

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月 27日現在

機関番号：32689

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23740309

研究課題名（和文） 金属ナノ先端におけるアト秒電場イオン化過程の研究

研究課題名（英文） Attosecond laser field ionization from metal nano-tip

研究代表者

新倉 弘倫 (NIIKURA HIROMICHI)

早稲田大学・理工学術院・准教授

研究者番号：10500598

研究成果の概要（和文）：金属ナノ先端からの超短高強度レーザーパルス照射に伴う電子放出過程を実験的方法を用いて研究した。直径が20nmのタングステンチップの先端に、35フェムト秒および6フェムト秒の高強度レーザーパルスを照射し、放出された電子のエネルギー分布を測定したところ、とびとびのスペクトルが観測された。また、ポンプ・プローブ法により時間分解測定を行った結果、放出される電子の収量に時間依存性が見られることがわかった。

研究成果の概要（英文）：I studied the intense laser-field induced electron emission process from a metal nano-tip. I irradiated 6 fs and 35 fs laser pulses to a tungsten tip with a diameter of 20 nm. I measured the discrete photoelectron spectra of the electron emitted from the tip. Using a pump-probe time-dependent approach, I observed that the yield of the electron emission varies with the delay between the pump and probe pulse.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・原子・分子・量子エレクトロニクス

キーワード：原子・分子

1. 研究開始当初の背景

高強度（ $\sim 10^{14} \text{W/cm}^2$ ）のフェムト秒超短レーザーパルスを気相の原子や分子に照射すると、レーザー電場の一周期以内の時間でトンネルイオン化—電子再衝突とよばれる過程が生じる。トンネルイオン化過程とは、高強度レーザー電場により、原子・分子内の電子が核から受ける束縛ポテンシャルがシュタルクシフトによってゆがみ、電子が放出される過程である。トンネルイオン化の確率はレーザー電場強度に対して非線形的に増大するので、放出される電子のパルス幅は1フェムト秒（1フェムト秒, 1fs = 10^{-15} 秒）より短くなり、アト秒（1アト秒, 1as = 10^{-18} 秒）の領域になる[1]。トンネルイオン化により生成したアト秒電子パルスはレーザー電場により加速され、元の原子や分子と衝突する

（再衝突過程）。この過程を利用することで、アト秒のパルス幅を持つ高次高調波パルス発生[2]やアト秒時間分解能での分子振動運動[3]・電子運動[4]などの測定が可能になる。

研究代表者は2002年に、この電子パルスがアト秒領域のパルス幅を持ち、またその衝突確率は電流密度に換算して 10^{11}Amps/cm^2 になることを実験的・理論的に示した[1]。それまで達成されていた電子パルスの幅は100フェムト秒程度であり、時間分解能が大幅に向上し、アト秒測定が可能になった。

一方、金属ナノ先端に高電圧を印可し、コヒーレント電子流を発生させる研究が進展している[5]。ナノ領域からの電子放出により干渉性が向上するので、このパルス

を新たな物質測定のプロブとして用いることが期待されている。しかし、このような電子パルスは、定常的な高電場を印可することによって生成するので、時間分解測定は原理的に困難であった。

そこで、静電場の代わりにフェムト秒高強度レーザーパルスを用いることで、気相での過程と同様に、アト秒のパルス幅を持つコヒーレント電子が生成し、かつナノ先端における高強度レーザー電場中での電子放出ダイナミクスについて、優れた時間分解能で測定できると考えられる[6]。

また、ナノメートル領域における金属中の電子と、高強度レーザー電場との相互作用は、限られた数の電子しか持たない気相の原子・分子とは異なる物理機構（限られた空間領域での多数の電子の集団運動など）を持つと期待される。このような超短高強度レーザー電場による電子放出(intense laser field induced electron emission)過程は、研究が開始されてから年数がたっており、新たな物理研究の領域を開くものと考えられる。

