

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 19 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2018～2022

課題番号：18H03903

研究課題名(和文) アト秒位相分解波動関数イメージング法による新規な量子選択性の研究

研究課題名(英文) Study of quantum selectivity using an attosecond phase-resolved wavefunction imaging

研究代表者

新倉 弘倫 (Niikura, Hiromichi)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：10500598

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 26,600,000円

研究成果の概要(和文)：電子の波動関数は、原子・分子の電子構造や分子構造、機能などを理解するために重要な概念である。一般に波動関数は位相と振幅からなる複素数の分布として表されるため、その可視化は困難だった。本課題では、赤外の高強度超短レーザーパルスと極端紫外領域の波長可変のアト秒レーザーパルス列を用いて、波動関数の磁気量子数をわけてイオン化する物理機構を明らかにし、また2つのイオン化過程の干渉により光電子の位相と振幅の分布を測定した。これらから個々のイオン化過程で生じた複素数の電子波動関数を可視化できた。また、新たに開発した2次元アト秒測定法により、光電子の位相を原子由来の原子位相とを分けて測定することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

極端紫外光を物質に照射し、放出される光電子のエネルギーや運動量を測定する(角度分解)光電子分光法は、気相原子分子だけではなく、様々な物質解析の基礎となる測定法である。一方、電子の量子的な性質である「位相分布」を実験的に得ることは困難だった。本研究課題では、アト秒レーザーパルスを用いて「電子の運動量ごとの」位相差を測定する方法を開発し、複素数の波動関数を可視化した。これはアト秒科学の最先端に位置するだけではなく、今後の量子技術の基盤となりうる。本研究によって開発されたアト秒位相分解光電子運動量分光法を、分子や固体、ナノ物質などへ展開することで、量子的な性質を利用した新たな物質開発が期待される。

研究成果の概要(英文)：An electron wavefunction is a key concept to understand electronic structure in atoms or molecules and chemical reaction dynamics. The wavefunction is represented by complex and characterized by phase and amplitude distributions over position or momentum space. However, it is difficult to visualize the complex wavefunction. In our study, using an intense, infrared laser pulses (IR) and a tunable attosecond pulse train (high-harmonics, XUV), we identify the physical mechanism that the photoelectrons with magnetic quantum number $m=0$ can be selected from that of $m=\pm 1$. Next, we employ a two-path photoionization interference to resolve the phase distribution of photoelectrons ionized from neon gas by using the XUV and IR pulses. Using this method, we visualize the complex electron wavefunctions produced by individual ionization pathways in two-dimensional momentum space. Furthermore, we isolate an atomic phase from the spectral phase of high-harmonics.

研究分野：アト秒物理学

キーワード：アト秒物理 波動関数 高次高調波 量子制御 極端紫外光

1. 研究開始当初の背景

20世紀初頭に発達した量子力学により、原子や分子の電子構造や様々な分子の機能・量子物性・化学反応などが明らかにされてきた。波動関数 Ψ は量子力学の中心的な概念であり、波動関数の自乗 $|\Psi|^2$ は粒子の存在確率分布を表すとされている。一方、波動関数 Ψ そのものは一般に複素数で表され、振幅や位相の分布を持つ。極端紫外の光を物質に当てると光電子が放出されるが、電子の位相情報は検出器に当たると失われてしまうため、光電子分光法を用いて位相分布を求めることは困難だった。

21世紀初頭にアト秒科学が発達し、電子の位相情報にアクセスする道が拓かれた(1 アト秒 = 10^{-18} のマイナス 18 秒)。アト秒科学には、再衝突電子を用いる方法(Nature 417, 917, 2002)と、アト秒レーザーパルスを用いる方法がある。2004年に、再衝突電子を用いる方法(高次高調波分光)により窒素分子の分子軌道が再構成された(Nature 432, 867, 2004)。アト秒レーザーパルス列を用いる方法では、光電子のエネルギーごとの光電子の位相差を求める方法(RABBIT 法)が2001年に提案された(Science 292, 1689, 2001)。一方、RABBIT 法には以下の問題点があった。すなわち(1)ヘリウム以外の気相原子の場合、異なる磁気量子数をもつイオン化状態が重なる、(2)光子遷移によって生成した波動関数はパリティが同じため、角運動量ごとにわけた位相差を求めることが困難である、(3)測定される光電子の位相は、原子に由来する原子位相と、アト秒レーザーパルスのスペクトル位相との和になっている。これらのことにより、理論との直接の比較や、イオン化状態の複素数の波動関数を可視化することは困難だった。

