

## ICORP 超短パルスレーザープロジェクト事後評価報告書

【研究総括】 小林 孝嘉（電気通信大学情報理工学研究科／特任教授）  
Ferenc Krausz （Director, Max Planck Institute of Quantum Optics）

【評価委員】（あいうえお順）

北川 禎三（兵庫県立大学大学院生命理学研究科／特任教授）  
河野 裕彦（東北大学大学院理学研究科／教授）  
寺嶋 正秀（京都大学大学院理学研究科／教授）  
中野 秀俊（NTT 物性科学基礎研究所／主幹研究員）  
緑川 克美（委員長；理化学研究所基幹研究所／主任研究員）

### 評価の概要

ICORP 超短パルスレーザープロジェクトは、小林孝嘉 電気通信大学特任教授とマックスプランク研究所・Ferenc Krausz ディレクターを研究総括とする国際共同研究型のプロジェクトである。超短パルスと超広帯域高感度測定装置を開発し、化学反応機構の解明、すなわち、ナノ物質中のダイナミックなマイクロ構造変化を追跡するという野心的な研究目標を掲げて 2006 年 3 月に発足した。小林研究総括が率いる電通大グループが、独自に開発してきた非共直線パラメトリック増幅による超短パルスレーザー技術の高度化を担い、高出力化技術に長けた大阪大学レーザーエネルギー学センターと、アト秒パルスの最先端技術を有するマックスプランク研究所のグループがこれに協力するという体制を敷いて 5 年にわたる研究を展開した。

発足時期と小林研究総括が、研究拠点を電通大に移す時期が重なったこともあり、研究進捗が懸念されたものの、研究環境の整備が進むにつれ、オリジナリティが高く、世界的に見ても優秀な成果を生みだした。特に、紫外域サブ 10 フェムト秒パルスの発生、サブ 3 フェムト秒搬送波包絡移相安定化パルスの発生、縮退 4 光波混合によるサテライトパルスの抑制など、装置開発は秀逸なものであった。また、これらの装置を用いた、光化学反応に関しても有意義な成果を得ている。これまで、振動数にのみ注目してなされてきた分光実験に、振動位相をも観測するという新たな視点を導入し、光励起状態における反応初期過程の理解を深めた事は高く評価できる。

これらの成果が、一流誌に多数掲載されている点、本プロジェクトの発展・深化型研究が CREST 研究や、フンボルト財団の支援によるマックスプランク研究所との共同研究に引き継がれた事実は、本プロジェクトの研究水準の高さを証明していると言えよう。一方、研究成果が優秀であるがゆえに、敢えて次の二点を指摘したい。ICORP 研究期間におけるマックスプランク研究所との共同研究については、今少しの工夫・改善により、本プロジェクトの成果を、更なる高みへと導いたのではないかという印象が残った。また、成果のアウトリーチのあり方についても、やや物足りない感がある。ポスト ICORP 研究では、これらを配慮した運営に期待したい。

以上から、本研究プロジェクトは科学的側面から見れば、当初の目標を達成し、一部については予想を上回る成果を挙げたと確信する。プロジェクト運営面で若干、工夫の余地があったものの、戦略目標「光の究極的及び局所的制御とその応用」に資する成果を挙げた、優秀な水準にあるプロジェクトであったと結論する。

## 1. 研究プロジェクトの設定・運営、および相手国機関との研究交流実施状況

### 1-1. プロジェクトの全体構想

本プロジェクトの目的は、超短パルスと超広帯域高感度測定装置を開発し、ナノ物質中の動的なマイクロ構造変化を実時間的に追跡する「遷移状態分光学」の基盤を築くことである。化学反応の基本的性質は、平衡構造と遷移状態によって支配されている。その本質的な理解には、平衡構造から遷移状態への構造変化・電子状態変化をフェムト秒の時間分解で追う必要がある。長らく物理化学分野に立ちはだかつてきたこの課題に対峙すべく、本プロジェクトは以下の2点を中心課題に据えて研究を展開した。すなわち、第一の課題は、独自の非共直線パラメトリック増幅（NOPA）に基づく最先端のスペックを擁したレーザーを開発することである。第二の課題は、光の位相制御と言った極限的な技術を駆使し、光との相互作用により顕在化した分子の波動性から遷移状態ダイナミクスを検出する、つまり遷移状態分光学（過渡状態の分光学）の礎を構築するということであった。

