

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「新機能創成に向けた光・光量子科学技術」
研究課題「極限光電場波形制御による新光量子技術の創出」

研究終了報告書

研究期間 平成17年10月～平成23年3月

研究代表者：山下幹雄

北海道大学 大学院工学院 応用物理学部門 特任教授

§ 1 研究実施の概要

本プロジェクト目標の第一は、紫外・可視・近赤外に渡る超広帯域コヒーレント光を発生させ、①その全帯域に渡って光電場位相・振幅を制御し、②モノサイクル域光を発生・計測すること、③ついでその高出力化をはかることであった。第二は、そのモノサイクル高出力性を活かして、④理論・実験の両面からアト秒XUVパルスの発生・計測への応用域、およびその光電場制御性を活かして、⑤光応答性DNAの光異性化反応の解明・量子制御と⑥遺伝子発現の光制御への新応用域を開拓することであった。

第一の極限光技術の開発については、①誘起位相変調法による、オクターブを越えたスペクトル(450-975 nm)の単一モノサイクル光の発生(2.6 fs, 1.3 サイクル:可視・近赤外で**世界最短パルス**)、②および2オクターブを越えたスペクトル(270-1200 nm)の高出力光発生(860 μ J \cdot 1 kHz:1.5 fs \cdot 0.65サイクル \cdot 0.3 TWのTLパルスに対応:**世界最高出力超2オクターブ光**)、③高効率を特徴とする新しい多段コヒーレント・アンチストークス・ラマン法(330-720 nmのオクターブを越えるスペクトル)による極短光パルスの発生(13 fs)、④角度分散光パラメトリック増幅によるオクターブを越える超広帯域光増幅(500-1350 nm:**世界最大の増幅帯域幅**)、⑤2オクターブを越える帯域で光電場の位相・振幅制御を可能にする新液晶空間光変調器の開発(300-1600 nm:**世界最大の紫外までの変調帯域幅**)、⑥2オクターブを越える超広帯域光の新パルス波形計測(330-1360 nm:スペクトル位相の**世界最広帯域計測**; **唯一のサブサイクルパルス波形計測装置**)に成功した。

第二の応用域の開拓については、①モノサイクル(MC)と2 サイクル(TC)光電場励起では、高調波XUVスペクトル構造・スペクトル位相・パルス波形構造・アト秒パルス幅(MCで \sim 65 as, TCで \sim 145 as:後者は既実験と一致)のすべてに関して、**著しく異なる**ことが計算機解析により明らかにされた。この違いは、高調波アト秒パルス発生が本質的に**励起光電場の半サイクル現象**であることに起因している。②さらに、MC光電場励起では、搬送波包絡波位相・高調波スペクトル域・励起光強度・励起光波長の選択による**高調波自身のイントリンシック位相分散の最小化**を行うことで、チャープ補償することなく(補償法はない)40 as台XUVパルス発生が可能であることがわかった。③現アト秒計測法では**測定困難な超短時間域のパルス波形計測問題の解決法とその実験手法(アト秒SPIDER法)**を提示した。④電子のアト秒ダイナミクスの研究の第一歩として、発生させた高調波XUVパルスの2光子吸収によりHeの2電子励起状態を初めて観測した。

さらに⑤光励起で一重鎖(s)・二重鎖(d)可逆反応制御が可能な光応答性DNAに用いられるアゾベンゼン誘導体に対して、紫外可視域でフェムト秒過渡吸収信号を測定し、その複雑なふるまいが、提案したレート方程式解析により、説明できることを明らかにした。その結果、**生成異性体信号の同定、励起光パルス当たりの光異性化率、異性体生成時間(数ps)などの超高速光異性化過程が明らかにされた**。⑥加えて、400 nm以長で反応する光応答性DNA(AzD-DNA)の超高速光異性化過程を明らかにし、**励起光パルス当たりの光異性化率がAzD > AzD-(s)DNA > AzD-(d)DNAの順に小さいこと、AzD-DNAのS2励起状態の寿命が著しく短く(60 fs(s), 30 fs(d))これはDNA塩基からAzDへの分子内電子移動によることが初めて示された(異性体生成時間も数ピコ秒と非常に速い)**。

一方、遺伝子の光制御については(名大担当)、⑦光応答性DNAの分子設計と合成を行い、DNA二重鎖の配列特異性を失うことなくアゾベンゼンを多数導入することによって、**二重鎖の形成と解離の完全な光制御を実現した**。またアゾベンゼンを化学修飾することで、シス体の熱異性化の抑制にも成功した。⑧DNAエンザイムの光制御を行い、RNA切断能を持つDNAエンザイムの光応答性DNAを結合することで、**RNA切断の光照射による可逆的on-off制御を実現した**。⑨光応答性プロモーターによる転写反応の光制御を行い、上記アゾベンゼンをRNAポリメラーゼのプロモーターに導入することで、**転写反応の可逆的**光制御と無細胞翻訳系で**緑色蛍光性タンパク質発現の光制御を実現した**。

§ 2. 研究構想

(1)、(2)当初及び追加修正など変更した研究構想

プロジェクト開始時に設定した本研究の最終目標の第一は、新しい光技術の創出として、紫外から可視・近赤外域に渡る超広帯域コヒーレント光を発生させ、①その全帯域に渡って電場位相・振幅を制御し、②モノサイクル域光を発生・計測すること、③ついでその高出力化をはかることである。第二は、そのモノサイクル高出力性を活かして、④理論・実験の両面からアト秒 XUV パルスの発生・計測への応用域を開拓すること、加えてその光電場制御性を活かして、⑤光応答性 DNA の超高速光異性化反応の解明・量子制御、および⑥遺伝子発現の光制御への応用域を開拓することである。

これらの目標を達成するために、プロジェクト開始直後に、山下幹雄(北海道大)、浅沼浩之(名古屋大)らで、具体的研究課題・進め方などを議論した。その結果、第一の目標の極限光基盤技術の研究開発については、北海道大チームが、第二の目標の基盤技術の応用域の開拓のうち、アト秒 XUV 領域の新展開の研究については北海道大チームが、新領域への展開—光と遺伝子との相互作用への応用—については、高効率光応答性 DNA の開発及び遺伝子発現の光制御の生物化学的視点からは名古屋大チームが、光応答性 DNA の超高速光異性化反応の解明と量子制御の物理化学的視点からは北海道大チームが行うよう、分担協力しあうことにした。

名古屋大チームのねらいについてより詳しく述べると次の通りである。ハイブリダイゼーション(二重鎖形成)は DNA を特徴づける超分子性であり、DNA を基質とする多くの酵素のみならずナノマテリアルとしての応用でもハイブリダイゼーションが深く関与している。従って二重鎖形成を特定波長の光照射のみで可逆的に光制御出来れば、DNA に基づくほとんどすべての酵素反応やナノマシンを光照射のみで可逆的にスイッチングできる。そこで、最初にハイブリダイゼーションの高効率な光制御の実現を目指し、次に最適化された光応答性 DNA の応用を目指した。

従って本プロジェクトで取り組んだ具体的な研究要素課題は以下のように整理することができる(追加項目(下記の赤実線アンダーライン)・方針変更(下記の赤波線アンダーライン)も加えて)。またその年次進行と達成過程を次小節の表に示す。

A. 極限光基盤技術の開発(北海道大学)

I. 光領域の新しい極限パルス発生法の実現

1. 誘起位相変調法による世界最短の可視から近赤外域の単一モノサイクル光の発生
2. 高効率を特徴とする多段コヒーレント・アンチストークス・ラマン法によるモノサイクル分光光源を目指した極短光パルス発生

II. 超オクターブ光の高出力化の実現

1. 超オクターブ光の増幅
2. 紫外超広帯域光の増幅
3. 誘起位相変調光の高出力化

III. 超オクターブ光電場制御法の実現

1. 紫外から可視・近赤外までの帯域で動作する液晶空間光位相・振幅変調器の開発と実用化
2. 超オクターブ光チャープ補償法の探究

IV. 超オクターブ光パルス波形計測の実現

1. 2 オクターブを越える光波の非同軸型 2 次元スペクトル干渉計測

B. 極限光基盤技術の応用域の開拓

I. アト秒 XUV 領域での新展開 (北海道大学)

1. アト秒パルス発生におけるモノサイクルと2サイクル光励起の違い—計算機解析—
2. アト秒域短パルス化—高調波位相分散・励起光強度・励起光波長効果—計算機解析—
3. 現アト秒計測法では測定困難な超短時間域のパルス波形計測問題の解決法
4. XUVパルスによる2光子吸収ヘリウム2電子励起状態の観測

II. 新領域への展開—光と遺伝子との相互作用への応用

1. 光応答性 DNA の超高速光異性化反応の解明と 量子制御への展開 (北海道大学)
2. DNA ハイブリダイゼーションの高効率光スイッチング技術の開発 (名古屋大学)
光応答性 DNA の構造解析、効率的な光制御を可能にする新規アゾベンゼンの設計・合成、二重鎖の形成と解離の高効率光制御のための配列設計、可視光応答型アゾベンゼンの開発(酵素が予想以上に UV 光 (360 nm) に敏感だったため可視光 ($\lambda > 390$ nm) にのみ応答する新規アゾベンゼンの開発を目指した)。
3. 遺伝子発現の光制御の実現 (名古屋大学)
遺伝子発現の in vitro/in vivo での光制御、光応答性 DNA エンザイムの構築(アンチセンス効果に基づく遺伝子発現の光制御を目指し光応答性を付与した DNA エンザイムを構築した)

§ 3 研究実施体制

(1)「北海道大学」グループ

① 研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
山下 幹雄	北海道大学工学研究科 応用物理学専攻	特任教授	H17.10～H23.3
森田 隆二	北海道大学工学研究科 応用物理学専攻	教授	H17.10～H23.3
関川 太郎	北海道大学工学研究科 応用物理学専攻	准教授	H17.10～H23.3
石川 顕一	東京大学 大学院工学系研究科 光量子科学研究センター	特任准教授	H21.10～H23.3
大森 整	独立行政法人 理化学研究所 基幹研究所 大森素形材工学研究室	主任 研究員	H22.3～H23.3
鈴浦 秀勝	北海道大学工学研究科 応用物理学専攻	准教授	H19.4～H22.3
水田 洋	北海道大学工学研究科 応用物理学専攻	助教	H17.10～H22.3
田村 耕一	東海光学株式会社 薄膜事業部 技術グループ	課長	H22.5～H23.3

杉浦 宗男	東海光学株式会社 薄膜事業部 技術グループ	主務	H22.5～H23.3
山根 啓作	北海道大学工学研究科 応用物理学専攻	研究員	H18.3～H23.3
岩崎 純史	北海道大学工学研究科 応用物理学専攻	研究員	H18.1～H19.3
Pang Dongqing	北海道大学工学研究科 応用物理学専攻	研究員	H17.10～H18.9
山口 敦	北海道大学工学研究科 応用物理学専攻	研究員	H19.3～H22.3
松原 英一	北海道大学工学研究科 応用物理学専攻	研究員	H17.10～H21.6
羽豆 耕治	北海道大学工学研究科 応用物理学専攻	研究員	H18.3～H20.3
朱 江峰	北海道大学工学研究科 応用物理学専攻	研究員	H20.5～H23.3
谷川 崇	北海道大学工学研究科 応用物理学専攻	研究技術員	H17.12～H23.3
中川 直也	北海道大学工学研究科 応用物理学専攻	技術職員	H17.10～H23.3
小原 一美	北海道大学工学研究科 応用物理学専攻	事務員	H17.11～H23.3
勝呂 彰	北海道大学工学研究科 応用物理学専攻	D2	H17.10～H19.9
直井 俊幸	北海道大学工学研究科 応用物理学専攻	M2	H17.10～H18.3
前田 匡	北海道大学工学研究科 応用物理学専攻	M2	H17.10～H18.3
鬼頭 俊彦	北海道大学工学研究科 応用物理学専攻	M2	H17.10～H18.3
山城 崇	北海道大学工学研究科 応用物理学専攻	M2	H17.10～H18.3
森竹 俊仁	北海道大学工学研究科 応用物理学専攻	M2	H17.10～H18.3
朝日 陽彦	北海道大学工学研究科 応用物理学専攻	M2	H17.10～H19.3
成田 啓介	北海道大学工学研究科 応用物理学専攻	M2	H17.10～H19.3
尾関 智之	北海道大学工学研究科 応用物理学専攻	M2	H17.10～H20.3
原口 英介	北海道大学工学研究科 応用物理学専攻	M2	H17.10～H20.3

徳尾 貴洋	北海道大学工学研究科 応用物理学専攻	M2	H19.4～H20.3
片寄 慎斗	北海道大学工学研究科 応用物理学専攻	M2	H18.4～H21.3
榊原 有	北海道大学工学研究科 応用物理学専攻	M2	H18.4～H21.3
川本 裕太	北海道大学工学研究科 応用物理学専攻	M2	H19.4～H21.3
岡本 達也	北海道大学工学研究科 応用物理学専攻	M2	H19.4～H21.3
陳 涛	北海道大学工学研究科 応用物理学専攻	Dr コース特別 研究生 (D3)、 CREST RA、北 大学術研究員	H20.10～H23.3
方 少波	北海道大学工学研究科 応用物理学専攻	D3	H19.10～H23.3
五十嵐 一将	北海道大学工学研究科 応用物理学専攻	M2	H20.4～H22.3
佐藤 加那子	北海道大学工学研究科 応用物理学専攻	M1	H20.4～H21.3
大島 剛志	北海道大学工学研究科 応用物理学専攻	M1	H20.4～H21.3

②研究項目

A. 極限光技術の開発

- I. モノサイクル光の発生
- II. 超オクターブ光の高出力化
- III. 超オクターブ光電場の制御
- IV. 超オクターブ光パルス波形計測

B. 極限光技術の応用域の開拓

- I. アト秒 XUV 域での新展開
 - II. 新領域への展開
- ・光応答性 DNA の超高速光異性化反応と量子制御への展開

(2)「名古屋大学」グループ

① 研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
浅沼 浩之	名古屋大学大学院工学研究科物質制御工学専攻	教授	H17.10～H23.3
梁 興国	名古屋大学大学院工学研究科物質制御工学専攻	准教授	H18.10～H23.3
樫田 啓	名古屋大学大学院工学研究科物質制御工学専攻	助教	H17.10～H23.3
西岡 英則	名古屋大学工学系研究科物質制御工学専攻	D3	H17.10～H23.3
周 孟光	名古屋大学大学院工学研究科物質制御工学専攻	D3	H20.4～H23.3
伊藤 浩	名古屋大学工学系研究科物質制御工学専攻	D2	H19.4～H23.3
藤井 大雅	名古屋大学工学系研究科物質制御工学専攻	D2	H19.4～H23.3
加藤 智博	名古屋大学工学系研究科物質制御工学専攻	D1	H20.4～H23.3
鈴木昌友	名古屋大学工学系研究科物質制御工学専攻	M2	H21.4～H23.3
関口康司	名古屋大学工学系研究科化学・生物工学専攻	M2	H21.4～H23.3
園田峻	名古屋大学工学系研究科物質制御工学専攻	M2	H21.4～H23.3
富田孝亮	名古屋大学工学系研究科物質制御工学専攻	M2	H21.4～H23.3
林威光	名古屋大学工学系研究科物質制御工学専攻	M2	H21.4～H23.3
山口恭平	名古屋大学工学系研究科物質制御工学専攻	M2	H21.4～H23.3
石川 顕慎	名古屋大学工学系研究科物質制御工学専攻	M1	H22.4～H23.3
漆原 雅明	名古屋大学工学系研究科物質制御工学専攻	M1	H22.4～H23.3
加藤 憲司郎	名古屋大学工学系研究科物質制御工学専攻	M1	H22.4～H23.3
熊南 和哉	名古屋大学工学系研究科物質制御工学専攻	M1	H22.4～H23.3
近藤 展代	名古屋大学工学系研究科物質制御工学専攻	M1	H22.4～H23.3

村山 恵司	名古屋大学工学系研究 科物質制御工学専攻	M1	H22.4~H23.3
竹中 信貴	名古屋大学工学系研究 科物質制御工学専攻	卒業	H19.4~H21.3
高津 智彦	名古屋大学工学系研究 科物質制御工学専攻	卒業	H19.4~H21.3
原 雄一	名古屋大学工学系研究 科物質制御工学専攻	卒業	H19.4~H22.3
藤岡 健太	名古屋大学工学系研究 科物質制御工学専攻	卒業	H19.4~H22.3
望月 敏夫	名古屋大学工学系研究 科物質制御工学専攻	卒業	H19.4~H22.3
野口 顕	名古屋大学工学系研究 科物質制御工学専攻	卒業	H17.10~H20.3
佐野 香苗	名古屋大学工学系研究 科物質制御工学専攻	卒業	H17.10~H20.3
林 寛之	名古屋大学工学系研究 科物質制御工学専攻	卒業	H17.10~H20.3
和久田 竜史	名古屋大学工学系研究 科物質制御工学専攻	卒業	H17.10~H20.3

②研究項目

B. 極限光技術の応用域の開拓

II. 新領域への展開

- ・ DNA ハイブリダイゼーションの高効率光スイッチング
- ・ 遺伝子発現の光制御

§ 4 研究実施内容及び成果(研究成果の今後期待される効果を含む)

4.1 極限光基盤技術の開発 (北海道大学)

4.1.1 単一モノサイクル光の発生

4.1.1.1 独自の誘起位相変調(IPM)法

我々は孤立した単一モノサイクル光を簡単な光学系で発生させる方法として、共通のもと光源から得た2つ以上の異波長超短光パルスの非線形ファイバー中での誘起位相変調(IPM)を利用する方法を提案し [1,4,5]、フィードバックチャープ補償により [2,3,5,9]、可視・近赤外域で世界最短の単一モノサイクル光発生に成功した [7]。

その実験装置を図 4.1 に示す。チタンサファイア増幅器出力光(30 fs、800 nm、1.3 mJ、1 kHz 繰り返しの

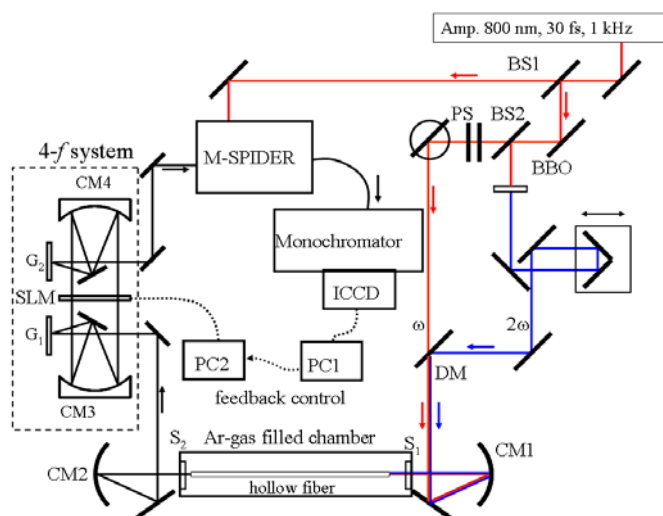


図 4.1 2.6 fs モノサイクル光発生実験装置図

90%のエネルギーを 2:1 のビームスプリッターで分けた後、高出力側ビームを 0.5 mm 長 BBO 結晶に入射させ第二高調波(2ω 光)を発生させた。低出力側ビームは基本波光(ω 光)として利用した。両ビームを空間的にも時間的にも重ね合わせた後、凹面鏡(焦点距離 $f=40$ cm)により集光し、Ar 充填(3 気圧)中空ファイバー(37 cm 長、140 μm 内径、石英ガラス)中を伝播させた。そこで生じる ω 光自身および 2ω 光自身の自己位相変調(SPM)に加えて、互いへの IPM により、効率よくオクターブを越える超広帯域コヒーレント光(350-1050 nm)が合波出力光として得られた。これを、液晶空間光位相変調器($\varphi(\omega)\cdot\text{SLM}$)を伴った 4-f 光学系(時空間フーリエ変換系: 図 4.1 の鎖線部)によりチャープ補償し [4、5]、その結果のスペクトル位相 $\varphi(\omega)$ を我々の考案した高感度 M-SPIDER [4] により準実時間で測定した。コンピューター(PC)を通した 2 度の $\varphi(\omega)\cdot\text{SLM}$ への準自動フィードバックにより、2.6 fs、1.3 サイクル、3.6 μJ 、1.4 GW の 1 kHz 繰り返しパルス(450-975 nm スペクトル拡がり)の発生に成功した(図 4.2 (a)、(b))。

この孤立した単一モノサイクル光は、最近報告されている 10 fs 前後周期の超高繰り返しモノサイクルパルス列光とは違って、究極の pump-probe 光源、量子制御光源、高次高調波励起光源として使える大きな特徴を有する。

4.1.1.2 多段コヒーレント・アンチストークス・ラマン散乱(M-CARS)法

最近花村らは、2 色のフェムト秒光パルスの周波数差で誘電体結晶の光学フォノンモードを共鳴励起することによって、高次までのびた超広帯域 M-CARS 光が発生されることを見いだした。しかしこの場合、通常の単一ビーム超広帯域光ではなく、異なる次数(従って異なる波長)の光は位相整合条件に従って異なる角度で放射される。この現象は比較的低エネルギー(~ 10 μJ /パルス)の励起光で効率よく超広帯域出力光($\sim \mu\text{J}$ /パルス)が得られる特徴があるため、極短光パルス光源として実現されれば、有用なモノサイクル分光光源になることが期待される。そこで我々はこの日本発の非線形光学

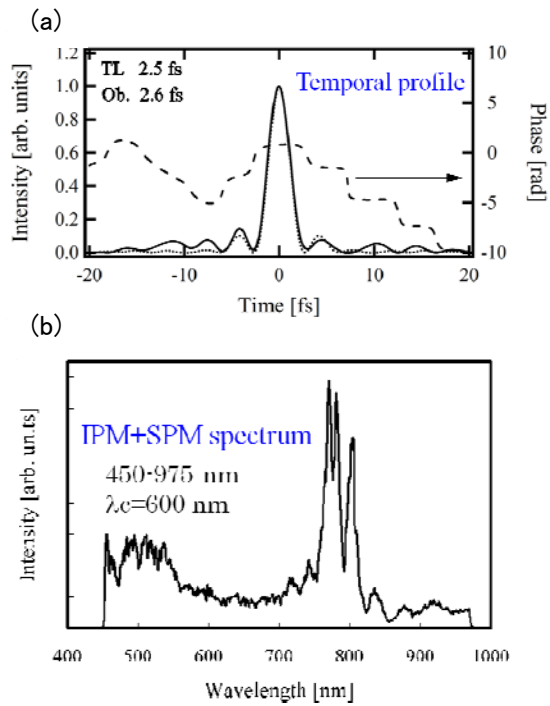


図 4.2 発生された 2.6 fs パルスの (a) 強度時間波形(実線)及び時間位相(波線), (b) スペクトル強度

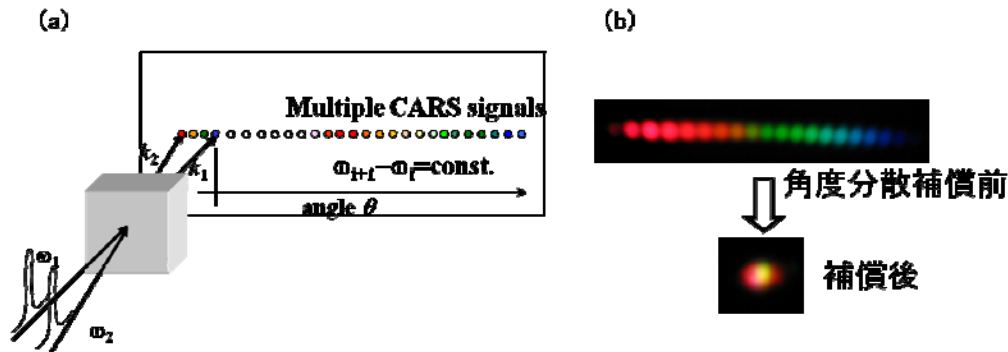


図 4.3 (a)超広帯域多段 CARS 光発生、(b)角度分散補償による超広帯域 CARS 光の合波

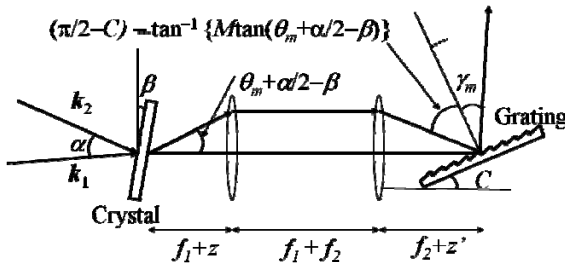


図 4.4 角度分散補償の原理

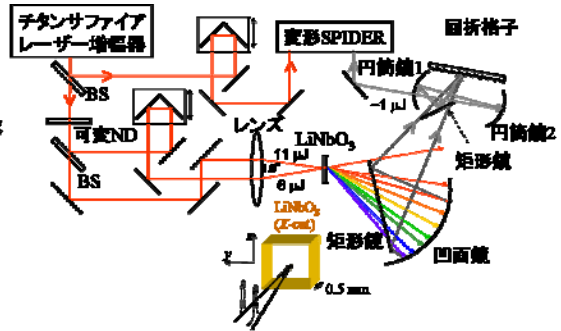


図 4.5 LiNbO₃ の M-CARS による極短光パルス発生実験装置

現象に注目し極短光パルス発生の実験を行った結果、これを実現した [13,24,IQEC2009]。

このためには、1)異なる波長の光が異なる方向(角度)で放射するビームを(波長と角度とが線形関係:図 4.3(a))、単一ビームに合波する(図 4.3(b))角度分散補償、2)その単一ビーム後のスペクトル位相 $\varphi(\omega)$ 計測、3)さらにチャープ補償を行う必要があった。第一と第三の課題について、我々は 4-f 光学系のフーリエ時空間変換原理を利用することによって解決した。即ち 4-f 系の入射側の回折格子(あるいはプリズム)を M-CARS 光発生用非線形光学結晶に置き換えればよい(図 4.4)。第二の課題は、我々の高感度変形 SPIDER [4] で解決する。全実験装置を図 4.5 に示す。少しチャープしたチタンサファイアレーザー増幅光(810 nm、30 fs TL パルス、1kHz 繰り返し)をビームスプリッターで等分に分けた後両者の遅延時間を微調し、0.9°の非同軸角で、0.5 mm 長 LiNbO₃ に集光・励起する(11 μ J と 6 μ J の入力光に対し、 \sim 1 μ J 出力光)。20 次まで角度分散した M-CARS 信号を凹面鏡($f=10$ cm)・回折格子(1200 本/mm)・小型平面鏡・2つの円筒鏡($f=10$

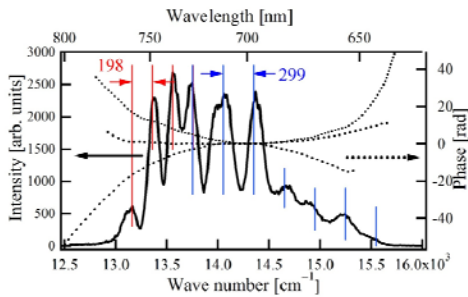


図 4.6 M-CARS 光(LiNbO₃)の強度スペクトル及びスペクトル位相

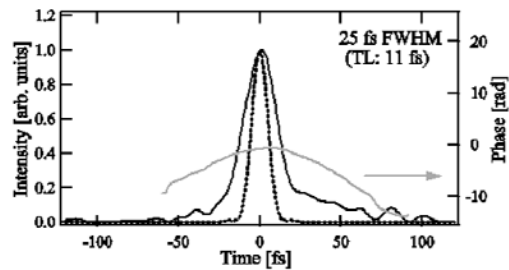


図 4.7 M-CARS(LiNbO₃)により発生された 25 fs パルスの強度時間波形及び時間位相

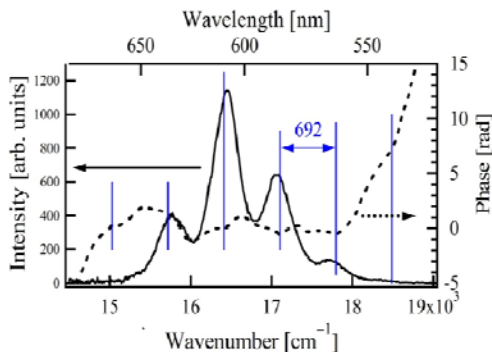


図 4.8 M-CARS 光(KTaO₃)の強度スペクトル(実線)及びスペクトル位相(鎖線)

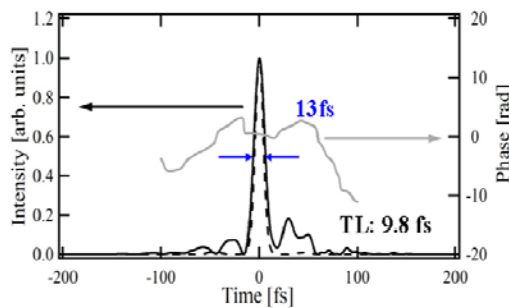


図 4.9 M-CARS(KTaO₃)により発生された 13 fs パルスの強度時間波形(黒実線)及び時間位相(灰色実線)

と 20 cm)からなる変形 4-f 光学系により単一ビーム化し、かつチャープ補償を行った。図 4.6 に 600-770 nm の超広帯域光、補償前後のスペクトル位相、利用した 198 cm^{-1} と 299 cm^{-1} のフォノンモードを示す。図 4.7 に発生された 25 fs 光パルス波形と時間依存位相 $\varphi(f)$ とそのフーリエ変換限界(TL)パルス(11 fs)を示す。これにより、この方法が単一極短光パルスの高効率発生に有用であることが初めて実証された [13]。

ついで、M-CARS 信号発生メカニズムが異なり(ラマン・ナース型:散乱角と光周波数とが線形関係)、より広帯域・短パルス化(より高い 692 cm^{-1} フォノンモードを利用)が期待できる 0.2 mm 長 KTaO_3 に対して同様な実験を行った。但し超短パルス励起光としては、光パラメトリック増幅器から発生された 1476 nm ($\sim 200\text{ fs}$, $15\text{ }\mu\text{J}$)と 1772 nm ($\sim 200\text{ fs}$, $11\text{ }\mu\text{J}$)を用い、変形 4-f 光学系には回折格子の代わりにプリズム(SF18)を用いた。プリズム位置の微小最適調節によりチャープ補償を行い、 $520\text{-}670\text{ nm}$ 超広帯域光(図 4.8)に対して、13 fs のパルス発生に成功した(9.8 fs TL パルス:図 4.9) [24]。

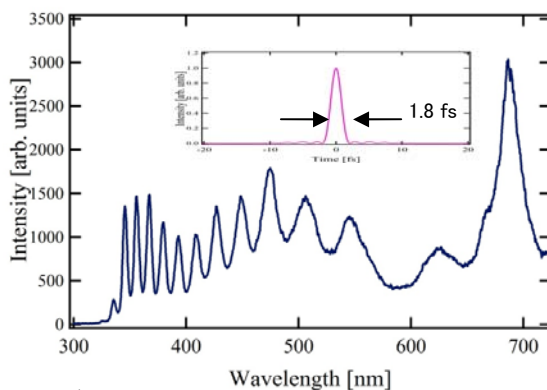


図 4.10 ダイヤモンドの M-CARS による超広帯域光の強度スペクトル。
挿入図:対応するフーリエ限界パルスの強度時間波形

さらに紫外域への拡張・モノサイクル化を目指して、ダイヤモンドからの M-CARS 光発生の実験を、可視域の 2 波長超短光パルス励起(714 nm , $3.5\text{ }\mu\text{J}$ と 853 nm , $16\text{ }\mu\text{J}$: 1365 cm^{-1} フォノンモード励起: 5.8° 非同軸入射)で行った。その結果図 4.10 に示すように、 $330\text{--}720\text{ nm}$ のオクターブを越える超広帯域光発生に成功した(1.2 サイクル・1.8 fs の TL パルスに対応: 中心波長 459 nm) [IQEC2009]。この光波のチャープ補償は今後の研究課題である。

4.1.2 超オクターブ光の高出力化

4.1.2.1 超オクターブ光の増幅

我々は、世界で初めて 1 オクターブを越える超広帯域光($500\text{-}1350\text{ nm}$)を、1 つの利得媒質で直接増幅することに成功した [14, UP2010]。ここで実証した角度分散型・非同軸光パラメトリック増幅法(A-NOPA:以下に詳述)はパワースケーラビリティを有しており、高出力モノサイクル光の実現に直結する。高次高調波現象は励起光電場の半サイクル内の電子の運動が本質的であるため(4.2.1 節参照)、この技術はアト秒パルスの短パルス化を初めとして、アト秒科学技術の最も重要な技術の 1 つとなりうる。本プロジェクトではパルス幅 $\sim 3\text{ fs}$ 以下、パルスエネルギー $\sim 300\text{ }\mu\text{J}$ 以上(繰り返し 1 kHz 度)を目指して研究を進めてきた。

最初に A-NOPA の原理について簡単に述べる。図 4.11(a)に BBO 結晶における位相整合角の波長依存性を示す。ここで α はポンプ光と種光とのなす角度、 θ はポンプ光と結晶の光学軸とのなす角度を表す(図 4.11(b)参照)。 $\theta = 31.7$ 度の場合、 $500\text{-}800\text{ nm}$ の領域で α が波長によらず一定となる領域が存在する(図 4.11(a)参照)。これは従来超広帯域 NOPA において用いられてきた光学配置である。しかしながら $\theta = 40$ 度の場合、非常に広帯域な領域($550\text{-}1400\text{ nm}$)にわたって α が波長に対して線形に変化することがわかった。このような線形な変化は図 4.11(c)のように回折格子とレンズ(又は凹面鏡)の組み合わせによって簡単に実現ができ、これらの組み合わせによって種光に付与された角度分散を非常に広帯域な領域で結晶の位相整合角にほぼ一致させることができることがわかった。これをこれ以降角度分散型 NOPA(A-NOPA)と呼ぶことにする。

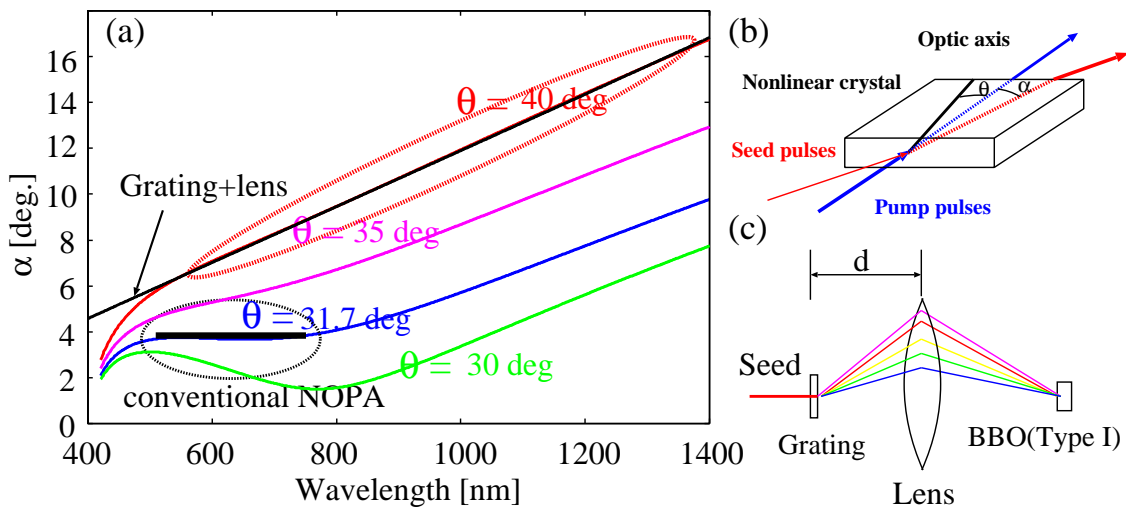


図 4.11 (a)BBO 結晶における位相整合曲線(Type-II, ポンプ光の波長: 400 nm)
 (b)結晶への入射角の定義 (c)回折格子による角度分散の付与

