

Annual Research Highlights

(1) “Attosecond nonlinear Fourier transformation spectroscopy of CO₂ in extreme ultraviolet wavelength region”

With the generation of intense ultrashort XUV light via high-order harmonic generation, it is expected that dynamical behavior of atoms and molecules can be investigated by a pump-and-probe measurement with the ultimately high shutter speed. However, another characteristic and important feature of such attosecond pulses, that is, their wide spectral bandwidth has not been explored yet. The interferometric autocorrelation (IAC) functions of attosecond pulse train (APT) in the time domain were measured by detecting the atomic and molecular fragment ions generated via two-photon absorption of intense VUV~XUV light by CO₂.

The APT was generated by focusing the output of a CPA laser system to a gas cell filled with Xe, and the generated high-order harmonics were spatially divided into two by a beam splitter composed of two Si plates. The generated APT was focused by a SiC concave mirror at a molecular beam, and the ions were detected by a time-of-flight mass spectrometer (TOFMS). The IAC was recorded from -3 to +3 fs by moving one of the two Si plates. The temporal delay Δt between the two harmonic pulses was varied stepwise with a step corresponding to 27 attoseconds.

It was demonstrated that the Fourier transformation of the IAC functions of the respective fragment ions appearing in a TOFMS exhibit spectroscopic information in the frequency domain corresponding to the two-photon photofragment excitation spectra of molecules. For example, the frequency spectrum of CO₂²⁺ exhibits a peak with the dominant intensity at the frequency of the 13th harmonic. Furthermore, the frequency domain spectrum of C⁺, in which peaks are observed at 9th, 11th, and 13th, indicates that the fragment ions of C⁺ can be generated from a two-photon absorption process of two harmonics ranging between 9th and 13th.

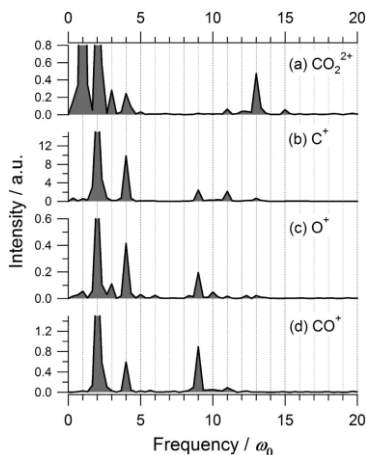


Fig. 1 Fourier transform spectra obtained from the IAC traces of (a) CO₂²⁺, (b) C⁺, (c) O⁺ and (d) CO⁺. ω_0 is the frequency of the fundamental laser light.

1.(1)-1) *J. Chem. Phys.*, **129**, 161103 (2008).

(2) “Dissociative two-photon ionization of N₂ in extreme ultraviolet by intense self-amplified spontaneous emission free electron laser light”

Recent development of intense light sources enabled us to investigate responses of atoms and molecules in intense light fields, from which a variety of new phenomena have been discovered such as above-threshold ionization, Coulomb explosion, ultrafast structural deformation, multiple ionization, and ultrafast hydrogen migration. Compared with the investigations done in the near infrared wavelength region, only a limited number of studies have been reported on the responses of atoms and molecules to intense light fields in the one-order of magnitude shorter wavelength regions such as vacuum ultraviolet (VUV) and extreme ultraviolet (XUV). Even though a scaling law with respect to the wavelength has been theoretically proposed regarding ionization processes in intense light fields, it has not been understood well how electron-electron correlation appears and how nuclear motion couples with electron dynamics.

SCSS in RIKEN SPring-8 center is SASE (Self Amplified Spontaneous Emission) type compact FEL and its features are high energy (more than 30 μ J) and high energy stability ($\sigma_{\pm} < 10\%$). When using an FEL light source, the light field intensity at the XUV wavelength region could potentially be much higher, and the so-called intense field regime ($\geq 10^{16}$ W/cm² at 50 nm) can be reached at this very short wavelength region.