NOPAは、他の超短レーザーパルスの発生法に比べて、増幅帯域が媒質の利得帯域に制限されないこと、および応答が瞬間的であると言った利点がある。小林研究総括は、NOPA方式による超短パルスの発生とその超高速分光への応用において、世界的にも第一人者であることは多くの専門家の認めるところであり、小林研究総括が本プロジェクトにおいてこのNOPA方式を更に発展させることをレーザー開発の中心課題としたことは正しく射ていると言えよう。また、遷移状態分光学の基礎を確立することは、化学反応の究極的な理解に通じるものであり、かつ超短パルスレーザーがそのポテンシャルを最も発揮できる分野の一つでもあることから、超短パルスレーザーの開発と結びつけて、この課題を設定したことも小林研究総括ならではのものである。

国際共同研究の相手方であるマックスプランク研究所・Ferenc Krausz ディレクターと共に、先端レーザー光源の開発と新しい視点から化学反応の本質的理解へ切り込もうとする本プロジェクトの研究構想は、他の研究者では描くことができない独創的かつ挑戦的なものであり、ICORPに相応しいものであったと高く評価する。

### 1-2. プロジェクトの枠組みや研究体制、および研究活動の状況

研究構想を実現するために、小林研究総括が率いる電通大グループが、独自に開発してきたNOPAによる超短パルスレーザー技術の高度化、及び遷移状態分光学を担った。そして、高出力化技術に豊富な技術を有する大阪大学レーザーエネルギー学センターのグループ（以下、阪大グループ）とアト秒パルスの最先端技術を有するマックスプランク研究所・Ferenc Krausz ディレクター率いるグループ（以下、マックスプランク研究所グループ）がこれに協力するという体制を敷いた。

プロジェクト発足時期に、小林研究総括が研究拠点を電気通信大学に移したことから、研究環境・人的整備に多大な労力を割かざるを得なかったと推察された。このため、中間評価の時点での研究進捗は芳しいものとは言えなかった。しかし、その後の追い上げは見事と言う他なく、高性能超短パルス光源、高感度計測装置開発に関しては目覚ましい成果を得た。小林研究総括の適切かつ強力なリーダーシップが功を奏したと評価する。また、本プロジェ

クトで開発したレーザー光源を含め、最先端のレーザー装置群を駆使して光励起状態の反応初期過程の理解を深めたことは、遷移状態分光学の基盤構築に不可欠なものであり、優秀な成果を挙げたと言えよう。惜しむらくは、このような優秀な研究成果を育む過程において、マックスプランク研究所グループ、阪大グループとの連携が、明瞭な形で見出せなかったことである。本プロジェクトは、日本側と相手国側の強みを活かして、相互補完しながら研究を深めていく国際共同研究事業の一つに位置づけられるものである。この点を考慮すれば、プロジェクト運営面、特に国際共同研究のあり方について、今少し工夫する余地があったと言わざるを得ないだろう。

もう一点、本プロジェクトの研究成果がこの分野におけるエポックメイキング的な仕事であると認められるが故に、アウトリーチについても言及しておきたい。プロジェクト期間中、論文執筆が精力的になされ、一流の学術誌に多数の論文が掲載されている。従って研究水準の高さは誰もが認めるところであるが、これに留まらない成果発信を行なうべきではなかったかと思われる。例えば、本プロジェクトでは、遷移状態分光で得られた数々の実験データが蓄積されている。この実験データを、理論化学者を巻き込んで検証・解析する機会があれば、実験－理論の実り多きインタープレイが展開され、本プロジェクトの意義・成果を大きくアピールできたはずである。幸いにも、本プロジェクトを引き継ぐ形で、小林研究総括を代表者とする CREST 研究が始まる。ここで指摘した研究交流のあり方も考慮に入れつつ、引き続き斬新で先導的な研究が進められることを期待したい。

