上野信雄
心理学的脳モデル VLSI; 生体原理に学ぶ新たなプロセッサ	アーキテクチャー
柴田 直	
研究紹介	
自己組織化による高分子材料のメゾ構造形成	下村政嗣
自己組織化プロセスによる高規則性アルミナナノホールアレイ	の形成と機能化
益田秀樹	
反応拡散系を模したアナログ集積デバイスとその応用	浅井哲也

一次元重合分子鎖の構築とその電子状態評価	桑原裕司, 他
分子デバイスの基板としての人工生体膜	菊池純一, 橋詰峰雄
たんぱく質分子の力学物性と吸着力測定	猪飼 篤, 他
高速原子間力顕微鏡; 生体分子のナノダイナミクス撮影	安藤敏夫
量子ドットの電気的パルス測定と単一電子ダイナミクス	藤沢利正
基礎講座	
〈超伝導の基礎と応用〉: 単一磁束量子(SFQ) サンプリング技術の原理と分解能	日高睦夫
〈光通信情報技術の基礎〉: 低損失光ファイバー	永井勝也, 長谷川健美