The photo ionization of nitrogen molecules by irradiating XUV-FEL light was measured. Dissociative multiple ionization processes of N₂ were investigated by irradiating N₂ with intense XUV light at 50 ~ 60 nm generated by SCSS. Fragment ions, N⁺ and N₂⁺ which had kinetic energy release, from N₂ were observed. From the analysis of the momentum distribution of N⁺ ejected through the Coulomb explosion of N₂ and by intensity dependence between the yields of N₂⁺ and N⁺, it was confirmed that double ionization of N₂ occurred by the two-photon absorption of the XUV light. This result shows the first step of ultra fast intense laser science using intense FEL light.

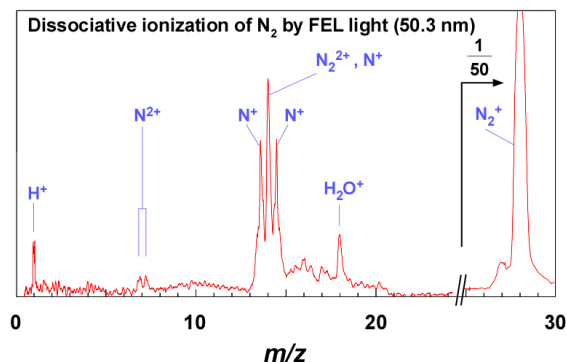


Fig. 2 Time-of-flight mass spectrum of N₂.

2. (1)-5) *Appl. Phys. Lett.* **92**, 154103 (2008).

研究ハイライト

(1) 極端紫外領域における CO₂ 分子のアト秒非線形フーリエ変換分光

高次高調波発生により、超短パルスの極端紫外光が発生できるようになってから、原子や分子の動的振る舞いが、これまでに無い時間分解能でポンプ・プローブ計測により調べることができると期待されている。しかしながら、アト秒パルスのほかの特徴的かつ重要な特性である広帯域性に関してはこれまでのところ利用されてきてい

なかった。本研究では、アト秒パルス列のフリンジ分解自己相関波形を 2 光子イオン化によって CO₂ 分子から生じる原子および分子フラグメントを検出することによって計測を行った。

アト秒パルス列は CPA レーザーシステムの出力を Xe ガスセルに集光照射することによって発生した。発生した、高次高調波は、2 枚の Si 板からなるビームスプリッターによって空間分割を行った。アト秒パルス列は分子線に SiC の凹面鏡によって集光照射され、飛行時間型質量スペクトル装置によって生成したイオンを検出した。フリンジ分解自己相関波形は、2 枚の Si 板のうちの 1 枚を動かすことによって、二つのビーム間の遅延時間を -3 fs から 3 fs まで 27 as ごとに変化させることによって計測をおこなった。

フラグメントイオンごとの自己相関波形をフーリエ変換したものが、分子の 2 光子吸収スペクトルに対応していることが明らかになった。例えば、CO₂²⁺ の周波数スペクトルでは、主なピークが 13 次が存在することが、C⁺ の場合では、9 次、11 次、13 次にピークが存在することが明らかとなった。

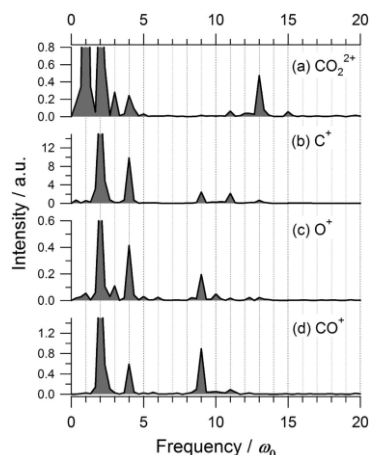


図1 フリンジ分解自己相関波形のフーリエ変換スペクトル。(a) CO₂²⁺, (b) C⁺, (c) O⁺ and (d) CO⁺. ω₀ は、基本波の周波数を表す。

1.(1)-1) *J. Chem. Phys.*, **129**, 161103 (2008).