### 1-3. 相手国機関との研究交流実施状況

前述の通り、本プロジェクトのカウンターパートはドイツ・マックスプランク研究所の Ferenc Krausz ディレクターである。Ferenc Krausz ディレクター率いるグループは、高調波発生によるアト秒パルスの研究では世界的に有名である。また、Ferenc Krausz ディレクターと小林研究総括は、本プロジェクト発足以前から、協力関係にあり、例えば、小林研究総括の開発した共直線パラメトリック増幅 (OPA) における搬送波包絡移相 (CEP) 安定化の手法がマックスプランクでも導入されるなどしている。こうしたことから、小林研究総括の研究構想を実践するためのカウンターパートとして妥当であったと判断される。

本プロジェクトの研究期間中においては、マックスプランク研究所グループの研究目的である高次高調波発生に必須の CEP (搬送波包終位相安定化) 赤外パルス光の発生という点において、電通大の技術が生かされた。また、Nd:YAG レーザー (1 kHz) の光の 3 段階光パラメトリック増幅システムを用いた 2 サイクル・650  $\mu\text{J}$ ・搬送波長 2.1  $\mu\text{m}$  の光パルス発生では、電通大グループの開発したパルスクリーニング法を取り入れてパルスを整形し、超高強度レーザーのためのシードパルスとして使えるようになった。このように、多様なレーザー発生のための技術的深化・発展という側面では、良好な成果が生み出されたと認められる。しかし、ICORP の事業趣旨や規模を考慮すれば、そして何より小林研究総括が打ち出した遷移状態分光学の真の実現のためには、もう一步踏み込んで、CEP 安定性を利用した化学反応や光誘起相転移などの研究へ展開させるスキームが必要ではなかったかと思われる。こうしたスキームが確立されていれば、研究総括同士の交流に留まらない、双方の若手研究者が数ヶ月程度それぞれの研究所に滞在して研究を進めるような体制が自ずと出来上がり、質量共に ICORP に相応しい研究交流が実現できたのではないかというのが、評価委員会の意見で

ある。

本プロジェクト終了後も、小林研究総括をはじめとする電通大グループとマックスプランク研究所グループは、フンボルト財団の援助を得て引き続き共同研究を進めるということである。プロジェクト終了後の道筋が開かれるにあたり、ICORP 期間中に育ててきた研究が決め手の一つになったことは想像に難くない。その意味で、上記の研究成果が、本プロジェクトの誇れる成果であると言う事に異論は無い。

以上、本プロジェクトの設定・運営状況について、評価委員会の率直な所見を述べた。小林研究総括のこれまでの業績に裏打ちされた独創的・挑戦的な研究構想、ゼロから研究環境を整えるという時限付きプロジェクトでは不利とも言える状況を見事に克服し、世界を先導する優秀な成果を挙げた事実は高く評価されるべきものである。

一方、国際的な研究交流やアウトリーチについて指摘した点は、中間評価の時点でもなされており、小林研究総括においては、少なくとも中間評価以後、今少しの配慮をもってプロジェクト後半の舵取りを行なって欲しかったというのが偽らざる見解である。尚、本所見については、プロジェクトのみならず ICORP 事業の主体である JST においても、今後の国際的な取り組みや、実効的なアウトリーチ活動を設計する際の参考として活用して頂きたいことを付記する。これらのことを総合的に判断して、研究プロジェクトの設定・運営状況及び研究活動の状況について下記の通りと結論する。