2017年に代表者らは、波長可変のアト秒レーザーパルスと赤外光を用いて、ネオン原子から放出された磁気量子数 $m=0$ のみを選択した光電子運動量分布を測定した(Villeneuve et al., Science 356, 1150, 2017)。また3つのイオン化過程の干渉を用いて、測定された光電子の位相を各軌道角運動量(部分波)ごとに分けることに成功した。一方、「なぜ赤外光とアト秒レーザーで磁気量子数を選択することができるのか？」という物理機構ははっきりとしなかった。

2. 研究の目的

そこで本研究課題では、まずアト秒レーザーパルスと赤外パルスによって、なぜ磁気量子数を選んだイオン化過程を選択できるのかについての機構を明らかにする。また、2017年の方法を発展させ、光電子の角度だけではなく、角度とエネルギー(運動量)ごとに光電子の位相を分けて測定・解析する方法を開発する。さらに光電子の位相から、スペクトル位相と原子由来の原子位相とを分離する方法を開発する。これらのことにより、イオン化状態の運動量空間での複素数の電子波動関数を可視化する。

3. 研究の方法

実験は全て早稲田大学 51 号館にある研究代表者(新倉)の実験室で行った。レーザー装置として、キャリアエンベロープ位相の安定化が可能な、高強度 2 段階増幅フェムト秒赤外レーザーシステムを用いた(中心波長約 790 nm, 繰り返し 1 KHz, パルス幅 35 フェムト秒(fs), パルス強度 8 mJ/pulse)。まず強度を調整した赤外レーザーパルス(基本波、IR, ω)を β -BBO結晶に通し、その2倍波(795 nm, 2ω)を発生させた。両方のパルスを真空チャンバー中に噴出した気相の原子に集光し、極端紫外領域のアト秒レーザーパルス列(高次高調波)を発生させた。発生した高次高調波のスペクトルは、基本波の光エネルギー(1.57 eV)の奇数次倍と偶数次倍を含む。(例えば基本波の13倍のエネルギーを持つ高調波を第13次高調波、H13などと呼ぶ)。発生した高次高調波(XUV)と赤外(IR)パルスとを試料ガスに集光し、放出された光電子の運動量分布を Velocity Map Imaging 法により測定した。また試料を透過した高次高調波を分光し、そのスペクトルを測定した。この装置系では、2つの独立に変えることのできるアト秒時間差がある。1つは基本波と2倍波の時間差($\omega - 2\omega$ delay)であり、もう1つは高次高調波と基本波の時間差(XUV-IR delay)である。それぞれ、どちらかの時間差を固定して、別なほうの時間差を変えることができる。本課題ではそれらの時間差の関数として光電子運動量分布と高次高調波スペクトルを測定した。

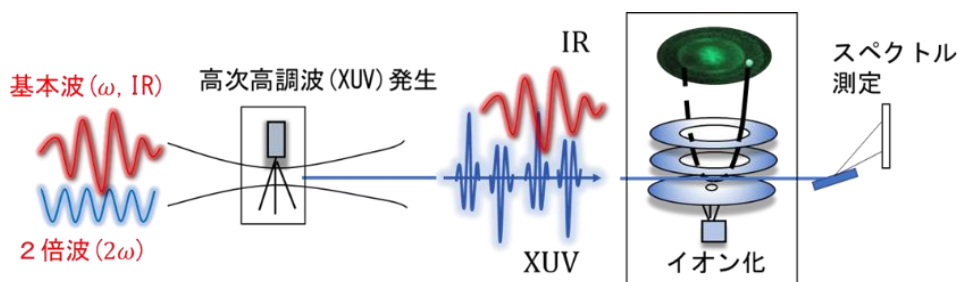


図1. アト秒光学系の概念図。

4. 研究成果

(1) 光イオン化過程における磁気量子数の選択機構の解明[1] :