図 4.12 に従来型 NOPA および角度分散型 NOPA の増幅率の波長依存性を示す。ただし、ここでは BBO 結晶の厚みは 1 mm, ポンプ光強度は 50 GW/cm^2 、ポンプ光の波長は 400 nm とした。角度分散型 NOPA の増幅帯域幅は従来型 NOPA のほぼ 1.5 倍にもわたることが分かった。

次に最初に試作した角度分散型 NOPA 装置(図 4.13)の構成について述べる。種光パルスはまず $f = 250 \text{ mm}$ の凹面鏡 CM1 によって反射された後に反射型回折格子(銀コート, 333 本/mm)および $f = 100 \text{ mm}$ の凹面鏡 CM2 によって角度分散が与えられる。その後増幅媒質である BBO 結晶(1 mm 厚, $\theta = 40$ 度)上でポンプ光と時間的かつ空間的に重ねられる。増幅された光は凹面鏡 CM3 などによって対称に反射された後、同じく反射されたポンプ光によって再び増幅される。増幅された光は再び回折格子によって合波されて取り出されることになる。角度分散型 NOPA においては主たる損失は回折格子によって生じる。本構成では 2 回目の増幅時の角度分散を回折格子ではなく凹面鏡等の組み合わせで生じさせるため、2 回の増幅を行ったとしても光波が回折格子に到達するのは 2 回で

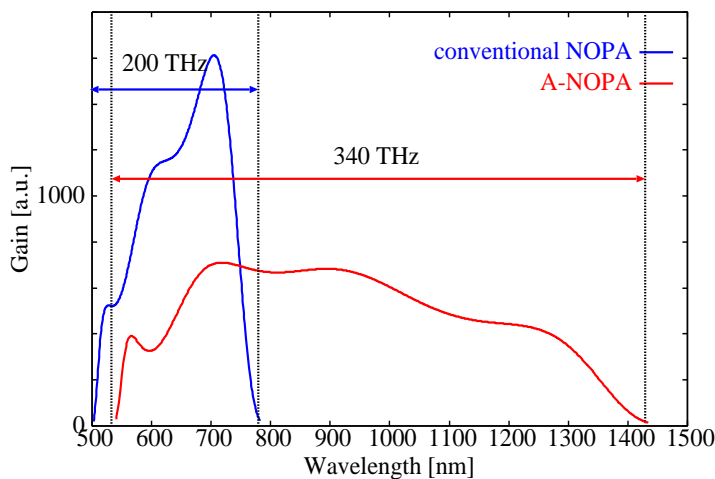


図 4.12 増幅率の波長依存性(青線: 従来型 NOPA, 赤線: A-NOPA)

済み損失を最小限におさえることができる。

図 4.14 に増幅実験装置の全体構成を示す。チタンサファイアレーザー増幅器からの出力パルス(1 kHz, 25 fs)の一部($300 \mu\text{J}$)はアルゴン充填中空ファイバーに入射され、ガス中の自己位相変調効果によって超広帯域化された。中空ファイバーからの出射光は $4\text{-}f$ 位相変調器($\phi(\omega) \cdot \text{SLM}$)を通過した後に種光として角度分散型 NOPA 装置に入射された。一方、レーザー増幅器からの残りのパル

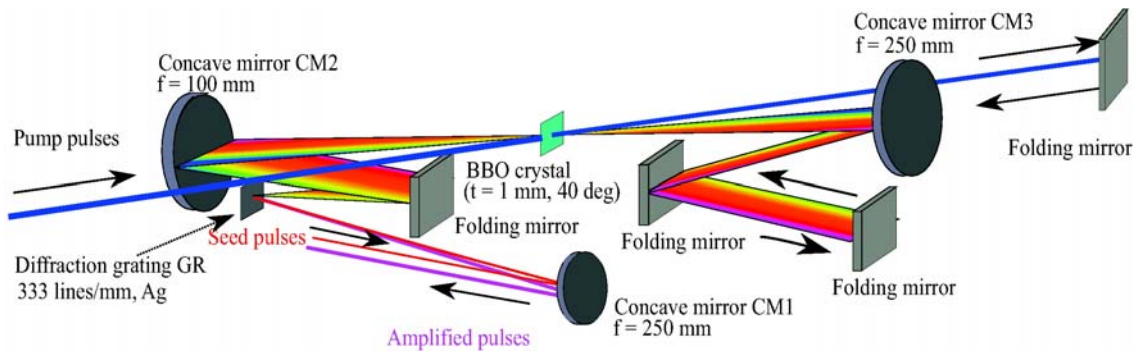


図 4.13. 角度分散型 NOPA 装置の構成

ス(2.8 mJ)はNOPAのポンプ光用の第2高調波発生のためにBBO結晶(0.2 mm厚, $\theta = 29.2$ 度)に入射され、20 mm厚の石英ガラスによってパルス幅を伸長された後にポンプ光として角度分散型NOPA装置に入射された。ポンプ光のパルスエネルギーは1.2 mJであった。A-NOPA装置内で増幅された光は5 mm厚の石英板によってチャープ補償された後にスペクトル位相を変形SPIDER装置によって計測された。残留位相は4-f位相変調器($\phi(\omega) \cdot \text{SLM}$)にフィードバックされ、再び変形SPIDER装置によって増幅光のスペクトル位相計測を行った。実験結果を図4.15に示す。

増幅帯域としては550-1000 nmが観測され、パルス幅5.8 fs(フーリエ限界幅: 4.0 fs), パルスエネルギー65 μJ の光パルスが発生することができた[14]。また、チャープ補

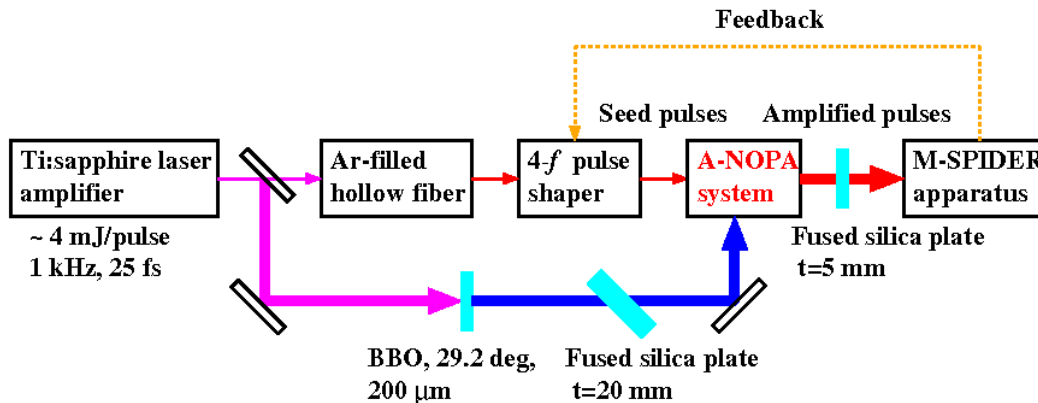


図 4.14 角度分散 NOPA 実験装置

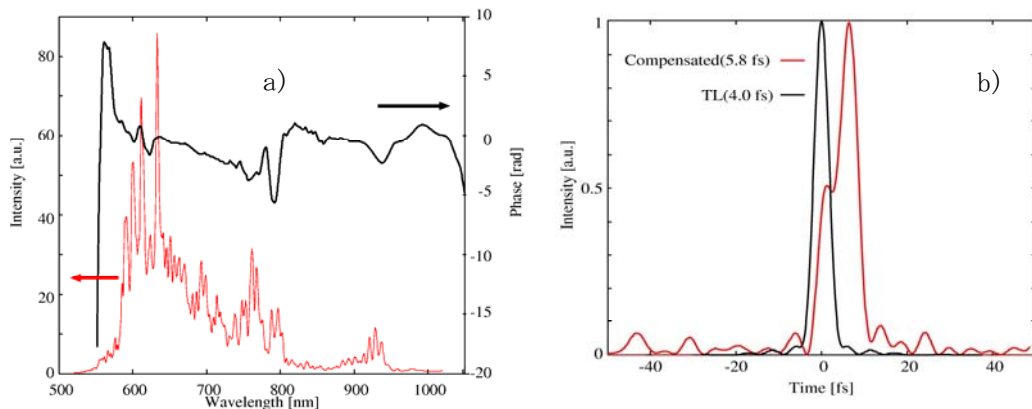


図 4.15. 実験結果(a) スペクトル(赤線), スペクトル位相(黒線)、(b)時間波形

償を行わない状態では最大 95 μJ の出力を確認することができたが、A-NOPA 装置内の回折格子に光学損傷が入ってしまいこれ以上の高出力化を行うことが不可能となった。また、主として 4-f 位相変調器($\phi(\omega) \cdot \text{SLM}$)に起因する鋭い振幅変調が増幅スペクトルに現れて SPIDER によるスペクトル位相再生が困難となってしまいうことがわかった。それゆえ精密な位相制御を行うことができず、フーリエ限界幅までチャープ補償を行うことができなかった。さらなる高強度化を達成するために以下の改良を行った [UP2010]。

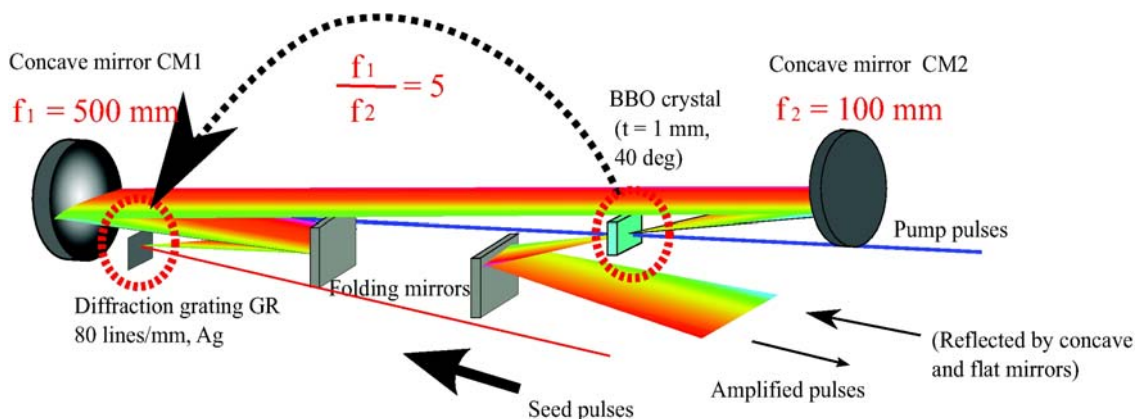


図 4.16. 新設計の角度分散型 NOPA 装置

a)角度分散型 NOPA 装置の改良: 既に述べた通り、主として OPA 出力を制限して来たのは回折格子に対する光学損傷である。そこで回折格子上のビーム径を拡張することで損傷の問題を大きく軽減することのできる角度分散型 NOPA 装置を再設計した(図 4.16)。旧設計では BBO 結晶面上でのビーム径が回折格子上でのビーム径とほぼ同じであったが、新設計では回折格子上でのビーム径は凹面鏡 CM1, CM2 の焦点距離の比である $f_1/f_2=5$ 倍だけ大きくなるため、旧設計の 25 倍のダメージ耐力を有し、1 mJ の出力にも十分耐えうる構成となった。しかしながら、銀コートの回折格子の寿命があまりに短く(半年程度)長期の運用に耐えないので石英基板の透過型回折格子(厚み:3 mm, 75 lines/mm)と交換した。

b)その他の変更点(図 4.17): (i)ビームエキスパンダーを用いた石英パルスストレッチャー。チャープパルス増幅を行うためには種光パルスとともにポンプ光パルスのパルス

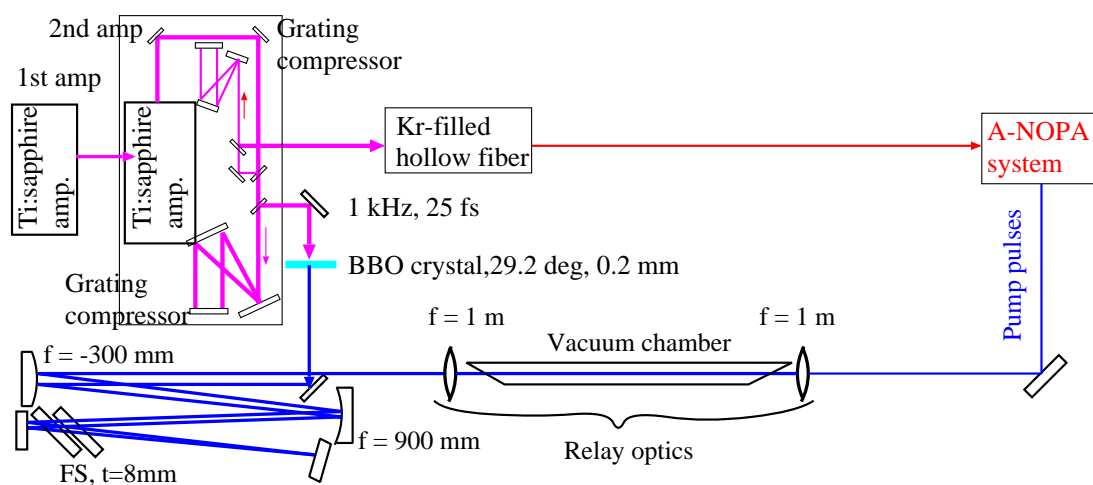


図 4.17. 新実験系全体図

幅も十分長い(数百 fs~数十 ps 程度)必要がある。ガラスの材料分散を利用してポンプ光のパルス幅を伸長する手法は非常に簡便であるがガラス中の非線形光学効果のためにビーム品質の悪化や自己収束効果を招いてしまう恐れがある。そこで我々は凹面鏡と凸面鏡の組み合わせを用いてビーム径を拡大した後にガラスに入射させることによって不要な非線形光学効果を著しく軽減させてパルス幅を伸長した(〜700 fs)。なお、このままではビーム径(〜30 mm)は伝搬には大き過ぎるため再び凹面鏡、凸面鏡によって入射と同じビーム径に戻した。(ii)リレー光学系の利用。ポンプ光のビーム品質は最終的な OPA 出力のビーム品質に大きな影響を与えるため、なるべく歪みを抑えてポンプ光を伝搬させなければならない。そこで我々はレンズを組み合わせることでリレー光学系を構成して像の転写を行うことでビーム歪みを大きく軽減させた。その際、途中の光学系で集光点が存在しており、不要な非線形光学作用が生じる可能性があるため真空チャンバーを利用している。(iii) Kr ガスの利用。より広帯域な種光を得るため中空ファイバー中のチャンバーを満たすガスを Ar から Kr に変更した。その結果、Ar では長波長側へのスペクトル広がり(〜1100 nm 止まり)であったのが Kr では 1200 nm 以上に到達していることが確認された。本設計の角度分散型 NOPA の増幅帯域の長波長端は理論上〜1400 nm にも達するため、より広帯域な種光を得ることができればより短いパルスの発生が期待できる。(iv) チャープ補償装置、ストレッチャーの除去。角度分散型 NOPA 装置が有する増幅能力を明らかにするためには、ストレッチャー等から生じるビーム歪みや振幅変調などの影響を除き、より単純な系にして実験を進めることが重要である。そのため、増幅前のストレッチャー等をすべて除去した。

これらの改良を行った後に増幅実験を行った。レーザー増幅器の出力パルス 6.5 mJ を BBO 結晶(0.2 mm 厚, $\theta = 29.2$ 度)に入射させて第 2 高調波を発生させた後、ガラスストレッチャー、リレー光学系の通過後最終的に 2.0 mJ のポンプ光が得られた。一方、種光としては中空ファイバーからの出射パルス 15 μJ が角度分散型 NOPA 装置に入射された。その際、ポンプ光を入射しない状態での A-NOPA 装置内の種光の透過率は 25 % であった。図 4.18 に実験結果を示す。出力パルスエネルギーを最大化するように(case1)最適化を行ったところ 180 μJ のパルスエネルギーを得た。この際の増幅帯域は 500 - 1150 nm と 1 オクターブを超えておりフーリエ限界パルス幅は 3.5 fs であった。一方、増幅帯域を最大化するように(case2)A-NOPA の最適化を行ったところ、500 -1350 nm と 1.4 オクターブもの増幅帯域が得られ、フーリエ限界幅としては 3.0 fs、サイクル数としては 1.2 サイクルであることがわかった。これは世界最大の増幅帯域幅にあたる。その

際の実出力パルスエネルギーは 135 μJ であった [UP2010]。

以上の結果、改良された実験系により、帯域面ではほぼ角度分散型 NOPA の能力を生かしきることができるレベルに達し、出力パルスエネルギーとしても目標にかなり近づいた。特に帯域面では世界最大の増幅帯域幅を有しており、モノサイクル域の増幅パルスを得ることが可能である。

今後 300 μJ のレベルにまで出力を増大させるためには 1 段のみでの達成は困難で 2 段増幅を行わなければならない。今回、種光用のストレッチャーを用いなかったが、

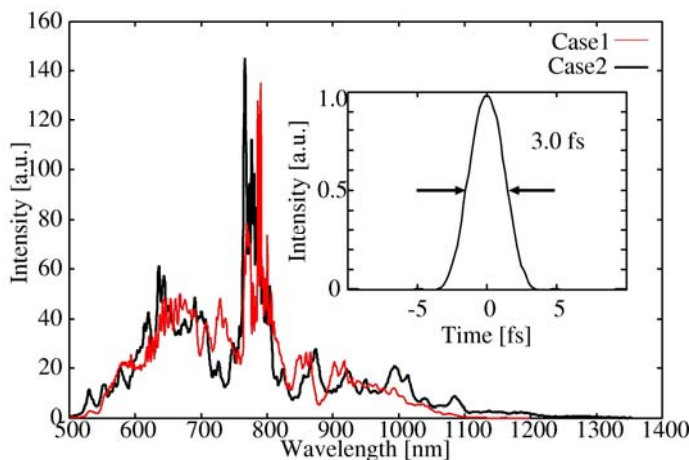


図 4.18 改良型角度分散型 NOPA 装置による実験結果

実際には短パルスを得るためには適切な設計のストレッチャーが必要である。ストレッチャーの挿入によって種光の強度は 1/10 から 1/2 程度にまで減少することもあり、この意味からも高出力化には 2 段増幅が欠かせないと言ってよい。現在新規のストレッチャーおよび 2 段の角度分散型 NOPA 装置を用いて実験を進めている。ストレッチャーについては 4.1.3.2 節で述べる。

4.1.2.2 紫外超広帯域光の増幅

これまで 2 光子吸収(TPA) 損失のため困難とされてきた、266 nm 励起非同軸型光パラメトリック増幅(NOPA) による、超広帯域紫外光 (370-470 nm) の高繰り返し(1 kHz)・高効率(4%)・高出力 (2.4 μJ) 増幅に成功した [35, UP2008]。この結果は、TPA 効果を考慮した時空間発展光パラメトリック増幅伝播方程式を計算機により算出した結果とよく一致することを確認した。このことを基にしたさらなるシミュレーションにより、市販品の 1

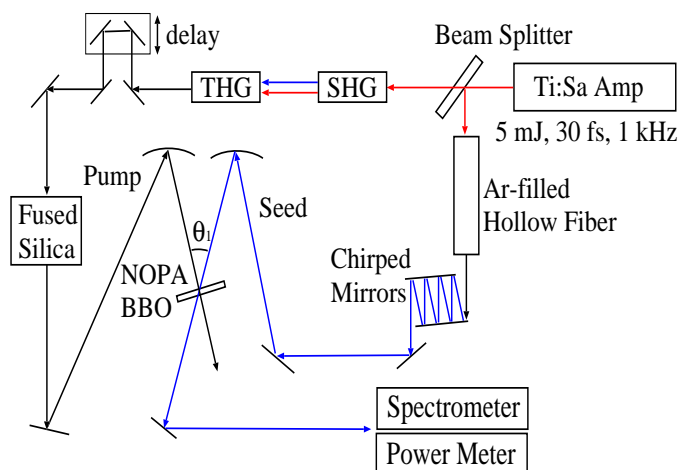


図 4.19 266 nm 励起 NOPA 実験装置

kHz 繰り返しレーザー発振・増幅装置を用いて、~30 μJ まで高効率(~3%)紫外超広帯域増幅が可能であることが明らかとなった。この増幅法はパワースケーラビリティを有しているため、前節の A-NOPA と組み合わせることによって、350-1350 nm の 2 オクターブ以上の帯域を有するサブモノサイクル高出力光の実現を示唆すると共に、例えば高次高調波励起のようなサブモノサイクル非線形光電子現象を通して、アト秒科学技術にとって新しい分野を切り拓く現実的な可能性を与える。

図 4.19 に実験装置を示す。励起パルスエネルギーを 40 μJ、BBO 結晶を 3 mm 厚、励起パルスとシードパルスの非同軸角を 6.2°とした。図 4.20 にシード(鎖線)および増幅後(点線)スペクトルを示す。370 nm から 470 nm での広帯域増幅、2.4 μJ の増幅エネルギーを得た。これはこれまでのこの波長域における広帯域増幅で得られた最大エネルギーである。(1 kHz 繰り返し)

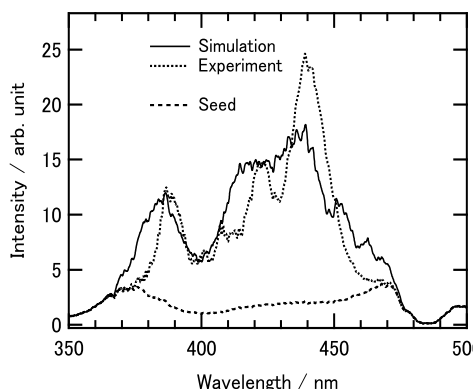


図 4.20 増幅後のスペクトル(点線: 実験、実線: 計算)。鎖線はシード光のスペクトル。

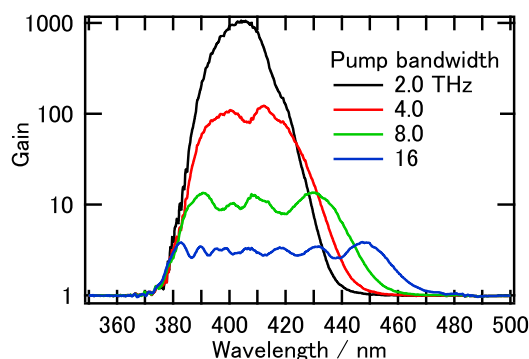


図 4.21 増幅スペクトルの励起パルス光帯域幅依存性

しかし、エネルギー変換効率は一般的な 400 nm 励起 NOPA の数分の 1 に留まっており、この主要因は BBO 結晶内での 2 光子吸収による 266 nm 励起光の減衰によるものと考えられるが、従来の研究ではこの効果が定量的に取り扱われていなかった。そのため、2 光子吸収の存在下における NOPA 過程を数値シミュレーションにより正確に解析し、その結果を用いて光パラメトリック増幅器の最適化設計を行った。解析には増幅に関わるシード、ポンプ、アイドラーパルス連立時空間発展方程式に 2 光子吸収項を付加したものをスプリット・ステップ・フーリエ法で解いた。まず先の実験の諸条件を用いてシミュレーションを行った結果、図 4.20 の実線の増幅スペクトルを得た。増幅帯域、増幅率ともに良い精度で実験結果を再現することが出来ており、シミュレーションの妥当性を確認できた。

次にポンプパルス帯域幅、シード・ポンプパルス間遅延時間、増幅結晶長、シード、ポンプパルス光強度といった各種パラメータの最適化を行った。一例として図 4.21 に増幅スペクトルの励起パルス帯域幅依存性を示す。ここで、全ての帯域幅の場合について励起パルス時間幅が同じであると仮定している。図の増幅スペクトルから分かるように、増幅帯域幅と増幅率にはトレードオフの関係があり、必要な増幅帯域幅に応じて最適な励起パルス帯域幅を選択することが効率的な増幅には重要であることがわかった。図 4.22 は 3、5、7 fs パルスを増幅する際の増幅結晶上でのシードビーム直径の増幅エネルギーに対する影響を示したものである。ここで励起パルスエネルギーは 1 mJ、被増幅パルスは 1 μ J を仮定している。これより、例えば 5 fs パルスに対応した増幅帯域幅で 30 μ J 程度の増幅エネルギーを得ることが可能であることが示された。現在これらの結果を基に増幅器を試作し高効率高出力増幅の実験を行っている。

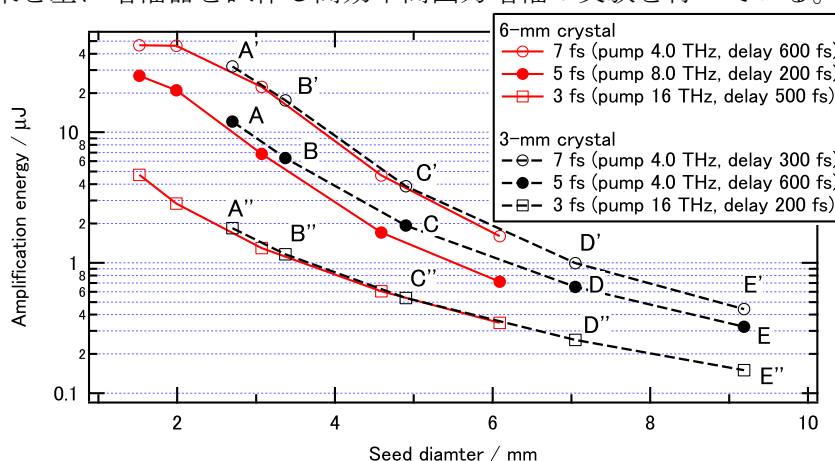


図 4.22 増幅エネルギーのシードビーム直径(シード強度に対応)依存性

4.1.2.3 誘起位相変調(IPM)光の高出力化

4.1.1.1 節で述べたように、誘起位相変調法(IPM)により、2.6 fs のモノサイクル光(1 kHz 繰り返し)の発生に成功しているが、その出力は 3.6 μ J/パルスと低い。この高出力化を直接はかるには、①ファイバー入射時の基本波光と(ω 光)と第 2 高調波光(2ω 光)の高エネルギー化、②それらビームプロファイルの高品質化、③入射ファイバー端での両ビームの集光径の独立な最適化、④ガス充填中空ファイバー内径の大口径化(これまでの 140 μ m から、250 μ m さらには 500 μ m)、⑤IPM を起こす非線形光学ガス媒質種と圧力の最適化、⑥ガスの光イオン化を防ぐ、ビーム伝搬方向に沿ったガス圧力勾配制御などを行う必要がある。これらに沿って既に 500 μ m 内径、95 cm 長 Ar 充填(0.95 atm)中空ファイバーから 860 μ J/パルスの IPM 出力光(270-1200 nm : TL 時のパルス幅 1.5 fs、0.65 サイクル、0.3 TW)を得た [33]。これは世界最高出力の超 2 オクターブ光である。

今後入射光のエネルギーを ω 光、 2ω 光共に 2 mJ 以上とし、IPM 出力光として 1 mJ 以上(1 kHz 繰り返しで)が得られる見通しをもっている。現在さらなる実験を進めている

る。

4.1.3 超オクターブ光電場の制御

4.1.3.1 紫外から可視・近赤外域までの帯域で動作する液晶空間光位相・振幅変調器の開発と実用化

紫外から近赤外で透過特性を持つ新たな液晶材料を見だし超広帯域で動作可能な液晶空間光変調器(LC-SLM)の開発を行った。まず 1 ピクセルセルを試作し詳細な基本動作を把握した後、位相変調および振幅変調用 648 ピクセルを試作開発した。これを、試作した電子回路駆動電源・制御プログラム・4f 光学系と組みあわせ、紫外域および可視・近赤外域の超短光パルスのチャープ補償実験・振幅変調スペクトルペア発生実験(4.2.1.3 節参照)・波形整形実験(4.2.2.1 節参照)を行った。これらの実験によって、1 オクターブを越える帯域で動作する UV-NIR・LC-SLM を初めて実現した [8,23,31]。これにより超オクターブのスペクトル帯域を持つモノサイクル光発生や紫外域・光異性化反応の量子制御(4.2.2.1 節参照)に必要な任意の波形整形が可能となる。

(a). 超オクターブ液晶空間光位相変調器($\phi(\omega)$)・LC-SLM

従来の LC-SLM に使用されてきた液晶材料は紫外光を吸収するため、紫外から近赤外の帯域(260 nm から 1300 nm)に透過特性のある新たな液晶材料としてフッ素置換基を持つシクロヘキサン誘導体混合物を用いた。まず試作 1 ピクセルセルの透過率、位相変調特性等の詳細な基本特性を測定した [8]。

図 4.23 に試作した LC-SLM(20 μm 厚)の透過率を示す。紫外から近赤外に渡り 90%近い透過率を持つことが分かる。LC-SLM の位相階調制御は電極間に周期パルス電圧を印加し、そのデューティ比(印可電圧パルス幅)を変えることで行うが、その最適な印可電圧および周期を決定するために、それぞれを変化させて LC-SLM による位相変調量を測定した。ここで、位相変調量の測定にはチャンネルスペクトル法を用いた。周期を 13 ms に固定し電圧を変化させて位相シフト量を測定した。電圧の増加に対して位相シフト量が増加するが、7 V 付近で飽和に近づく。必要最低限の電圧値でできるだけ大きい位相変調を得るために、こ

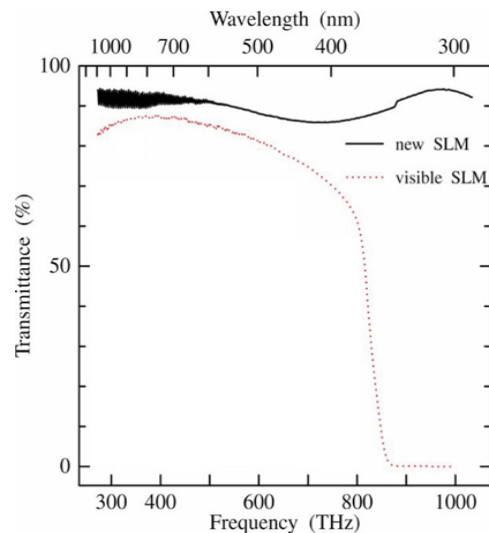


図 4.23 試作した液晶 LC-SLM の透過率 (点線は、従来の LC-SLM)

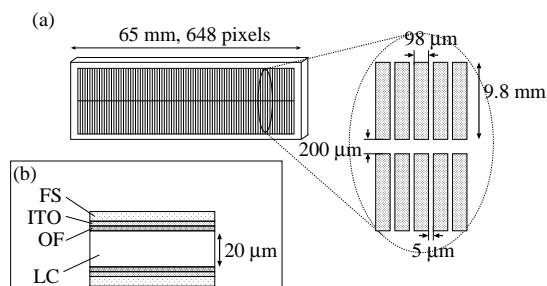


図 4.24 (a)2 チャンネル液晶 SLM の構造 (b)液晶セルの断面(FS:石英基板 OF:配向膜 ITO:ITO 電極)

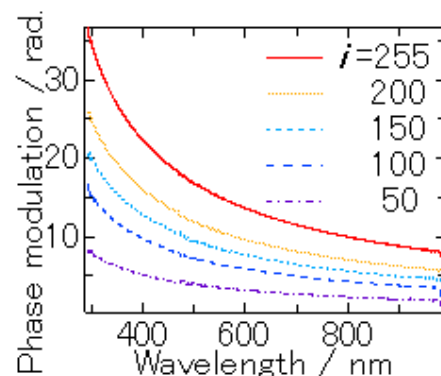


図 4.25 位相変調特性。i は階調を示す

の7Vを最適電圧とした。ついで電圧を7Vとして、その印可電圧パルス周期Tをいくつか変化させて位相の波長依存性を測定した。この場合、周期の増加にともない急速に位相シフトが増加したのち飽和に達する。この他にも、短形波パルス電圧くり返し周波数特性・時間応答特性・複屈折分散の測定も行った。これらから、周期については、従来のLC-SLMの制御電圧に用いているものと同じ2.7msを採用することにした。

次に648ピクセルの位相変調($\phi(\omega)$)LC-SLMおよび振幅変調($A(\omega)$)LC-SLMを試作した。図4.24に試作した648ピクセル・2チャンネルLC-SLMセル(液晶厚20 μm)の基本構造を示す。水平方向に幅98 μm のピクセルが648個並んでおり、垂直方向には2チャンネルを持っている。先に述べた1ピクセルセルの変調特性を基に648ピクセルを独立制御する駆動回路を作製し、コンピュータ制御を行えるようにした。

超広帯域に渡って位相変調能力を実証するため、まず256階調で制御を行い、それぞれの階調でチャンネルスペクトル法により位相変調量を測定した。図4.25にその結果を示す。全波長域で最大位相変調量が 2π を越えている。しかし、数学上 2π の整数倍の違いはすべて等価であるので位相の折り返しを用いて任意の位相変調を行うことが可能である。さらに、この $\phi(\omega)$ ・LC-SLMを組み込んだ4f位相補償光学系により、チタンサファイアレーザーの基本波(中心波長800nm)および第2高調波(中心波長390nm)のチャープ補償実験を行った。M-SPIDERによる位相計測系と位相補償光学系の間で数回のフィードバック(FB)補償を行うことで、補償前はそれぞれ270fs、120fsだったチャープパルスを35fs、25fsまで圧縮することに成功した[23]。図4.26に近赤外パルス

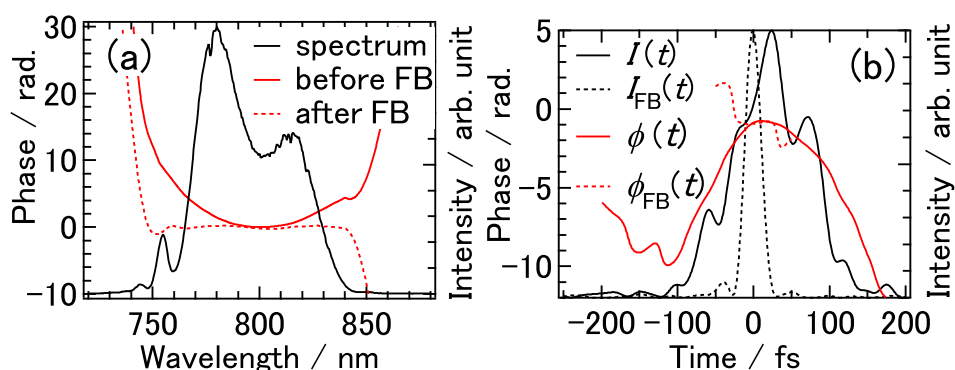


図 4.26 近赤外パルスのチャープ補償 (a)強度スペクトル(黒線)およびスペクトル位相(赤線:実線フィードバック(FB)前、点線フィードバック(FB)後)。(b)時間波形(黒線)および位相(赤線)。共に実線FB前、点線FB後