2. 研究の目的

そこで本研究では、高強度レーザーパルスを金属ナノ先端に照射し、高強度レーザー電場中での金属先端からの電子放出過程について、そのレーザー電場依存性（特に数サイクルパルスを用いた場合）の測定と、時間分解測定を行うことを目的とする。特に、金属ナノ先端からの電子の放出方向を先端に平行および垂直な方向の両方を選び、異なる角度にどのように電子が放出されるのかを測定する。金属ナノ先端は多数の電子を有し、一方、超短高強度レーザーパルスはそれらの電子を集団的かつ瞬間的に揺さぶることが可能である。金属ナノ先端と超短高強度レーザー電場との相互作用について、新たな物理モデルの構築に寄与することを狙う。

3. 研究の方法

以下の過程で研究を行った。

(1)金属ナノ先端から放出された電子のエネルギーを測定するため、新たに金属ナノ先端の位置制御マウント付き光電子分光装置を開発する。次に(2)パルス幅 30fs および 5fs のパルスを金属ナノ先端に照射し、放出された光電子スペクトルを測定する。レーザーパルス強度と光電子スペクトルの分布から、どのような性質を持つ電子が放出されているかについての情報を得る。(3)レーザーパルスを二つにわけ、時間分解ポンプ・プローブ法により、電子放出過程の時間依存性を測定する。

レーザー光学系の概要を記す。用いたレーザーシステムは、キャリアエンベロープ位相の安定化が可能な、パルス幅 35fs、繰り返し 1kHz、中心波長 800nm、パルスエネルギー 1.8mJ のレーザーパルスを発生する(KMLabs

社、Dragon 改レーザーシステム)。5fs パルスは以下の方法で発生する。レーザーシステムから発生された 35fs のパルスをアルゴンガスが満たされた長さ 1m、コア径 300 マイクロメートルの中空ファイバーに集光し、自己位相変調によりパルス幅を 650nm~920nm 程度にまで広げる。その後、複数の分散補償ミラーによりパルスの群速度分散を制御し、5.5 フェムト秒までパルス幅を圧縮する。ポンプ・プローブ時間分解測定を行う場合は、レーザーパルスをビームスプリッターにより二つに分離し、遅延時間をおいた後に重ね合わせる。片方の光学路の長さを変えることにより、二つのパルスの時間差を制御する。それぞれの時間差で光電子スペクトルを測定し、時間と共にどのように電子放出過程が変わるのかを観測する。

4. 研究成果

(4-1)金属ナノ先端マウント付き光電子分光装置の作成

放出される光電子エネルギー分布の測定のため、新規に光電子分光装置を作成した。図 1 にその概要と、図 2 に写真を示す。

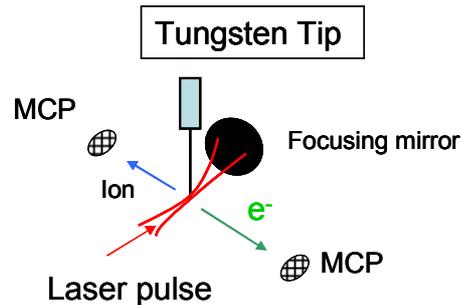


図 1 光電子分光装置の概略図。

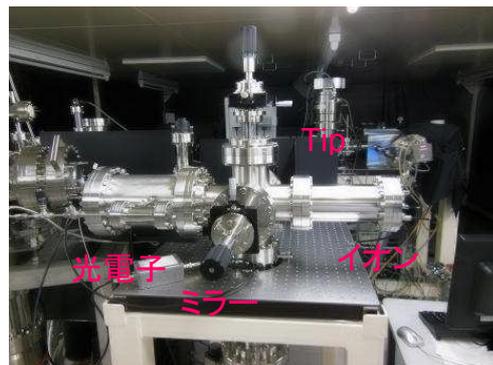


図 2 測定装置の写真。写真はミラーの方面から撮影したものであり、図 1 とは左右が逆である。

六口の真空チャンバーの一方に焦点距離 50mm の 1 インチ径銀ミラーを取り付ける。この銀ミラーは、その X Y Z 方向の位置を真空チャンバーの外部より微調整することが出来る。レーザーパルスはその対面から、厚さ 1mm の熔融石英窓材を透過して銀ミラー上に当てられ、折り返されて金