#### 〔研究プロジェクトの設定及び運営〕 b

(運営面について) 多少の不的確・非効果的な部分が認められる

#### 〔研究活動の状況〕 a (良好な研究展開を示した)

## 2. 研究成果

### 2-1. 電通大グループ

光源の開発に関しては、本グループを中心に、① 紫外域サブ 10 フェムト秒パルスの発生、② サブ 3 フェムト秒 CEP 安定化パルスの発生、③縮退 4 光波混合によるサテライトパルスの抑制、の 3 点に関して特筆すべき大きな進展がみられた。まず、これらの成果についてその意義、評価すべきポイントを論じたい。

#### ① 紫外域サブ 10 フェムト秒パルスの発生 について

波長 260 nm~300nm の深紫外領域は、DNA やアミノ酸等多くの生体関連の有機化合物分子の吸収帯があり、超高速分光において重要なターゲットになっている。しかし、非線形媒質のみならず光学素子等の制約から、この深紫外領域において 10 フェムト秒を切るような超短パルスを高い効率で得ることは困難であった。

本グループで提案した、広帯域のチャープパルスを希ガス中の 4 光波混合で波長変換する手法により、260~290 nm 及び 360~440 nm の波長域でサブ 10 フェムト秒の超短パルス

が得られたことは高く評価できる。変換効率は1%程度であるが、この領域では低くはなく、更なる高出力化も期待できる。これを光源として誘導放出を組み合わせ、多色顕微イメージング法を開発して細胞内の分子間相互作用の研究に応用して行こうという考えは、他分野への波及効果をもたらす可能性も秘めており、新しい流れの源になりうる成果であると評価する。

### ② サブ3 フェムト秒 CEP 安定化パルスの発生 について

可視域において単一サイクルの極超短パルスの発生を目指した研究は長い歴史があり、近年になり漸く数グループによって異なる手法でそれが達成されている。しかし、これまでの手法はいずれも一長一短があり、それらのパルスを分光等に応用するまでには至っていない。その意味からも、本グループが達成した CEP が安定化された単一のサブ3 フェムト秒パルスの発生は大きな価値を持った成果と認められる。まだエネルギーが数 nJ と小さく、これを用いたポンププローブ分光への応用が実現されるまでには幾つかのハードルを越える必要がある。しかし、本成果は、既往の手法に比べてポテンシャルが高く、今後の発展にも期待を抱かせるものであり、評価に値する。

### ③ 縮退4 光波混合によるサテライトパルスの抑制 について

チャープパルス増幅法が発明されて以来、一旦飽和していたレーザー光の出力強度が飛躍的に向上している。このような状況において、現在、その利用において大きな問題となっているのがプリパルスの抑制である。本グループにおいて開発された縮退4 光波混合を用いて、一段で6桁ものプリパルスの抑制を実現したことは大きなインパクトを持った優秀な成果である。この成果は、当初予想されなかった全く新しいものであり、今後、阪大グループとの協力により、高エネルギー・高強度レーザーシステムへの適用が実現されることを期待したい。

上記の実験システムおよび装置の整備が進むにつれ、遷移状態分光の実質を示す研究、例えば、基底状態における化学反応の実時間追跡、一重項-三重項スピン反転過程の追跡、共役高分子ポリジアセチレンにおける振電相互作用の詳細な解析が進んだ。中でも、基底状態における化学反応の実時間追跡は、誘導ラマン過程によって生成した状態からの化学反応であり、始状態を選別した熱化学反応とも見なせ、熱化学反応の本質を光で捕らえることができる可能性を示したものとして高く評価する。一方、一重項状態から三重項状態への遷移に関する振動の時間変化については、従来の理解とは異なった興味深い現象を見出しているものの、この現象の精緻な理解には至っていない。今後、理論の専門家を交えた実験・考察を重ね新しい知見を提示して欲しい。

数フェムト秒の時間分解能で得られたこれらの成果は、電子状態計算の結果との照合により、反応過程における電子の動きも切り出せるものである。新たな研究フェーズを切り拓くポテンシャルを有した、先駆的研究としても評価されるべきものである。