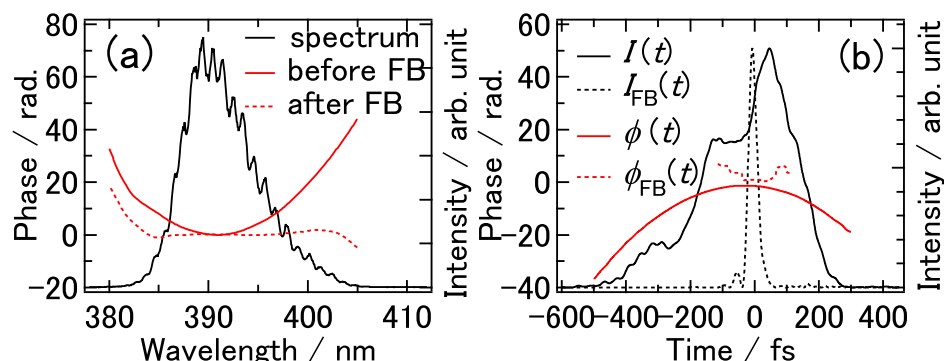


図 4.27 紫外パルスのチャープ補償 (a)強度スペクトル(黒線)およびスペクトル位相(赤線:実線フィードバック(FB)前、点線フィードバック(FB)後)。(b)時間波形(黒線)および位相(赤線)共に実線FB前、点線FB後

スのチャープ補償結果を、図 4.27 に紫外パルスのチャープ補償結果を示す。これにより 1 オクターブに渡る超広帯域光パルスのスペクトル位相変調器として用いることができることを実証した(4.1.3.2 節参照)。

(b). 超オクターブ液晶空間光振幅変調器(A(ω)・LC-SLM)

前小節(a)で開発した液晶 UV-NIR SLM のフレキシブルなプログラム制御と超広帯域使用可能という特性を生かして紫外から近赤外領域にわたる(任意の)振幅変調を実現した[31]。この重要な応用として、周波数のおよび時間的にシフトした高強度サイクル光パルス対を生成しアト秒パルス発生を行うことで、SPIDER 法により XUV 域でのアト秒パルス波形計測を実現することができる[4.2.1.3 節参照]。

最初に、液晶 SLM による振幅変調の原理を簡単に説明する。2 枚の平行に配置されたブロードバンド偏光子の間に液晶 SLM を挟め込む。その際、液晶分子の配向方向は偏光子の偏光軸に対して 45°の角度をなすものとする。これに一定振幅 5V、パルス幅 2.73 ms の矩形様電圧幅を(実際には周期一定で矩形パルス幅を 8 ビット (256 階調=X) で) 可変にし、透過光を制御する。このような光学系の波長λでの透過率は次のように表される：

$$T(\lambda, X) = \frac{1}{2} \{1 + \cos[\varphi_{offset}(\lambda) - \varphi(\lambda, X)]\}. \quad (1)$$

$\varphi_{offset}(\lambda) = 2\pi d[n_e(\lambda) - n_o(\lambda)]/\lambda$ をオフセット位相と定義する。ここで $n_e(\lambda) = 1.5438 + 7093/\lambda^2$ と $n_o(\lambda) = 1.4676 + 6132/\lambda^2$ は液晶材料の Sellmeier 方程式、 $d = 20.0 \mu\text{m}$ は液晶セルの厚さである。第 2 項の $\varphi(\lambda, X) = 2\pi d[n_e(\lambda, X) - n_e(\lambda, X=0)]/\lambda$ は位相変調量を階調 X および波長λの関数であらわしている。

階調(グレースケール: X)を 0 から 255 まで変えて少しずつ変化する振幅変調量を、波長 300 から 1100 nm のおよそ 2 オクターブにわたる領域で測定した。結果を図 4.28 に示す。波長が短くなるに従い、階調 X に対し透過率変化がより振動するようになる。波長 300 nm においては約 6 周期となっている。それぞれの透過率変化の振動はその間位相変調が

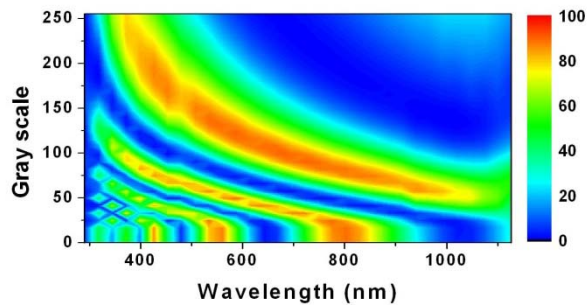


図 4.28 波長λおよび階調 X の関数として測定された液晶 UV-NIR SLM の透過率

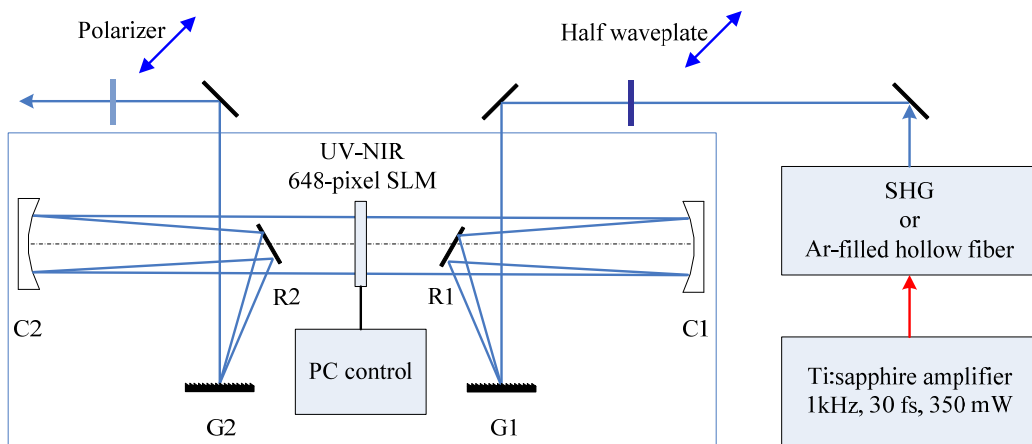


図 4.29 実験系の概略 SHG: 第 2 高調波発生, G1, G2: 回折格子, R1, R2: Al コート反射鏡, C1, C2: 凹面鏡.

2π 周期で変化していることを意味している。この特性より、透過率の分解能には波長依存があることが分かる。長波長域では透過率の振動が少ないため振幅変調に高い分解能が得られるが、短波長域ではより多くの振動があるため、出来る限り分解能が高くなる大きな階調 X の領域を選ぶべきである。

液晶 SLM による紫外から近赤外域での振幅変調の可能性を明らかにするため 2 種類の実験を行った。それぞれ、400 nm 域の紫外スペクトルと自己位相変調(SPM)スーパーコンティニュームによる可視から近赤外スペクトルを対象としたものである。実験系を図 4.29 に示す。我々は特にアト秒 SPIDER 計測応用に必要な相似スペクトル対発生に興味がある[4.2.1.3 節参照]。その結果、この目的のための最初のステップとして、紫外から近赤外域において任意の周波数シフトしたスペクトルを発生させることを目指した。

図 4.30 に紫外から可視-近赤外域において任意の周波数シフトしたパルスペア発生のための振幅変調の実験結果を示す。第 2 高調波パルスについては周波数シフト $\Omega/2\pi$ を 1.59 THz に設定し、SPM パルスについては 3.18 THz に設定した。図 4.30(a)および(b)はそれぞれ 380 から 420 nm における紫外パルスの振幅変調されたスペクトル、500 から 900 nm における SPM パルスの振幅変調されたスペクトルである。挿入図は計算によるフーリエ変換限界パルス波形で、紫外スペクトルは 20.0 fs、SPM スペクトルは 4.8 fs である。振幅変調の結果から分かるように、もとのスペクトル構造を保ったまま中心波長が長短方向にそれぞれシフトしたスペクトルパルスペアが生成されている。この SPM パルスでの結果は単一の液晶 SLM による最も広帯域なスペクトル振幅変調である。紫外パルスペアの重み付けされた中心周波数は 401.7 および 402.5 nm、スーパーコンティニュームスペクトルペアは 704.0 および 710.2 nm である。これらの結果は実験スタート時の PC 制御の目標初期設定値によく一致している。

実験結果は我々の液晶 UV-NIR SLM を紫外から近赤外における任意の振幅変調に用いることができることを示している。液晶 SLM のチャープ補償の機能とともに用いることで可変スペクトルシアおよび時間遅延を持った高強度サイクル光スペクトルパルスペアを発生することができ、これにより孤立した単一アト秒パルスの発生と SPIDER 法によるそのパルス波形計測が可能となる[4.2.1.3 節参照]。

これらの成果を基にして、現在位相変調 $\Phi(\omega)$ LC-SLM と振幅変調 $A(\omega)$ LC-SLM を高精度に重ね合わせかつ上下 2 チャンネルの高機能 UV-NIR $\Phi(\omega) \cdot A(\omega)$ LC-SLM を作製している。加えて、被制御光の初期条件とターゲット $\Phi_T(\omega)$ と $A_T(\omega)$ を与え、このターゲットに自動的に到達するプログラブルシステム (計測系をとりこん

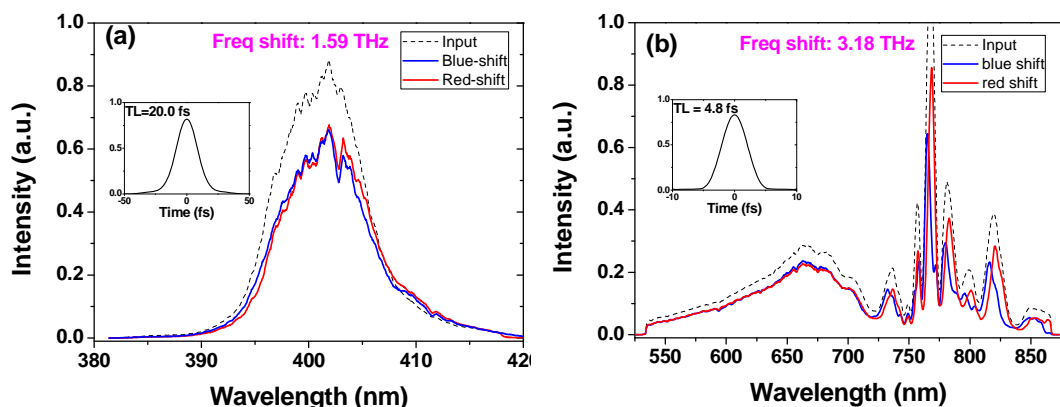


図 4.30 紫外(a)および可視-近赤外(b)での周波数シフトしたスペクトルパルスペア発生。点線:被変調入力スペクトル; 挿入図:計算された TL パルス波形

だ)を検討している(図 4.31)。上述の研究結果を国内外で発表する毎に、それぞれの欧米・国内研究者が紫外まで動作波長域が広がることによって考えている多様な応用を念頭に(図 4.32)、彼らから購入要請を受けている。

4.1.4 超オクターブ光パルス波形計測

4.1.4.1 2 オクターブを越える光波の非同軸型 2 次元スペクトル干渉(2DSI)計測

自己位相変調効果に加えて誘起位相変調効果をも利用することで 300 – 1100 nm あるいはそれ以上の帯域の有する超広帯域光の発生が可能であり(4.1.1.1 節、4.1.2.3 節参照)、原理的には 1 フェムト秒台の極短光パルスの発生が可能である。しかしながら我々が光パルスの位相特性計測のために従来用いて来た変形 SPIDER 装置にはいくつかの問題があり、結局のところ発生光波の帯域制限をせざるを得ないのが現状であった。制限事項としては 1. 非線形光学結晶内での和周波発生における帯域の制限、2. 全帯域において、分光器の波長分解能内で微細な干渉スペクトルを計測することが非常に難しい、3. パルスペア間の遅延時間を求めるために必要な第 2 高調波(SH)干渉信号を広帯域に得ることが難しい、などが挙げられる。

そこで我々は 1. 超広帯域に和周波を発生させるために、従来法と異なり、非線形光学結晶に対して チャープ光と被測定光を非同軸に入射し、2.SPIDER(spectral phase interferometry for direct electric-field reconstruction)法に変えて 2DSI(two-dimensional spectral shearing interferometry)法を利用することを提案し、これらの問題を解決した[36]。

最初に、非同軸入射による和周波スペクトルの広帯域化について述べる。一般に、より広帯域な和周波を得るためにはより薄い非線形光学結晶を使用すれば良い。しかしながら和周波の強度は結晶の厚みの 2 乗に反比例するため、非常に薄い結晶を使用することは検出感度面で不利である。それゆえなるべく結晶の厚みを薄くすることなく広帯域な和周波発生をすることが求められる。光パラメトリック増幅における帯域が非同軸入射によって広がるのと同様に(4.1.2.1 節参照)、複数の光波が関係する非線形光学過程においては、それぞれ異なった角度で光を入射させれば広帯域な位相整合が可能となる。そこで我々はチャープ光と被測定光との間にある一定の角度を与えて非線形光学結晶に入射した際の和周波発生効率について検討した(図 4.47)。数値計算の結果、20 μm 厚の BBO 結晶の場合、図 4.48 に示したように同軸入射($\beta = 0$ 度)の場合よりも非同軸入射($\beta = -21$ 度)の場合の方がずっと広帯域な和周波光を発生することができ、これまで不可能であった誘起位相変調光のスペクトル全帯域(–300 – 1100 nm)を和周波変換することができることがわかった。つまり、適切な干渉信号が得られさえすれば信号発生帯域上は問題がないことになる。

次に 2DSI の原理と装置について述べる。図 4.49, 図 4.50 にそれぞれ SPIDER および 2DSI の概念図を示す。SPIDER ではまず被測定光をビームスプリッターなどを用いて

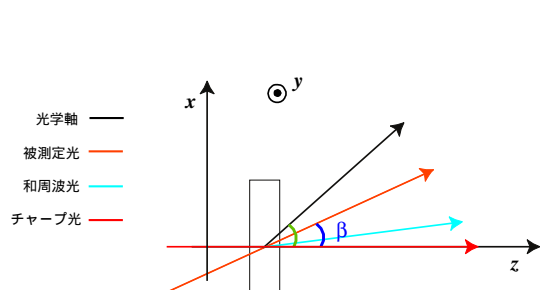


図 4.47 チャープ光に対する結晶の光学軸、和周波光及び被測定光の角度の定義

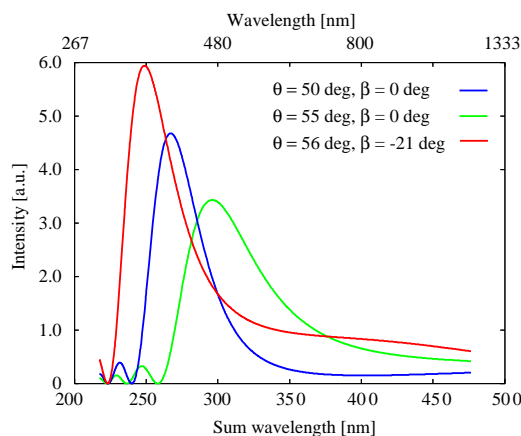


図 4.48 和周波発生効率の波長依存性

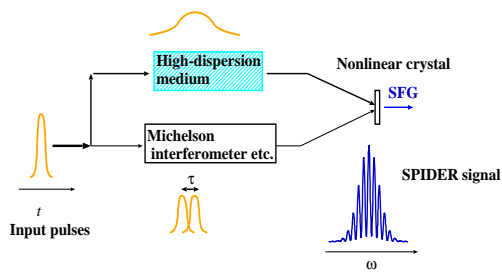


図 4.49 SPIDER の概念図

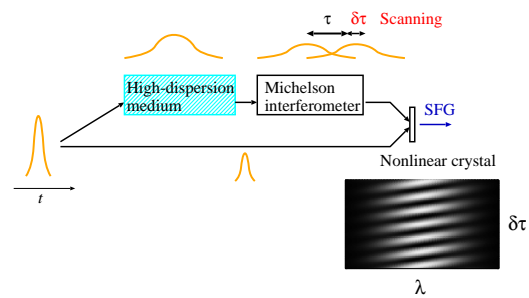


図 4.50 2DSI の概念図

2つに分割する。一方はマイケルソン干渉計などを用い、互いに時間差を付与された被測定光のパルスペアを生成するために使用され、もう一方は高分散ガラスなどを用いて巨大なチャープを与えられ擬似単色参照光として使用される。これらの光を非線形光学結晶に入射し和周波発生させることで SPIDER 干渉像が得られることになる。一方 2DSI の構成は SPIDER と非常に似ているが概念上唯一の相違点はパルスペアが参照チャープパルス側に生成されることにある。この構成によって得られる干渉スペクトルは明白な干渉縞をもたないため、このままでは SPIDER 法のようなフーリエ変換+フィルタリングに基づいた解析手法を用いることは不可能である。しかしながらマイケルソン干渉計において遅延時間を微小に掃引すると、この遅延時間掃引とともに和周波スペクトルの形状が時間的に周期的に変動する。この和周波スペクトルを時系列で取得して並べれば 3 次元像を得ることができる。この 3 次元像は時間方向には正確に \cos 関数の振動を有しており、SPIDER と同様の手法を周波数(波長)軸方向でなく時間軸方向に対して適用すれば難なくスペクトル位相の再生が可能となる。2DSI 法は特に超広帯域光計測において SPIDER 法よりも以下の優れた点を有する。①微細な干渉縞が周波数(波長)軸方向に現れないので SPIDER 法の場合のように分光器に高い分解能が要求されない。②解析中に現れるパルスペア間の遅延時間 τ を含む項は、SPIDER 法の場合では ω の関数となるが 2DSI 法では ω に依存しない。

SPIDER 法における τ の計測は非常に大きな問題点であり、 τ を含む項を適切に除去できなければ再生された位相に見かけの偽のチャープが付与される。これを防ぐためにはマイケルソン干渉計が十分安定であることに加え、分光器自体に非常に高い測定波長精度が求められる。しかしながら分光器の波長校正の精度にも限界があるため、これを補正するため被測定光の SH 干渉信号を計測し、このデータを用いて τ を含む項の除去を行うことが現実には行われる。しかしながらこの手法では SPIDER 干渉信号と同じ帯域で SH 干渉信号を得ることが必要となる。その際に、非線形光学結晶における SH 光発生帯域制限、和周波信号への基本波の混入の問題、分光器の分解能の問題などから誘起位相変調光に対して適切な SH 干渉信号を得ることは困難である。2DSI 法の場合は τ の高精度計測の必要性が全くないのでこれらの問題を受けることはない。こうした点から 2DSI 法は SPIDER 法よりも超広帯域光波のスペクトル位相計測に適していると言える。

図 4.51 に我々の開発した 2DSI 装置を示す。2DSI 法では参照チャープパルスペア間の遅延時間を掃引しなければならない。そこで我々の 2DSI 装置にはマイケルソ

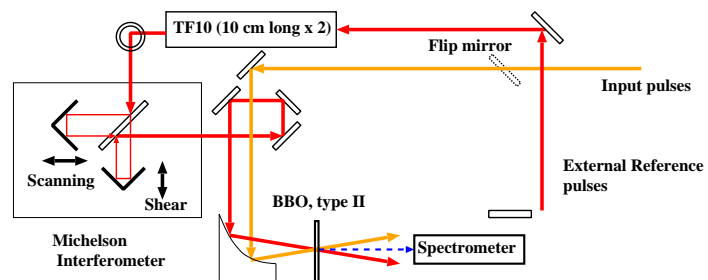


図 4.51 2DSI 装置の概要

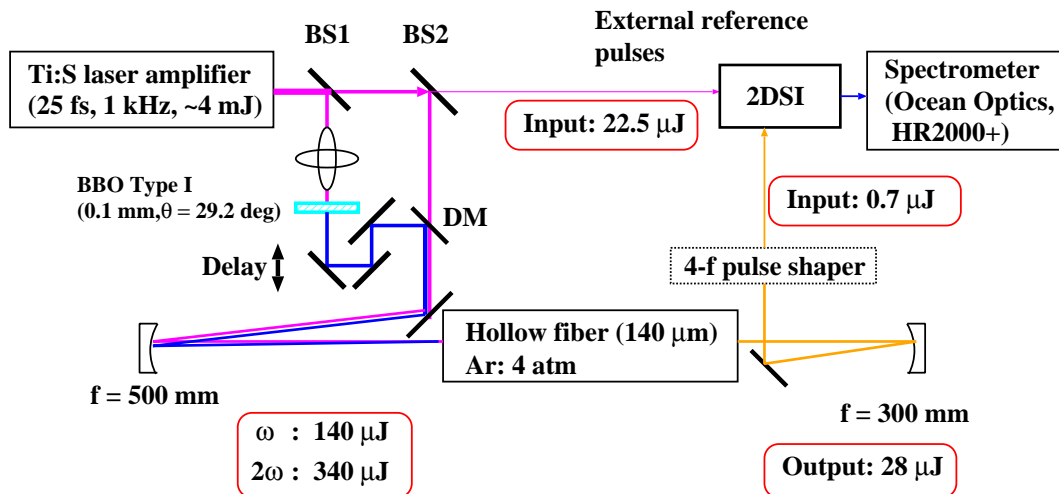


図 4.52 2 オクターブ光波計測実験系

ン干渉計部分に遅延時間掃引用のピエゾ(PZT)素子が設置してあり、外部から電氣的に制御できるようにしてある。そして PZT 素子を用いて時間掃引を行いながら時系列に干渉スペクトルを計測し、最終的に得たスペクトル干渉像の解析を行うことでスペクトル位相の再生を行うことができる。なお、本 2DSI 装置においても変形 SPIDER 装置と同様に外部から高強度なチャープパルスを導入することによって感度を大幅に向上させることもできるようになっている。

図 4.52 に実験に用いた装置全体図を示す。レーザー増幅器の出力をビームスプリッターで分岐し一方の光波を偏光をペリスコープによって 90 度回転させた後に BBO 結晶 (Type-I, 0.1 mm 厚, $\theta = 29.2$ 度) に入射して第二高調波を発生させた。その後、ビームスプリッターによって分岐されたもう一方の基本波と同軸にかつ時間的にも重ね合わせた後、4 気圧のアルゴンを充填したチャンバーの中に置かれた中空ファイバー (内径: 140 μm , 長さ: 30 cm) に入射した。中空ファイバー中の自己位相変調効果および誘起位相変調効果によって超広帯域化された光波のスペクトル位相を 2DSI 装置によって計測した。実験によって得られたスペクトル干渉像を図 4.53 に、被測定光の強度スペクトルおよびスペクトル干渉像から再生されたスペクトル位相を図 4.54 に示す。分光器の感度の問題から強度スペクトルの長波長側 (> 1050 nm) を計測することができなかったが、スペクトル干渉像が有意な強度を持ち、かつ スペクトル位相が安定に再生された帯域は 328 - 1363 nm に達することが分かった。これまで我々は誘起位相変調効果を用いた場合のスペクトル帯域として $\sim 300 - \sim 1100$ nm を想定して来た。短波長端はほぼ想定通りで

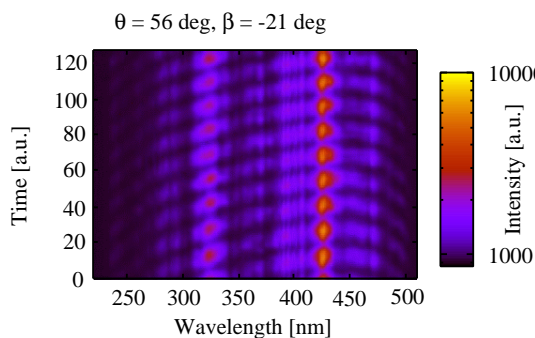


図 4.53 2DSI 装置によって得られたスペクトル干渉像

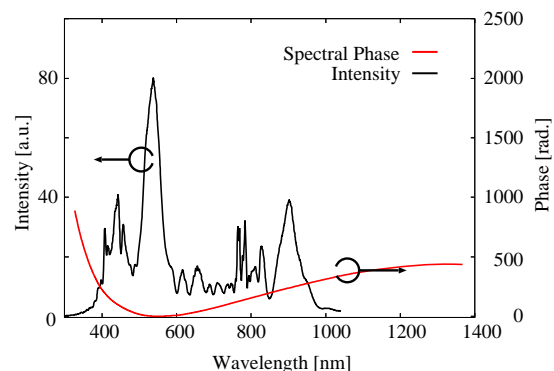


図 4.54 スペクトル強度及び再生されたスペクトル位相

あったが、実際には長波長側にさらに広がっており、帯域として2オクターブに達していることがわかった。また計測および再生に要する時間は10秒程度であった。一方SPIDERによる計測では、超広帯域光に対して十分な波長分解能で干渉データを取得するためには帯域を6-7個に分割して計測する必要がある。そのため誘起位相変調光のような超広帯域光の計測および再生には約1分程度の時間を要する。測定データ点数は2DSIの方がはるかに多いが、結果的には帯域を分割して計測する必要がほぼないので超広帯域光に対しては現実的には2DSIの方が5-6倍高速な測定となった。

2DSI法は原理的にはSPIDER法と酷似しており、計測結果の信頼性も同等であると言える。加えて、今回我々の開発した非同軸入射型2DSI装置によって、和周波信号発生帯域、分光器における波長分解能等の非常に深刻な問題をすべて解決できた。さらに結果として、本装置は我々が想定してきた $\sim 300\text{ nm} - \sim 1100\text{ nm}$ を大きく上回る2オクターブ以上の測定帯域を有しており、モノサイクル光波の発生に必要な帯域のスペクトル位相データを取得することが可能となった。また、2DSI法には原理的にSPIDER法のようにパルスペア間の遅延時間差の安定性および計測誤差に起因する再生位相誤差という深刻な問題が存在しないという、遅延時間差の高精度計測もそもそも必要ない。かつ超広帯域光に対してはSPIDERよりも高速な計測を実行できることがわかった。以上の点から我々の開発した非同軸入射型2DSI装置はこれまで我々の使用してきたSPIDER装置よりも超広帯域光波のスペクトル位相計測に適していることがわかった。

以上の点から、我々の開発した非同軸入射型2DSI装置によって当初の目標である誘起位相変調光のスペクトル位相情報の取得の問題が解決できただけでなく、計測の大幅な高速化をも達成することができた。開発した装置は世界唯一のサブサイクルパルス波形計測装置である。

4.2 極限光基盤技術の応用域の開拓

4.2.1 アト秒XUV領域での新展開 (北海道大学)

4.2.1.1 モノサイクル光励起と2サイクル光励起の違い—計算機解析—

我々は、高次高調波を利用した単一アト秒パルス発生において、モノサイクル光電場励起(MC)と2サイクル光電場励起(TC)では、高調波XUVスペクトル構造・スペクトル位相・瞬時強度波形構造・アト秒パルス幅(TCの場合 $\sim 145\text{ as}$ (既発表実験論文とほぼ一致)、MCの場合 $\sim 65\text{ as}$)のすべてに関して、著しく異なることを定量的系統的に(量子力学的なLewenstein理論・saddle point解析・非経験的時間依存シュレディンガー方程式解析・古典電子軌道解析により)、He原子を高調波媒質として、初めて明らかにした[32, PR・CLEO2009]。この違いは、高調波アト秒パルス発生が本質的に励起光電場の半サイクル現象であることに起因している。以下に、2サイクル励起の場合と比較しながら、モノサイクル励起の場合の際立った主な特徴とその物理的な根拠を明示していく。

強度スペクトル $I(\omega)$ については(図4.55 黒線:搬送波・包絡波間位相(CEP)依存性)、TCでは($3.89\text{ fs} \cdot 580\text{ nm} \cdot 1.7\sim 1.8 \times 10^{15}\text{ W/cm}^2$ ガウス型励起パルス) CEP=0.0 (cosine電場波形)の場合のカットオフ周波数域を除いて、すべて複雑な微細構造を有している。このため、cosine電場以外は単一アト秒パルス発生は困難である(既発表実験論文と一致する)。しかしMCでは($1.98\text{ fs} \cdot 580\text{ nm} \cdot 1.7\sim 2.0 \times 10^{15}\text{ W/cm}^2$ ガウス型励起パルス)すべてのCEPで規則的でゆっくりと変調された構造の高周波ブランチがプラトーからカットオフ周波数にあらわれる。スペクトル位相 $\phi(\omega)$ についても(図4.55 赤線(拡大図)と青線)、TCではカットオフ周波数域を除いて複雑でより大きい変化範囲を示すが、MC(図4.56:赤細線)では規則的でゆっくりとした周期のステップ変化〔これは高次非線形光学現象では共通に観測されることを初めて確認した(4.1.1.2節参照)]の高周波ブランチがあらわれた。パルス波形 $I(t)$ については(図4.57(a),(b))、TCでは主プラトー域で3つのパルス対(=6パルス、CEPによっては5パルス)があらわれるのに対し

て、MC では高調波ブランチで常に 1 つのパルス対が半サイクル内であられる。後者

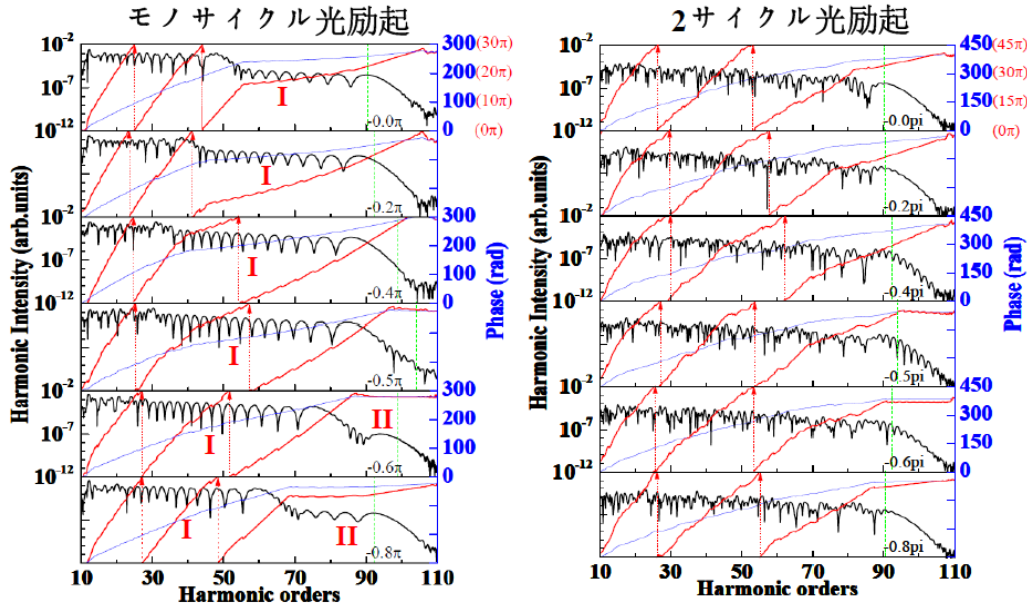


図 4.55 MC 励起(左)と TC 励起(右)における高次高調波スペクトル(黒線)とスペクトル位相(赤線(拡大図)と青線)の CEP 依存性

は、位相整合実験手法によって単一アト秒パルスを確実にとりだせるのに比べて、前者はカットオフ域をフィルターでとりだすことによるのみ単一アト秒パルスになる。図 4.58 は MC (赤線) と TC (青線) の最短パルス幅 (最適スペクトル域を選ぶことによって得られた) の CEP 依存性である。MC の最適スペクトル域が常に高周波ブランチのほぼ中央の周波数領域にあるのに比べて、TC のそれは常にカットオフ域にある。図 4.59 に最適 CEP でのそれぞれのパルス波形を示す。

両者におけるこれらの大きな違いは、He 原子のクーロンポテンシャルから飛び出した自由電子の再結合エネルギー E_e^* の電子放出時間 t_i 依存性(図 4.60 の黒線)と再結合時間 t_r 依存性(図 4.60 の赤線)から主に説明できる。MC では 3 対の主電子軌道対 (B、C、D) のみであるのに対して、TC では 6 対もの主電子軌道対 (A、A、B、C、D、E) が存在し、それぞれがさらに短 (S) ブランチ電子軌道 (自由電子がとんでいる時間が短い) と長 (L) ブランチ電子軌道 (同様な時間が長い) を有する。S と L の違いも含めてすべての軌道から高調波 (光子) が E_e^* のエネルギーに対応して発生されるので TC では多くの高調波が干渉しあい、複雑な強度スペクトル構造とスペクトル位相があらわれる。一方 MC では、自由電子が発生する時の瞬時電場振幅値とその時間までの積分値をも考慮すると C と D の軌道による高調波のみが強度的に支配的になる。さらに C 軌道の E_e^* の最大値 $E_e^*(C_{max})$ (この軌道によるカットオフ周波数) は D 軌道の $E_e^*(D_{max})$ に比べて非常に大きいため (図 4.60 (a) の C と D 軌道) それらの差 $E_e^*(C_{max}) - E_e^*(D_{max})$ の XUV 周波数域では、C 軌道対の S ブランチ軌道と L ブランチ軌道による高調波のみが干渉しあい、その結果規則的に変調する強度スペクトルとステ

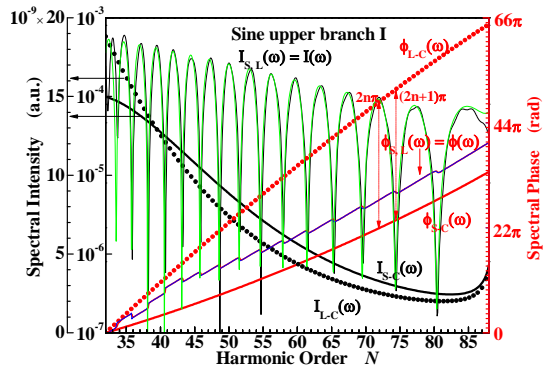


図 4.56 MC 励起(CEP: Sine)における高周波ブランチ域の高調波スペクトル(黒細線と緑細線)とスペクトル位相(赤細線と青細線)。

ップ的スペクトル位相が引き起される (図 4.56 参照)。このスペクトル領域の高周波ブランチにおいて生じる高調波電場干渉に対して逆フーリエ変換で得られた時間域の現象が、MC において半サイクル内に 1 つのアト秒パルス対が観測されることに対応している (図 4.57)。

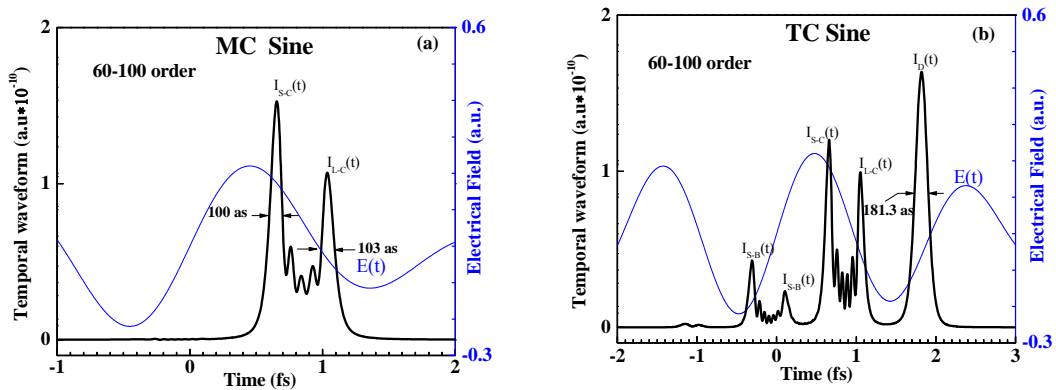


図 4.57 MC 励起(左)と TC 励起(右)における高周波ブランチのスペクトル域(60-100 次)からのパルス波形(黒線)とそれらの励起光電場(青線: CEP: Sine)