(2) 高強度極端紫外自由電子レーザーによる窒素分子の解離性 2 光子イオン化

近年の高強度光源の進展により、高強度レーザー場中における原子や分子の多岐にわたる振舞いの観測することが可能となった。近赤外から可視光域では、レーザーと原子・分子相互作用において、超閾イオン化、超高速分子変形、水素マイグレーションなどの新奇な現象が多々報告されている。その一方で、真空紫外域(VUV)や極端紫外域(XUV)では、高強度レーザー場の発生は困難であり、原子分子の振舞いに関しても、イオン化ダイナミクスや電子相関等について、未だ明らかにされていないのが現状である。理化学研究所播磨研究所に建設された X 線自由電子レーザー(XFEL)のプロトタイプ機は XUV 域において、高強度光を発生することが可能であり、その様な領域において、原子・分子との相互作用の解明に寄与することが期待されている。本研究では高強度 XUV レーザー場中の原子・分子ダイナミクスの解明の第一歩として、光イオン化によって生じたフラグメントイオンを検出することによって非線形相互の観測を行なった。

飛行時間型(TOF)質量スペクトル上には、FEL 光の 1 光子イオン化による親イオンとともに、2 光子以上の吸収を要するフラグメントイオンである N⁺が観測された。N⁺は TOF スペクトル上で分裂していることから、運動エネルギー放出を伴っていることがわかり、その運動エネルギーからクーロン爆発によって生じたと考えられる。さらに得られたイオン収量の FEL 光に対する強度依存性も 2 次を示し、高強度 XUV による 2 光子吸収過程によって生成されたことが明らかとなった。

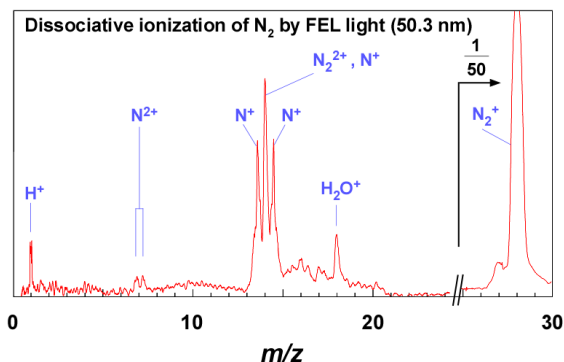


図2 XUV-FEL 光を N₂ 分子に照射したときに得られた飛行時間質量スペクトル

2. (1)-5) *Appl. Phys. Lett.* **92**, 154103 (2008).

1. 原著論文

(1) Refereed Journals

- 1) T. Okino, K. Yamanouchi, T. Shimizu, R. Ma, Y. Nabekawa, and K. Midorikawa, "Attosecond nonlinear Fourier transformation spectroscopy of CO₂ in extreme ultraviolet wavelength region", *J. Chem. Phys.* **129**, 161103 (2008).
- 2) K. Hoshina, Y. Furukawa, T. Okino, and K. Yamanouchi, "Efficient ejection of H₃⁺ from hydrocarbon molecules induced by ultrashort intense laser fields", *J. Chem. Phys.* **129**, 104302 (2008).
- 3) R. Itakura, T. Tanaka, M. Kuwata, H. Suzuki, and K. Yamanouchi, "Intense laser-induced decomposition of mass-selected 2-, 3-, and 4-methylaniline cations", *Chem. Phys. Lett.* **462**, 27 (2008).
- 4) T. Kato, and H. Kono, "Time-dependent multiconfiguration theory for electronic dynamics of molecules in intense laser fields: A description in terms of numerical orbital functions", *J. Chem. Phys.* **128** 184102 (2008).
- 5) T. Sato, T. Okino, K. Yamanouchi, A. Yagishita, F. Kannari, K. Yamakawa, K. Midorikawa, H. Nakano, M. Yabashi, M. Nagasono, and T. Ishikawa, "Dissociative two-photon ionization of N₂ in extreme ultraviolet by intense self-amplified spontaneous emission free electron laser light", *Appl. Phys. Lett.* **92**, 154103 (2008).
- 6) N. Takemoto, and K. Yamanouchi, "Fixing chiral molecules in space by intense two-color phase-locked laser fields", *Chem. Phys. Lett.* **451**, 1 (2008).