はじめに、どのような実験条件のときに磁気量子数の異なる電子波動関数を選択できるのかを調べ、その選択性の物理的なメカニズムの解明を行った。この実験では、基本波のみで高次高調波を発生させた。発生させた高次高調波と赤外光を用いてネオン原子をイオン化し、その光電子運動量分布を「高次高調波の光エネルギー（波長）」と「赤外光の強度」の2つのパラメーターを変えて測定した。

図2に、第13次高次高調波の波長を20.14 eVに固定したままで、赤外パルスの強度を3.5, 1.5, 1.0 $\times 10^{12}$ W/cm²と変化させたときの光電子運動量分布を示す。両方のレーザーパルスともに、偏光方向は図で縦の方向である。図2(a)では偏光方向に平行な方向と、そこから傾いたところに計6つのローブが見えているが、これはf波($m = 0$)の特徴を表す。赤外レーザー電場の強度を下げると別な角度分布になり、計算結果と比較すると、f波の $m = \pm 1$ が優勢になることがわかる。また、赤外光の強度を3.1 $\times 10^{12}$ W/cm²にして、第13次高調波のエネルギーを20.07 eVから20.38 eVまで変えると、 $m = 0$ から $m = \pm 1$ の分布に変化することも観測された。

次に、時間依存のシュレーディンガー方程式を用いて光電子運動量分布を計算し、また簡単な2準位系モデルを用いて、磁気量子数の異なる状態のエネルギー準位がどのように高強度レーザー電場により変化するのかを計算した（これらの計算は、共同研究者（共著）の独マックスボルン研究所のS. Patchkovskii博士によるものである）。

図2の右に、 $m = 0$ と $m = \pm 1$ のそれぞれについて、赤外強度（縦軸）と13次高調波のエネルギー（横軸）の関数として、エネルギー準位がどのように変わるかを示す（計算結果）。BとCは、3d準位と、それと結合している3p準位+1光子吸収($3p+1\omega$)で生成した準位である。このように、準位BやCは、磁気量子数の違いによってエネルギーが異なることがわかる。そこで、高次高調波の波長と赤外光の強度を調整することで、 $m = 0$ か $m = \pm 1$ のB準位またはC準位に共鳴させることで、どちらかの磁気量子数をもつ光電子を選択的に生成することができる。

イオン化の過程をまとめると以下のとおりである。第13次高調波(H13)はネオン原子の3dリドベルグ状態とほぼ共鳴している。そこに赤外パルスが加わると、1光子吸収によりイオン化し、光電子を放出する。同時に、シュタルクシフトによりエネルギー準位がシフトする。また赤外光により2準位間（ここでは3p準位と3d準位）が強く結合すると、磁気量子数 $m = 0$ と $m = \pm 1$ に依存したエネルギー準位のシフトがさらに起こる。シュタルクシフトによるエネルギーシフトだけでは磁気量子数の選択は困難だったが、本研究により、「2準位間の共鳴」が起こることによって、異なる磁気量子数を持つ状態を分離できるということがわかった。