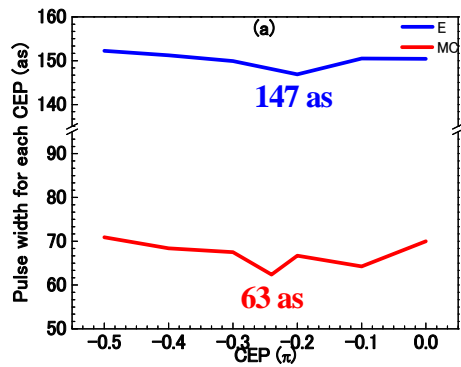


図 4.58 MC 励起(赤線)と TC 励起(青線)での最短パルス幅の CEP 依存性

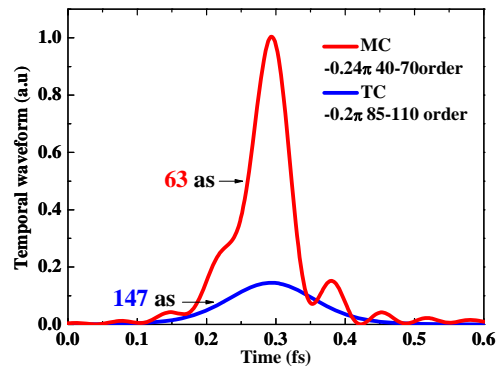


図 4.59 MC 励起(赤線)と TC 励起(青線)の最適 CEP での最短パルス波形

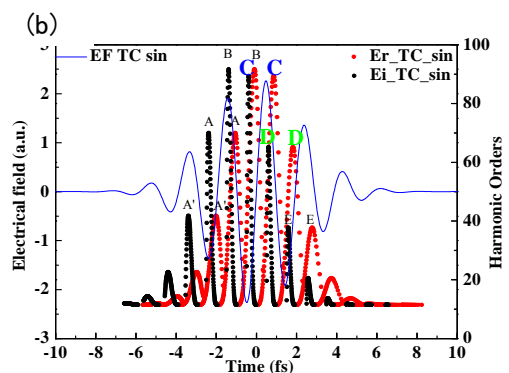
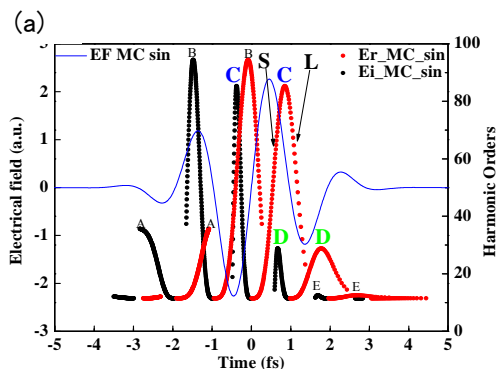


図 4.60 MC 励起(a)と TC 励起(b)での電子運動エネルギーの電子放出時間(黒)および電子再結合時間(赤)依存性(CEP: Sine); 青細線はそれらの励起光電場。

4.2.1.2 アト秒域短パルス化—高調波位相分散・励起光強度・励起光波長効果の計算機解析

水素原子核を束縛電子が一周まわる速さ(～23 as)、電子がクーロンポテンシャルをトンネルする速さ(～サブ 10 as 以下)、分子内電子雲の空間分布(束縛電子の波動関数)などを明らかにするためには、数十アト秒以下の XUV パルス源が必要である。このことを念頭に、モノサイクル(MC)光励起下でのアト秒域短パルス化を目指して計算機解析を行い、CEP・高調波スペクトル域・励起光強度・励起光波長の選択による高調波自身の位相分散の最小化が必須であることを初めて明らかにした(チャープ補償することなく 43 as XUV パルス発生が可能) [32]。加えて、そのような高調波位相分散特性を明らかにすることは、簡単な古典電子軌道解析計算によっても容易に可能であることを初めて確認した。

位相整合の実験手法により自由電子波束の短(S)軌道ブランチのみによる高調波が利用できる。すなわち、電子波束が容易に広がるため、長(L)軌道ブランチによる高調波強度は、S 軌道ブランチのそれよりも弱くかつ励起光強度依存性が著しいので、L 軌道ブランチによる効果を取り除ける。従ってこの条件下では、L 軌道ブランチによる高調波のふるまいが支配的に影響する巨視的な伝播効果は無視でき、単一原子レベルでの短(S)軌道ブランチによる高調波発生の理論(4.2.1.1 節参照)が適用できる。この高調波スペクトルから XUV フィルターを利用して、高調波ブランチにのみをとりだし(図 4.61)、その群遅延分散(GDD: $\phi(\omega)$)の周波数依存性を、CEP をパラメータにして求めた(図 4.62 (b): MC 励起パルス条件などは前節と同様)。これは、再結合時の電子運動エネルギー E_e' の再結合時間 t_r 依存性 $E_e'(t_r)$ (4.2.1.1 節の図 4.60、赤線の S-C 軌道)の逆関数 $t_r(E_e')$ (図 4.62 (a) : 横軸は $E_e' + I_p$ (イオン化エネルギー) $= N\hbar\omega_{0,pump}$ の高調波次数 N) が群遅延関数($t_g(\omega) = d\phi(\omega)/d\omega$)に対応するため、この逆関数の XUV 角周波数 ω に関する微分関数と一致する。このことは、Lewenstein 理論を基にした saddle point 解析結果から確認した。図 4.64 (b)から、最短アト秒発生に必要な最小 GDD を与える CEP、スペクトル域が容易に推察できる。この群遅延分散関数 $\phi_{S-C}(\omega)$ (CEP によっては $\phi_{S-B}(\omega)$)と XUV 分光器により容易に測定できる高周波ブランチのスペクトル $I_{up}(\omega)$ (図 4.61)を用いたフーリエ逆変換計算によって、種々の CEP に対し任意のスペクトル域(バンド幅 $\Delta N \propto \Delta\omega$ と中心角周波数 $N_C \propto \omega_C$ の選択)の瞬時パルス波形

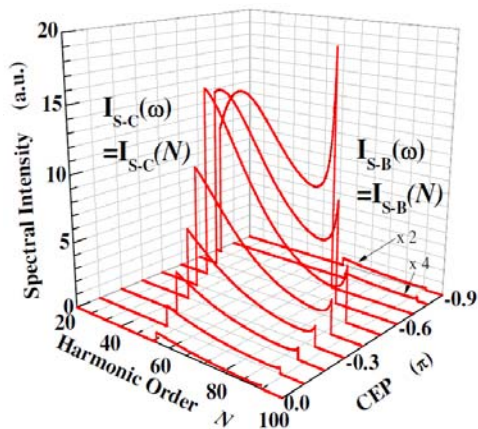


図 4.61 短(S)軌道による高周波ブランチ域の高調波スペクトルの CEP 依存性

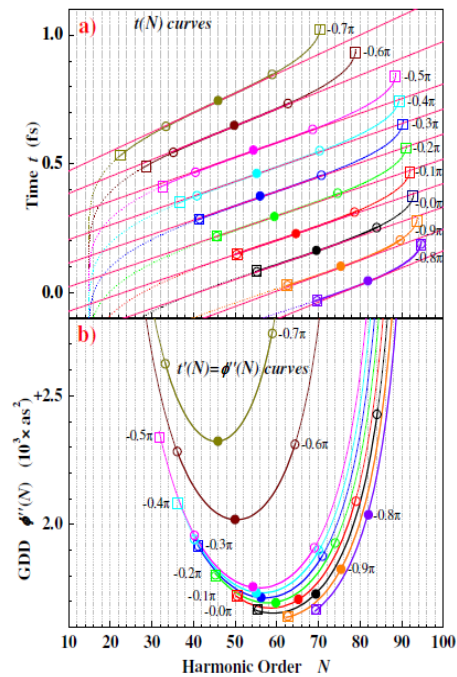


図 4.62 CEP をパラメータとした群遅延(a)と群遅延分散(b)の周波数依存性

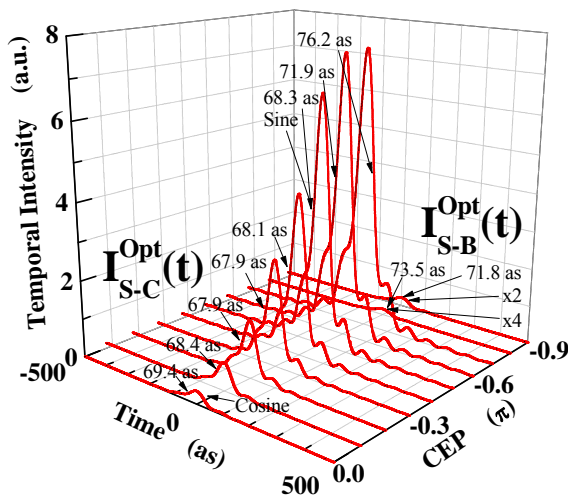


図 4.63 最短パルス波形の CEP 依存性

CEP = -0.3π , $\Delta N = 63 \sim 90$ で 73 as: 青線は全高周波ブランチ帯域 ($\Delta N = 50 \sim 92$) を利用した場合の CEP 最適化 (-0.1π 時の 82 as 最短パルス]。これは、このスペクトル域に大きな群遅延分散 $\dot{\phi}(\omega_c)$ 、三次位相分散 $\ddot{\phi}(\omega_c)$ を有するためであることがわかる。

さらに、励起光強度 2 倍 ($2I_0$; I_0 は図 4.63 の場合の励起光強度) にあげた場合 (図 4.65 の赤線: 他条件は上記と同じ) と加えて励起波長を 2 倍 ($2\lambda_0$, $2I_0$) にした場合 (図 4.65 の青線) とでは、53 as と 43 as のパルス発生が可能であることがわかった。これらは、最適スペクトル域で $\dot{\phi}(\omega_c)$ 、 $\ddot{\phi}(\omega_c)$ がより小さくなり、TL パルスに近づくためである。ここで述べた結果を実験で確かめるのは今後の課題である。

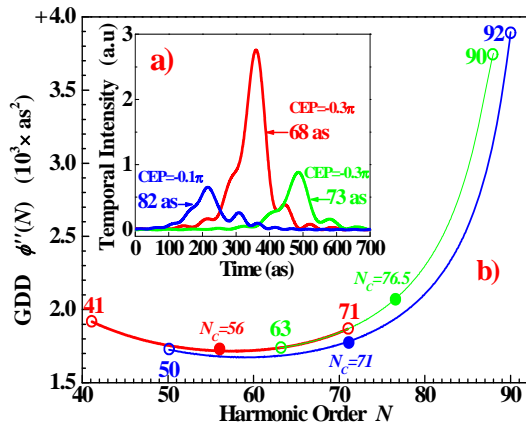


図 4.64 カットオフ域を利用した場合の最短パルス (緑線と青線はスペクトル域の最適化後と前に対応: 赤線はカットオフ域を利用しない場

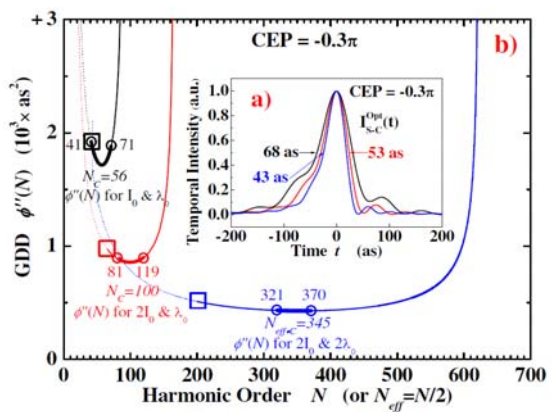


図 4.65 励起光強度 2 倍 ($2I_0$) の場合 (赤線) と励起光強度・波長 2 倍 ($2I_0, 2\lambda_0$) の場合 (青線) の最短パルス波形 (a) と $\ddot{\phi}(\omega)$ (b). 黒線は I_0, λ_0 の場合.

4.2.1.3 現アト秒計測法では測定困難な超短時間域のパルス波形計測問題の解決法

最近、100 アト秒以下の XUV パルス発生 の報告がなされた。そのような短いパルス幅を高精度に計測することは現存する FROG-CRAB や ATR など“ストリークカメラ”の

原理に基づいた計測法ではきわめて困難である。基本的にこれらの計測法ではパルス幅が原子単位(~ 23 as)に近づくとパルス計測が不可能になる。その理由として次の点あげられる：(i)ストリークに用いる近赤外の電場は原子と XUV 光との相互作用に影響を与えないと仮定しているが必ずしもそうとは言えない。バンド幅が広く、より短いアト秒パルスを計測するためにはより強い近赤外のストリーク電場が必要になるが、その近赤外電場そのものが多光子イオン化や超閾イオン化などにより自由電子を生じさせてしまう。(ii)アト秒 XUV パルスのバンド幅は光電子の中心エネルギーに対して十分狭いことが仮定されているが、23 as 近くになるとその仮定は成立しなくなる。バンド幅はストリークの原理によって制限されている。(iii) XUV パルスの強度が弱く、ノイズ及びショット毎の強度のばらつきや両パルスのアト秒精度の遅延時間差のばらつきの悪影響を受けやすい。これらの問題を解決するために我々はフェムト秒域の光パルス計測に用いられてきた SPIDER 法の考え方に基づいた計測法を提案した [34, UP2010]。これをこれ以降アト秒 SPIDER と呼ぶ。この計測法は堅牢でかつ任意のアト秒短パルスに対して適用可能であるという特徴を有する。

まず、このアト秒 SPIDER の原理について述べる。2つのパルス幅の長いマルチサイクル光を考え、それらは中心波長がわずかに異なることを除けば完全に同じ電場であると仮定する。ここではこれらをレプリカパルスと呼ぶ。これらのレプリカパルスを励起光として用いたとき、発生される各奇数次数毎に分離した離散的な XUV スペクトルペアはスペクトルシア $\Omega (= n\delta\omega)$ だけのずれがあること以外は同一の電場を有する。ここで n は高次高調波の次数であり、 $\delta\omega$ は励起用のレプリカペア間の角周波数差を表す。これら励起レプリカパルスペアが CEP ロックされた数サイクル以下のパルスであって、かつ発生された XUV 光が連続スペクトルを有する場合においてもこの関係は成立すると考えてよい。ただし、この場合スペクトルシアは $\Omega(\omega) = n(\omega)\delta\omega = (\omega/\omega_0)\delta\omega$ の式によって表現される。ここで ω は XUV パルスの角周波数、 ω_0 は励起光パルスの中心角周波数を表す。スペクトルシアが周波数依存性を有するため、スペクトル位相は従来の SPIDER アルゴリズムをそのまま用いて再生することはできない。ここでスペクトルシアが XUV 光のスペクトルのバンド幅よりも十分狭いならば、スペクトル位相は以下の積分によって再生することができる。

$$\phi(\omega) \approx \int d\omega \frac{1}{\Omega(\omega)} \theta(\omega), \quad (4.1)$$

ここで $\theta(\omega)$ は SPIDER 解析時に現れる“スペクトル位相差”に相当する。

次に、我々の提案したアト秒 SPIDER の実現性を理論的に示すために、中心波長がわずかに異なる数サイクル以下のレプリカパルスによって生成された連続 XUV パルスについて一般的なモデルを構築する。ここでは誘起位相変調効果によって得られた超広帯域スペクトルの中心波長を想定(4.1.1.1 節、4.1.2.3 節参照)し、2つのレプリカパルスペアの中心波長をそれぞれ 662.7 及び 657.8 nm とした。これらの間の遅延時間差を 10.0 fs とした。また、簡単化のため XUV パルスのスペクトルはガウス型であるとした。図 4.66 はシミュレーションによって得られた XUV 光のスペクトル及びスペクトル位相を示す。XUV パルスのスペクトル中心は基本波の 84 次高調波付近にあり、52 から 116 次へ渡っている(ここで任意にバンド幅をコントロールできる矩形のバンドパスフィルターを仮定している)。XUV パルスの中心角周波数 ω_c における群遅延分散(GDD) を $+1336 \text{ as}^2$ とした。主たる分散はこの GDD 値によって生じている。また 3 次分散(TOD)、及び 4 次分散(FOD)、5 次分散(FIOD) の値はそれぞれ -630 as^3 、 $+54000 \text{ as}^4$ 、 $+50000 \text{ as}^5$ とした。これらのパラメータは我々による高次高調波のシミュレーションから得られたものであり(4.2.1.1 節、4.2.1.2 節参照)、十分妥当なものである。また、特に他の制約条件は設けていない。

アト秒 SPIDER 再生シミュレーションに用いる周波数干渉スペクトル信号は 2 つの XUV 光スペクトルを用いて計算機によって求めたものである。次に、SPIDER 解析と同様に逆 Fourier transform を行った後に+AC 成分をフィルタリングすることによってスペクトル位相差 $\theta(\omega)$ を取り出す。その後 $\theta(\omega)$ から $\omega\tau$ 項を除去した。次いでアト秒 SPIDER アルゴリズム(式(4.1)参照)を用いてスペクトル位相を再生した。再生されたスペクトル位相(赤点線)は図 4.67(a)に示したように初めに仮定した位相(黒実線)と一致した。再生されたスペクトル位相の GDD、TOD、FOD、FiOD はそれぞれ+1332 as²、-650 as³、+53000 as⁴、-24000 as⁵であり元の値とほぼ同じものが得られた。また再生された時間波形を図 4.67(b)に示す。再生されたスペクトル位相を用いて算出したパルス幅は 102 as であり、実際のパルス幅 102 as と一致した。またこれに相当するフーリエ変換限界幅は 44.0 as であった。

次にモノサイクル光励起のシミュレーションによって得られた高次高調波データを用いてアト秒 SPIDER を検討する。モノサイクル光励起による高次高調波発生シミュレーションには Lewenstein モデルに基づいた saddle point 解析法 (SPA)を用いた。高次高調波発生の詳細な物理は 4.2.1.1 節及び 4.2.1.2 節に述べてある。高次高調波のスペクトル及びスペクトル位相は Lewenstein モデルによって得られた原子の双極子の値のフーリエ変換によって求めることができる。4.2.1.1 節及び 4.2.1.2 節に示した通り、モノサイクル光励起の方がマルチサイクル光励起よりもより短いアト秒パルスが得られることは理論的にわかっている [32]。我々のシミュレーションでは励起光のレプリカパルスペアの中心波長はそれぞれ 603.9 及び 600.0 nm とした。これは励起光のスペクトルシアの値としては 20.3 rad·THz となる。パルス幅としては 2.0 fs (ガウス型スペクトル)を仮定したがこれは可視域におけるモノサイクル光に相当する。レプリカ励起光パルスペアはともに電場の CEP として 0 を仮定し(余弦型電場)、ピーク強度は 2.0×10^{15} W/cm²

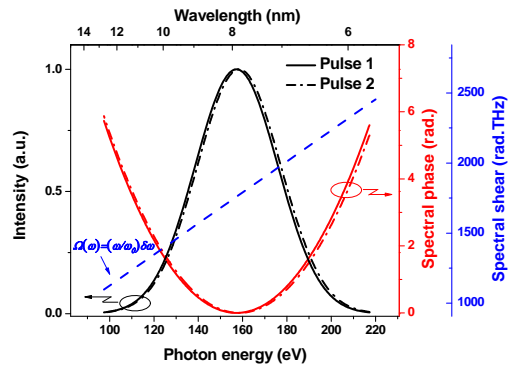


図 4.66 XUV パルスペアのスペクトル強度(黒線)及びスペクトル位相(赤線)。励起光ペア間のスペクトルシア $\delta\omega$ は 21 rad·THz とした。青破線は周波数依存スペクトルシア $\Omega(\omega)$ の変化を表す。

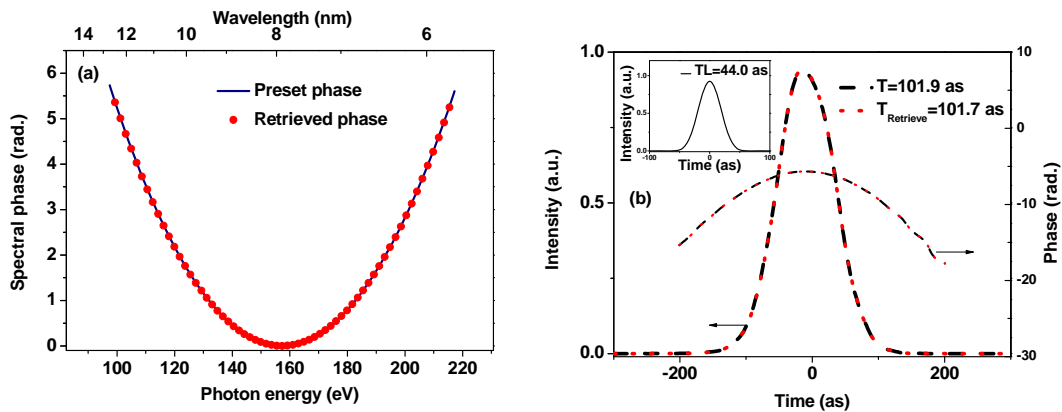


図 4.67 (a)アト秒 SPIDER によって再生されたスペクトル位相及び、(b)強度時間波形。パルス幅は 102 as(フーリエ変換限界幅は 44.0 as)

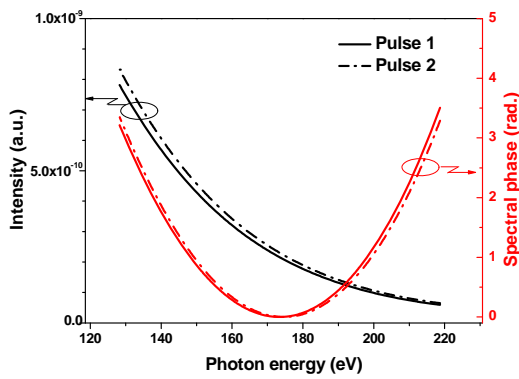


図 4.68 モノサイクルレプリカパルスペア(中心波長:603.9 及び 600.0 nm、スペクトルシア: 20.3 rad.THz)によって励起された主たる short trajectory のスペクトル強度(黒線) 及びスペクトル位相(赤線)。バンドパスフィルターにより 62-105 次のみを選択。

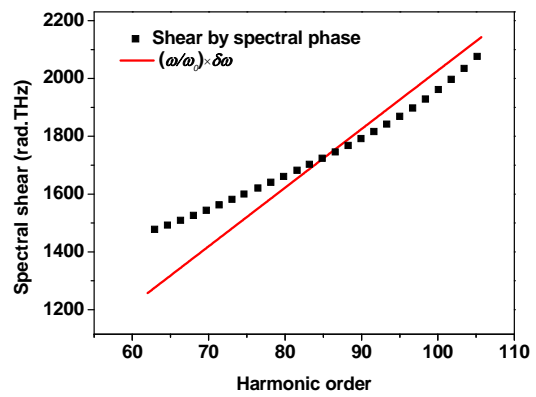


図 4.69 XUV パルスペアのスペクトル位相間のスペクトルシア(黒点線)。赤線はスペクトルシアが高調波次数に比例することを示す理論曲線をあらわす。両者の違いがアト秒 SPIDER における再生誤差を与える。

であるとした。またより短いパルス発生のために、より広帯域な XUV スペクトルが得られる高次高調波発生用の媒質として、ヘリウムガスを想定した。モノサイクル光励起における自由電子波束の電子軌道には主として 3 つがあり(さらにそれぞれが short trajectory と long trajectory を有する:4.2.1.1 節、4.2.1.2 節参照)、それらはそれぞれ互いにスペクトル強度やスペクトル位相が異なるだけではなくカットオフ周波数も異なる。それらがそのまま重なり合うと複雑なスペクトルが形成されてしまうが、適切なバンドパスフィルターと伝播効果における long trajectory を取り除く位相整合実験手法を用いることによって、1つの short trajectory のみを取り出しゆっくりと変化した連続 XUV スペクトルを得ることができる。

図 4.68 にモノサイクル光レプリカパルスペアによって発生された XUV 光の強度スペクトル(黒線)及びスペクトル位相(赤線)を示す。基本波周波数の 62-105 次にわたって高調波が発生されることがわかった。また高次高調波発生過程においてチャープが発生することは実験的に確かめられており(4.2.1.2 節参照)、同じ理由により、本シミュレーションにおいても発生されたパルスはフーリエ限界幅である 40.0 as よりも広いパルス幅を有する。図 4.69 に示すように 2 つのパルスペア間の周波数依存スペクトルシア

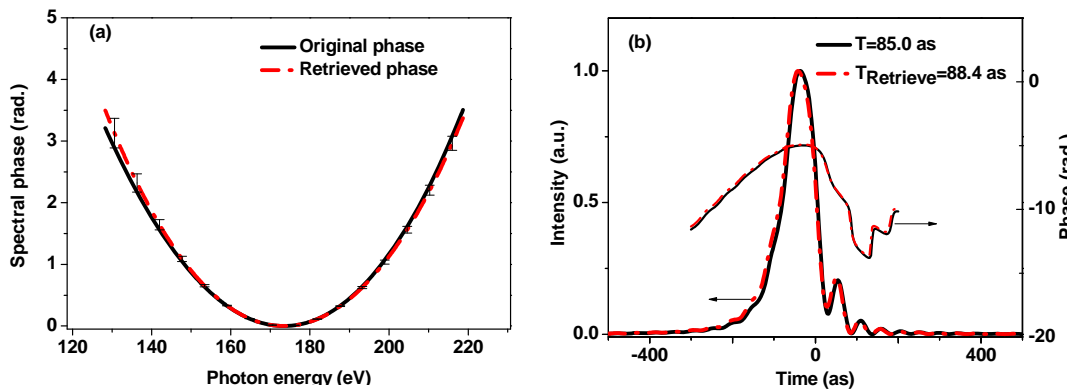


図 4.70 (a) アト秒 SPIDER によって再生されたスペクトル位相。(b)再生された強度時間波形及び時間位相(フーリエ限界パルス幅:40.0 as)

特性は明らかに我々の仮定を裏付けている。理想的には赤線で示したとおりスペクトルシヤは高調波次数に対して完全に比例するはずである。シミュレーション結果から得られたスペクトルシヤ特性との違いは高次高調波発生過程から生じたものと考えられ、結果としてスペクトル位相再生において誤差を生じる。次にこの誤差が十分小さく許容可能であることを示す。

スペクトル干渉データはシミュレーションで得られたスペクトル強度及びスペクトル位相データを用いて計算機によって算出された。ここで2つのXUVパルス間の遅延時間は10.0 fsとした。干渉データからFourier変換解析によってスペクトル位相差データを抽出した後、アト秒SPIDERアルゴリズムによってスペクトル位相を再生した。図4.70(a)に再生された位相(赤の一点鎖線)と元の位相(黒実線)との比較を示す。またそれらの間には図4.69に示したスペクトルシヤの誤差から生じた極微小な差異が存在する。両者においてTODの値が異なるものの(元のデータでは+2040 as³、再生されたデータでは-1590 as³)、主たる分散であるGDDの値がほぼ同じである(共に+1380 as²)ことがわかった。このわずかな違いが時間波形に与える影響は図4.70(b)に示すとおりごくわずかである。実際元のパルス幅が85 asであるのに対して再生されたパルスの時間幅は88 asであった。両者において強度時間波形はほぼ重なっており、そのわずかな差異は光電子分光に基づいた他の手法(FROG-CRABなど)と比較しても許容範囲内である。この結果からアト秒SPIDERによる位相再生は十分な精度を持って(再生の誤差は5%以内)達成可能であることがわかった。また、スペクトル位相の周波数に対する依存性がゆるやかであれば、非常に広帯域なスペクトルを有する任意の短パルスの計測において原理的な限界は存在しない。アト秒SPIDERは、keVに至る光子エネルギースペクトルを有する原子単位時間近くのXUVパルスの計測手法として、極めて有望であると言える。

最後にアト秒SPIDERの実験について提案する。アト秒SPIDERを実験的に実現するためには周波数がわずかに異なる数サイクル以下の光パルスペアをある可変の遅延時間をもって発生させなければならない。超広帯域な励起光パルスのチャープ補償とともにスペクトル強度の変調を同時に行うことが必要となる。そうした励起光パルスペアを発生させるため我々は上下2チャンネルかつ位相用と振幅用とを張り合わせデュアル液晶空間位相・振幅変調器(4.1.3.1節参照)を利用した手法を提案する。実験装置図を図4.71に示す。誘起位相変調効果(4.1.2.3節参照)を用いて発生させた高強度超広帯域光(帯域:300-1200 nm)をシリンドリカルミラーを用いた4f光学系に入射させる。フーリエ面には液晶空間位相・振幅変調器が置かれている。その上部と下部には独立に位相及び

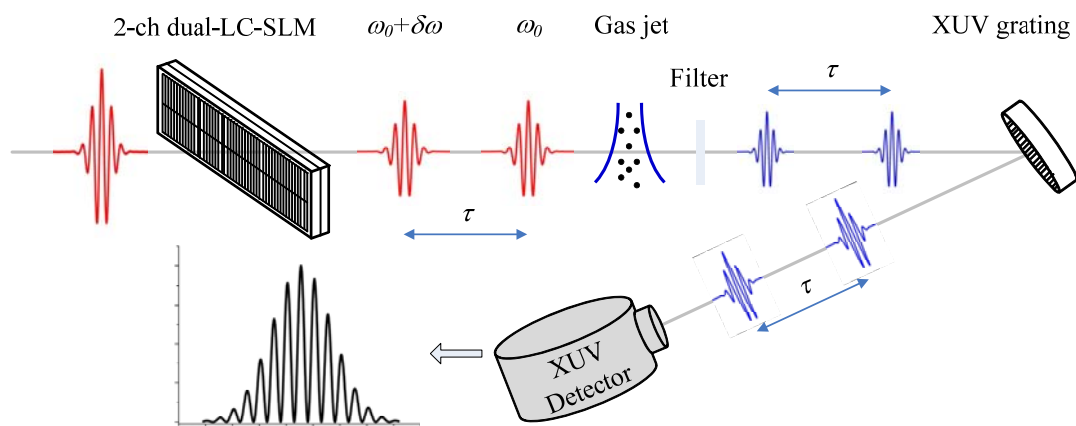


図 4.71 アト秒 SPIDER 装置の概念図。2-ch dual UV-NIR LC-SLM:2 チャンネル液晶空間位相・振幅変調器

強度の変調を与えることができる。液晶空間変調器の強度変調部の2つのチャンネルに対してそれぞれ別々の強度変調を与えることにより、形状が同一でかつ周波数シフトが与えられたスペクトルペアの生成が可能となる。2つのパルスの中心周波数は強度スペクトルの変調によって調整可能である(4.1.3.1節参照)。また同時に液晶空間変調器の位相変調部を用いてこれらのパルスペアは2サイクル以下のフーリエ変換限界幅付近にまでチャープ補償される。これら励起光パルスペア間の遅延時間差はディレイラインを用いるかもしくは液晶空間位相変調器に変調を与えて群遅延時間を付与することによって達成可能である。次いでこれら励起パルスペアは高次高調波を発生させるためにガスジェット中に集光される。励起光パルスペア間のスペクトルシフトは高次高調波発生過程においてXUV領域に転写される。発生された連続XUVスペクトルペアはXUV分光器内のXUV回折格子によってフィルタリングされた後に結像されて干渉データ(SPIDER信号)として取得される。その後取得データを用いてアト秒SPIDERアルゴリズムによって位相が再生されることになる。現在このための実験を進めている。

アト秒SPIDERは、励起光パルスペアに周波数シフトを与えることによってXUVパルスに対してスペクトルシアを与えることができさえすれば、任意のアト秒短パルスに対して適用可能である。アト秒SPIDER法による再生の精度は主としてXUV分光器に依存する。しかし原理的には任意の短パルス計測に対して制限事項は存在しない。現状の光電子測定に基づいた低感度かつ長時間の計測法と比較して、アト秒SPIDER法は稼動部分のない比較的簡単な実験配置で実現でき、かつ高いS/Nと高いスペクトル分解能を有するという利点がある。原理的にはシングルショット計測が可能であり、アト秒パルス発生におけるリアルタイムのモニターとして用いることができる。それゆえ本技術の利用により様々な分野にアト秒技術を広めることにもつながると期待できる。

4.2.1.4 XUVパルスによる2光子吸収ヘリウム2電子励起状態の観測

試作した高次高調波XUV超短パルス光源の新しい応用分野を開拓するために、電子のアト秒時間域の運動がからむヘリウム原子のXUV域での超高速非線形光学過程(二電子励起状態の生成)に関する実験を行った[15,21]。すなわち、目標としたのは、生成エネルギー62 eVの $2p^2\ ^1S$ 状態である(図4.72)。この状態は、チタンサファイアレーザーの19次と21次高調波の和周波に等しい生成エネルギーを持つ。ヘリウム原子の基底状態は $1s^2\ ^1S$ であるので、これらの状態へは二光子吸収によるのみ励起される。光電子として放出される時は、 ϵ_s か ϵ_d 状態であるので、高調波の偏光方向へ放出される光電子の割合が高い。一方、 $2p^2\ ^1S$ 状態が生成されると、オージェ過程により等方的な角度分布(s軌道)をもつオージェ電子を放出し、 $1s^1\epsilon_s\ ^1S$ 状態へ遷移する。そのため、検出される電子の収率の偏光依存性を測定することにより電子がどのような過程をへて放出されたか区別することができる。

実験は、チタンサファイアレーザー増幅パルスを実験室に集光して高次高調波を発生させることによって行った(図4.73)。19次、21次高調波はアルミニウム薄膜フィルタで基本波および低次の高調波を

反射した後、Sc/Siの多層膜鏡でヘリウムに集光された。放出された電子は、磁気ボトル型光電子分光器で分光した。19次、21次高調波の偏光はレー

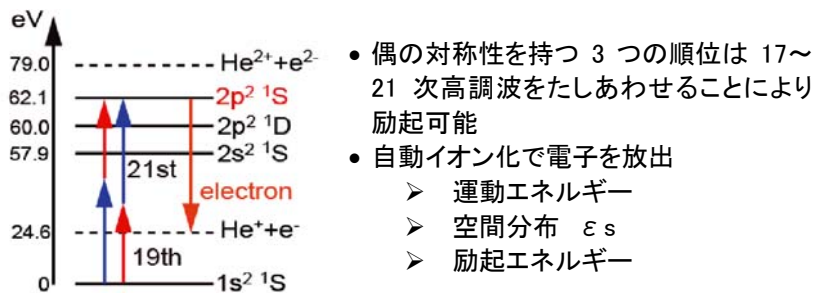


図4.72 ヘリウム原子の二電子励起状態

ザーの偏光を回すことにより回転させた。光電子の飛行管に遅延電場をかけることでエ

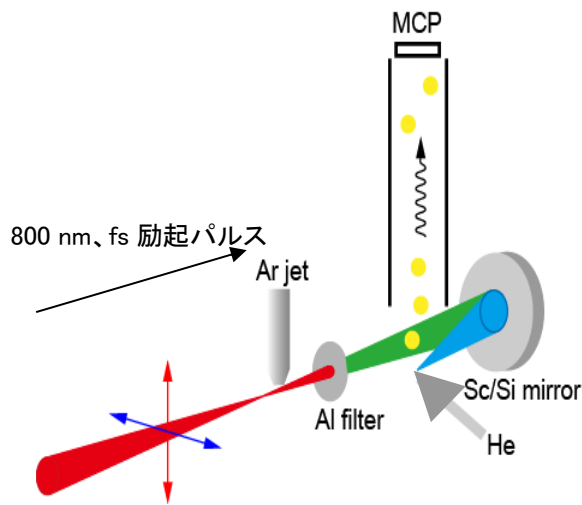


図 4.73 実験装置

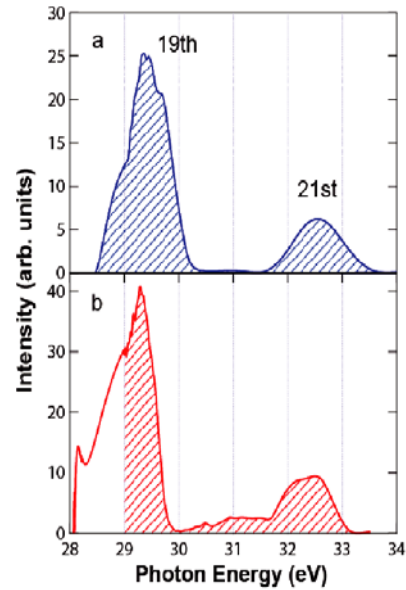


図 4.74 励起高調波のスペクトル

エネルギー分解能を向上させた。また、レーザー光をチャープさせることにより高次高調波の中心周波数をシフトさせた(図 4.74)。中心周波数をシフトさせることにより、二電子励起状態に共鳴もしくは非共鳴させ、光電子の帰属を明らかにすることができる。