属ナノ先端上に集光される。金属ナノ先端から放出された電子は、イオン化時の運動量およびイオン化後のレーザー電場により加速される。イオン化領域から約 40cm 程度離れた場所にシングルチャンネルのマイクロチャンネルプレート(MCP)を設置する(図 1 上で右方)。MCP 上に到達した電子は増幅され、電気パルスとして出力される。出力された電気パルスは、ディスクリミネーターにより検出され、一パルスあたり一つの NIM パルス(-0.7V の強度を持つ電気パルス)を発生する。よりエネルギーの高い電子は、電子が放出されてからより短い時間に MCP に到達し、より低いエネルギーの電子は、電子が放出されてからより長い時間に MCP に到達する。従って、イオン化されてから電子が到達するまでの飛行時間差を測定することで、電子の相対的なエネルギー分布を求めることが出来る。この時間差は、時間分解能 250ps の時間デジタル変換器(Time-to-Digital Converter)によって検出される。また、MCP を画像観測型の二次元検出器に取り替えることにより、運動エネルギー分布と角度分布を同時に測定することが可能である。

また、イオン種とその運動エネルギーを同定できるように、光電子分光装置の対面(図 1 で左方)に、飛行時間差型質量分析器を設置してある。

図 3 に、作製した金属ナノ先端ホルダの写真を示す。直径が 1 mm、長さ 10 mm のタングステン針の先に、直径 20 nm のナノ先端がついている(写真ではナノ部分は見えない)。ナノ先端は購入したものを用いる。ホルダの位置は真空チャンバーの外からその XYZ 軸を調整することが出来る。また、この真空チャンバーには気相のガスを導入することが出来る。



図 3 タングステンチップとホルダ

本研究では、図 4 に示すように、(a)MCP の方向と垂直な方向に金属ナノ先端が向いた場合、すなわちナノ先端と垂直な方向に飛来する光電子の測定と、(b)MCP の方向に平行な方向に金属ナノ先端が向いた場合、すなわちナノ先端と平行な方向に飛来する光電子の測定の二つの場合について実験を行った。(b)の場合には飛行時間差型質量分析器を

取り外して MCP の対面にチップを設置した。

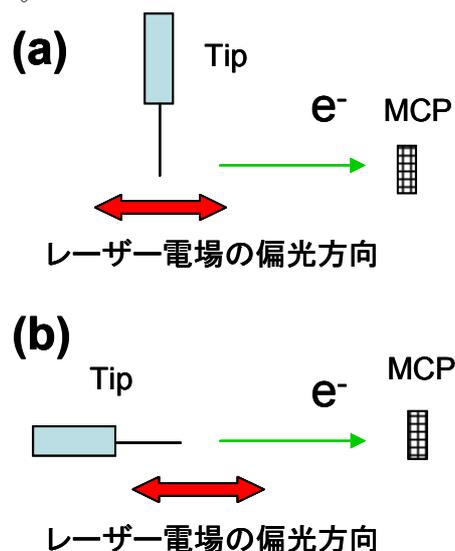
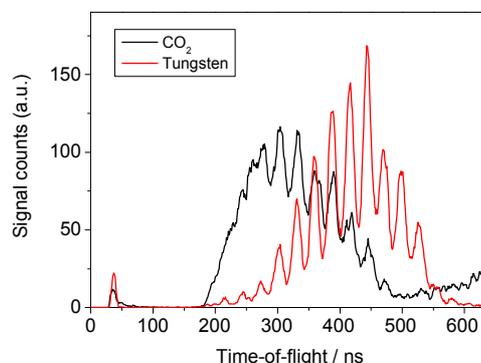