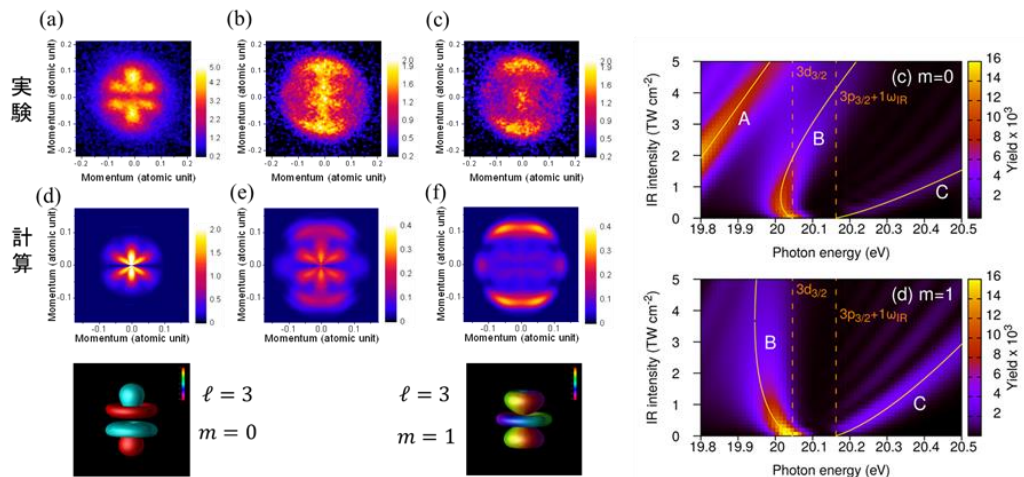


図2. (左) 赤外レーザー電場の強度を変えたときの、光電子運動量分布の変化[1]。
(右) エネルギー準位の変化[1]。

(2) 2次元アト秒分光法による原子位相とスペクトル位相の分離[2]

光イオン化の確率振幅は、原子によって決まる遷移双極子モーメントと光の電場の項から成る。そのため、ある波長（エネルギー）での確率振幅の位相は、それぞれ遷移双極子モーメントの位相（原子位相）と電場のスペクトル位相とが合わさったものになる。本課題では2次元アト秒分光法を開発し、光電子の位相から、原子由来の原子位相と高次高調波のスペクトル位相とを分離した。最初に基本波(ω)と2倍波(2ω)を用いて高次高調波を発生させ、2つのパルスの時間差($\omega - 2\omega$ delay)の関数として、そのスペクトルを測定した（図3左）。この時間差を変えるとそれぞれの高調波の強度が変動するが、そのピークはシフトしていることがわかる。このシフト量から、それぞれの高調波のスペクトル位相が得られることがカナダのグループから示されている($\omega - 2\omega$ 法, Nat.Phys.2,781,2006)。しかしこの方法で求められるのは「 2ω が無いとしたときの」スペ

クトル位相であり、 2ω があるときの偶数次高調波のスペクトル位相は、この方法だけからでは決定できなかった。

そこで本課題では、 $\omega - 2\omega$ 法とイオン化を組み合わせ実験を行った。図 3(a)の a~h に記した $\omega - 2\omega$ delay ごとに、XUV-IR delay を変えて光電子の角度分布の変化を測定し、それから偶数次のスペクトル位相を求めた。図 3(b)は、ある $\omega - 2\omega$ delay で XUV-IR 時間差(T_{XUV})を 1.33 fs だけ変えたときの角度分布の変化を示している。図 3(c)に異なる $\omega - 2\omega$ delay のときの、角度分布の XUV-IR 時間差依存性を示す。 $\omega - 2\omega$ delay ($T_{2\omega}$)を 0 fs から 0.585 fs だけ変えると、光電子の角度分布の XUV-IR 時間差依存性のパターンが逆転していることがわかる。

これらの結果から、それぞれの $\omega - 2\omega$ delay ごとに、光電子の波動関数を構成する部分波(f 波・ p 波・ d 波・ s 波)の位相と振幅を決定した。その結果、 $\omega - 2\omega$ delay をかえると、H14 の強度が低くなる場所で π だけ部分波の位相が変化することがわかった。このことから偶数次の高調波のスペクトル位相は、 $\omega - 2\omega$ 法で求めたスペクトル位相を $\pi/2$ だけずらしたものであると解析された。このことを用いて、測定された光電子の位相からそれぞれの高調波のスペクトル位相を差し引き、それぞれの部分波の「原子位相」を求めた。原子位相はそれぞれの部分波ごとの遷移双極子モーメントの位相に対応しているが、本研究により直接の理論計算との比較が可能な物理量を実験的に決定することが可能になった。