中心エネルギーが 62 eV となるようにチタンサファイアレーザーの 19 次と 21 次高調波で励起した時、オージェ電子の運動エネルギーに相当するところに等方的な放出角をもつ電子を見いだすことに成功した(図 4.75(a), (b)のハッチ部)。偏光を 90 度回転させても同程度の強度で光電子が観測された。さらに、高調波の中心周波数を低エネルギー側にシフトさせ、光子エネルギーの和が 62 eV となる高調波のスペクトル成分が減ると、強度は弱くなった。このことは $2p^2\ ^1S$ 状態が 19 次と 21 次高調波を二光子吸収により生成されていることを示している。この実験結果は時間依存シュレディンガー方程式の計算機解析結果(図 4.75(c))と一致した。この結果は、電子のアト秒ダイナミクスを研究するための第一歩となる。

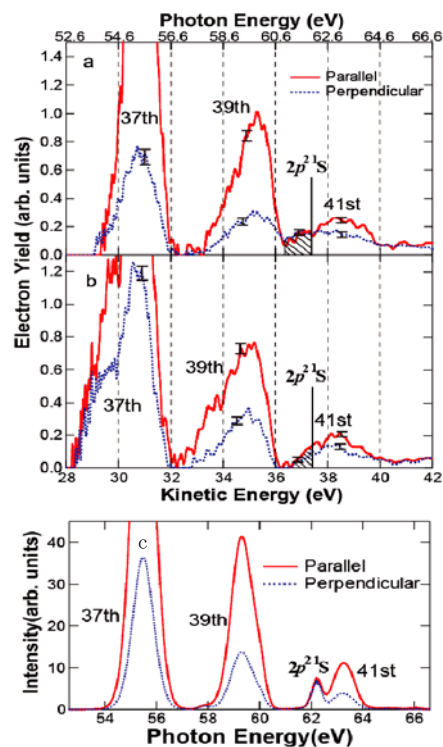


図 4.75 光電子スペクトル。理論計算(c)と実験結果(a, b)がよい一致を見た

この結果は、電子のアト秒ダイナミクスを研究するための第一歩となる。

4.2.2 新領域への発展 — 光と遺伝子との相互作用への応用

4.2.2.1 光応答性 DNA の超高速光異性化反応の解明と量子制御への道 (北海道大学)

最初に、紫外と可視光励起で 2 重鎖(d)・1 重鎖(s)反応の可逆制御が可能な光応答性 DNA に用いられている 4-カルボキシ-2',6'-ジメチルアゾベンゼン(AzD1:4.2.2.2 節参照) に対して、紫外可視域で波長可変な試作装置を用いて、フェムト秒過渡吸収信号を 4 つの場合(下記詳述)に分けて測定し、その複雑なふるまいが、新たに提案したレート方程式解析によりよく説明できることを明らかにした[22]。その結果、生成異性体による信号が同定できるようになったため、フェムト秒励起光パルス当たりの光異性化率 $\eta^{i,j}$ が初めて測定でき、異性体誕生時間が数 ps 以下であることがわかった。さらに、トランス体(T)、シス体(C)の S_2, S_1 , 中間 I_1 電子励起状態の寿命 τ_i 、電子励起状態間の緩和レート $k_{i,j}$ や吸収断面積差 $\Delta\sigma_{i,j}$ についても求めることができた [38]。

ついでこの結果を踏まえ、 ~ 400 nm 以長で反応する光応答性 DNA に用いられている 4'-メチルチオアゾベンゼン-2-カルボキシアシッド(AzD2:4.2.2.2 節参照)(DMSO 溶液)と AzD2-(s)DNA (5'-ACGASCTC-3' : S = AzD2)と AzD2-(d)DNA(buffer 水溶液)に対して(すべてトランス体)、同様な過渡吸収信号の測定およびレート方程式解析を行った。これから、それぞれの場合の $\eta^{i,j}$ 、 τ_i 、 $k_{i,j}$ 、 $\Delta\sigma_{i,j}$ などが決定でき、意外にも AzD2-(s)DNA および AzD2-(d)DNA の S_2 電子励起状態の寿命が AzD2/DMSO に比べて著しく短く 30 fs および 60 fs であること、一方シス異性体誕生時間は三者で大きくかわらず 7~8 ps であることがわかった。さらに、励起光パルス当たりの光異性化率 $\eta^{T,C}$ は、AzD2 > AzD2-(s)DNA > AzD2-(d)DNA の順に小さく、この傾向は従来の CW 励起法によって光異性化量子収率 $\phi^{i,j}$ を測定した結果と一致した[37, UP2010]。

これらの結果を基にして、超高速光異性化反応の量子制御実験を進めている。

(a). 紫外・可視光応答性 DNA 用のアゾベンゼン誘導体(AzD1)のフェムト秒過渡吸収分光とレート方程式解析

我々の実験手法の特徴は次の通りである：1) 異なるポンプ波長と異なるプローブ波長の独立した選択により、トランス化及びシス化のための光異性化誘起波長の違いおよび両異性体の吸収スペクトルの違いを利用する。加えて、基底状態からの吸収がなく励起状態からの過渡吸収のみが観測できるプローブ波長も利用する。2) 1 励起パルス毎に初期状態としての同一異性体を準備する。過渡吸収測定には、AzD1 溶液の吸収帯である 350-450 nm の光が必要となる(図 4.76)。実験装置を図 4.77 に示す。もと光源には、フェムト秒チタンサファイアレーザー増幅パルス光(30 fs, 800 nm, 1 kHz 繰り返し)を用い、この光を Ar 充填中空ファイバーに伝播させ広帯域な光パルスを発生させた。ついで、BBO 結晶から第二高調波のフェムト秒紫外光を発生させた。ポンプ光とプローブ光はそれぞれ任意に異なった波長を選択できるよう、それぞれに BBO 結晶を挿入した。ポンプ波長は、430 nm と 360 nm を利用することによって、シス体からトランス

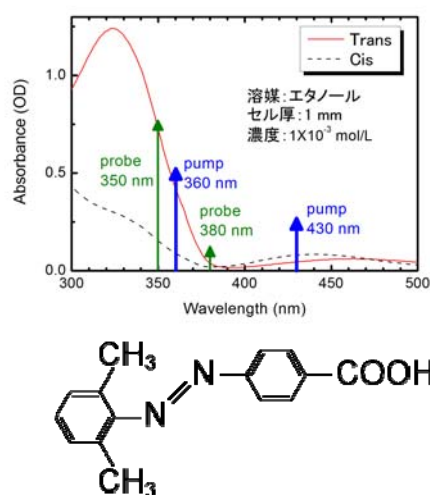


図 4.76 4-カルボキシ-2',6'-ジメチルアゾベンゼン(AzD1)の吸収スペクトルと分子構造

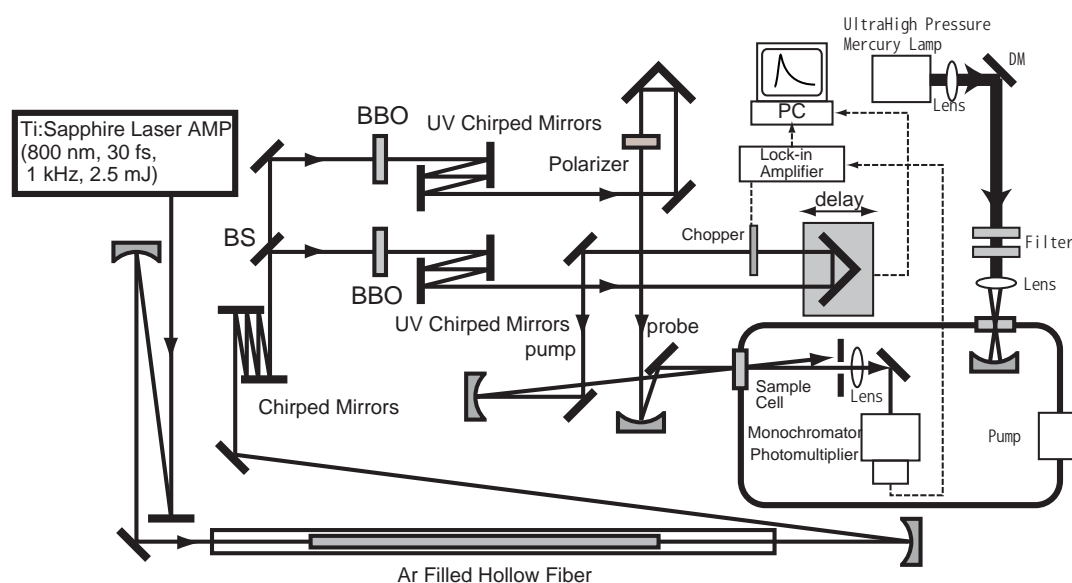


図 4.77 実験装置

ンス体、トランス体からシス体の2つの光異性化反応を選択し、プローブ波長は、350 nm (基底状態から吸収あり)と 380 nm (基底状態から吸収なし)を選択した。また、第二高調波発生後、チャープミラー対を用いてチャープ補償を行い短パルス化をはかった(～150 fs)。試料に用いた AzD1 をエタノールに溶解(3.0×10^{-2} M)し、過渡吸収測定中に常に初期状態としてトランス 100% (あるいはシス 100%)な試料を測定できるように試料循環系を試作した。試料循環系には第2セルをもうけ、測定時ポンプ光によって異性化された AzD1 が初期異性体に戻るよう、色ガラスフィルターを用いて波長切り出しをした 500 W 超高圧水銀灯の光を照射した。AzD1 溶液の流速は、各励起パルス毎に初期異性体を測定するように十分速い流速で循環させた。また、ポンプ光とプローブ光の偏光はマジックアングルとし、ロックイン増幅法で測定した。

過渡吸収測定は、測定条件により 4 つの場合(case(I) 初期状態シス体 430 nm 励起: case(II) 初期状態トランス体 360 nm 励起: case(III) 初期状態シス体 360 nm 励起: case(IV) 初期状態トランス体 430 nm 励起)に分類して行なった。case(I)及び case(II)は光異性化が生じる場合に対応し、case(III)及び case(IV)は光異性化せずに自身に戻る場合に対応している。すべての場合に対して、プローブ波長は 350 nm (基底状態吸収あり)と 380 nm (同吸収なし)を選んだ。測定結果を図 4.78 に示す。case(I)においてプローブ波長 380 nm のとき、強い過渡吸収信号(正)が見られ、500 fs 以内で急速に減衰し、その後ゆっくりと減衰する部分が現れ、最終的には 0 に達する。一方、プローブ波長 350 nm のときは、強い過渡吸収信号(正)が見られ、500 fs 以内で急速に減衰し、その後少し減衰するが、1 ps 弱で一定値に達し、遅延時間 100 ps でも正の一定値を示す結果を得た。case(II)に関しては、プローブ波長 380 nm のとき、強い過渡吸収信号(正)が見られ、～1 ps 以内でほぼ減衰し、その後ゆっくりと減衰する部分が現れ、最終的には 0 に達する。一方、プローブ波長 350 nm のときは、強い過渡透過信号(負)が見られた。このピークは 5 ps 程度内で減衰するが、遅延時間 100 ps でも 0 まで戻らず、負の一定値を示した。case(III)、case(IV)の場合には、プローブ波長 380 nm、350 nm のときいずれも強い過渡吸収信号(正)が見られ、これらのピークは 500 fs から 2 ps の時間に達するとほぼ減衰し、最終的には全て 0 に落ち着くことが示された。

過渡吸収測定結果を理解するために、我々は AzD1 の両異性体の吸収スペクトルと異性化への中間励起電子状態 I_1 を考慮して、すべての場合に対してレート方程式による解

析を試みた(下記の式参照)。この結果、case(I)[C→T]でプローブ光 380 nm のとき、そのプローブ減衰信号は二成分であり、プローブ波長 350 nm のときは二成分に加えて、生成するトランス体に由来する正の定数成分が存在することが明らかとなった。これが正になる理由は、両異性体の S_2 バンドでの 350 nm の吸収断面積の差 $\Delta\sigma_{0,2}^{T,C} = \sigma_{0,2}^T - \sigma_{0,2}^C > 0$ によるものであることも分かった。case(II)[T→C]の場合、プローブ波長 380 nm のときは二成分のみであり、プローブ波長 350 nm のときは二成分に加えて、生成するシス体に由来する負の定数成分が存在することが明らかとなった。このことも前述の理由と同じである($\Delta\sigma_{0,2}^{C,T} = \sigma_{0,2}^C - \sigma_{0,2}^T < 0$)。case(III)[C→C]、case(IV)[T→T]の場合、プローブ波長 380 nm、350 nm のときいずれも二成分であり、定数成分は存在しないことが明らかとなった。これらの場合異性体が生じないためである。

以下に case(II) [T→C]の場合を例に導いた重要な解析結果の式を要約する。プローブ光 350 nm の過渡吸収変化 $\Delta OD_{350}(t)$ は次式で与えられる：

$$\Delta OD_{350}(t) = A_{1,350} \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_{2,350} \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + A_{3,350} \quad \dots(4.2)$$

$$A_{1,350} = CP_{0,2}^T n_0^T(0) \left[(\sigma_{2,n}^T - \sigma_{0,2}^T) - d_1 (\sigma_{1,n}^I - \sigma_{0,2}^T) + d_1 \tau_1 \Delta\sigma_{0,2}^{C,T} / \tau_2 \right]$$

$$A_{2,350} = CP_{0,2}^T n_0^T(0) d_1 (\sigma_{1,n}^I - \sigma_{0,2}^C)$$

$$A_{3,350} = C \Delta\sigma_{0,2}^{C,T} n_0^T(0) P_{0,2}^T \left(\frac{k_{2,1}^{T,I}}{k_{2,0}^T + k_{2,1}^{T,I}} \right) = C \Delta\sigma_{0,2}^{C,T} n_0^T(0) \eta^{T,C} = C \Delta\sigma_{0,2}^{C,T} \cdot n_0^C(\infty) = B_1 C E_{\text{pump}} \quad \dots(4.2)'$$

$$P_{0,2}^T = \frac{\sigma_{0,2}^T E_{\text{pump}}}{\hbar \omega_{\text{pump}} \cdot S_{\text{pump}}}, \quad E_{\text{pump}} : \text{pump energy}, \quad C = d / (\log_e 10), \quad d : \text{sample thickness}$$

$$d_1 = \frac{k_{2,1}^{T,I}}{(k_{2,0}^T + k_{2,1}^{T,I}) - k_{1,0}^{I,C}}, \quad B_1 = \frac{\Delta\sigma_{0,2}^{C,T} n_0^T(0) \sigma_{0,2}^T}{\hbar \omega_{\text{pump}} \cdot S_{\text{pump}}} \frac{k_{2,1}^{T,I}}{k_{2,0}^T + k_{2,1}^{T,I}},$$

$$\Delta\sigma_{0,2}^{C,T} = \sigma_{0,2}^C - \sigma_{0,2}^T$$

$$\tau_1 = 1 / (k_{2,0}^T + k_{2,1}^{T,I}), \quad \text{the excited } S_2^T \text{ state lifetime}$$

$$\tau_2 = 1 / k_{1,0}^{I,C}, \quad \text{the intermediate } I_1^{T,C} \text{ state lifetime}$$

プローブ光 380 nm の過渡吸収変化 $\Delta OD_{380}(t)$ は次式で与えられる：

$$\Delta OD_{380}(t) = A_{1,380} \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_{2,380} \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad \dots(4.3)$$

$$A_{1,380} = CP_{0,2}^T n_0^T(0) \left[\sigma_{2,3}^T - d_1 \sigma_{1,2}^I \right]$$

$$A_{2,380} = CP_{0,2}^T n_0^T(0) d_1 \sigma_{1,2}^I$$

但し case(I) [C→T]の場合、各文字の添字 T を C に、 C を T などに変える必要がある(文献[22]参照)。

case(IV) [T→T]の場合、プローブ光 350 nm の過渡吸収変化 $\Delta OD_{350}(t)$ と、プローブ光 380 nm の過渡吸収変化 $\Delta OD_{380}(t)$ は、以下の方程式で表すことができる。

$$\Delta OD_{350}(t) = A_{1.350} \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_{2.350} \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad \dots(4.4)$$

$$A_{1.350} = CP_{0,1}^T n_0^T(0) \left[(\sigma_{1,n}^T - \sigma_{0,2}^T) - d_2 (\sigma_{1,n}^I - \sigma_{0,2}^T) \right]$$

$$A_{2.350} = CP_{0,1}^T n_0^T(0) d_2 (\sigma_{1,n}^I - \sigma_{0,2}^T)$$

$$P_{0,1}^T = \frac{\sigma_{0,1}^T E_{\text{pump}}}{\hbar \omega_{\text{pump}} \cdot S_{\text{pump}}}, \quad E_{\text{pump}} : \text{pump energy}$$

$$d_2 = \frac{k_{1,1}^{T,I}}{(k_{1,0}^T + k_{1,1}^{T,I}) - k_{1,0}^{I,T}},$$

$$\tau_1 = 1/(k_{1,0}^T + k_{1,1}^{T,I}), \quad \text{the excited } S_1^T \text{ state lifetime}$$

$$\tau_2 = 1/k_{1,0}^{I,T}, \quad \text{the intermediate } I_1^{T,T} \text{ state lifetime}$$

$$\Delta OD_{380}(t) = A_{1.380} \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_{2.380} \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad \dots(4.5)$$

$$A_{1.380} = CP_{0,1}^T n_0^T(0) \left[\sigma_{1,2}^T - d_2 \sigma_{1,2}^I \right]$$

$$A_{2.380} = CP_{0,1}^T n_0^T(0) d_2 \sigma_{1,2}^I$$

但し case(III) [C→C]の場合は、各文字の添字 T を C に、 C を T などに変える。

case(II)[T→C]の場合について、解析結果と実験結果を比較して得られた知見についてのべる。測定された過渡吸収減衰信号を、溶媒のみから独立に測定された三次非線形光学応答関数を用いて、多成分指数関数でのフィッティングを行なった。その結果、観測された減衰信号を再現するためには典型的に二成分、もしくは二成分と定数成分が必要であることが分かった。このことはレート方程式による解析と一致する。case(II)で見られる負の定数成分 A_3 は、前述のように関連する吸収断面積の違いによるものであるが、減衰成分 A_2 、 A_1 の符号からは逆に励起状態間で生じる吸収断面積の大小関係を見積もることができる。さらに、トランス体の S_2^T の励起状態の寿命 τ_1 は無置換のアゾベンゼンのトランス体よりも少し長いことを確認した。これは2'及び6'位のメチル置換基がバルキーであるためであると思われる。これらの値から、緩和および異性化の速度定数 $k_{i,j}$ を見積った(表 4.1)。また、式(4.2)' から求められる光異性化率 $\eta^{T,C}$ の式から、

$$\eta^{T,C} = \frac{n_0^C(\infty)}{n_0^T(0)} = \frac{|A_3|}{C n_0^T(0) \times |\sigma_{0,2}^C - \sigma_{0,2}^T|} = P_{0,2}^T k_{2,1}^{T,I} \cdot \tau_1 \quad \dots(4.6)$$

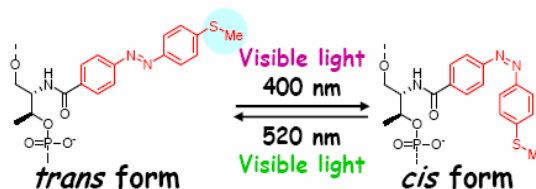
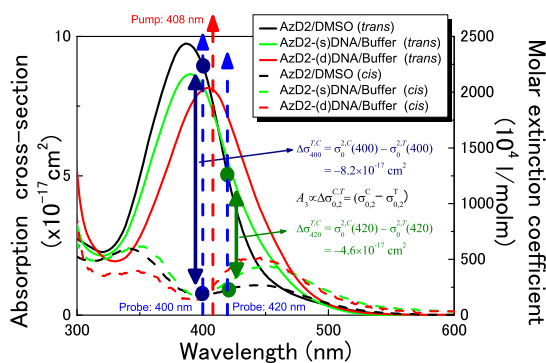
負の定数成分 A_3 を利用して case(II)での光異性化率 $\eta^{T,C}$ (360 nm)は、ポンプ波長 360 nm、200 nJ/pulse の条件下で 0.11%であることがわかった。これらの結果は、ポンプ波長 360 nm、プローブ波長 350 nm、遅延時間~10 ps 以上の条件下で負の定数成分 A_3 をモニターすることが、AzD1 のトランス体からシス体へのコヒーレント量子制御実験を行なう際に有効であることを示唆している。

同様の考察を case(I)、case(III)、case(IV)の場合にも行い、電子励起状態間の吸収断面積の大小関係、トランスとシスの S_2 , S_1 , I_1 励起状態の寿命、緩和および異性化の速度定数、光異性化率を求めることができた。 $\eta^{C,T}(430\text{ nm}) = 1.2\% > \eta^{T,C}(360\text{ nm}) = 0.11\%$ の関係は、従来の CW 励起法による我々の独立に測定した結果の $\phi^{C,T}(430\text{ nm}) > \phi^{T,C}(360\text{ nm})$ と一致した。さらにトランスの S_2 状態 ($\tau_1^{S_2^T} = 450\text{ fs}$)、 S_T 状態 ($\tau_1^{S_T^T} = 430\text{ fs}$) の寿命は、常にシスのそれらの寿命 ($\tau_1^{S_2^C} = 310\text{ fs}$, $\tau_1^{S_1^C} = 190\text{ fs}$) よりも長いことがわかった。また特に、case(I)の場合において、ポンプ波長 430 nm 、プローブ波長 350 nm 、遅延時間 $\sim 2\text{ ps}$ 以上の条件下で正の定数成分 A_3 をモニターすることが、AzD1 のシス体からトランス体へのコヒーレント量子制御実験を行なう際に有効であることが示された。

(b). $\sim 400\text{ nm}$ 光応答性 DNA のフェムト秒光異性化反応の解明と量子制御への道

光応答性 DNA には、浅沼グループで合成されたアゾベンゼン誘導体(4'-メチルチオアゾベンゼン-2-カルボキシアシッド[AzD2 : 図 4.80] : 4.2.2.2 節参照)を用いた。この長波長光応答性 DNA は、 S_1 吸収帯($450\text{-}550\text{ nm}$: シス \rightarrow トランス)、 S_2 吸収帯($340\text{-}430\text{ nm}$: トランス \rightarrow シス)を持っていて、細胞へのダメージを避けることができる。

(a)の場合と同様に、AzD2-(s)DNA、AzD2-(d)DNA、AzD2 の過渡吸収測定を行い、レート方程式モデルからそれぞれの光異性化率、電子励起状態寿命、緩和速度をもとめた(表 4.2) [37, UP2010]。光応答性 DNA は、アゾベンゼン誘導体と違い極微量の試料しか準備できないため、アゾベンゼン誘導体測定時と同様な循環系を用いることができない。そこで我々は、極微量($\sim 4\mu\text{g}$)でも常に 100% トランス体の試料測定ができるように回転セルを提案し、この問題を解決した。また、測定には Rapid Scan 検出方法などを用いて行い、励起レーザー強度などの秒単位の比較的ゆっくりした変動によるノイズを著しく小さくし、また測定に必要な時間($\sim 15\text{ 分}$) もロックイン増幅法に比べて短時間測定を可能にした。



Sequence of DNA (S=AzD):
5'-ACGASCTCA-3'
3'-TGCT--GAGT-5'

図 4.80 AzD2、AzD2-(s)DNA、AzD2-(d)DNA の吸収スペクトルと分子構造

まず、90°Cに10分暖めることによりえたトランス体100%のAzD2/DMSO (4×10^{-3} M/L)を、ポンプ光408 nm (パルス幅 ~50 fs, 1 kHz繰り返し)で、40 nJ, 80 nJ, 120 nJ, 160 nJ, 200 nJと励起エネルギーを変えて過渡吸収測定を行った。プローブ光は、400 nm, 3 nJを用いた。その結果 $A_1(\tau_1)$, $A_2(\tau_2)$, A_3 (一定成分)すべて負の減衰を示し(図 4.81)、励起エネルギーが大きいほど一定成分 $|A_3|$ が大きくなる(レート方程式(4.2), (4.2)の結果と一致する)。従って、式(4.6)より1パルス当たりの光異性化率 $\eta^{T,C}$ が0.8%から1.7%へ増加することがわかった。さらに、 S_2^T 電子励起状態寿命 τ_1 が220 fs、中間 I_1 電子状態寿命 τ_2 が6.7 ps、 S_2^T から I_1 への緩和速度定数 $k_{2,1}^{T,I}$ が 1.3×10^{11} s $^{-1}$ が得られ、シス異性体が生成される時間が~6.7 psであることがわかった。異なるプローブ波長(420 nm)において過渡吸収測定を行ったところ、プローブ波長400 nmとは異なって、速い成分 $A_1(\tau_1)$ と一定成分 A_3 は負の信号で、遅い成分 $A_2(\tau_2)$ は正の信号が得られた(図 4.82)。 $|A_3(420 \text{ nm})| < |A_3(400 \text{ nm})|$ の実験結果は $|\Delta\sigma_{0,2}^{C,T}(420 \text{ nm}) < 0| < |\Delta\sigma_{0,2}^{C,T}(400 \text{ nm}) < 0|$ によることも含めて、この違いはレート方程式解析結果と一致した(式(4.2)'と図 4.80 参照)。

同様に AzD2-(s)DNA と AzD2-(d)DNA の過渡吸収測定(図 4.83、図 4.84)およびレート方程式解析(表 4.2)をおこなった。励起状態(S_2^T と $I_1^{T,C}$)寿命と緩和速度定数(S_2^T から $I_1^{T,C}$ への)は、AzD2-(s)DNA が $\tau_1=60$ fs、 $\tau_2=6.2$ ps、 $k_{2,1}^{T,I}=1.4 \times 10^{11}$ s $^{-1}$ 、AzD2-(d)DNA が $\tau_1=30$ fs、 $\tau_2=6.0$ ps、 $k_{2,1}^{T,I}=1.6 \times 10^{11}$ s $^{-1}$ であった。3種類の試料を比較すると、AzD2-(d)DNA が極短に短い S_2^T 励起状態寿命 τ_1 と他と大きくかわらない $S_2^T \rightarrow I_1^{T,C}$ 緩和

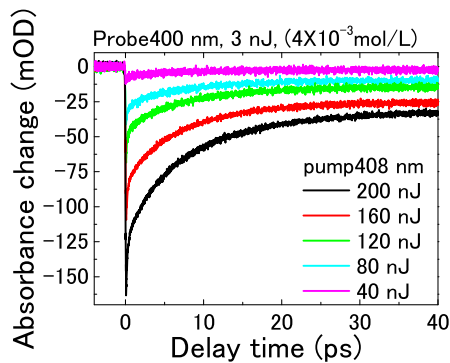


図 4.81 AzD2/DMSO の過渡吸収信号の励起エネルギー依存性

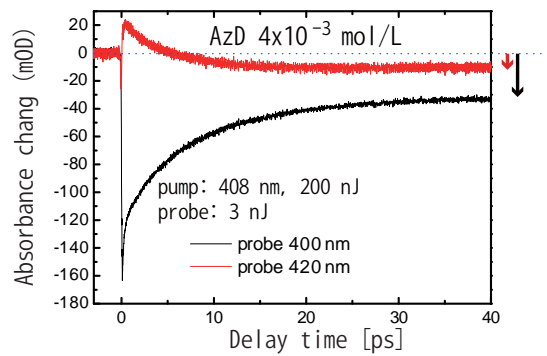


図 4.82 AzD2/DMSO のプローブ波長の違いによる過渡吸収信号

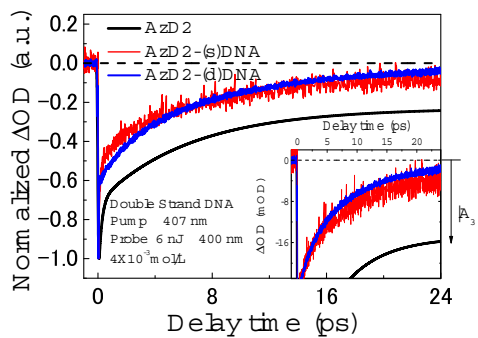


図 4.83 AzD2-(s)DNA, AzD2-(d)DNA, AzD2 の過渡吸収信号

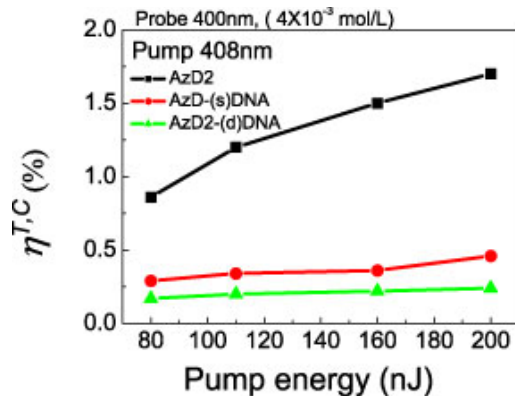


図 4.84 光異性化率の励起エネルギー依存性

速度定数 $k_{2,1}^{T,I}$ を持っていることがわかる。 τ_1 のこの結果は、DNA 塩基から AzD2 への非常に速い分子内電子移動によると考えられる。これは、光異性体+DNA の系では初めての観測例である。一方、シス異性体生成時間は大きく変わらない(6~7 ps)という、興味ある結果を示している。1パルス当たりの光異性化率 $\eta^{T,C}$ の大きさは、AzD2 (1.2%) > AzD2-(s)DNA (0.36%) > AzD-(d)DNA (0.22%)であり、CW ランプ励起した光異性化量子収率測定結果と大きさの順は一致している。また、3種類すべての試料に対して、励起エネルギーの増加と共に $|A_3|$ が増加している。この結果もレート方程式結果と一致し、1パルスあたりの光異性化率 $\eta^{T,C}$ が励起エネルギーと共に増加することを意味する。

4.2.2.2 DNA ハイブリダイゼーションの高効率光スイッチング技術とその応用 (名古屋大学)

遺伝子発現の外部刺激による制御は、未知の遺伝子やタンパク質の生体内での機能解析や遺伝子治療への応用、更には近年勃興しつつある合成生物学への展開が期待できることから世界中で活発な研究が行われている。外部刺激の中でも光刺激は1) 反応系を汚染しない、2) 局所的な励起が可能、であることから、部位特異的な遺伝子治療や細胞内で特定の遺伝子発現の時空間的制御が実現できる。我々のグループでは、1) 二重鎖の形成と解離の光制御、2) 光応答性プロモーターによる転写反応の光制御 を可能にする光応答性 DNA を開発し、遺伝子発現の可逆的光制御を目指した。

(a). 二重鎖形成と解離の光制御を可能にする光応答性 DNA の設計[6,10-12,16-20]

ハイブリダイゼーション (二重鎖形成) は DNA の根幹を成す超分子性であり、DNA

を基質とする多くの酵素がハイブリダイゼーションに関与している。従って二重鎖形成と解離が光照射のみで制御できれば、例えばアンチセンス法による遺伝子発現の光制御が期待できる。我々のグループでは、既に D-threoninol をリンカーに使用してアゾベンゼンを DNA 中に導入することで、紫外光-可視光照射による二重鎖の形成と解離を実現している (図 4.86)。すなわち、可視光照射でアゾベンゼンが *trans*-体に異性化すると二重鎖を形成し、紫外光照射で *cis*-体に異性化すると二重鎖が解離する。しかしこれまでに開発した光応答性 DNA の光制御効率は必ずしも高くなく、ハイブリダイゼーションの十分な光制御のためには、多数のアゾベンゼンを DNA 中に導入する必要がある。そこで少ない数でも十分な光制御を実現するため、アゾベンゼンの化学修飾を行った。

高効率な光スイッチングのためには、アゾベンゼンの *trans-cis* 異性化に伴う融解温度 T_m を増大させる必要がある。NMR による構造解析から、平面構造の *trans*-体が隣接する塩基対間にインターカレートすることでスタッキング相互作用により二重鎖を安定化するのに対し、非平面構造の *cis*-体では立体障害によって塩基対形成を阻害するために二重鎖

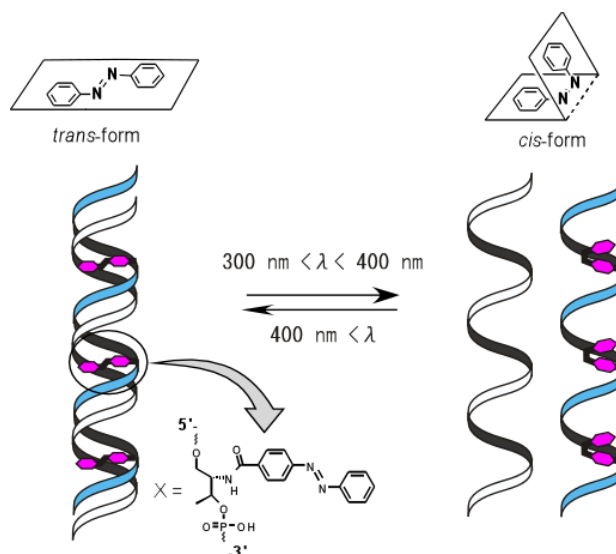


図 4.86 アゾベンゼンを導入した光応答性 DNA による DNA 二重鎖の形成と解離の光制御

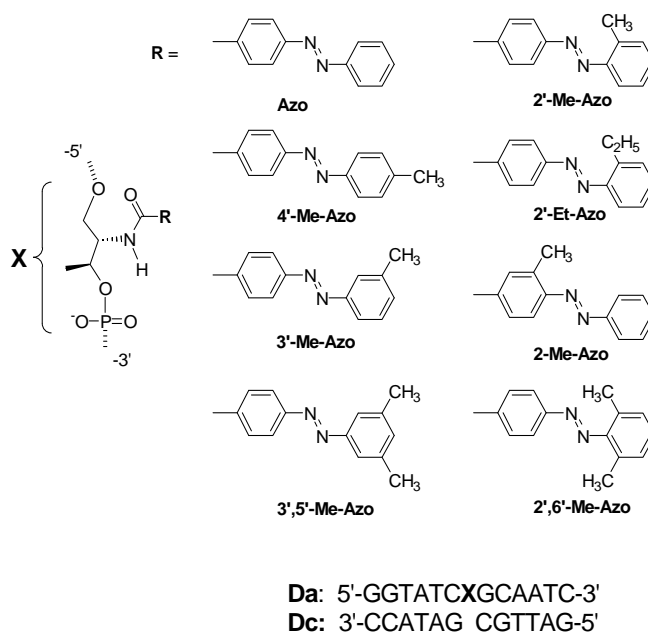


図 4.87 本研究で合成したアルキル基修飾アゾベンゼン

を不安定化することが明らかとなっている。したがって高効率な光制御のためには、*trans*-体での安定化と *cis*-体での不安定化を同時に実現する分子設計を行う必要がある。チミジン (T) とデオキシウリジン (U) では、両方ともアデニン(A)に対して全く同一の相補的な水素結合サイトを持つにもかかわらず、Tの方が大きく二重鎖を安定化することが知られている。これは5位のメチル基が疎水相互作用を誘発するためスタッキング相互作用が強くなるためである。そこで、アゾベンゼンにメチル基を導入することで、*trans*-体での二重鎖の安定化を狙った。この場合非平面構造の *cis* 体では導入したメチル基が、より大きな立体障害を誘発するので二重鎖の不安定化 (T_m の低下) が期待できる。図 4.87 に本研究で合成したアゾベンゼンを、表 4.3 に各種アゾベンゼン導入 DNA 二重鎖の T_m を載せる。*para*-位修飾は *trans-cis* 異性化に伴う T_m の変化 (ΔT_m) を低下させたが、*ortho*-位修飾は期待通り *trans*-体での安定化、*cis*-体での不安定化を実現し、 ΔT_m の大幅な向上を達成した。特に 2',6'-Me-Azo では、従来の無置換の Azo と比較して3倍近く ΔT_m が向上した。本研究で得られた新規アゾベンゼンを使用すれば、従来の無置換のアゾベンゼンと比較して2倍以上の光制御効率が期待できる。

更に興味深いことに光制御効率の高かった 2',6'-Me-Azo は、*cis*-体から *trans*-体への熱異性化も抑制されていることが判明した。図 4.88 に各種アゾベンゼンを導入した光応答性DNAの熱異性化の半減期を示す。アルキル基修飾は導入位置によらず熱異性化を促進したが、カルボキシル基から遠い側のベンゼン環の2つの *ortho* 位をメチル基修飾したアゾベンゼン(2',6'-Me-Azo)のみ特異的に抑制されていた。

以上のように、二つの *ortho* 位をアルキル基修飾することで、光制御能と *cis*-体の熱安定性の両立した新規アゾベンゼンの合成に成功した。

表 4.1 アゾベンゼン上のアルキル基修飾の位置が、Da/Dc 二重鎖の *trans-cis* 異性化に伴う T_m の変化に及ぼす効果

Azobenzene	$T_m / ^\circ\text{C}$ [a]		
	<i>trans</i>	<i>cis</i>	ΔT_m [b]
Azo	48.9	43.2	5.7
4'-Me-Azo	46.8	45.4	1.4
3'-Me-Azo	49.7	44.8	4.9
2'-Me-Azo	50.7	40.1	10.6
2'-Et-Azo	49.6	39.8	9.8
2-Me-Azo	48.8	39.3	9.8
3',5'-Me-Azo	49.0	44.4	4.6
2',6'-Me-Azo	50.9	36.3	14.6

^a 溶液条件: [Da] = [Dc] = 5 μM , [NaCl] = 0.1 M, pH 7.0 (10 mM リン酸バッファー).