生体タンパク質の化学反応に関しては、バクテリオロドプシンの異性化反応の初期過程に対して、これまで長年信じられてきた機構を覆すような提案をしたことは、非常に重要で興味深い成果である。しかし、まだ多くの研究者を納得させるところまでは詰められていないようである。ヘモグロビンからの酸素離脱に関するダイナミクスの解釈の点も同様で、生物物理の専門家と密な共同研究を行ことが求められる。

遷移状態分光から化学反応の本質的理解を目指すという壮大な目標に向けての歩みは、道半ばというのが実状ではある。しかし、化学反応への応用面でも、振動を単なるエネルギーとしてとらえるのではなく、構造の時間発展を検出するものと位置づけたことは、オリジナルな観点であり、高く評価できる。残された課題の解決が進めば、真に当該関連分野を先導する革新的な科学技術のシーズとなることが予測され、その源流に、本プロジェクトの存在があることは想像に難くない。

## 2-2. 阪大グループ

本グループの目的を要約すると、NOPA システムの第二高調波発生による UV 域での超短パルス発生、ならびにこれを利用した光励起後の初期過程分光を実施するということであった。中間評価の時点で BBO ( $\beta$ -ホウ酸バリウム) 結晶や LBO (リチウムトリボレート) 結晶を用いて可視域数サイクル光の高出力化を行い、そこで得られたパルスのアクロマティック周波数混合法により 20 fs の UV パルス光を得ていた。研究期間後半においては、これを高強度レーザー光のシード光として使う、あるいは CEP 安定化広帯域光の発生へと展開させ、実時間振動分光へ適用する研究を進めた。

その結果、近紫外ポンパルスと数サイクル可視光パルスを  $\text{CaF}_2$  (フッ化カルシウム) 基板上で 4 波混合させ、278~310 nm, 時間幅 < 40 fs のパルス紫外超短パルス光を得ている。また、NOPA による光を 50  $\mu\text{m}$  厚の BBO 結晶に入れ、20fs 幅、200 nJ のパルス光を 330~360nm で発生させる事に成功しており、具体的進展として評価すべきものである。これら阪大グループが獲得した知見を基に、超広帯域 NOPA システム構築が進展し、また、次世代長高強度レーザー計画で胆となる大口径 OPCPA、パルスコントラスト向上に関する検討が進展したことは、電通大グループと阪大グループの連携が結実したものであり強調しておく必要があるだろう。

本グループは、ここで得た光をフルオランテンのポンプ/プローブ実時間分光の測定に応用し、吸収スペクトルの wing にのる fine structure のフーリエ変換で  $998.9\text{cm}^{-1}$  と  $1462\text{cm}^{-1}$  にピークを得ている。ただし、この結果は阪大グループが獲得したレーザーが、分光研究に応用できる事を明示しているものの、このレーザーだからできたと言える化学的に重要な結果であるとは言いがたい。分光研究においては、電通大グループとの連携が必須であったと思われるが、両者の役割分担が今ひとつ明確になっていない点が惜しまれる。

一方、本グループは NOPA の積極的応用を試み、高エネルギーパルスを誘電体多層膜回折格子に入れ、それによりパルス圧縮をして波長 1,055 nm, 時間幅 2.4 ps, エネルギー > 1 J のパルスを得ることに成功している。この成果は阪大グループの得意とする分野でもあり、このグループの目的 (超高強度レーザーの製作) に沿った発展性のある優秀な成果として評価する。

以上、日本側の 2 つの研究グループについての研究成果を概観した。本章の最後にあたり、科学的及び産業・社会的側面から見た本プロジェクトの意義を記す。

本プロジェクトにおいて生み出された成果は、化学反応の実時間追跡を可能にする手法を確立し、実践しつつあるという点において高く評価されるものである。新たな化学反応の探索や機構解明の強力なツールとなろう。特に、工業的に利用される反応のほとんどを占め