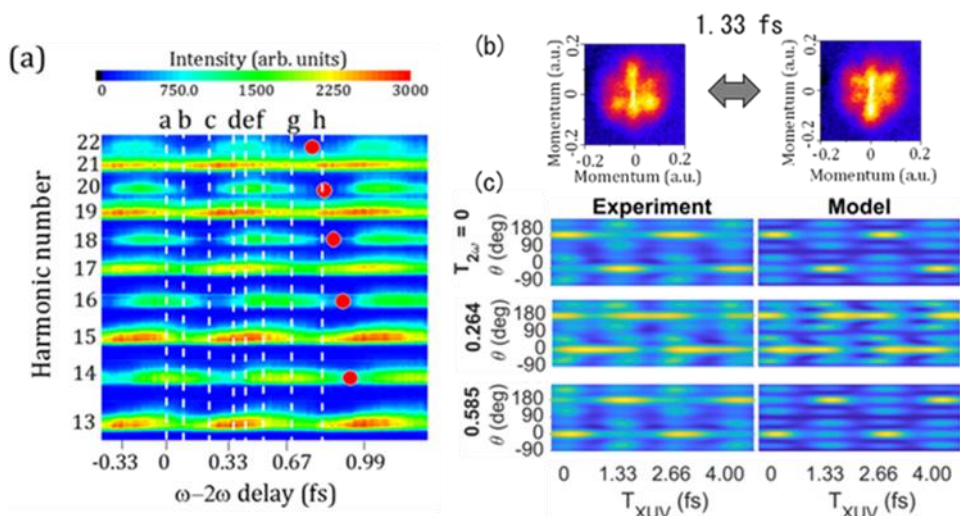


図3(a)基本波と2倍波の関数を変えたときの高次高調波のスペクトル。
(b)XUV-IRを変えたときの光電子運動量 (velocity map imaging) 図の変化。
(c)異なる $\omega-2\omega$ delayでの光電子の角度分布のXUV-IR delay(T_{XUV})依存性。[2]

(3) 運動量空間での複素数の波動関数の可視化[3]

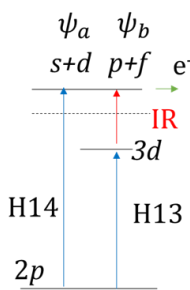


図 4. イオン化過程 [3]。

2017 年(Science 356, 1159, 2017)に代表者らが発表した方法では、3つのイオン化過程の干渉を用いて、角運動量ごとの位相差を測定した。しかしその解析には時間がかかり、かつ優れた信号雑音比が必要なため、ある特定の光電子のエネルギー範囲での位相情報を得るにとどまっていた。そこで本研究課題では、高次高調波の発生過程を制御することにより、2つのイオン化過程の干渉のみが起こるようにした。2パスの干渉では直接、観測結果から位相差がわかるために解析が容易になり、イオン化により放出された光電子の「運動量ごと (角度+エネルギー)」の位相分布と振幅の分布の測定が可能になった。

図 4 にイオン化過程を示す。14 次高調波(H14,約 22.0 eV)による 1 光子イオン化過程で電子波動関数 ψ_a が生成する。また 13 次高調波(H13)と赤外光の 1 光子吸収による 2 光子イオン化過程により電子波動関数 ψ_b が生成し、 ψ_a と干渉する。高次高調波と赤外光との時間差(XUV-IR delay)を変えると、干渉パターンが変化する。その変化から、電子の運動量(k_x, k_y)ごとに、振幅と位相差を求めて複素数の関数 $\Psi(k_x, k_y)$ を得た。 $\Psi = \psi_a \cdot \psi_b^*$ という関係があり、 Ψ は 2 つのそれぞれのイオン化過程によって生成した波動関数の積である。そのため Ψ は、位相差と振幅を反映した分布となっている。(ψ_b^* は ψ_b の複素共役)。

図 5(a)に、 Ψ の振幅と位相、または実部と虚部の運動量空間 k_x, k_y での分布を示す。6 つのローブが見えているが、これはネオンの基底状態の $2p$ 軌道からの 2 光子イオン化によって生成した f 波の性質を反映している。位相分布を見ると、上下のローブで位相が異なっていることがわかる。また実部では、振幅が正と負の値をとっている。図 5(b)は高次高調波のエネルギー (波長) 等を少し変えた場合であるが、運動量の小さな領域に位相の異なる構造が現れているのがわかる。なお位相差 π は XUV-IR delay では 1.32 fs に相当する。また(a.u.)は原子単位である。