^b *cis-trans* 光異性化に伴う T_m の変化

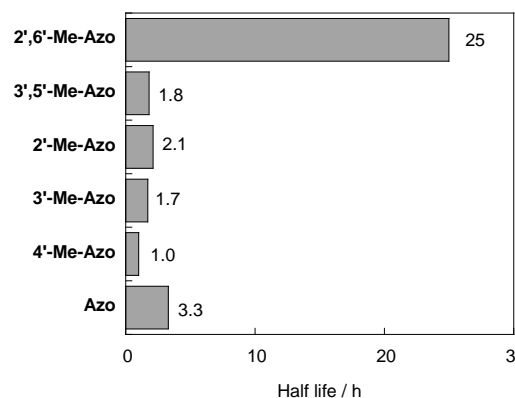


図 4.88 *cis*-アゾベンゼンの *trans*-体への熱異性化の半減期

測定条件: 0.1 M NaCl, pH 7.0 (10 mM phosphate buffer). [Da] = 20 μM , 60 $^\circ\text{C}$

(b). アゾベンゼン残基の多数導入による二重鎖形成と解離の完全な光制御 [25-30]

光応答性 DNA を実際の酵素反応に応用するためには、15-20mer 程度の DNA 二重鎖をほぼ完全に光制御する必要がある。そこで、DNA 二重鎖中に多数のアゾベンゼンの導入を検討した。まずは、図 4.89 に示すように、20mer の DNA にアゾベンゼンを 9mer 導入した Wedge 型光応答性 DNA(Azo-9/C 二重鎖)を設計したところ、*trans* 体での T_m が 57.8 $^\circ\text{C}$ だったのに対し *cis* 体では 28.9 $^\circ\text{C}$ と、 T_m が 30 $^\circ\text{C}$ 近く変化した。その結果、40 $^\circ\text{C}$ 付近では最大で 85%の二重鎖の光制御を実現できた。またアゾベンゼンの無い天然の

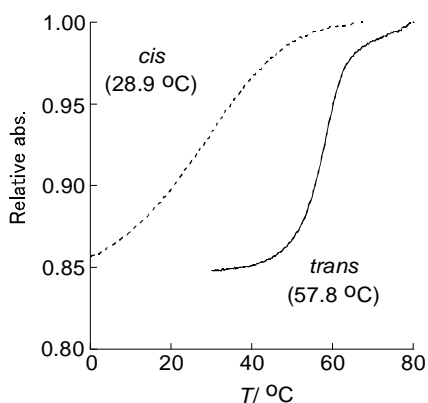


図 4.89 9mer のアゾベンゼン残基を含む wedge 型 Azo-9/C 二重鎖の pH 8 における光制御挙動 (10 mM Tris-HCl バッファー、10 mM MgCl₂, 50 mM NaCl)

Azo-9:

5'-CTXTTAAAXGAXAGXGAXGAXTAXTAXCC-3'
C: 3'-GAAATTCCTCCTCTATATGG-5'

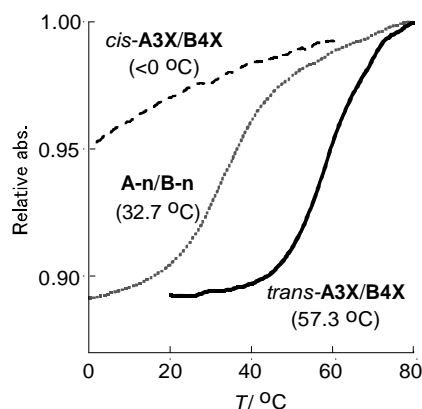


図 4.90 7mer のアゾベンゼン残基を含む IW 型 A3X/B4X と天然の A-n/B-n 二重鎖の、融解温度曲線 (pH 7.0, 10 mM リン酸バッファー, 100 mM NaCl).

A3X: 5'-CGTXTAXGTXTC A-3'

B4X: 3'-GCXAAXTCXAAXGT-5'

A-n/B-n:

5'-CGTTAGTTCA-3' / 3'-GCAATCAAGT-5'

DNA 二重鎖の T_m は 57.1°C であったことから、*trans* 体では W-motif 化による二重鎖の不安定化は無いことが判った。W-motif では相補鎖は天然の DNA なので、DNA が関与する天然の酵素反応の光制御に最適である。DNA が天然酵素の直接の基質となる系でなければ相補鎖が天然の DNA である必然性は無く、両方の鎖にアゾベンゼンを導入した Interstrand-wedge (IW) motif が適用できる。この場合 W-motif よりも多数のアゾベンゼンが導入可能になるので二重鎖の形成と解離の完全な On-Off 光制御が実現できた。図 4.90 に示すように、10 mer の DNA に Interstrand wedge 型で 7mer のアゾベンゼンを導入した場合には (A3X/B4X)、*trans* 体の T_m は 57.3°C と対応する Native の 10 mer の二重鎖の T_m (A-n/B-n, 32.7°C) を遙かに凌駕した。一方 *cis* 体の T_m は測定不能なほど低く、*trans-cis* 異性化で二重鎖形成の完全な光制御が実現できた。この IW-motif を使うことでヘアピンランダムコイル遷移の完全な光制御など、光駆動型単分子 DNA 分子マシンの構築が実現できた。更には、DNA エンザイムによる RNA 切断の可逆的 on-off スwitchングも実現した。

4.2.2.3 遺伝子発現の光制御の実現 (名古屋大学)

(a). 光応答性プロモーターによる転写反応の光制御 [33-36]

遺伝子発現は、RNA ポリメラーゼがプロモーター部位に結合した後その下流にある DNA の塩基配列をメッセンジャーRNA(m-RNA)としてコピー (転写) することから始まる。従って図 4.91 に示すように、この転写段階を光照射で On-Off スwitchングすることでも、遺伝子発現の光制御が可能になる。我々はこれまでにアゾベンゼンを導入した光応答性 T7 プロモーターを構築し、T7 RNA ポリメラーゼによる転写の光スウィッチングに成功している。ここでは、光応答性 T7 プロモーターを組み込んだ光応答性緑色蛍光性タンパク質 (GFP) 遺伝子を構築し、タンパク質を生成する翻訳までの光制御、すなわち遺伝子発現の *in vitro* での光スウィッチングを目指す。

光応答性 GFP 遺伝子の作製方法を図 4.92 に示す。まず、PCR によりアゾベンゼンを含む T7 プロモーター配列 (センス鎖側) と GFP 遺伝子を繋ぐ。次にライゲーションにより full-match 二重鎖のアゾベンゼン導入 T7 プロモーターを含む光応答性 GFP 遺伝子を構築する。具体的には、2 つのアゾベンゼンを導入した DNA を上流側のプライマー

(Primer L) に用いて PCR を行い、GFP 遺伝子を増幅すると同時にアゾベンゼンを導入した。DNA ポリメラーゼは、アゾベンゼンの導入位置の手前で伸長反応が停止する

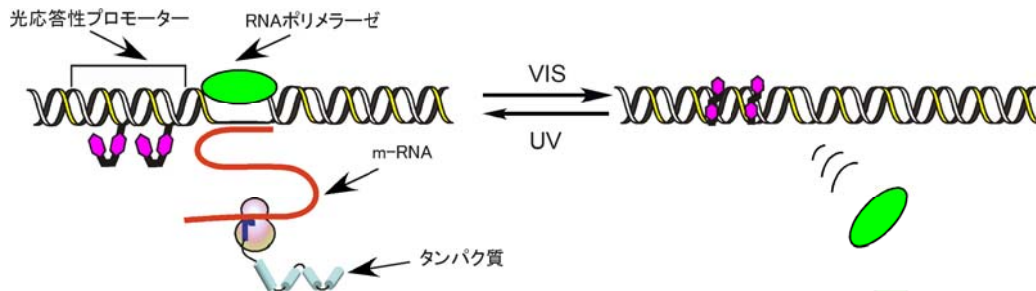


図 4.91 光応答性プロモーターによる遺伝子発現の光制御の模式図

Phusion を使用した。PCR 産物のオーバーハング部分に相補的な DNA (Com24) と伸長反応が停止した鎖とのライゲーションは、T4 DNA リガーゼを用いて行った。最後に、作製した DNA に 330~350 nm の紫外光 (UV) と 400 nm 以上の可視光 (Vis) をそれぞれ照射し、無細胞タンパク質合成システムである PURESYSYSTEM を用いて発現させた。遺伝子発現の光制御効果は、GFP タンパク質が発する緑色蛍光の強度 (発現量) の違いにより評価した。

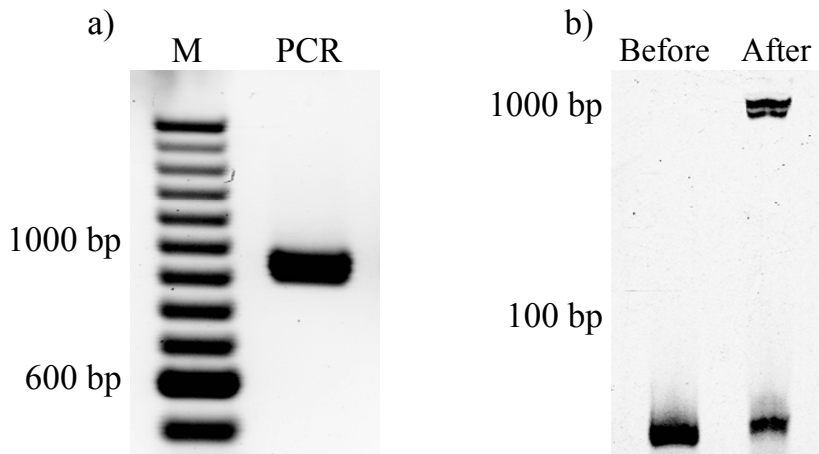


図 4.92 PCR 産物の電気泳動写真(a)と、ライゲーション後の泳動写真(b)

まず、ポリメラーゼによる伸長反応が狙い通りにアゾベンゼン部位の手前で停止するかどうかから調べた。アゾベンゼンを導入した短いオリゴ DNA をテンプレートとして伸長反応を行った結果、Fidelity がより高い *Phusion* と *Pfu* DNA ポリメラーゼの場合は、狙った位置で停止した。興味深いことに、*Tth* DNA ポリメラーゼを用いた場合、1 つ目のアゾベンゼン部位を乗り越え、2 つ目のアゾベンゼン部位で停止した。*Phusion* DNA ポリメラーゼを用いて PCR を行った結果、十分な増幅ができ、アゾベンゼンを導入した長鎖 DNA が得られた (図 4.92(a))。次に、FITC 標識したオリゴ DNA を用いて T4 DNA リガーゼによる PCR 産物とのライゲーションを行った。ゲル電気泳動で調べた結果、移動度のかなり遅いバンドが現れると同時に、短い DNA に対応するバンド強度が減少したことから、PCR 産物とのライゲーションが効率よくできたことが分かった (図 4.92(b))。勿論、付加的に導入しているアゾベンゼンの部位が天然の DNA と比較して構造が大きく異なるため、このライゲーションはネイティブ DNA の場合と比較するとかなり遅かった。しかしにもかかわらず、ライゲーション効率は驚くべきことに 80% を越えていた (図 4.92(b))。ニックの周辺に 4 つのミスマッチがある場合でもライゲーション

ンができることが報告されていることから、T4 DNA リガーゼは基質の構造に対して許容度が高いことが、アゾベンゼン導入 DNA でもライゲーション可能な要因の一つだと考えられる。

次に標識していない Com24 と PCR 産物のライゲーションを行い、大量の光応答性 GFP 遺伝子を作製した。作製したアゾベンゼン導入 GFP 遺伝子を用いて、*in vitro* における遺伝子発現の光制御について検討した。DNA に可視光を 1 min 照射した場合は、GFP の発現はほとんどみられなかった(図 4.93 点線)。興味深いことに DNA に紫外光を 5 min 照射した後では、遺伝子発現が促進され、発現量は可視光照射時の 16 倍もあった(図 4.93 実線)。即ち、図 4.91 に模式的に示したように、光照射のみで遺伝子発現を“オン”または“オフ”にスイッチングすることが可能になった。また、構築した光応答性 DNA の T7 RNA ポリメラーゼによる転写反応を行った結果、mRNA の生成量も光照射により 10 倍以上の差があった。従って、光照射による遺伝子発現効率の違いは、生成した mRNA 量の違いに由来していることが明らかとなった。

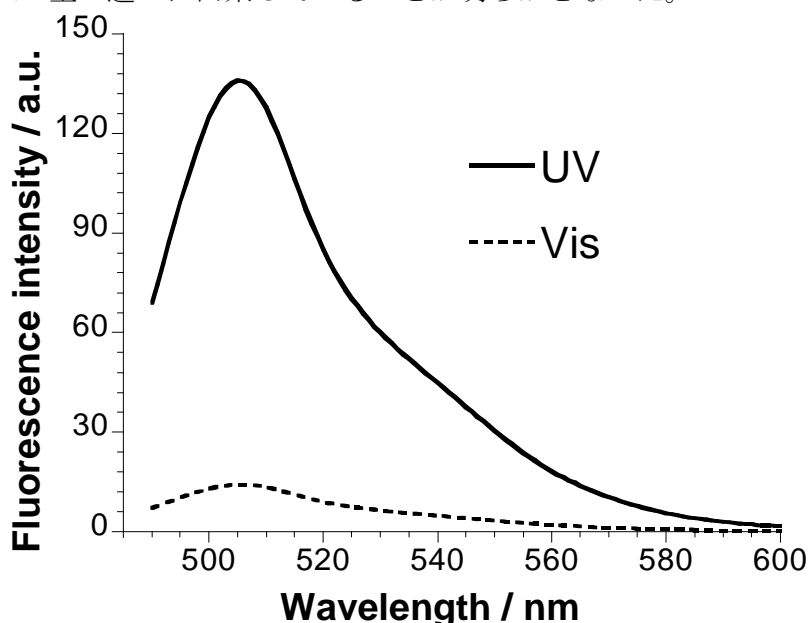


図 4.93 UV光(実線)および可視光(点線)照射後の GFP タンパク質からの蛍光

以上のように、PCR とライゲーションを利用することでアゾベンゼンを導入した長鎖 DNA の簡易作製方法を開発した。更に、作製したプロモーター部位にアゾベンゼンを導入した光応答性 GFP 遺伝子により、転写・翻訳の高効率な光スイッチングが *in vitro* で実現出来た。更に、可視光のみに応答する 4'-メチルチオアゾベンゼンを使用することで、UV 光による損傷なしに光制御することにも成功した。

§ 5 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内(和文)誌 0 件、国際(欧文)誌 42 件)

1. S. Nakamura, N. Takasawa, Y. Koyamada, H. Sone, L. Xu, R. Morita, M. Yamashita, "Extended finite difference time domain analysis of induced phase modulation and four-wave mixing between two-color femtosecond laser pulses in a silica fiber with different initial delays" *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 7453-7459 (2005).
2. Y. Deng, Z. Wu, L. Chai, C. Wang, K. Yamane, R. Morita, M. Yamashita, Z. Zhang, "Wavelet-transform analysis of spectral shearing interferometry for phase reconstruction of femtosecond optical pulses" *Opt. Express* **13**, 2120-2126 (2005).
3. M. Adachi, K. Yamane, R. Morita, M. Yamashita, "Sub-5-fs pulse compression of laser output using photonic crystal fiber with short zero-dispersion wavelength" *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, L1423-L1425 (2005).
4. Y. Mizuta, M. Nagasawa, M. Ohtani, M. Yamashita, "Nonlinear propagation analysis of few-optical-cycle pulses for subfemtosecond compression and carrier envelope phase effect" *Phys. Rev. A* **72**, 063802 (2005).
5. M. Yamashita, K. Yamane, R. Morita, "Quasi-automatic phase-control technique for chirp compensation of pulses with over-one-octave bandwidth - Generation of few- to mono-cycle optical pulses" *IEEE J. Select. Top. In Quantum Electron.* **12**, 213-222 (2006).
6. H. Kashida, H. Asanuma, M. Komiyama, "Insertion of two pyrene moieties to oligodeoxyribonucleotides for the efficient detection of insertion/deletion polymorphisms" *Chem. Commun.* 2768-2770 (2006).
7. E. Matsubara, K. Yamane, T. Sekikawa, M. Yamashita, "Generation of 2.6 fs optical pulses using induced-phase-modulation in a gas-filled hollow fiber" *J. Opt. Soc. Am. B* **24**, 985-989 (2007).
8. K. Hazu, T. Sekikawa, M. Yamashita, "Spatial light modulator with an over-two-octave bandwidth from ultraviolet to near infrared" *Opt. Lett.* **32**, 3318-3320 (2007).
9. K. Hazu, K. Narita, T. Sekikawa, M. Yamashita, "Automatic phase compensation for extremely short optical pulse generation using wavelet transform" *IEEE J. Quantum Electron.* **43**, 1218-1226 (2007).
10. H. Asanuma, X. G. Liang, H. Nishioka, D. Matsunaga, M. Liu, M. Komiyama, "Synthesis of azobenzene-tethered DNA for reversible photo-regulation of DNA functions: hybridization and transcription" *Nature Protocols* **2**, 203-212 (2007).
11. H. Nishioka, X.G. Liang, H. Kashida, H. Asanuma, "2',6'-Dimethylazobenzene as an efficient and thermo-stable photo-regulator for the photoregulation of DNA hybridization" *Chem. Commun.* 4354-4356 (2007).
12. H. Kashida, T. Takatsu, H. Asanuma, "Detection of genetic polymorphisms with high sensitivity by DNA-perylene conjugate" *Tetrahedron Lett.* **48**, 6759-6762 (2007).
13. E. Matsubara, T. Sekikawa, M. Yamashita, "Generation of ultrashort optical pulses using multiple coherent anti-Stokes Raman scattering in a crystal at room temperature" *Appl. Phys. Lett.* **92**, 071104 (2008).

14. K. Yamane, T. Tanigawa, T. Sekikawa, M. Yamashita, "Angularly-dispersed optical parametric amplification of optical pulses with one-octave bandwidth toward monocycle regime" *Opt. Express* **16**, 18345-18353 (2008).
15. T. Sekikawa, T. Okamoto, E. Haraguchi, M. Yamashita, T. Nakajima, "Two-photon resonant excitation of a doubly excited state in He atoms by high-harmonic pulses" *Opt. Express* **16**, 21922-21929 (2008).
16. X. G. Liang, H. Nishioka, N. Takenaka, H. Asanuma, "A DNA Nanomachine Powered by Light Irradiation" *ChemBioChem* **9**, 702-705 (2008).
17. X. G. Liang, N. Takenaka, H. Nishioka, H. Asanuma, "Molecular design for reversing the photoswitching mode of turning ON and OFF DNA hybridization" *Chem. Asian J.* **3**, 553-560 (2008).
18. X. G. Liang, M.; Komiyama, H. Asanuma, "Diastereomer separation of azobenzene-tethered oligodeoxyribonucleotides and determination of their absolute configurations by enzymatic digestion" *Nucleosides, Nucleotides & Nucleic Acids* **27**, 332-350 (2008).
19. H. Asanuma, Y. Hara, A. Noguchi, K. Sano, H. Kashida, "Postsynthetic modification of DNA via threoninol on a solid support by means of allylic protection" *Tetrahedron Lett.* **49**, 5144-5146 (2008).
20. H. Kashida, T. Fujii, H. Asanuma, "Threoninol as a scaffold of dyes (threoninol-nucleotide) and their stable interstrand clustering in duplexes" *Org. Biomol. Chem.* **6**, 2892-2899 (2008).
21. E. Haraguchi, K. Sato, T. Tanigawa, M. Yamashita, T. Sekikawa, "Efficient compression of carrier-envelope phase-locked laser pulses to 5.2 fs using an Al-coated hollow fiber" *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, 010213 (2009).
22. A. Yamaguchi, N. Nakagawa, K. Igarashi, T. Sekikawa, H. Nishioka, H. Asanuma, M. Yamashita, "Photoisomerization dynamics study on cis-azobenzene derivative using ultraviolet-to-visible tunable femtosecond pulses" *Appl. Surf. Sci.* **255**, 9864-9868 (2009).
23. T. Tanigawa, Y. Sakakibara, S. Fang, T. Sekikawa, M. Yamashita, "Spatial light modulator of 648 pixels with liquid crystal transparent from ultraviolet to near-infrared and its chirp compensation application" *Opt. Lett.* **34**, 1696-1698 (2009).
24. E. Matsubara, Y. Kawamoto, T. Sekikawa, M. Yamashita, "Generation of ultrashort optical pulses in the 10 fs regime using multicolor Raman sidebands in KTaO₃" *Opt. Lett.* **34**, 1837-1839 (2009).
25. H. Kashida, K. Sano, Y. Hara, H. Asanuma, "Modulation of pKa of brooker's merocyanine by DNA hybridization" *Bioconjugate Chem.* **20**, 258-265 (2009).
26. H. Kashida, T. Takatsu, T. Fujii, K. Sekiguchi, X. G. Liang, K. Niwa, T. Takase, Y. Yoshida, H. Asanuma, "In-stem molecular beacon containing a pseudo base pair of threoninol nucleotides for removal of background emission" *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 7044-7047 (2009).
27. T. Fujii, Kashida H., H. Asanuma, "Analysis of coherent heteroclustering of different dyes by use of threoninol-nucleotides for comparison with the molecular exciton theory" *Chem. Eur. J.* **15**, 10092-10102 (2009).
28. H. Kashida, H. Ito, T. Fujii, T. Hayashi, H. Asanuma, "Positively charged base surrogate for highly stable "base-pairing" through electrostatic and stacking interactions" *J. Am. Chem. Soc.*

131, 9928-9930 (2009).

29. X. G. Liang, T. Mochizuki, H. Asanuma, "A supra-photoswitch involving sandwiched DNA base pairs and azobenzenes for light-driven nanostructures and nanodevices" *Small* **5**, 1761-1768 (2009).
30. X. Liang, H. Nishioka, N. Takenaka, H. Asanuma, "Construction of photon-fueled dna nanomachines by tethering azobenzenes as engines" *Lecture Note in Computer Science* **5347**, 21-32 (2009).
31. J. Zhu, T. Tanigawa, T. Chen, S. Fang, K. Yamane, T. Sekikawa, M. Yamashita, "Ultrabroadband spectral amplitude modulation using a liquid crystal spectral light modulator with ultraviolet-to-near-infrared bandwidth" *Appl. Opt.* **49**, 350-357 (2010).
32. S. Fang, T. Tanigawa, K. L. Ishikawa, N. Karasawa, M. Yamashita, "Isolated attosecond pulse generation by monocycle pumping : the use of a harmonic region with the minimum dispersion" *J. Opt. Soc. Am. B*, 1-9 (2011).
33. S. Fang, K. Yamane, J. Zhu, C. Zhou, Z. Zhang, M. Yamashita, "Generation of sub-900 μ J supercontinuum with a two-octave bandwidth based on induced phase modulation in argon-filled hollow fiber" *IEEE Photonics Technology Letters*, 2011, in press.
34. J. Zhu, S. Fang, K. Yamane, M. Yamashita, "Frequency-varying spectral shear interferometry for characterization of extremely short attosecond pulse" *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 2011, in press.
35. T. Tanigawa, K. Yamane, N. Karasawa, M. Yamashita, "Optical parametric amplifier pumped at 266-nm toward ultrashort near-ultraviolet gigawatt pulses", *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, accepted.
36. K. Yamane, M. Katayose, M. Yamashita, "Spectral phase characterization of two-octave bandwidth pulses by two-dimensional spectral shearing interferometry based on noncollinear phase matching with external pulse pair" *IEEE Photonics Technology Letters*, 2011, in press.
37. T. Chen, K. Igarashi, K. Nakagawa, K. Yamane, T. Fujii, H. Asanuma, M. Yamashita, "Femtosecond photoisomerization of azobenzene-derivative binding to DNA" *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, in press.
38. T. Chen, A. Yamaguchi, K. Igarashi, N. Nakagawa, H. Nishioka, H. Asanuma, M. Yamashita, "Ultrafast photoisomerization and its single-shot pump pulse efficiency of trans-azobenzene derivative: compound for photosensitive DNA" *Opt. Commun.* in press.
39. M. Zhou, X. G. Liang, T. Mochizuki, H. Asanuma, "A light-driven DNA nanomachine for efficiently photoswitching RNA digestion" *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 2167-2170 (2010).
40. H. Nishioka, X. G. Liang, H. Asanuma, "Effect of the ortho modification of azobenzene on the photoregulatory efficiency of DNA hybridization and thermal stability of its cis-form" *Chem. Eur. J.* **16**, 2054-2062 (2010).
41. H. Kashida, T. Takatsu, K. Sekiguchi, H. Asanuma, "An efficient FRET between pyrene and perylene assembled in a DNA duplex and its potential for discriminating single base changes" *Chem. Eur. J.* **16**, 2479-2486 (2010).
42. X. G. Liang, H. Nishioka, T. Mochizuki, H. Asanuma, "An interstrand-wedged duplex composed of alternating DNA base pairs and covalently attached intercalators" *J. Mater. Chem.* **20**, 575-581 (2010).

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

1. 山下幹雄、「レーザーハンドブック 11-1 非線形屈折率」オーム社、152-157、(2005).
2. 吉富大、宮本直樹、関川太郎、金井輝人、渡部俊太郎、「アダプティブ光学素子を用いた高輝度軟 X 線発生ー遺伝的アルゴリズムで最適波面を探るー」光アライアンス、17 巻、30—34 (2006).
3. 山下幹雄、「フェムト秒テクノロジー 【基礎と応用】 7 章 モノサイクル域光パルス圧縮」化学同人、60-69、(2006).
4. 関川太郎、「超短光パルス」パリティ、1 月号、6 月 8 日 (2007).
5. 山下幹雄、山根啓作、森田隆二、「モノサイクル域光パルス圧縮」応用物理、第 76 巻、第 2 号、154-159 (2007).
6. 山根啓作、山下幹雄、「キャリアエンベロープ位相安定化モノサイクル光の発生」光学会誌、第 36 巻、第 2 号、88-90 (2007).
7. K. Narita, M Adachi, R. Morita, M. Yamashita, "Complete automatic phase compensation for a-few-cycle pulses" *Ultrafast Optics V*, 397-401 (Springer, Berlin, 2007).
8. E. Matsubara, T. Naoi, T. Kito, E. Haraguchi, T. Sekikawa, M. Yamashita, "Generation of sub 3-fs optical pulses using induced phase modulation an Ar-gas-filled hollow fiber" *Ultrafast Phenomena XV*, 113-115 (Springer, Berlin, 2007).
9. A. Iwasaki, N. Nakagawa, T. Sekikawa, M. Yamashita, "Ultrafast dynamics and coherent control of DNA-Azobenzene molecules-application of latest ultrafast laser technology" *Next Generation of Photonics and Media Technology*, J. Yoshihara and H. Sasabe (eds.), (Matsuura Printing Co., Chitose, Japan, 2007).
10. X.G. Liang, K. Fujioka, Y. Tsuda, R. Wakuda, H. Asanuma, "Construction of a photo-switchable gene for turning on and off gene expression with light irradiation" *Nucleic Acids Res. Symp. Ser.* **52**, 19-20 (2008).
11. X.G. Liang, N. Takenaka, H. Nishioka, H. Asanuma, "Light driven open/close operation of an azobenzene-modified DNA nano-pincette" *Nucleic Acids Res. Symp. Ser.* **52**, 697-698 (2008).
12. H. Kashida, H. Itoh, T. Fujii, H. Asanuma, "Incorporation of cationic dyes into DNA for distinct stabilization of duplex" *Nucleic Acids Symp. Ser.* **52**, 701-702 (2008).
13. T. Fujii, H. Kashida, H. Asanuma, "Preparation of coherent hetero clusters with threoninol scaffold" *Nucleic Acids Symp. Ser.* **52**, 699-700 (2008).
14. T. Tanigawa, K. Yamane, T. Sekikawa, M. Yamashita, "Nonlinear optical parametric amplification pumped by the third harmonics of a Ti:sapphire laser" *Ultrafast Phenomena XVI*, 759-761 (Springer, Berlin, 2009).
15. E. Matsubara, T. Sekikawa, M. Yamashita, "Generation of ultrashort optical pulses using multiple coherent anti-Stokes Raman scattering in a crystal and observation of the Raman phase" *Ultrafast Phenomena XVI*, 828-830 (Springer, Berlin, 2009).
16. K. Hazu, T. Tanigawa, N. Nakagawa, Y. Sakakibara, Sh. B. Fang, T. Sekikawa, M. Yamashita,

- "Two dimension spatial light modulator with an over-two-octave bandwidth for high-powered mono-cycle optical pulses" *Ultrafast Phenomena XVI*, 899-901 (Springer, Berlin, 2009).
17. H. Kashida, X.G. Liang, H. Asanuma, "Rational design of functional DNA with a non-ribose acyclic scaffold" *Curr. Org. Chem.* **13**, 1065-1084 (2009).
 18. X.G. Liang, T. Mochizuki, H. Nishioka, H. Asanuma, "Line up base pairs and intercalators one by one in a stable duplex" *Nucleic Acids Symp. Ser.* **53**, 189-190 (2009).
 19. H. Kashida, T. Takatsu, H. Asanuma, "Efficient energy transfer from pyrene to perylene assembled inside DNA duplex" *Nucleic Acids Symp. Ser.* **53**, 29-30 (2009).
 20. 浅沼浩之、梁興国 「DNA のダイナミックな光制御」超分子サイエンス&テクノロジー —基礎からイノベーションまで—、国武豊喜監修、エヌ・ティー・エス 941-948 (2009).
 21. 西岡英則、浅沼浩之、「DNAを切断するはさみ」化学 **64**, 70-71 (2009).
 22. F. Tanaka, T. Mochizuki, X. G. Liang, H. Asanuma, S. Tanaka, K. Suzuki, S. Kitamura, A. Nishikawa, K. Ui-Tei, M. Hagiya, "Robust and photo-controllable DNA capsules using azobenzenes." *Nano Lett.* **10**, 3560-3565 (2010).
 23. X. G. Liang, R. Wakuda, K. Fujioka, H. Asanuma, "Photoregulation of DNA transcription by using photoresponsive T7 promoters and clarification of its mechanism." *FEBS J.* **277**, 1551-1561 (2010). Selected as "Front Cover"
 24. M. G. Zhou, X. G. Liang, T. Mochizuki, H. Asanuma, "A light-driven DNA nanomachine for efficiently photoswitching RNA digestion." *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 2167-2170 (2010). Selected as "Hot paper" Highlighted in Chemistry World Highlighted in Nature **464**, 10 (2010).
 25. X. G. Liang, H. Nishioka, T. Mochizuki, H. Asanuma, "An interstrand-wedged duplex composed of alternating DNA base pairs and covalently attached intercalators." *J. Mater. Chem.* **20**, 575-581 (2010).
 26. X. G. Liang, T. Mochizuki, H. Asanuma, "A supra-photoswitch involving sandwiched DNA base pairs and azobenzenes for light-driven nanostructures and nanodevices." *Small* **5**, 1761-1768 (2009). Selected as "Front Cover"
 27. K. Yamane, T. Tanigawa, M. Yamashita "The development of angularly-dispersed non-collinear optical parametric amplifier for generation of high power optical pulses in monocycle regime" *Ultrafast Phenomena XVII* (Oxford University Press, Oxford, 2010) 727-729.
 28. J. Zhu, S. Fang, K. Yamane, T. Chen, M. Yamashita "Completely characterizing single attosecond pulses by the modified spectral phase interferometry" *Ultrafast Phenomena XVII* (Oxford University Press, Oxford, 2010) 889-891.
 29. T. Chen, K. Igarashi, A. Yamaguchi, N. Nakagawa, K. Yamane, T. Fujii, H. Asanuma, M. Yamashita "Femtosecond photoisomerization study on azobenzene-derivative bound by DNA" *Ultrafast Phenomena XVII* (Oxford University Press, Oxford, 2010) 505-507.
 30. 山下幹雄、「新しい芽はどこから？」レーザー研究、Vol. 39、2、78 (2011).