図 4 タングステンチップの方向と検出器(MCP)の方向を示す図。

(4-2) 35fs パルスを用いた場合の光電子スペクトルのレーザー強度依存性測定

35fs パルスを金属ナノ先端に照射し、その強度の関数として光電子スペクトルを測定した。図 5 に、直径 20nm のタングステン先端から放出された光電子スペクトルを示す。横軸は MCP までの飛行時間差を表し、数値が大きい方が低エネルギーに相



当している。

図 5 気相の二酸化炭素(黒線)およびタングステン(赤線)から生成した光電子スペクトル。

レーザー電場の偏光方向は MCP 方向に平行に設定し、また図 4(a)のようにチップに対して垂直な方向への電子放出を観測している。MCP の有効径はおおよそ 20mm でタングステンチップの場所から MCP までの距離は約 40cm なので、測定の立体角は 3 度未満である。

また、レーザー電場を照射直後には信号強度が大きく変動するが、おおよそ 10 秒ほ

どで、安定した信号強度が得られるようになるのが観測された。その理由は確定していないが、レーザー電場照射直後にはタングステンチップ上に付着した気相原子分子などが脱離することによると推測される。図の光電子スペクトルは安定した信号強度が得られるときに測定されたものである。

図5に示されるように、二酸化炭素およびタングステンの両方の場合とも、スペクトルにはとびとびの構造が観測された。このとびとびの構造は、気相原子・分子では閾値イオン化(Above threshold ionization)による過程として知られている[7]。このとき、それぞれのとびとびの間隔はレーザー電場周期によって決まり、中心波長800nmの場合には、その間隔は1.55 eVとなる。タングステンから放出された光電子スペクトルも、二酸化炭素分子からのスペクトルと同様のとびとびな構造を持ち、かつ隣り合うピーク間隔が同程度であることから、タングステンの場合もそのイオン化の機構は、二酸化炭素と同様の閾値イオン化過程を含んだ過程によるものであると考えられる。

閾値イオン化過程は、次の二つの機構によって説明されてうる。1つは光子的なモデルで、イオン化エネルギーを超えても何光子か吸収することによって、光電子がエネルギーを持つというものである。その場合、放出される光電子のエネルギーは以下の式で表される[7]。

$$E(n) = n\hbar\omega - IP \quad (1)$$

ここで、IPは物質のイオン化エネルギー、 ω はレーザー電場の角振動数、 n は吸収する光子数である。タングステンの第一イオン化エネルギーは7.98 eVであり、一方、二酸化炭素の第一イオン化エネルギーは13.8eVである。

もう一つのモデルでは、レーザー電場の1周期ごとに検出器方向に電子が放出され、レーザー電場により加速されるとするモデルである[8]。放出された光電子は、放出された時刻に応じてレーザー電場により加速され、エネルギー幅を持つ。レーザー電場が何サイクルかある場合には、それぞれ1周期ごとに検出器方向に電子パルスが放出されることになるので、スペクトルはそのフーリエ変換になりとびとびのスペクトルになる。

このモデルを用いた場合、MCPに到達したときの光電子の速度は、レーザー電場を $E(t) = E_0 \cos(\omega t)$ とした場合、

$$V(\infty) = V(0) + \frac{eE_0}{m} \sin(\omega t_i) \quad (2)$$

と表される[4,8]。ここで E_0 は電場強度、 m は電子の質量、 e は電価素量、 t_i は光電子が放出された時刻を表す。また $V(0)$ はイオン化時における電子の運動量である。