図6の左側に、振幅と位相分布をHSV表示（位相：色、振幅：明るさ）で表したときの Ψ を示す（振幅は対数スケール）。(a)と(b)は図5に対応している。HSV表示で表すことで、複素数の波動関数を一枚の画像で可視化でき、より詳細な位相と振幅の変化がわかる。次に、部分波展開を行うことにより、 Ψ をそれぞれのイオン化過程ごとの波動関数 ψ_a と ψ_b^* に分離した(図6中央、振幅は直線スケール)。このように個々の過程にわけることによって、(b)の内側に生じた構造は、H13+IRの2光子過程によるものだとわかる。高次高調波を用いて極端紫外領域で2パスのイオン化過程の干渉を作り出し、その干渉をアト秒精度で制御することで、運動量空間でのイオン化状態の波動関数を可視化することが可能になった。

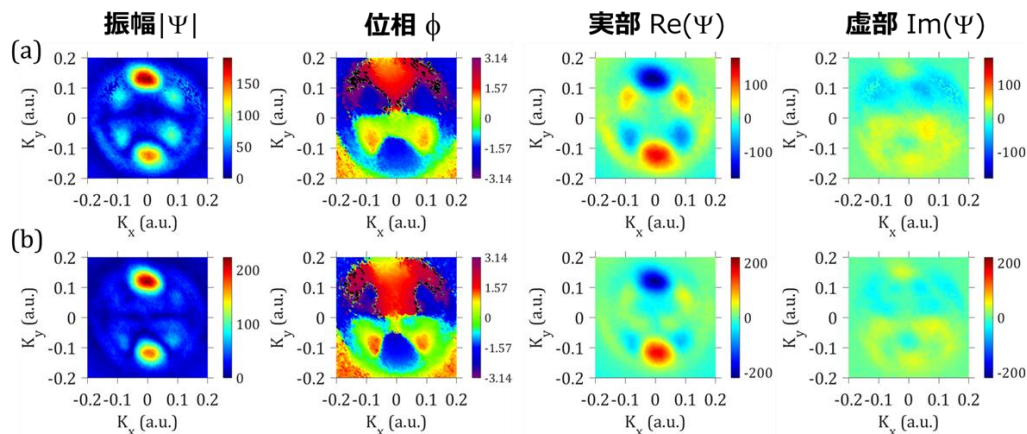


図5. (a) (b) Ψ の振幅と位相、または実部と虚部 [3]。実部の振幅が最大になるように任意位相を足している。

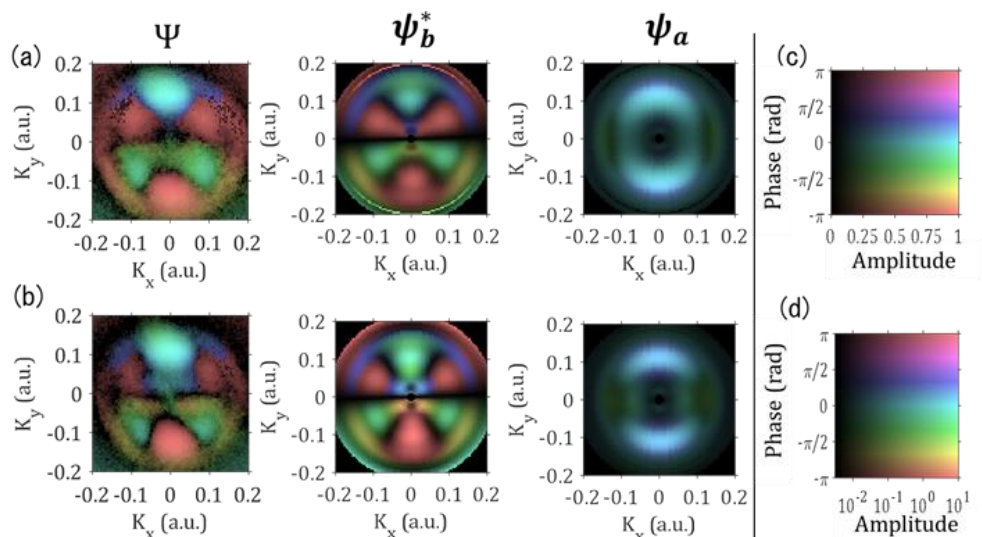


図6 HSV表示での2つの実験条件(a) (b)のとき Ψ とそれぞれのイオン化過程によって生成した ψ_b^* , ψ_a [3]。(c) (d)位相と振幅の2次元カラーマップ。