(3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

- ① 招待講演 (国内会議 24 件、国際会議 15 件)

1. M. Yamashita, "Qausi-automatic phase-control technique for chirp compensation of pulses with over-one-octave bandwidth ----generation of few- to mono-cycle optical pulses----" 関西光科学研究所研究会 (関西光科学研究所、京都府木津川市、2005. 12. 21).
2. 羽豆耕治、成田啓介、石川守幸、谷川崇、水田洋、山下幹雄、「極短光パルス応用のための汎用的な超広帯域自動チャープ補償」第2回超高速フォトニクスシンポジウム・第5回超高速光エレクトロニクス研究会(共催) (TEPIA、東京都港区、2006. 7. 20).
3. 森田隆二、「超短光パルスによる表面現象制御と非線形レーザー顕微鏡」第2回超高速フォトニクスシンポジウム・第5回超高速光エレクトロニクス研究会(共催) (TEPIA、東京都港区、2006. 7. 20).
4. 関川太郎、「アト秒パルスの現状と分光応用への道のり」日本物理学会 2006 年秋季大会 (千葉大学、千葉県千葉市、2006. 9. 25).
5. A. Iwasaki, N. Nakagawa, T. Sekikawa, H. Asanuma, M. Yamashita, "Ultrafast dynamics and coherent control of DNA-Azobenzene molecules-application of latest ultrafast laser technology" 7th Chitose International Forum on Photonics Science & Technology (Chitose Institute of Science and Technology (CIST) , Chitose, Japan, 2006. 11. 28).
6. H. Asanuma, "Azobenzene-tethered DNA as a photo-switching biodevice" 11th International Symposium on Colloidal and Molecular Electro-Optics (ELOPTO-2006) (Kyoto, Japan, 2006. 5. 23).
7. 浅沼浩之(名古屋大学)、「超分子デバイスとしての機能性DNA」, 第10回VBLシンポジウム, (名古屋大学名古屋市千種区、2006.10.16).
8. 山下幹雄、「モノサイクル域光の発生と応用」電子情報通信学会2007年ソサイエティ大会 (鳥取大学、鳥取県鳥取市、2007. 9. 10).
9. 浅沼浩之 「DNA の再構築 -リボースを使用しないオリゴヌクレオチドの機能化-」、FIBER シンポジウム、(神戸、2007. 6. 2).
10. H. Asanuma, "Molecular Assembly Prepared from DNA-Dye Conjugates", *International Mini-Symposium in Yamaguchi (Post-MMC12)* (Yamaguchi, Japan, 2007. 9. 1),.
11. 浅沼浩之 「情報を持った繊維:DNAファイバーの光機能化」、繊維学会夏季セミナー (宮崎シーガイアホテル、宮崎県宮崎市、2007. 9. 6).
12. M. Yamashita, "Monocycle Photonics -Field Control of Ultrashort Optical Pulses and its Application-" (Peking University, Peking, China, 2008. 3. 25).
13. T. Sekikawa, "Complete Characterization of High Harmonic Pulses by Spectral Shearing Interference of Photoelectron Wave Packets" Progress in Electromagnetics Research Symposium 2008 in Hangzhou (Hangzhou, China, 2008. 3. 26).
14. M. Yamashita, "Monocycle Photonics -Field Control of Ultrashort Optical Pulses and its Application-" (Xian Institute of Optics and Precise Mechanics, Xian, China, 2008. 3. 28).
15. 山下幹雄、「モノサイクルフォトニクスを目指して」理研-北大連携ワークショップ (理化学研究所、埼玉県和光市、2008. 4. 10).
16. 山下幹雄、「モノサイクルフォトニクスに向けて」第3回集積光デバイス技術研究会 (北海道登

- 別市、2008. 5. 14).
17. 山根啓作、谷川崇、関川太郎、山下幹雄、「モノサイクル域高強度光パルスの発生」第 5 回超高速光エレクトロニクス研究会 (北海道千歳市、2008. 8. 1).
 18. 松原英一、川本裕太、関川太郎、山下幹雄、「常温固体結晶における多段コヒーレントアンチストークスラマン光を用いた超短光パルス発生」第 5 回 超高速光エレクトロニクス研究会 (北海道千歳市、2008. 8. 1).
 19. T. Tanigawa, Y. Sakakibara, S. Fang, J. Zhu, T. Sekikawa, M. Yamashita, "Spatial light modulator with liquid crystal transparent in the spectral region from ultraviolet to near-infrared" 2nd Summer School International Photonics Cluster"Illumination, Imaging and Projection" (Humboldt-University of Berlin, Berlin, Germany, 2008. 8 27).
 20. 関川太郎、山根啓作、山下幹雄、「アト秒光パルス発生のための極短パルスレーザーの開発: 数サイクルからモノサイクルへ(30 分)」第 69 回応用物理学会学術講演会 (中部大学、愛知県春日井市、2008. 9. 3).
 21. 浅沼浩之、「リボースに頼らない DNA の光機能化」、機能性分子シンポジウム (つくば、2008. 1. 22).
 22. H. Asanuma, T. Fujii, H. Kashida, "Interstrand Clustering of Dyes in the DNA Duplex with Threoninol" *Eighth International Symposium on Biomimetic Materials Processing (BMMP-8)*, (Nagoya, Japan, 2008. 1. 21-24).
 23. 浅沼浩之、「DNA の再インストールによる光デバイス化」高分子エレクトロニクス研究会 (上智大学、2008. 6. 20).
 24. H. Asanuma, "Azobenzene-tethered promoter towards the photo-regulation of gene expression" *Japan-Korea Polymer Young Scientist Symposium* (Tsunan, Niigata, Japan, 2008. 10. 22-25).
 25. 浅沼浩之、「配列の差異を検出するインテリジェント DNA プローブの開発」第 39 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 (名古屋大学、2008. 11. 8).
 26. 梁興国、「DNA 二重鎖形成の光スイッチングを利用した光駆動ナノマシン」第 4 ナノテクノロジーセンター研究会 ～ナノテクノロジーの基盤研究から応用への展望～ (大阪大学産業科学研究所、大阪、2008. 11. 10-11).
 27. H. Asanuma, "Photoregulation of DNA functions by azobenzene-tethered oligonucleotides" *2nd NU-UM Joint Symposium on Macromolecular Material Science and Engineering in the 21st Century* (Univ. of Michigan, USA, 2008. 11. 24-25).
 28. 浅沼浩之、「非環状リンカーによる DNA の再インストール」、日本学術振興会第 174 委員会第 27 回研究会 (富士フイルム先進研、神奈川県、2008. 12. 10).
 29. 山根啓作、谷川崇、関川太郎、山下幹雄、「高強度モノサイクル域パルス光源の開発」レーザー学会学術講演会第 29 回年次大会 (徳島大学、徳島県徳島市、2009. 1. 10).
 30. 山下幹雄、「フィードバック型空間光変調器を利用したモノサイクル光パルス圧縮」第 2 回「先端光量子科学アライアンスセミナー」"フェムト秒レーザーパルス波形整形技術の基礎と新しい応用展開" (慶應義塾大学、神奈川県横浜市、2009. 3. 27).

31. K. Yamane, T. Tanigawa, T. Sekikawa, M. Yamashita, "Monocycle pulse generation and octave bandwidth amplification" CLEO/PR (Shanghai, China, 2009. 8. 31).
32. H. Asanuma, "Photoregulation of Gene Expression with Azobenzene-tethered Promoter", *Ninth International Symposium on biomimetic Materials Processing (BMMP-9)* (Nagoya Univ., Nagoya, Japan, 2009. 1. 20-23).
33. 浅沼浩之、「DNA を利用した光機能マテリアルの開発」平成 20 年度東海シンポジウム(名古屋国際会議場、名古屋、2009.1. 29-30).
34. 浅沼浩之、「光機能性インテリジェント DNA の設計と応用」第 29 回 PST-net 例会 (東京、2009.4.17).
35. H. Asanuma, M. Mochizuki, N. Takenaka, H. Nishioka, X. G. Liang, "Photo-driven DNA Nanomachine with New Duplex Motif Composed of Threoninol" International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT 2009) (Singapore, 2009. 6. 28 – 7. 3).
36. H. Asanuma, "Rational design of functional DNA with threoninol-nucleotides" Vielberth-Symposium on Functional Nucleic Acids (Regensburg, Germany, 2009. 9. 10-11).
37. 浅沼浩之、「Threoninol-nucleotides による DNA の再インストール」第 58 回高分子討論会 (熊本大学、熊本県熊本市、2009.9.16-18).
38. 浅沼浩之、「遺伝子発現の光制御を目指した光応答性 DNA の開発」第 30 回日本レーザー医学会総会 (グランドヒル市ヶ谷、2009.12.2-3).
39. H. Asanuma et al., "Design of in-stem molecular beacon (ISMB) with "threoninol nucleotide" for the discrimination of polymorphisms" *World Congress of Gene-2009 (WCG-2009)* (Foshan, China, 2009.12.1-7).

② 口頭発表 (国内会議 106 件、国際会議 20 件)

1. 成田啓介、足立宗之、谷川崇、山下幹雄、「ウェーブレット変換によるサイクル域光パルススペクトル位相補償の完全自動化」第 53 回応用物理学関係連合講演会 (武蔵工業大学 世田谷キャンパス、東京都世田谷区、2006. 3. 26).
2. 石川守幸、水田洋、成田啓介、山下幹雄、「ウェーブレット変換を用いた位相再生」第 53 回応用物理学関係連合講演会 (武蔵工業大学 世田谷キャンパス、東京都世田谷区、2006. 3. 26).
3. 松原英一、直井俊幸、森田隆二、山下幹雄、「誘起位相変調を利用したモノサイクル域光パルス発生 I」第 53 回応用物理学関係連合講演会 (武蔵工業大学 世田谷キャンパス、東京都世田谷区、2006. 3. 26).
4. 朝日陽彦、森竹俊仁、森田隆二、山下幹雄、「光第 2 高調波、CARS レーザー顕微鏡による植物細胞のイメージング」第 67 回応用物理学学会学術講演会 (立命館大学 びわこ・くさつキャンパス、滋賀県草津市、2006. 8. 29).
5. 森田大嗣、山城 崇、森田隆二、山下幹雄、「走査トンネル顕微鏡を用いた白金(111)面上アゾベンゼン分子の光誘起表面現象観測 II」第 67 回応用物理学学会学術講演会 (立命館大学

びわこ・くさつキャンパス、滋賀県草津市、2006. 8. 30).

6. 原口英介、谷川崇、松原英一、山根啓作、関川太郎、山下幹雄、「金属被膜中空ファイバーを用いた高効率パルス圧縮」第 67 回応用物理学会学術講演会 (立命館大学 びわこ・くさつキャンパス、滋賀県草津市、2006. 8. 31).
7. 松原英一、山根啓作、関川太郎、山下幹雄、「誘起位相変調を利用したモノサイクル域光パルス発生 II」第 67 回応用物理学会学術講演会 (立命館大学 びわこ・くさつキャンパス、滋賀県草津市、2006. 9. 1).
8. 松原英一、森田隆二、関川太郎、山下幹雄、「極限的光パルス発生に向けた常温固体結晶における高次 CARS 信号の角度分散補償」第 67 回応用物理学会学術講演会 (立命館大学 びわこ・くさつキャンパス、滋賀県草津市、2006. 9. 1).
9. 谷川崇、山根啓作、原口英介、岩崎純史、関川太郎、山下幹雄、「角度分散光パラメトリック増幅によるオクターブ光パルスの高出力化」第 67 回応用物理学会学術講演会 (立命館大学 びわこ・くさつキャンパス、滋賀県草津市、2006. 9. 1).
10. 山根啓作、岩崎純史、谷川崇、関川太郎、山下幹雄、「中空ファイバー出射光パルスの光パラメトリック増幅」第 67 回応用物理学会学術講演会 (立命館大学 びわこ・くさつキャンパス、滋賀県草津市、2006. 9. 1).
11. 中川直也、岩崎純史、Dongqing Pang、関川太郎、浅沼浩之、山下幹雄、「アゾベンゼン光異性化反応制御に用いる紫外フェムト秒パルス光源の開発」第 67 回応用物理学会学術講演会 (立命館大学 びわこ・くさつキャンパス、滋賀県草津市、2006. 9. 1).
12. 羽豆耕治、成田啓介、水田洋、関川太郎、山下幹雄、「新規 SLM を用いた極短光パルス圧縮におけるスペクトル位相補償」2006 年日本液晶学会討論会 (秋田大学 手形キャンパス、秋田県秋田市、2006. 9. 12).
13. 岩崎 純史、中川 直也、Dongqing Pang、関川太郎、山下幹雄、「DNA-アゾベンゼン分子の紫外フェムト秒パルスを用いた量子制御」Optics & Photonics Japan 2006 (学術総合センター (一橋記念講堂)、東京都千代田区、2006. 11. 9).
14. M. Yamashita, "Generation, control and application of few- to mono-optical-cycle fields" Workshop on Photons and Spins ~ Their Generation, Manipulation, and Detection ~ (Hokkaido University, Sapporo, Hokkaido, 2006. 12. 12).
15. 西岡英則、榎田啓、小宮山真、梁興国、浅沼浩之、「DNA 二重鎖形成の効率的な光制御を目指したアゾベンゼン誘導体の設計」生体機能関連化学部会 (第21回)・バイオテクノロジー部会 (第9回)・生命化学研究会 (第9回) 合同シンポジウム (京都大学(桂キャンパス)、2006. 9. 29).
16. 榎田啓、小宮山真、浅沼浩之、「インターカレーター導入による DNA 二重鎖安定化機構の解明」生体機能関連化学部会 (第21回)・バイオテクノロジー部会 (第9回)・生命化学研究会 (第9回) 合同シンポジウム、(京都大学(桂キャンパス)、2006. 9. 28).
17. 原口英介、谷川崇、松原英一、山根啓作、関川太郎、山下幹雄、「金属皮膜中空ファイバーを用いた高効率パルス圧縮」42 回 応用物理学会北海道支部・第 3 回 日本光学会北海道支部合同学術講演会 北見工業大学 北海道北見市、2007. 1. 12).

18. 谷川崇、山根啓作、関川太郎、山下幹雄、「Ti:Sapphire レーザーの第 3 高調波による非同軸光パラメトリック増幅」第 54 回応用物理学関係連合講演会 (青山学院大学 相模原キャンパス、神奈川県相模原市、2007. 3. 29).
19. 山根啓作、岩崎純史、谷川崇、関川太郎、山下幹雄、「角度分散型配置による超広帯域光パラメトリック増幅」第 54 回応用物理学関係連合講演会 (青山学院大学 相模原キャンパス、神奈川県相模原市、2007. 3. 29).
20. 羽豆耕治、成田啓介、榊原 有、関川太郎、山下幹雄、「紫外から近赤外領域の超広帯域空間光位相変調器の開発」第 54 回応用物理学関係連合講演会 (青山学院大学 相模原キャンパス、神奈川県相模原市、2007. 3. 30).
21. 中川直也、岩崎純史、関川太郎、山下幹雄、「広帯域紫外フェムト秒パルススペクトル位相測定」第 54 回応用物理学関係連合講演会 (青山学院大学 相模原キャンパス、神奈川県相模原市、2007. 3. 30).
22. 松原英一、森田隆二、関川太郎、山下幹雄、「極限的光パルス発生に向けた常温固体結晶における高次 CARS 信号の位相測定」第 54 回応用物理学関係連合講演会 (青山学院大学 相模原キャンパス、神奈川県相模原市、2007. 3. 30).
23. 関川太郎、山下幹雄、「極限光電場波形制御による新光量子技術の創出」CREST 平成 19 年度報告会 (JST ホール、東京都千代田区、2007. 4. 27).
24. E. Matsubara, R. Morita, T. Sekikawa, M. Yamashita, "Angle-Dispersion Compensation of Multiple CARS Signals in LiNbO₃ towards Extremely-Short Optical Pulse Generation" Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO) (Baltimore, Maryland, USA, 2007. 5. 7).
25. E. Haraguchi, T. Tanigawa, E. Matsubara, K. Yamane, M. Yamashita, T. Sekikawa, "Efficient Compression of Carrier-Envelope Phase-Locked Laser Pulses to 5 fs Using an Aluminum-Coated Hollow Fiber" Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO) (Baltimore, Maryland, USA, 2007. 5. 10).
26. T. Sekikawa, E. Haraguchi, T. Tanigawa, M. Yamashita, "Complete Characterization of Photoelectron Wave Packets by Spectral Shearing Interferometry" Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO) (Baltimore, Maryland, USA, 2007. 5. 10).
27. E. Matsubara, R. Morita, T. Sekikawa, M. Yamashita, "Angle-Dispersion Compensation and Phase Characterization of Multiple CARS Signals in LiNbO₃ towards Extremely-Short Optical Pulse Generation" CLEO-Europe/IQEC2007 (Munich, Germany, 2007. 6. 19).
28. 岡本達也、原口英介、谷川崇、山下幹雄、関川太郎、「光電子波束干渉によるアト秒パルス計測法の開発」第 68 回応用物理学会学術講演会 (北海道工業大学、北海道札幌市、2007. 9. 6).
29. 原口英介、岡本達也、谷川崇、山下幹雄、関川太郎、「光電子波束干渉法を用いた高次高調波パルスの完全測定」第 68 回応用物理学会学術講演会 (北海道工業大学、北海道札幌市、2007. 9. 6).
30. 羽豆耕治、中川直也、関川太郎、山下幹雄、「紫外から近赤外領域の超広帯域空間光位相変調器の開発 II」第 68 回応用物理学会学術講演会 (北海道工業大学、北海道札幌市、2007. 9. 6).

31. 松原英一、川本裕太、森田隆二、関川太郎、山下幹雄、「極限的光パルス発生に向けた常温固体結晶における高次 CARS 信号の位相測定 II」第 68 回応用物理学会学術講演会 (北海道工業大学、北海道札幌市、2007. 9. 6).
32. 谷川崇、山根啓作、関川太郎、山下幹雄、「Ti:Sapphire レーザーの第 3 高調波による非同軸光パラメトリック増幅 II」第 68 回応用物理学会学術講演会 (北海道工業大学、北海道札幌市、2007. 9. 7).
33. 森田大嗣、土井健志、森田隆二、山下幹雄、「走査トンネル顕微鏡を用いた白金(111)面上アゾベンゼン分子の光誘起表面現象観測 III」第 68 回応用物理学会学術講演会 (北海道工業大学、北海道札幌市、2007. 9. 7).
34. 林寛之、梁興国、趙静、小宮山真、浅沼浩之、「化学修飾による 10-23 DNA エンザイムの高機能化」日本化学会第 87 春季年会 (関西大学、大阪府吹田市、2007. 3. 25).
35. 西岡英則、樫田啓、梁興国、浅沼浩之、「アゾベンゼン導入 DNA によるハイブリダイゼーションの光制御 -オルト位へのメチル基導入による高効率光制御機構の解明-」日本化学会第 87 春季年会 (関西大学、大阪府吹田市、2007. 3. 27).
36. 伊藤浩、西岡英則、梁興国、浅沼浩之、「アゾベンゼン導入 RNA を用いた RNA 二重鎖の形成と解離の光制御」日本化学会第 87 春季年会 (関西大学、大阪府吹田市、2007. 3. 27).
37. 樫田啓、藤井大雅、浅沼浩之、「DNA 二重鎖形成を利用した新規色素クラスターの設計(1) “くし型”会合体のNMRによる構造解析」日本化学会第 87 春季年会 (関西大学、大阪府吹田市、2007. 3. 27).
38. 樫田啓、藤井大雅、浅沼浩之、「DNA 二重鎖形成を利用した新規色素クラスターの設計(2) “くし型配列”を使用したアンチパラレル型ホモ H 会合体の調製」日本化学会第 87 春季年会 (関西大学、大阪府吹田市、2007. 3. 27).
39. 樫田啓、藤井大雅、浅沼浩之、「DNA 二重鎖形成を利用した新規色素クラスターの設計(3) 異種色素間同士のスタッキングによるヘテロ交互会合体の調製」日本化学会第 87 春季年会 (関西大学、大阪府吹田市、2007. 3. 27).
40. 樫田啓、藤井大雅、浅沼浩之、「DNA の二重鎖形成を利用したくし型色素クラスターの調製」第 17 回バイオ・高分子シンポジウム (東京、2007. 7. 30-31).
41. 浅沼浩之、竹中信貴、西岡英則、梁興国、「リンカーとアゾベンゼンのデザインによる光応答性 DNA のスイッチングモードの逆転」第 17 回バイオ・高分子シンポジウム (東京、2007. 7. 30-31).
42. 梁興国、和久田竜史、津田雄一郎、西岡英則、浅沼浩之、「光応答性プロモーターによる転写・翻訳過程の光スイッチング」第 17 回バイオ・高分子シンポジウム (東京、2007. 7. 30-31).
43. 梁興国・西岡 英則・竹中 信貴・樫田 啓・浅沼 浩之、「アルキル基修飾アゾベンゼンの導入による DNA ハイブリダイゼーションの光制御」第 56 回高分子討論会 (名古屋、2007. 9. 19-21).
44. H. Kashida, T. Fujii, H. Asanuma, "Construction of novel dye aggregates based on "comb-type" sequence." 5th International Symposium on Nucleic Acids Chemistry (Nucleic Acids Symp.

Ser., 2007, 51, 11-12.) (Tokyo, Japan, 2007.11. 20-22).

45. 榊原有、谷川崇、羽豆耕治、関川太郎、山下幹雄、「面型空間光位相変調器を用いた 4-f 光学系による高出力超短光パルスの位相補償」第 43 回応用物理学会北海道支部学術講演会／第 4 回日本光学会北海道支部 合同学術講演会 (北海道大学 北海道札幌市、2008. 1. 10).
46. 尾関智之、山根啓作、関川太郎、山下幹雄、「誘起位相変調を用いた超広帯域光発生におけるキャリアエンベロープ位相の効果」第 43 回応用物理学会北海道支部学術講演会／第 4 回日本光学会北海道支部 合同学術講演会 (北海道大学 北海道札幌市、2008. 1. 10).
47. 川本裕太、松原英一、森田隆二、関川太郎、山下幹雄、「常温固体結晶からの多段 CARS 信号を用いた超短光パルス発生」第 43 回応用物理学会北海道支部学術講演会／第 4 回日本光学会北海道支部 合同学術講演会 (北海道大学 北海道札幌市、2008. 1. 10).
48. 岡本達也、原口英介、谷川崇、山下幹雄、関川太郎、「光電子波束干渉法によるアト秒パルス計測法の開発」第 43 回応用物理学会北海道支部学術講演会／第 4 回日本光学会北海道支部 合同学術講演会 (北海道大学 北海道札幌市、2008. 1. 10).
49. 原口英介、岡本達也、谷川崇、山下幹雄、関川太郎、「光電子波束干渉法を用いた高次高調波パルスの完全測定」第 43 回応用物理学会北海道支部学術講演会／第 4 回日本光学会北海道支部 合同学術講演会 (北海道大学 北海道札幌市、2008. 1. 10).
50. 尾関智之、山根啓作、関川太郎、山下幹雄、「誘起位相変調を用いた超広帯域光発生におけるキャリアエンベロープ位相の効果」レーザー学会 第 28 回年次大会 (名古屋国際会議場、愛知県名古屋市、2008. 2. 1).
51. 山口 敦、中川直也、五十嵐一将、岩崎純史、関川太郎、山下幹雄、「2',6'-ジメチルアゾベンゼンの超高速光異性化ダイナミクス」第 55 回応用物理学関係連合講演会 (日本大学理工学部 船橋キャンパス、千葉県船橋市、2008. 3. 27).
52. 松原英一、川本裕太、関川太郎、山下幹雄、「LiNbO₃ における多段 CARS 信号による超短光パルス発生とラマン位相の観測」第 55 回応用物理学関係連合講演会 (日本大学理工学部 船橋キャンパス、千葉県船橋市、2008. 3. 29).
53. 川本裕太、松原英一、関川太郎、山下幹雄、「極限的光パルス発生に向けた常誘電体結晶における多段 CARS 信号の角度分散補償」第 55 回応用物理学関係連合講演会 (日本大学理工学部 船橋キャンパス、千葉県船橋市、2008. 3. 29).
54. 岡本達也、原口英介、山下幹雄、関川太郎、「極端紫外非線形分光によるヘリウム原子の二電子励起状態の検出」第 55 回応用物理学関係連合講演会 (日本大学理工学部 船橋キャンパス、千葉県船橋市、2008. 3. 29).
55. 徳尾貴洋、鈴浦秀勝、大島剛志、山下幹雄、「アト秒 XUV パルス発生におけるモノサイクル域励起光電場波形の効果」第 55 回応用物理学関係連合講演会 (日本大学理工学部 船橋キャンパス、千葉県船橋市、2008. 3. 29).
56. 山根啓作、谷川崇、関川太郎、山下幹雄、「角度分散型光パラメトリック増幅による高出力超短光パルス発生」第 55 回応用物理学関係連合講演会 (日本大学理工学部 船橋キャンパス、千葉県船橋市、2008. 3. 30).

57. 谷川崇、山根啓作、関川太郎、山下幹雄、「モノサイクル域パルス高出力化のための紫外励起光パラメトリック増幅」第 55 回応用物理学関係連合講演会 (日本大学理工学部 船橋キャンパス、千葉県船橋市、2008. 3. 30).
58. 羽豆耕治、中川直也、方 少波、中野泰秀、関川太郎、山下幹雄、「紫外から近赤外領域の超広帯域空間光位相変調器による位相補償」第 55 回応用物理学関係連合講演会 (日本大学理工学部 船橋キャンパス、千葉県船橋市、2008. 3. 30).
59. K. Yamane, T. Tanigawa, T. Sekikawa, M. Yamashita, "Nearly Octave Broadband High-Powered Optical Parametric Amplification toward Monocycle Regime" Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO) (San Jose, California, USA, 2008. 5. 6).
60. E. Matsubara, T. Sekikawa, M. Yamashita, "Generation of Ultrashort Optical Pulses Using Multiple Coherent Anti-Stokes Raman Scattering in LiNbO₃" Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO) (San Jose, California, USA, 2008. 5. 8).
61. K. Hazu, N. Nakagawa, S. Fang, Y. Nakano, T. Sekikawa, M. Yamashita, "A 648-Pixel, 2-D Spatial Light Modulator with an Over-Two-Octave Bandwidth from Ultraviolet to Near-Infrared" Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO) (San Jose, California, USA, 2008. 5. 8).
62. E. Haraguchi, T. Okamoto, T. Tanigawa, M. Yamashita, T. Sekikawa, "Complete Characterization of High Harmonic Pulses by Photoelectron Spectral Shearing Interferometry" Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO) (San Jose, California, USA, 2008. 5. 9).
63. 山口 敦、中川直也、五十嵐一将、関川太郎、山下幹雄、浅沼浩之、「アゾベンゼン誘導体の超高速光異性化ダイナミクスの特徴的振る舞いとその起因」第 69 回応用物理学学会学術講演会 (中部大学、愛知県春日井市、2008. 9. 2).
64. 山下幹雄、「極限光電場波形制御による新光量子技術の創出」新機能創成に向けた光・光量子科学技術研究領域第 1 回公開シンポジウム コクヨホール 東京都港区 2008. 10. 2).
65. 梁興国、林寛之、浅沼浩之、「高活性化を目指した 10-23 型 DNA エンザイムの修飾」日本化学会第 88 春季年会 (東京、2008. 3. 26-30).
66. 梁興国、加藤智博、浅沼浩之、「DNA ポリメラーゼによる de novo DNA 合成のメカニズム解明」日本化学会第 88 春季年会 (東京、2008. 3. 26-30).
67. 藤岡健太、梁興国、津田雄一郎、和久田竜史、浅沼浩之、「T7 RNA ポリメラーゼを用いた GFP 遺伝子発現の光制御」日本化学会第 88 春季年会 (東京、2008. 3. 26-30).
68. 西岡英則、梁興国、浅沼浩之、「優れた光応答性分子の設計 - アゾベンゼンのオルト位へのメチル基導入 - 」日本化学会第 88 春季年会 (東京、2008. 3. 26-30).
69. 竹中信貴、西岡英則、梁興国、浅沼浩之、「DNA ハイブリダイゼーションの光スイッチングモードの多様化」日本化学会第 88 春季年会 (東京、2008. 3. 26-30).
70. 西岡英則、梁興国、浅沼浩之、「光を駆動力にした DNA 分子マシンの構築」日本化学会第 88 春季年会 (東京、2008. 3. 26-30).
71. 樫田啓、佐野香苗、浅沼浩之、「メロシアン系色素導入 DNA を用いた新規蛍光プローブの開発」日本化学会第 88 春季年会 (東京、2008. 3. 26-30).

72. 原 雄一、野口顕、浅沼浩之、「アリル基保護を活用した固相担体上での DNA の化学修飾」日本化学会第 88 春季年会 (東京、2008. 3. 26-30).
73. X.G. Liang, H. Nishioka, N. Takenaka, H. Asanuma, "Construction of Photons-Fuelled DNA Nanomachines by Tethering Azobenzenes as Engines." *14th International Meeting on DNA Computing* (Prague, Czech Republic, 2008. 6. 2-6).
74. 梁興国、加藤智博、浅沼浩之、「テンプレート不在下での好熱性 DNA ポリメラーゼによる長鎖 DNA の合成」第 18 回バイオ・高分子シンポジウム (上智大学、東京、2008. 7. 25-26).
75. 檜田啓、高津智彦、浅沼浩之、「蛍光色素導入 DNA を用いた塩基欠失多型の高感度検出」第 18 回バイオ・高分子シンポジウム(上智大学、東京、2008. 7. 25-26).
76. X. G. Liang, K. Fujioka, Y. Tsuda, R. Wakuda, H. Asanuma, "Construction of a Photo-Switchable Gene for Turning on and off Gene Expression with Light Irradiation" *Joint Symposium of the 18th International Roundtable on Nucleosides, Nucleotides and Nucleic Acids and the 35th International Symposium on Nucleic Acids Chemistry* (Kyoto University, Japan, 2008. 9. 8-12).
77. 檜田啓、伊藤栄紘、藤井大雅、浅沼浩之、「カチオン性色素会合を利用した DNA 二重鎖の安定化」第 3 回バイオ関連化学合同シンポジウム (東京工業大学、長津田、2008. 9. 19).
78. 西岡英則、梁興国、竹中信貴、浅沼浩之、「光で動かす DNA 分子ピンセット」第 3 回バイオ関連合同シンポジウム (東京工業大学、長津田、2008. 9. 20).
79. 藤井大雅、檜田啓、浅沼浩之、「DNA - 色素コンジュゲーションを利用したコヒーレントヘテロクラスターの調製」第 57 回高分子討論会 (大阪市立大学、大阪、2008. 9. 25).
80. 藤岡健太、和久田竜史、梁興国、浅沼浩之、「アゾベンゼン導入による GFP 遺伝子発現の光スイッチング」第 57 回高分子討論会 (大阪市立大学、大阪、2008. 9. 24-26).
81. 西岡英則、梁興国、竹中信貴、浅沼浩之、「光に応答する DNA 分子マシン」第 39 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 (名古屋大学、名古屋、2008. 11. 9).
82. 藤井大雅、檜田啓、浅沼浩之、「DNA を足場とした新規ヘテロ会合体の開発：極大吸収波長と励起子相互作用の関係」第 39 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 (名古屋大学、名古屋、2008. 11. 9).
83. 望月敏夫、梁興国、西岡英則、竹中信貴、浅沼浩之、「DNA とアゾベンゼンの交互コンジュゲーションによる超分子光スイッチの開発」第 39 回中部科学関係学会協会支部連合秋季大会 (名古屋大学、名古屋、2008. 11. 9).
84. 五十嵐一将、山口 敦、中川直也、関川太郎、浅沼浩之、山下幹雄、「アゾベンゼン誘導体フェムト秒過渡吸収過程での光異性体信号の同定と光異性化率の測定」第 56 回応用物理学関係連合講演会 (筑波大学 筑波キャンパス、茨城県つくば市、2009. 3. 30).
85. 佐藤加那子、岡本達也、山下幹雄、関川太郎、「時間分解光電子分光のための高次高調波の単一次数選択」日本物理学会 第 64 回年次大会 (立教大学、東京都豊島区、2009. 3. 30).

86. 岡本達也、佐藤加那子、山下幹雄、関川太郎、「高次高調波単一次数選択光学系の開発」第 56 回応用物理学関係連合講演会 (筑波大学 筑波キャンパス、茨城県つくば市、2009. 3. 31).
87. 片寄慎斗、山根啓作、関川太郎、山下幹雄、「マルチオクターブ光スペクトル位相計測のための 2DSI 装置開発」第 56 回応用物理学関係連合講演会 (筑波大学 筑波キャンパス、茨城県つくば市、2009. 3. 31).
88. 朱 江峰、谷川崇、方 少波、榊原 有、関川太郎、山下幹雄、"1-pixel amplitude modulation spatial light modulator for arbitrary spectral shaping in the UV-to-NIR region" 第 56 回応用物理学関係連合講演会 (筑波大学 筑波キャンパス、茨城県つくば市、2009. 3. 31).
89. 松原英一、深山健介、関川太郎、山下幹雄、「極限的光パルス発生に向けたダイヤモンドにおける多段 CARS 信号の角度分解分光」第 56 回応用物理学関係連合講演会 (筑波大学 筑波キャンパス、茨城県つくば市、2009. 3. 31).
90. E. Matsubara, K. Fukayama, T. Sekikawa, M. Yamashita, "Mechanism of the multiple raman sidebands generation in diamond pumped by two femtosecond pulses" The International Quantum Electronics Conference (Baltimore, USA, 2009. 5. 31).
91. E. Matsubara, Y. Kawamoto, T. Sekikawa, M. Yamashita, "Generation of visible 13-fs pulses using raman-nath like multiple CARS signals in KTaO₃" The Conference on Lasers and Electro-Optics (Baltimore, USA, 2009. 5. 31).
92. T. Sekikawa, T. Okamoto, E. Haraguchi, M. Yamashita, T. Nakajima, "Two-photon resonant excitation of a doubly excited state in he atoms by high-harmonic pulses" The Conference on Laser and Electro-Optics (Baltimore, USA, 2009. 6. 5).
93. 谷川崇、山根啓作、唐澤直樹、関川太郎、山下幹雄、「Ti:sapphire レーザー第 3 高調波励起による 400nm 域非同軸光パラメトリック増幅の数値解析」第 70 回応用物理学学会学術講演会 (富山大学、富山県富山市、2009. 9. 10).
94. 山根啓作、谷川崇、関川太郎、山下幹雄、「高出力モノサイクルパルス発生へ向けた角度分散型 NOPA 装置開発」第 70 回応用物理学学会学術講演会 (富山大学、富山県富山市、2009. 9. 10).
95. S. Fang, T. Tanigawa, K. Ishikawa, N. Karasawa M. Yamashita, "Proposal for the generation of isolated attosecond pulses shorter than 65 attoseconds using the long-trajectory removal effect" 第 70 回応用物理学学会学術講演会 (富山大学、富山県富山市、2009. 9. 10).
96. 中川直也、山口 敦、五十嵐一将、Tao Chen、関川太郎、藤井大雅、浅沼浩之、山下幹雄、「長波長に吸収をもつアゾベンゼン誘導体の超高速光異性化反応過程の研究」第 70 回応用物理学学会学術講演会 (富山大学、富山県富山市、2009. 9. 10).
97. 陳 涛、山口 敦、中川直也、五十嵐一将、朱 江峰、谷川崇、関川太郎、山下幹雄、"400-nm femtosecond pulse train generation using the UV-NIR LC-SLM for its application to coherent control photoisomerization of 4'-methylthioazobenzene-2-carboxylic acid" 第 70 回応用物理学学会学術講演会 (富山大学、富山県富山市、2009. 9. 10)
98. J. Zhu, T. Tanigawa, S. Fang, T. Chen, K. Yamane, T. Sekikawa, M. Yamashita, "Arbitrary amplitude modulation using a 648-pixel liquid crystal spatial light modulator in the UV- NIR region" 第 70 回応用物理学学会学術講演会 (富山大学、富山県富山市、2009. 9. 11).