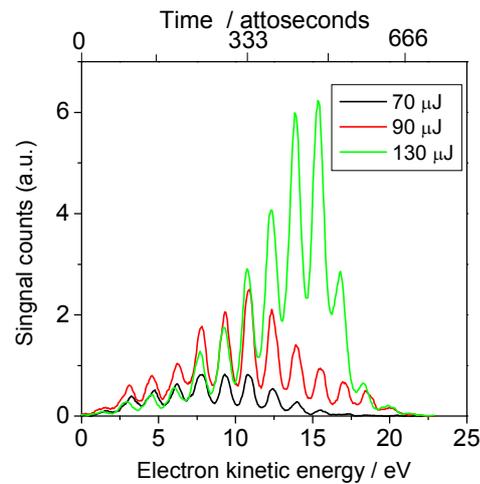
このモデルでは、高次高調波発生過程と同

様に[2]、光電子のエネルギーはイオン化して電子が放出された時刻に対応する。

これらの二つのモデルは互いに相補的なものであるが、レーザー電場が数サイクルしかない場合には、後者のモデルがより適合する[2]。その場合、レーザー電場のキャリアエンベロープ位相の変化がスペクトルの変化として現れうる。

図6に、レーザーパルスの強度がそれぞれ70 μ J/pulse, 90 μ J/pulse, 130 μ J/pulseのときに測定されたタングステンチップからの光電子スペクトルを示す。

図6 タングステンチップからの光電子



スペクトルのレーザー強度依存性。

レーザー電場の強度を増大させるにつれて、光電子の最大エネルギー(カットオフエネルギー)が大きくなるが(70 μ J/pulse~90 μ J/pulse、図では15eVから20eV付近に最大エネルギーが増加)、ある一定以上の強度になると(> 90 μ J/pulse)、最大エネルギーはそのままかわらずにスペクトル全体が高エネルギー側にシフトしていくことが測定された。これ以上の強度になると、光電子スペクトルの低飛行時間差側に多くの信号が観測され、かつその強度が大きく変動することが観測された。このような場合、レーザー電場によりタングステンチップがイオン化・解離している可能性があると考えられる。したがって、以下の全ての実験は、そのような光電子収量の極端な増大と時間的変動が見られない、安定した状態で行った。

レーザー電場の強度を増大させたとき、あるエネルギーで光電子スペクトルがカットオフエネルギーを持つことについては、上記の閾値イオン化モデルでは説明がつかず、高次高調波発生過程とは異なる過程が含まれていると考えられる。

図6の上軸は、式(2)のモデルを仮定し

て求められたイオン化時間である。この場合、イオン化時の時間(t_i)と遠方での光電子のエネルギーとの間には一対一の関係がある。ここでは、カットオフとなるエネルギーを持つ電子は、レーザー電場ピークの1/4周期後であると仮定し、光電子エネルギーとイオン化時間をスケールリングして求めたものである。

(4-3) 6 fs パルスを用いた光電子スペクトルの測定

次に、6fs パルスを用いて、タングステンチップからの光電子スペクトルを測定した(図7a)。比較のため、同じレーザー電場の強度の35fs パルスで測定したときの光電子スペクトルを図7bに示す。