本研究課題ではその他に、関連する次の2つの研究を行った。(a)約50%の高効率でのフェムト秒高強度オプティカルパラメトリック増幅パルスの発生と、そのパルス幅等の評価、それを用いて発生させた波長可変の高次高調波によるイオン化過程の研究[4]。(b)高強度の赤外パルスと波長を変えた高次高調波によるヘリウムイオン化過程の研究[5]。それぞれ論文として発表している。

本課題では、(1)新規な量子制御法の解明、(2)遷移確率から原子由来の位相（遷移双極子モーメントの位相に対応）と高次高調波由来のスペクトル位相を分離、(3)運動量空間での複素数の波動関数の可視化という、光と物質の相互作用に関わる根本的な研究において、大きな進展が見られた。特に(3)の方法は、新たなアト秒位相分解・運動量分解光電子分光法の基盤技術となりうる。これを分子や固体などに適用する方法を開発することが今後の課題・目標である。

[1] S. Patchkovskii *et al.*, J. Phys. **B53**, 134002 (2020).
 [2] D. M. Villeneuve *et al.*, Phys. Rev. **A104**, 053526 (2021).
 [3] T. Nakajima *et al.*, Phys.Rev. **A106**, 063513 (2022).
 [4] A.Y. Naumov *et al.*, Opt.Express **28**, 4088 (2020).
 [5] N. Mayer *et al.*, J. Phys. **B53**, 164003 (2020).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 5件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 D. M. Villeneuve, Peng Peng, Hiromichi Niikura	4. 巻 104
2. 論文標題 Complete characterization of attosecond photoelectron wave packets	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review A	6. 最初と最後の頁 053526-1-9
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevA.104.053526	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 Mayer Nicola, Peng Peng, Villeneuve David M, Patchkovskii Serguei, Ivanov Misha, Kornilov Oleg, Vrakking Marc J J, Niikura Hiromichi	4. 巻 53
2. 論文標題 Population transfer to high angular momentum states in infrared-assisted XUV photoionization of helium	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics	6. 最初と最後の頁 164003 - 164003
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1361-6455/ab9495	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 A. Yu. Naumov, D. M. Villeneuve, and Hiromichi Niikura	4. 巻 28
2. 論文標題 High conversion efficiency of an optical parametric amplifier pumped by 1 kHz Ti:Sapphire laser pulses for tunable high-harmonic generation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Optics Express	6. 最初と最後の頁 4088-4098
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1364/OE.383489	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 Serguei Patchkovskii, Marc J J Vrakking, D M Villeneuve and Hiromichi Niikura	4. 巻 53
2. 論文標題 Selection of the magnetic quantum number in resonant ionization of neon using an XUV-IR two-color laser field	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics,	6. 最初と最後の頁 134002-1-14
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1361-6455/ab82e0	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Nakajima Takashi、Shinoda Tasuku、Villeneuve D. M.、Niikura Hiromichi	4. 巻 106
2. 論文標題 High-resolution attosecond imaging of an atomic electron wave function in momentum space	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review A	6. 最初と最後の頁 063513-1-11
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevA.106.063513	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計2件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 H Niikura, S Patchkovskii, P Peng, M J J Vrakking, D M Villeneuve
2. 発表標題 Phase and amplitude characterization of partial waves in an attosecond continuum electron wavepacket
3. 学会等名 32nd International Conference on Photonics, electronic and atomic collisions (VicPEAC 2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hiromichi Niikura
2. 発表標題 Phase - resolved imaging of an atto second electron wavepacket
3. 学会等名 Symposium on Recollision Physics 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>(1) アト秒レーザーによる高分解能での複素数の波動関数の可視化に成功 https://www.waseda.jp/top/news/86827 国際プレスリリース "Visualizing Complex Electron Wavefunction Using High-Resolution Attosecond Technology" https://www.waseda.jp/top/en/news/77045</p> <p>(2) アト秒レーザーで光と原子の位相を分離した測定に成功 https://www.waseda.jp/top/news/76992</p> <p>(3) アト秒レーザーによる新たな量子制御 https://www.waseda.jp/top/news/69431</p>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
カナダ	カナダ国立研究機構	オタワ大学		
ドイツ	マックスボルン研究所			