99. S. Fang, T. Tanigawa, K. Ishikawa, N. Karasawa M. Yamashita, "Comparison between monocycle and two-cycle pumpings for the high-order harmonic attosecond-pulse generation" CLEO/PR (Shanghai, China, 2009. 8. 30-9. 3).
100. 櫻田啓、関口康司、高津智彦、浅沼浩之、「DNA 内部での蛍光色素会合を利用した高感度ラベル化法の開発」第 19 回バイオ・高分子シンポジウム (東京大学先端研、東京、2009. 7. 29-30).
101. 梁興国、藤岡健太、和久田竜史、浅沼浩之 「光応答性 T7 プロモーターを用いた遺伝子発現の光制御 —可視光照射による GFP タンパク質生成の光スイッチング—」第 19 回バイオ・高分子シンポジウム(東京大学先端研、東京、2009. 7. 30-31).
102. 梁興国、望月敏夫、周孟光、西岡英則、竹中信貴、浅沼浩之、「アゾベンゼン導入 DNA のナノテクノロジー」第 24 回生体機能関連化学シンポジウム (九州大学、福岡、2009. 9. 13-15).
103. 櫻田啓、高津智彦、関口康司、梁興国、丹羽孝介、高瀬智和、吉田安子、浅沼浩之、「ペリレンーアントラキノン塩基対を利用した高感度 In-Stem Molecular Beacon の開発」第 24 回生体機能関連化学シンポジウム (福岡、2009. 9. 13-15).
104. 梁興国、西岡英則、望月敏夫、周孟光・竹中信貴・浅沼浩之、「光駆動型 DNA ナノデバイスの構築とその応用」第 58 回高分子討論会 (熊本大学、熊本、2009. 9. 16-18).
105. 林威光、藤井大雅、櫻田啓、浅沼浩之、「カチオン性色素ーリン酸の静電相互作用を利用した DNA 二重鎖の安定化」第 58 回高分子討論会 (熊本大学、熊本、2009. 9. 16-18).
106. 関口康司、高津智彦、櫻田啓、浅沼浩之、「DNA への蛍光色素の多数導入による“DNA ドット”の創製」第 58 回高分子討論会 (熊本大学、熊本、2009. 9. 16-18).
107. 周孟光、望月敏夫、梁興国、浅沼浩之、「アゾベンゼンの光異性化を利用した光応答性 DNAzyme 10-23 の開発」中部化学関係学協会支部連合協議会 (岐阜、2009. 11. 7-8).
108. 陳 涛、五十嵐一将、山口 敦、中川直也、山根啓作、藤井大雅、浅沼浩之、山下幹雄、「DNA 結合アゾベンゼンのフェムト秒光異性化研究」第 57 回応用物理学関係連合講演会 (東海大学 湘南キャンパス、神奈川県平塚市、2010. 3. 17).
109. 山口 敦、中川直也、五十嵐一将、陳 涛、藤井大雅、浅沼浩之、山下幹雄、「長波長に吸収を持つアゾベンゼン誘導体の超高速光異性化量子制御」第 57 回応用物理学関係連合講演会 (東海大学 湘南キャンパス、神奈川県平塚市、2010. 3. 17).
110. 山根啓作、谷川崇、関川太郎、山下幹雄、「角度分散型 NOPA による高出力極短光パルス発生」第 57 回応用物理学関係連合講演会 (東海大学 湘南キャンパス、神奈川県平塚市、2010. 3. 19).
111. 谷川崇、山根啓作、唐澤直樹、山下幹雄、「2 光子吸収下での非同軸光パラメトリック増幅の最適設計」第 57 回応用物理学関係連合講演会 (東海大学 湘南キャンパス、神奈川県平塚市、2010. 3. 19).
112. 伊藤元彦、片岡義雅、山下幹雄、関川太郎、「高次高調波を用いたパルス波面補償単一次数選択光学系の時空間的特性の評価」第 57 回応用物理学関係連合講演会 (東海大学 湘南キャンパス、神奈川県平塚市、2010. 3. 20).

113. 朱 江峰、方 少波、Tao Chen、山根啓作、山下幹雄、「任意の単一アト秒パルスの完全キャラクター化のための改良型スペクトルシアリング干渉法」第 57 回応用物理学関係連合講演会 (東海大学 湘南キャンパス、神奈川県平塚市、2010. 3. 20).
114. 方 少波、谷川崇、石川顕一、唐澤直樹、山下幹雄、「単一電子軌道選択したモノサイクル励起による孤立したアト秒パルス発生」第 57 回応用物理学関係連合講演会 (東海大学 湘南キャンパス、神奈川県平塚市、2010. 3. 20).
115. 石川顕一、方 少波、谷川崇、唐澤直樹、山下幹雄、「単一サブ 50 アト秒パルス発生のための二色レーザー電場の遺伝的アルゴリズムによる直接最適化」第 57 回応用物理学関係連合講演会 (東海大学 湘南キャンパス、神奈川県平塚市、2010. 3. 20).
116. J. Zhu, S. Fang, T. Chen, K. Yamane, M. Yamashita, "Complete Characterization of Single Attosecond Pulses by the Modified Spectral Phase Interferometry with an All-Optical Apparatus" CLEO/QELS: 2010 Laser Science to Photonic Applications (San Jose, California, USA, 2010. 5. 17).
117. K. Yamane, T. Tanigawa, T. Sekikawa, M. Yamashita, "The Development of Angularly-Dispersed Non-Collinear Optical Parametric Amplifier for Generation of High Power Optical Pulses in Monocycle Regime" 17th International Conference on Ultrafast Phenomena (UP) (Snowmass Village, CO, USA, 2010. 7. 20).
118. 山根啓作、谷川崇、関川太郎、山下幹雄、「角度分散型 NOPA による高出力オーバーオクターブ光パルス発生」第 71 回応用物理学学会学術講演会 (長崎大学、長崎県長崎市、2010. 9. 16).
119. 朱江峰、山根啓作、谷川崇、大森整、山下幹雄、「高強度モノサイクル光パルス発生のための超広帯域チャープ補償器設計」第 71 回応用物理学学会学術講演会 (長崎大学、長崎県長崎市、2010. 9. 16).
120. 方少波、谷川崇、石川顕一、唐澤直樹、山下幹雄、"Study of the intrinsic dispersion effect on isolated attosecond pulse generation using recombination time method" 第 71 回応用物理学学会学術講演会 (長崎大学、長崎県長崎市、2010. 9. 16).
121. S. Fang, K. Yamane, J. Zhu, C. Zhou, Z. Zhang, M. Yamashita, " Sub-1mJ Over-Two-Octave White-Light Continuum Generated by Induced Phase Modulation in Argon-Filled Hollow Fiber " Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO) (Baltimore, Maryland, USA, Oral Presentation Accepted, 2011).
122. 西岡英則、梁興国、浅沼浩之、「オルト位メチル修飾によるシス体アゾベンゼンの熱安定性の向上およびその機構解明」日本化学会第 90 回春季年会 (大阪、2010. 3. 26-29).
123. 周孟光、梁興国、浅沼浩之、「アゾベンゼン修飾 DNA エンザイムによる RNA 切断の光制御」日本化学会第 90 春季年会 (大阪、2010. 3. 26-29).
124. 藤井大雅、樫田啓、浅沼浩之、「Threoninol nucleotide を用いた非対称色素クラスターの構築」日本化学会第 90 春季年会 (大阪、2010. 3. 26-29).
125. 園田峻、梁興国、浅沼浩之、「修飾 DNA の機能向上を目指した機能性分子導入リンカーの分子設計」日本化学会第 90 春季年会 (大阪、2010. 3. 26-29).
126. H. Nishioka, Xingguo Liang, Hiroyuki Asanuma, "Efficient Photo-Regulation of DNA

Hybridization for Constructing Light-driven Nano Device” Nagoya University Global COE in Chemistry Annual Symposium (Nagoya, Japan, 2009. 6. 9).

③ ポスター発表 (国内会議 53 件、国際会議 34 件)

1. J. Hamazaki, Y. Mineta R. Morita, "Clean optical vortex beam generation for large topological charge" International symposium on topological aspects of critical systems and networks (Hokkaido University, Sapporo, 2006. 2. 13-14).
2. E. Matsubara, K. Yamane, T. Naoi, T. Kito, E. Haraguchi, T. Sekikawa, M. Yamashita, "Generation of sub-3-fs optical pulses using induced phase modulation in an Ar-gas-filled hollow fiber" International Conference on Ultrafast Phenomena XV (Pacific Grove, California, USA, 2006. 8. 3).
3. 浅沼浩之、樫田啓、小宮山真、梁興国、「オリゴヌクレオチドの化学修飾におけるユニバーサルリンカーとしての D-threoinol」, 生体機能関連化学部会(第 21 回)・バイオテクノロジー部会(第 9 回)・生命化学研究会(第 9 回)合同シンポジウム (京都大学(桂キャンパス)、京都、2006. 9. 30).
4. K. Hazu, K. Narita, Y. Sakakibara, K. Oka, T. Sekikawa, M. Yamashita, "Development of a Spatial Light Modulator with an Over-Two-Octave Bandwidth from Ultraviolet to Near-Infrared" Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO) (Baltimore, Maryland, USA, 2007. 5. 10).
5. K. Yamane, A. Iwasaki, T. Tanigawa, T. Sekikawa, M. Yamashita, "Optical Parametric Amplification of Optical Pulses with a Nearly One-Octave Bandwidth from a Hollow Fiber" Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO) (Baltimore, Maryland, USA, 2007. 5. 10).
6. T. Sekikawa, E. Haraguchi, T. Okamoto, T. Tanigawa, M. Yamashita, "Complete Characterization of High Harmonic Pulses by Spectral Shearing Interference of Photoelectron Wavepackets" Joint Conference on Ultrafast Optics VI and Applications of High Field and Short Wavelength Sources XII (Santa Fe, USA, 2007. 9. 4).
7. 梁興国、岩田佳久、Frank-kamenetskii Maxim、浅沼浩之、「制限酵素と DNA ポリメラーゼの併用による *de novo* DNA 合成」日本化学会第 87 春季年会 (関西大学、大阪府吹田市、2007. 3. 26).
8. 梁興国、和久田竜史、西岡英則、津田雄一郎、浅沼浩之、「修飾アゾベンゼンを導入した光応答性プロモーターによる転写反応の高効率光制御」日本化学会第 87 春季年会 (関西大学、大阪府吹田市、2007. 3. 26).
9. 梁興国、竹中信貴、西岡英則、浅沼浩之、「アゾベンゼンを導入した DNA によるハイブリダイゼーションの光制御 –アゾベンゼンのパラ位修飾によるハイブリダイゼーションの逆スイッチング–」日本化学会第 87 春季年会 (関西大学、大阪府吹田市、2007. 3. 26).
10. 網健裕、樫田啓、梁興国、浅沼浩之、「マイナーグループでのアゾベンゼン同士のスタッキングを利用した DNA 二重鎖形成の光制御」日本化学会第 87 春季年会 (関西大学、大阪府吹田市、2007. 3. 26).

11. 樫田啓、高津智彦、浅沼浩之、「ペリレンの exciplex 発光を利用した遺伝子欠失多型の検出」日本化学会第 87 春季年会 (関西大学、大阪府吹田市、2007. 3. 26).
12. 西岡英則、梁興国、浅沼 浩之、「光を駆動力にした DNA 分子マシンの作製」 FIBER Forum 2007 (神戸、2007. 12. 1-2).
13. 高津智彦、樫田啓、浅沼浩之、「ペリレンの excimer 発光を利用した遺伝子欠失多型検出用 DNA プローブの開発」第 22 回生体機能関連化学シンポジウム (仙台、2007. 9. 28-29).
14. 樫田啓、藤井大雅、浅沼浩之、「DNA 二重鎖形成に伴う“くし型”会合を利用したホモ色素クラスターの調製」第 22 回生体機能関連化学シンポジウム(仙台、2007. 9. 28-29).
15. 野口顕、浅沼浩之、「アミノ酸リンカーを通じた糖の付加的導入によるペプチド核酸の機能化」第 22 回生体機能関連化学シンポジウム (仙台、2007. 9. 28-29).
16. 藤井大雅、樫田啓、浅沼浩之、「“くし型”DNA 配列を用いた異種色素の交互積層」第 22 回生体機能関連化学シンポジウム (仙台、2007. 9. 28-29).
17. 西岡英則、梁興国、浅沼浩之、「アゾベンゼンのアルキル基修飾による DNA ハイブリダイゼーション光制御の高効率化」第 22 回生体機能関連化学シンポジウム (仙台、2007. 9. 28-29).
18. 伊藤浩、西岡英則、梁興国、浅沼浩之、「アゾベンゼンを導入した光応答性 RNA によるハイブリダイゼーションの光制御」第 22 回生体機能関連化学シンポジウム (仙台、2007. 9. 28-29).
19. 和久田竜史、梁興国、西岡英則、浅沼 浩之、津田雄一郎、「光応答性プロモーターによる転写反応の高効率光制御とその機構解明」第 22 回生体機能関連化学シンポジウム (仙台、2007. 9. 28-29).
20. T. Fujii, H. Kashida, H. Asanuma, "Preparation of "comb-type" hetero aggregates by DNA-dye conjugation" *Eighth International Symposium on Biomimetic Materials Processing (BMMP-8)* (Nagoya, Japan, 2008. 1. 21-24).
21. X.G. Liang, N. Takenaka, H. Nishioka, H. Asanuma, "Photoregulation of DNA hybridization by introducing an azobenzene: Molecular design for more stabilization of DNA duplex with cis-azobenzene than with its trans-form." *5th International Symposium on Nucleic Acids Chemistry (Nucleic Acids Symp. Ser. 51, 169-170 (2007))* (Tokyo, Japan, 2007. 11. 20-22).
22. X.G. Liang, T. Kato, H. Asanuma, "Unexpected efficient ab initio DNA synthesis at low temperature by using thermophilic DNA polymerase." *5th International Symposium on Nucleic Acids Chemistry (Nucleic Acids Symp. Ser. 51, 351-352 (2007.))* (Tokyo, Japan, 2007. 11. 20-22).
23. X.G. Liang, R. Wakuda, Y. Tsuda, H. Nishioka, H. Asanuma, "Effective photoregulation of gene expression by photoresponsive T7 promoter." *5th International Symposium on Nucleic Acids Chemistry (Nucleic Acids Symp. Ser. 51, 349-350 (2007))* (Tokyo, Japan, 2007. 11. 20-22).
24. H. Ito, H. Nishioka, X.G. Liang, H. Asanuma, "Development of photoresponsive RNA towards photoswitching of RNA functions." *5th International Symposium on Nucleic Acids Chemistry (Nucleic Acids Symp. Ser. 51, 171-172 (2007))* (Tokyo, Japan, 2007. 11. 20-22).

25. A. Noguchi, H. Asanuma, "Design of peptide nucleic acid by introduction of carbohydrate on lysine linker." *5th International Symposium on Nucleic Acids Chemistry (Nucleic Acids Symp. Ser. 51, 261-262 (2007))* (Tokyo, Japan, 2007.11.20-22).
26. T. Fujii, H. Kashida, H. Asanuma, "Preparation of "comb-type" hetero aggregates by DNA-dye conjugation." *5th International Symposium on Nucleic Acids Chemistry (Nucleic Acids Symp. Ser. 51, 277-278 (2007))*, Tokyo, Japan, Nov. 20-22 (2007).
27. H. Kashida, T. Takatsu, H. Asanuma, "Development of high-sensitive DNA probe by using perylene." *5th International Symposium on Nucleic Acids Chemistry (Nucleic Acids Symp. Ser. 51, 279-280 (2007))* (Tokyo, Japan, 2007. 11. 20-22).
28. T. Sekikawa, E. Haraguchi, T. Okamoto, T. Tanigawa, M. Yamashita, "Complete Characterization of High Harmonic Pulses by Photoelectron Spectral Shearing Interferometry" 16th Conference on Ultrafast Phenomena (Stresa, Italy, 2008. 6. 9-13).
29. E. Matsubara, T. Sekikawa, M. Yamashita, "Generation of Ultrashort Optical Pulses Using Multiple Coherent Anti-Stokes Raman Scattering in a Crystal and Observation of the Raman Phase" 16th Conference on Ultrafast Phenomena (Stresa, Italy, 2008. 6. 9-13).
30. K. Hazu, T. Tanigawa, N. Nakagawa, Y. Sakakibara, S. Fang, T. Sekikawa, M. Yamashita, "Two dimension spatial light modulator with an over-two-octave bandwidth for high-powered mono-cycle optical pulses" 16th Conference on Ultrafast Phenomena (Stresa, Italy, 2008. 6. 9-13).
31. T. Tanigawa, K. Yamane, T. Sekikawa, M. Yamashita, "Nonlinear Optical Parametric Amplification Pumped by the Third Harmonics of a Ti:sapphire Laser" 16th Conference on Ultrafast Phenomena (Stresa, Italy, 2008. 6. 9-13).
32. 榑原 有、方 少波、谷川崇、関川太郎、山下幹雄、「紫外から近赤外領域の超広帯域液晶空間光位相変調器によるチャープ補償 II」第 69 回応用物理学会学術講演会 (中部大学、愛知県春日井市、2008. 9. 3).
33. 片寄慎斗、山根啓作、関川太郎、山下幹雄、「誘起位相変調効果を用いた超広帯域光パルスのためのスペクトル位相測定域の広帯域化」第 69 回応用物理学会学術講演会 (中部大学、愛知県春日井市、2008. 9. 3).
34. 松原英一、関川太郎、山下幹雄、「LiNbO₃における多段 CARS 信号の位相の解析」第 69 回応用物理学会学術講演会 (中部大学、愛知県春日井市、2008. 9. 3).
35. 川本裕太、松原英一、関川太郎、山下幹雄、「極短光パルス発生に向けた KTaO₃ における超オクターブ広帯域多段 CARS 信号の位相測定」第 69 回応用物理学会学術講演会 (中部大学、愛知県春日井市、2008. 9. 3).
36. 山根啓作、谷川崇、関川太郎、山下幹雄、「角度分散型光パラメトリック増幅による高出力モノサイクル域光パルス発生」第 69 回応用物理学会学術講演会 (中部大学、愛知県春日井市、2008. 9. 4).
37. A. Yamaguchi, N. Nakagawa, K. Igarashi, T. Sekikawa, H. Asanuma, M. Yamashita, "Ultrafast Photoisomerization Dynamics of Azobenzene Derivative using UV-to-Visible Tunable Femtosecond Pulses for Quantum Control of DNA-Hybridization Photoregulation" 6th International Conference on Photo-Excited Processes and Applications (ICPEPA 2008) (Sapporo, Hokkaido, Japan, 2008. 9. 9-12).

38. 谷川崇、榊原 有、朱 江峰、方 少波、関川太郎、山下幹雄、「モノサイクル域光の電場波形制御－紫外から近赤外の超広帯域空間光位相変調器の開発」新機能創成に向けた光・光量子科学技術研究領域第1回公開シンポジウム (コクヨホール、東京都港区、2008. 10. 2).
39. 山根啓作、谷川崇、片寄 慎斗、関川太郎、山下幹雄、「モノサイクル域光の高出力化－オクターブ光の増幅」新機能創成に向けた光・光量子科学技術研究領域第1回公開シンポジウム (コクヨホール、東京都港区、2008. 10. 2).
40. 松原英一、川本裕太、関川太郎、山下幹雄、「モノサイクル域光の短パルス化－誘起位相変調法と多段コヒーレントアンチストークス・ラマン法」新機能創成に向けた光・光量子科学技術研究領域第1回公開シンポジウム (コクヨホール、東京都港区、2008. 10. 2).
41. 関川太郎、岡本達也、佐藤加那子、山下幹雄、「高次高調波アト秒パルス計測と非線型光学現象への応用」新機能創成に向けた光・光量子科学技術研究領域第1回公開シンポジウム (コクヨホール、東京都港区、2008. 10. 2).
42. 山口敦、中川直也、五十嵐一将、関川太郎、山下幹雄、「光応答性 DNA コヒーレント制御のためのアゾベンゼン誘導体の光励起超高速緩和・異性化過程の解明」新機能創成に向けた光・光量子科学技術研究領域第1回公開シンポジウム (コクヨホール、東京都港区、2008. 10. 2).
43. 梁 興国、西岡英則、竹中信貴、藤岡健太、浅沼浩之、「遺伝子発現の光制御を目指した光応答性 DNA の開発」新機能創成に向けた光・光量子科学技術研究領域第1回公開シンポジウム (コクヨホール、東京都港区、2008. 10. 2).
44. 伊藤浩、梁興国、西岡英則、浅沼浩之、「アゾベンゼン導入 RNA を用いた RNA 干渉への応用」日本化学会第88春季年会 (東京、2008. 3. 26-30).
45. 伊藤栄紘、樫田啓、浅沼浩之、「DNA 二重鎖形成を利用したカチオン性色素会合体の調製」日本化学会第88春季年会(東京、2008. 3. 26-30).
46. H. Nishioka, X. G. Liang, H. Asanuma, "Chemical Modification of Azobenzene for Efficient Photoregulation DNA Hybridization" *The 14th International Meeting on DNA Computing* (Prague, Czech Republic, 2008. 6. 4).
47. H. Kashida, T. Fujii, H. Asanuma, "Preparation of dye aggregates by means of DNA scaffolds" *XXIInd IUPAC SYMPOSIUM ON PHOTOCHEMISTRY* (Gothenburg, Sweden, 2008. 7. 29).
48. X.G. Liang, T. Kato, H. Asanuma, "Mechanism of DNA elongation during *de novo* DNA synthesis" *Joint Symposium of the 18th International Roundtable on Nucleosides, Nucleotides and Nucleic Acids and the 35th International Symposium on Nucleic Acids Chemistry* (Kyoto Univ. , Kyoto, 2008, 9. 11).
49. N. Takenaka, X. G. Liang, H. Nishioka, H. Asanuma, "Light driven open/close operation of an azobenzene-modified DNA nano-pincette" *Joint Symposium of the 18th International Roundtable on Nucleosides, Nucleotides and Nucleic Acids and the 35th International Symposium on Nucleic Acids Chemistry* (Kyoto Univ., Kyoto, 2008. 9. 12).
50. T. Fujii, H. Kashida, H. Asanuma, "Preparation of coherent hetero clusters with threoninol scaffold" *Joint Symposium of the 18th International Roundtable on Nucleosides, Nucleotides and Nucleic Acids and the 35th International Symposium on Nucleic Acids Chemistry*, Kyoto

Univ., Kyoto, 2008. 9. 12).

51. H. Kashida, H. Itoh, T. Fujii, H. Asanuma, "Incorporation of cationic dyes into DNA for distinct stabilization of duplex" *Joint Symposium of 18th International Roundtable on Nucleosides, Nucleotides and Nucleic Acids and 35th International Symposium on Nucleic Acid Chemistry* (Kyoto Univ., Kyoto, 2008. 9. 11).
52. 伊藤浩、西岡英則、梁興国、浅沼浩之、「光応答性 RNA を用いた RNA 干渉への応用」生体機能関連化学シンポジウム若手フォーラム(東京工業大学、長津田、2008. 9. 17).
53. 西岡英則、梁興国、浅沼浩之、「光で動かす DNA 分子ピンセット」生体機能関連化学シンポジウム若手フォーラム (東京工業大学、長津田、2008. 9. 17).
54. 藤井大雅、樫田啓、浅沼浩之、「DNA を利用したヘテロ会合体による異種色素間励起子相互作用の解析」、生体機能関連シンポジウム若手フォーラム (東京工業大学、長津田、2008. 9. 17).
55. 原雄一、佐野香苗、樫田啓、浅沼浩之、「固相担体上での DNA への Thiazole orange と Merocyanine の導入」第 3 回バイオ関連化学合同シンポジウム (東京工業大学、長津田、2008. 9. 19).
56. 伊藤浩、西岡英則、梁興国、浅沼浩之、「アゾベンゼン導入 dsRNA の RNAi 効果」第 3 回バイオ関連化学合同シンポジウム (東京工業大学、長津田、2008. 9. 18).
57. 竹中信貴、西岡英則、望月敏夫、梁 興国、浅沼浩之、「単分子操作可能な光応答性 DNA ナノマシンの構築」第 3 回バイオ関連化学合同シンポジウム(東京工業大学、長津田、2008. 9. 18).
58. 高津智彦、樫田啓、浅沼浩之、「ピレン・ペリレン間 FRET を利用した遺伝子多型の高感度検出」第 3 回バイオ関連化学合同シンポジウム (東京工業大学、長津田、2008. 9. 19).
59. 藤井大雅、樫田啓、浅沼浩之、「DNA を足場とした新規ヘテロ会合体の調製：極大吸収波長と励起子相互作用の相関」第 3 回バイオ関連化学合同シンポジウム (東京工業大学、長津田、2008. 9. 18).
60. 藤岡健太、和久田竜史、梁興国、浅沼浩之、「光応答性遺伝子の構築とその遺伝子発現の光制御」第 3 回バイオ関連化学合同シンポジウム (東京工業大学、長津田、2008. 9. 18).
61. 望月敏夫、梁興国、浅沼浩之、「高効率な光駆動型 DNA 分子マシンを目指した配列設計」第 3 回バイオ関連化学合同シンポジウム (東京工業大学、長津田、2008. 9. 18).
62. 梁興国、西岡英則、竹中の信貴、望月敏夫、浅沼浩之、「アゾベンゼンを光駆動エンジンとした DNA ナノマシン」第 57 回高分子討論会 (大阪市立大学、大阪、2008. 9. 24-26).
63. H. Ito, H. Nishioka, X. G. Liang, H. Asanuma, "Investigation of RNA interference with azobenzene-modified siRNA towards photoregulation of gene expression" *2nd NU-UM Joint Symposium on Macromolecular Material Science and Engineering in the 21st Century* (Univ. of Michigan, USA, 2008. 11. 24-25).
64. J. Zhu, T. Tanigawa, Y. Sakakibara, S. Fang, T. Sekikawa, M. Yamashita, "liquid crystal spatial light modulator for arbitrary amplitude modulation from ultraviolet to near-infrared" *The Conference on Lasers and Electro-Optics* (Baltimore, USA, 2009. 5. 31).

65. T. Okamoto, K. Sato, M. Yamashita, T. Sekikawa, "Efficient selection of high harmonics by a pulse-front-compensated separator" The Conference on Lasers and Electro-Optics (Baltimore, USA, 2009. 5. 31).
66. T. Tanigawa, N. Karasawa, T. Sekikawa, M. Yamashita, "Simulation and experiment of ultraviolet pumped optical parametric amplification with two photon absorption and pump focusing effect" CLEO/PR (Shanghai, China, 2009. 8. 30-9. 3).
67. H. Asanuma, "Photoregulation of Gene Expression with Azobenzene-tethered Promoter", *Ninth International Symposium on biomimetic Materials Processing (BMMP-9)* (Nagoya Univ., Nagoya, Japan, 2009. 1. 20-23).
68. 浅沼浩之、「DNA を利用した光機能マテリアルの開発」平成 20 年度東海シンポジウム (名古屋国際会議場、名古屋、2009. 1. 29-30).
69. 伊藤浩、西岡英則、梁興国・浅沼浩之、「ヒト細胞におけるアゾベンゼン修飾 siRNA の RNA 干渉効果」第 11 回 RNA ミーティング (新潟、2009. 7. 27-29).
70. 藤井大雅、原雄一、丹羽孝介、高瀬智和、吉田安子、梁興国、樫田啓、浅沼浩之、「Threoninol nucleotide によるヘテロ会合を利用した新規モレキュラービーコンの設計」第 19 回バイオ・高分子シンポジウム (東京、2009. 7. 29-30).
71. 周孟光、林寛之、梁興国、浅沼浩之、「化学修飾 DNAzyme10-23 による RNA の Pyrimidine-Pyrimidine サイトの高効率切断」第 24 回生体機能関連化学シンポジウム・第 12 回バイオテクノロジー部会シンポジウム (福岡、2009. 9. 13-15).
72. 伊藤浩、西岡英則、梁興国、浅沼浩之、「ヒト細胞内における遺伝子発現の光制御システムの構築」第 24 回生体機能関連化学シンポジウム・第 12 回バイオテクノロジー部会シンポジウム (福岡、2009. 9. 13-15).
73. 原雄一、藤井大雅、丹羽孝介、高瀬智和、吉田安子、梁興国、樫田啓、浅沼浩之、「励起子相互作用による消光を利用した新規 Molecular Beacon の設計」第 24 回生体機能関連化学シンポジウム・第 12 回バイオテクノロジー部会シンポジウム (九州大学、福岡、2009. 9. 13-15).
74. 鈴木晶友、加藤智博、梁興国、浅沼浩之、「制限酵素を活用した常温下での DNA 増幅法の開発」第 24 回生体機能関連化学シンポジウム・第 12 回バイオテクノロジー部会シンポジウム (九州大学、福岡、2009. 9. 13-15).
75. 関口康司、高津智彦、樫田啓、浅沼浩之、「蛍光色素の DNA を足場とした会合制御による多色“DNA ドット”の創製」第 24 回生体機能関連化学シンポジウム・第 12 回バイオテクノロジー部会シンポジウム (九州大学、福岡、2009. 9. 13-15).
76. 林威光、藤井大雅、樫田啓、浅沼浩之、「カチオン性擬似塩基対形成による DNA 二重鎖の安定化」第 24 回生体機能関連化学シンポジウム・第 12 回バイオテクノロジー部会シンポジウム (九州大学、福岡、2009. 9. 13-15).
77. 富田孝亮、樫田啓、梁興国、浅沼浩之、「Threoninol を骨格とする新規人工核酸の合成」第 24 回生体機能関連化学シンポジウム・第 12 回バイオテクノロジー部会シンポジウム (九州大学、福岡、2009. 9. 13-15).
78. 山口恭平、原雄一、樫田啓、浅沼浩之、「プロトン化に伴う蛍光変化を利用した DNA

二重鎖形成の検出」第 24 回生体機能関連化学シンポジウム・第 12 回バイオテクノロジー部会シンポジウム (九州大学、福岡、2009. 9. 13-15).

79. 西岡英則、梁興国、浅沼浩之、「複数のメチル化アゾベンゼンを導入した DNA によるハイブリダイゼーションの高効率光制御」第 58 回高分子討論会 (熊本、2009. 9. 16-18).
80. 藤井大雅、檜田啓、浅沼浩之、「DNA を足場とした励起子相互作用を伴う異種色素のクラスター化」第 3 回 物質科学フロンティアセミナー - ものづくりを基盤とする最先端科学：分子の設計、創造、そして解明 - (名古屋、2009. 11. 30-12. 1).
81. 伊藤浩、西岡英則、梁興国、浅沼浩之、「ヒト細胞におけるアゾベンゼン修飾 RNA の RNA 干渉への応用」、第 3 回 物質科学フロンティアセミナー - ものづくりを基盤とする最先端科学：分子の設計、創造、そして解明 - (名古屋、2009. 11. 30-12. 1).
82. X. G. Liang, T. Mochizuki, H. Nishioka, H. Asanuma, "Line up base pairs and intercalators one by one in a stable duplex" 6th International Symposium on Nucleic Acids Chemistry, P38 (*Nucleic Acids Symp. Ser.*, **2009**, 53, 189-190.) (Takayama, Gifu, 2009. 9. 27 - 10. 1).
83. J. Zhu, T. Tanigawa, T. Chen, S. Fang, K. Yamane, M. Yamashita, "Ultra-Broadband Spectral-Shifted Pulse Pair Generation by Amplitude Modulation for Single Attosecond Pulse Characterization Using the SPIDER Method" CLEO/QELS: 2010 Laser Science to Photonic Applications" (San Jose, California, USA, 2010. 5. 21).
84. K. L. Ishikawa, S. Fang, T. Tanigawa, N. Karasawa, M. Yamashita, "Isolated Sub-50-as Pulse Generation by Direct Optimization of Two-Color Laser Fields Using the Genetic Algorithm" CLEO/QELS: 2010 Laser Science to Photonic Applications (San Jose, California, USA, 2010. 5. 21).
85. T. Chen, K. Igarashi, A. Yamaguchi, N. Nakagawa, K. Yamane, T. Fujii, H. Asanuma, M. Yamashita, "Femtosecond Photoisomerization Study on Azobenzene-Derivative Bound by DNA" 17th International Conference on Ultrafast Phenomena (UP) (Snowmass Village, CO, USA, 2010. 7. 19).
86. J. Zhu, S. Fang, K. Yamane, T. Chen, M. Yamashita, "Completely Characterizing Single Attosecond Pulses by the Modified Spectral Phase Interferometry" 17th International Conference on Ultrafast Phenomena (UP) (Snowmass Village, CO, USA, 2010. 7. 22).
87. 陳涛、中川直也、山根啓作、藤井大雅、浅沼浩之、山下幹雄、「DNA 結合アゾベンゼンのフェムト秒光異性化研究 II」(長崎大学、長崎県長崎市、2010. 9. 14).

(4)知財出願

①国内出願 (1件)

1. 「分散光学系」、海老塚昇、山下幹雄、和田智之、大谷知行、佐藤修二、2007 年 5 月

(5)受賞・報道等

①受賞

1. 西岡英則(D1) 優秀ポスター賞
「光で動かす DNA 分子ピンセット」、第 23 回生体機能関連化学シンポジウム若手フォーラム、2008 年 9 月 17 日、横浜。
2. 西岡英則(D1) 高分子学会東海支部優秀学生発表賞

「光に応答する DNA 分子マシン」、第 39 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
2008 年 11 月 8 日-9 日、名古屋。

②マスコミ(新聞・TV等)報道

該当なし

③その他

該当なし

(6)成果展開事例

①実用化に向けての展開

<公開可能なもの>

- ・ 本研究で開発した紫外から可視・近赤外液晶型空間光位相・振幅・2 チャンネル・デュアル変調器(UV-NIR LC-SLM)について、3 社と技術指導・相互協力により実用化を進めている。ユーザーからのコンタクトを期待している。

②社会還元的な展開活動

- ・ 本研究成果をインターネット(URL; <http://labs.eng.hokudai.ac.jp/labo/yamashitalabo/>、<http://eprints.lib.hokudai.ac.jp/statistics/statslist.php?statsurl=rNvEOI1sjBcqLSF>) で公開し、一般に情報提供している。

§ 6 研究期間中の主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

該当なし

§ 7 結び

いわゆる光領域での極限技術としてモノサイクル光の発生・超オクターブ光の増幅・超オクターブ光電場の制御と計測、およびそれら光電場サイクル技術が活きる応用域の開拓について研究を行う機会を与えていただいた。多くの人達のおかげで、次につながる新しい芽を世に発信できたと自負している。しかし、両者(極限基盤技術と応用域の開拓)を同時並列的に進めることには苦勞した。特に後者についてはやり残した割合が多いと実感している。例えば励起光電場操作による光遺伝子発現の量子制御はより確実でより深い実験セットアップが見えてきたが(自然界で生じている微妙な光制御にならって・・・生命は初めに光ありき)、手が付けられなかった。ただ次世代にヒントを与え興味を持ってもらえるいくつかの証拠は見えてきている。残された課題は、次の世代にゆだねたい。

この 5 年間ハードな研究生活を通して若い人達が成長していきつつあることを実感しており、研究代表者として大きな喜びを感じている。

代表者として最も困ったことは、プロジェクト途中で定年を迎え、その後の展開が保障されるルールが、大学・JST 双方に全くなかったことである。あしかけ 2 年以上の個人的な交渉で最悪の事態は避けられたが(場所、スタッフを含む身分保障、物品管理、経理管理、研究代表者の給与保障などなど・・・)、これからの人のために(最近の 60 代問題の状況を踏まえて)、早急なルールが大学・JST・当事者間で確立されるべきである。このような CREST 研究に集中できない現状は解決されるべきである。研究費については、間接費の使い方は大いに問題がある。大学本部が勝手に決め、毎年具体的な決算報告も代表者にはない。大学本部、研究代表者、JST 関係三者の協議で決定されるべきである。またプロジェクト終了後の若手研究者などの身分保障は全くない。JST が積極的に財政保障や就職紹介や研究チーム紹介などを行い、つなげていく若手人材育成システムをつくるべきである。CREST のポスドクにインセンティブを与え、連続したステップでつなげて育てていく制度が必要である。北大出身のノーベル賞を受賞された先生が言われているように、日本には人的資源しかないのであるから、そこに重点投資し

なければ日本は生き残れない。思うに現在の CREST 制度は、以前の CREST 制度より明らかに改悪されている(両者を経験したものとして)。審査を前提としてあった、期間終了後の発展制度の廃止は明らかに、長い目を見て、投資の無駄遣いとなっている。制度を改変する時には、密室で決めるのではなく、制度経験者や若手を入れてオープンに決めるべきである。多様な視点からのアイデアを得る努力が常になされるべきである。

北海道大学



後列左から方少波 山根啓作 中川直也 陳涛
前列左から朱江峰 山下幹雄 小原一美 谷川崇



岩崎純史



羽豆耕治



松原英一



山口敦



名古屋大学