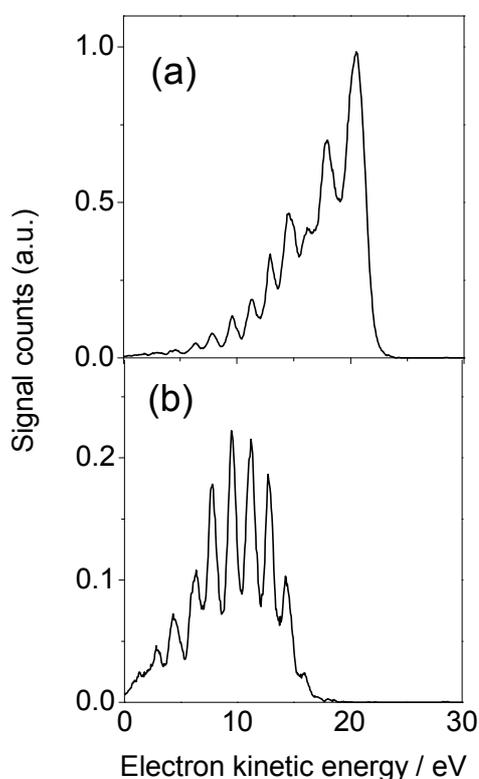


図7 (a) 6fs, (b) 35fs のレーザーパルスを照射したときのタングステンから放出された電子の光電子スペクトル。レーザー電場のパルス強度は $120 \mu\text{J}$ である。

35fs パルスを照射したときに比べて、5fs パルスの場合には信号数が増大し、かつエネルギーの最大値が大きくなるのが測定された。35fs の場合には、この電場強度では最大エネルギーが 20eV を下回るのに対して、5fs の場合には 25eV まで大きくなり、かつスペクトル全体がエネルギーの大きな方にシフトした。

また 35fs の場合には、4-2 節に示したように電場強度を増大させても、約 20eV 以上の

ピークは観測されないが、6fs の場合には、そのカットオフのエネルギーを超えて、より高エネルギーの光電子が生成することがわかった。また、6fs の場合には光電子スペクトルのとびとびの構造はその強度の深さが浅くなり、スペクトルがより連続的に近くなっている。

数サイクルパルス(6fs のパルス)を用いた場合のスペクトル形状は、数サイクルパルスによって発生した高次高調波スペクトルの形状と類似している。高次高調波スペクトルに対する数サイクルパルスの影響は、以下のような機構で説明されている[2,8]。すなわち 35fs の場合にはレーザー電場が多周期であるために、レーザー1パルスに付き何回か電子が放出され、結果としてスペクトルがとびとびになる。一方、パルスの幅が短くなると、一パルスあたりに光電子が数回しか発生しなくなり、かつ光電子の位相は発生する周期に応じて変わりうる。この場合、レーザー電場のキャリアエンベロープ位相の違いに応じて、光電子スペクトルがピークを持つエネルギーがシフトし、結果的にスペクトルは連続状態に埋もれた形状になる。

したがって、6fs パルスを用いた場合、タングステンチップからの光電子スペクトルが連続状態に近くなる機構も以上に類したものであると考えることが出来る。このスペクトルはキャリアエンベロープ位相を安定化していない状態で測定したが、その場合にスペクトルが連続に近くなるのは、レーザー1パルスあたりに2回程度、電子パルスが放出されていることによる。

(4-4) ポンプ・プローブ時間分解測定法による電子ダイナミクスの測定

次に電子放出のダイナミクスを探るため、ポンプ・プローブ時間分解法による測定を行った。レーザーパルスを試料を励起するポンプ光と、イオン化により光電子を発生させるプローブ光とに分ける。ポンプ光の強度は、光電子が放出されない程度の強度を用い、プローブ光の強度は前項までと同様の範囲に設定した。ポンプ光とプローブ光の時間差を変え、それぞれの時間差で光電子スペクトルを測定した。

図8に、それぞれの時間差で測定された光電子スペクトルを積算した量を、ポンプ・プローブの時間差の関数としてプロットしたグラフを示す。時刻0のときの信号強度は大きくなるので、時刻0をまたいで測定を行っている。また、レーザー電場の偏光方向は、ポンプ・プローブ光ともにタングステンチップの向きと垂直であり、MCPと平行な方向に設定した(図4a)。

図8 タングステンチップから放出された光電子収量のポンプ・プローブ時間依

存性。

図 8 からわかるように、励起後の約 2ps までの間、光電子の放出量が減少し、その後増大して 5ps あたりでピークを持ち、再度減少するという時間構造が測定された。10ps 以降はほぼ同じ放出量になるが、その収量はポンプパルスが励起パルスより前に試料に照射された場合(0ps よりも前の時間)における収量よりも減っている。