る、基底電子状態における反応にも適用できる遷移状態分光を開発したことは秀逸である。これまで、有機化学的手法によって、化学反応の中間体や遷移状態を捕まえようという試みはなされてきたが、実時間領域の考察は望むべくもなく、きわめて限られた系にしか適用できなかった。その点、誘導ラマンを利用して基底状態の反応を開始させる手法はきわめて一般的である。始状態の選別も可能となり、凝縮相における反応制御の一つの可能性を示すものである。溶媒効果、温度効果など熱化学反応に及ぼす因子を詳細に分析できるデータも得ることができるとは思われる。また、視覚色素バクテリオロドプシンの初期異性化過程を詳細に解析し、C=N 結合近辺のレチナール配座の変形が初期異性化過程であることを提唱しており、視覚の機構の議論にも一石を投じるであろう。今後さらに推進すべき部分は残されているが、理論化学者、生物物理学者への協力により、研究成果の意味づけがさらに進むことは間違いない。研究コミュニティ、科学へ与えるインパクトは大きいものと考えられる。

本プロジェクトの研究が非常に基礎的なものであることから、プロジェクト終了時点での成果をもって、産業面へ及ぼす波及効果を論じるのは難しい。「どのような貢献が可能か」という視点からは、時空間のコヒーレンスの高いパルスによる精密物質加工やその測定に一つの方向性が示されていると言えよう。また、上述した通り、本研究の成果は、化学反応機構の解明、新たな反応機構の探索に活用されると期待できる。従って、その延長上には、化学反応を新しい形で制御し、高収率化を目指すと言った化学工業の本質的な課題へ貢献する姿も想定される。今後の展開にもよるが、新たな科学技術のシーズとして貴重である。もちろん、時間分解分光の領域で新たな側面を切り開いた本研究の成果が社会に知的財産として残ることは疑う余地がない。

〔研究成果（科学技術的側面）〕 a+ （成果として秀逸である）

〔研究成果（産業社会的側面）〕 a （成果として良好である）

### 3. 総合所見

本プロジェクトは、近赤外から可視、紫外域における超短パルスレーザー及び超広帯域高感度測定を実現する装置群の開発と、それらを用いて化学反応における遷移状態の（超高速）分光学を築き上げるための基盤を構築するという目標に挑んだ。

高性能超短パルス光源、高感度計測装置開発に関しては目覚ましい成果を得ている。既存研究の延長発展型研究とは一線を画し、小林研究総括ならではのオリジナリティを有した秀逸な成果を挙げたと言える。また、遷移状態分光学を確立するという究極の頂きに向かう道筋にも光を照らしたと考える。特に、化学反応を時間軸の上でどのように理解するかという問いに答える実験的方法論は独創的であり、国際的に見ても卓越しているものと認められる。新規な測定法を提案し、新たな知見を得た事は確かであり、分野開拓的な寄与として高く評価すべきであろう。一方、遷移状態分光学の確立には、可視から紫外域の超短パルス光による実験データのみでそれを達成することは困難である。研究期間中には十分とは言えなかった理論化学者、生物物理学者によるサポートや、アト秒 X 線パルスを有するマックスプランクグループと装置開発を超えた連携を強化し、真の意味での遷移状態分光学の確立に向けて



ポスト ICORP 研究を展開して欲しい。

国際共同研究型のプロジェクトという点を考慮した時、相手国・マックスプランク研究所との連携のあり方や、論文執筆に留まらないアウトリーチ活動という点で若干、改善の余地があったと言えるものの、本プロジェクトは当初の目的をほぼ達成したと認められる。装置開発においては期待以上の成果を挙げている。そして、科学の進展・深化において超短パルスレーザーが担うべき新たな役割の一端を実践した。世界を先導する ICORP に相応しいプロジェクトであったと言える。以上、評価委員会の総意として、本プロジェクトは、戦略目標「光の究極的及び局所的制御とその応用」に資する成果を挙げた、優秀な水準にあるプロジェクトであったと結論する。

【総合評価】 A (戦略目標の達成に資する成果が得られた)