2. 総説・解説

- 1) 板倉隆二、山内 薫：「強レーザー場誘起化学反応ダイナミクス」, 光化学, 39-1, 19-26 (2008).
- 2) 河野裕彦、加藤 毅：「「強レーザー場中の超高速分子ダイナミクスの理論」強い光で電子や核の動きを操る新しい化学の理論を目指して」, 化学と工業, 61-6, 579-581 (2008).
- 3) 山内 薫：「強光子場科学ーレーザー光が拓いた新フロンティアー」, レーザー研究, 36-2, 55-56 (2008).

3. 著書

- 1) K. Yamaouchi, S. L. Chin, P. Agostini, G. Ferrante, editors, *Progress in Ultrafast Intense Laser Science III*, Springer-Verlag (Germany), 2008.

• List of Publications

1. 原著論文

(1) Refereed Journal (査読を受けた Proceedings を含む)

- (1) T. Okino, k. Yamanouchi, T. Shimizu, R. Ma, Y. Nabekawa, and K. Midorikawa, "Attosecond nonlinear Fourier transformation spectroscopy of CO₂ in extreme ultraviolet wavelength region," *J. Chem. Phys.* **129**, 161103 (2008).
- (2) K. Hoshina, Y. Furukawa, T. Okino, and K. Yamanouchi, "Efficient ejection of H₃⁺ from hydrocarbon molecules induced by ultrashort intense laser fields," *J. Chem. Phys.* **129**, 104302-1-6 (2008).
- (3) R. Itakura, T. Tanaka, M. Kuwata, H. Suzuki, and K. Yamanouchi, "Intense laser-induced decomposition of mass-selected 2-, 3-, and 4-methylaniline cations," *Chem. Phys. Lett.* **462**, 27-30 (2008).
- (4) T. Kato and H. Kono, "Time-dependent multiconfiguration theory for electronic dynamics of molecules in intense laser fields: A description in terms of numerical orbital functions," *J. Chem. Phys.* **128**, 184102-184112-8 (2008).
- (5) T. Sato, T. Okino, K. Yamanouchi, A. Yagishita, F. Kannari, K. Yamakawa, K. Midorikawa, H. Nakano, M. Yabashi, M. Nagasono, T. Ishikawa, "Dissociative two-photon ionization of N₂ in extreme ultraviolet by intense self-amplified spontaneous emission free electron laser light," *Appl. Phys. Lett.* **92**, 154103 (2008).
- (6) N. Takemoto, K. Yamanouchi, "Fixing chiral molecules in space by intense two-color phase-locked laser fields," *Chem. Phys. Lett.* **451**, 1-7 (2008).

2. 総説・解説

- (1) 板倉隆二、山内薫、「強レーザー場誘起化学反応ダイナミクス」、*光化学*、**39**, 19-26 (2008).
- (2) 河野裕彦、加藤毅、「強レーザー場中の超高速分子ダイナミクスの理論 — 強い光で電子や核の動きを操る新しい化学の理論を目指して」、*化学と工業*、**61**, 579-581 (2008).
- (3) 山内薫、「強光子場科学 — レーザー光が拓いた新フロンティア」、*レーザー研究*、**36**, 55-56 (2008).

3. 著書

- (1) K. Yamaouchi, S. L. Chin, P. Agostini, and G. Ferrante, editors, "Progress in Ultrafast Intense Laser Science III," Springer-Verlag, Germany (2008).