次に、タングステンチップの向きと平行にレーザー電場の偏光方向をセットして同様の実験を行った。この場合でも、同様な時間構造を持つ収量の変化が測定されたが、~2ps における収量の減少の割合はより小さいことが観測された。

このような「遅れた電子放出(delayed electron emission)」の原因は現段階では確定しないが、以下のような機構が推測される。すなわち、励起直後には多数の電子が MCP の方向とは垂直な方向に(すなわちチップの方向に)多数放出され、一時的にタングステンチップ先端の電子密度が低下し、放出収量が低下する。その後、タングステンチップの後方から電子が供給され、観測方向(MCP の方向)にも電子が放出されるというものである。

さらに情報を得るため、タングステンチップの方向を MCP の方向と平行な方向に向け、同様に時間分解ポンプ・プローブ法を行った(図 4b の設定)。図 9 に、プローブ光のみを照射したときの光電子スペクトルを示す。レーザーパルスの強度は $24 \mu\text{J/pulse}$ で、図 6 のときよりも低いにもかかわらず、放出される光電子はより高エネルギーまでのびることが観測された。

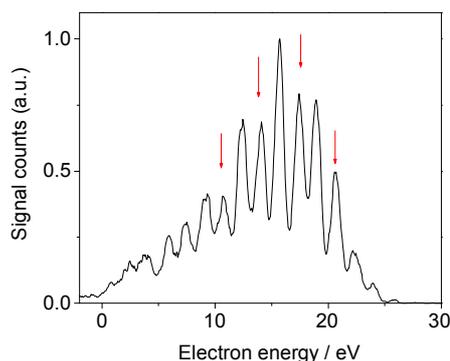


図 9 タングステンチップと平行な方向に放出された光電子のスペクトル。

またそれぞれの光電子ピークの強度は、矢印に示すように一つおきに強度が低下していることが観測された。

次に、同様にポンプ光照射の後にプローブ光を照射し、その時間差の関数として光電子

スペクトルを測定した。図 8 の場合とは異なり、収量の減少や増大は測定した信号雑音比の範囲内では測定されなかった。これらのことから、図 8 で示されるような時間構造は、でタングステンチップと垂直な方向に放出される電子で顕著に現れるものと考えられる。

(4-5)まとめと展望

本研究では超短高強度レーザーパルスをタングステンチップに照射したときの光電子スペクトルと、その時間分解測定を行った。時間分解測定では 35fs のパルスを用いたところ、図 8 に示す時間領域でその電子収量に時間変化が観測された。このような遅れた電子放出過程はチップ内の電子ダイナミクスを反映していると考えられる興味深い結果であると言える。このような過程は、気相の原子や分子では観測されず、ナノチップにおいて特徴的な、多数の電子とレーザー電場の相互作用を含んでいると考えられる。

実験装置の作成等に時間を要したため、期間内に結果を発表することは困難だったが、これらの実験結果については今後、早急に論文として発表する予定である。

参考文献

- [1] H. Niikura *et al.*, Nature 417, 917 (2002).
- [2] F. Krausz *at al.*, Rev. Mod. Phys 81, 163 (2009).
- [3] H. Niikura *et al.*, Nature 421, 826 (2003).
- [4] H. Niikura *et al.*, Phys.Rev.Lett. 107, 093004 (2011)
- [5] T. Ishikawa *et al.*, App.Phys.Rev. 90, 143120 (2007).
- [6] M. Kruger *et al.*, Nature 78, 475 (2011).
- [7] R. R. Freeman *et al.*, Phys.Rev.Lett. 59, 1092 (1987).
- [8] P. B. Corkum, Phys. Rev. Lett. 71, 1994 (1993).

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] 無し (準備中)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

研究代表者

新倉 弘倫 (NIIKURA HIROMICHI)

早稲田大学・理工学術院・准教授

研究者番号：10500598