

「新機能創成に向けた光・光量子科学技術」

平成 17 年度採択研究代表者

山下 幹雄

北海道大学大学院工学研究科 教授

極限光電場波形制御による新光量子技術の創出

1. 研究実施の概要

(文中にある参照番号は 4. (1) に対応する)

本研究の最終的なねらいは以下の通りである。①近赤外・可視域から紫外域に渡る極短光パルスの電場波形制御技術と②モノサイクル域光の高出力短パルス化技術・計測技術を開発すること。加えて、それら技術の応用として、③XUV・X線域のアト秒パルス技術および④超高速光異性化反応などを利用した量子制御による遺伝子発現レーザー可逆制御の手法を開拓することである。

19 年度は、①については紫外から近赤外域まで透過する新しい液晶を用いて 648 ピクセル空間光位相変調器を試作した [参照文献 1) K. Hazu et al, Opt. Lett, 32, 3318 (2007)]。②については、角度分散-NOPA (A-NOPA) 法により一つの利得媒質で 1 オクターブを越える増幅が可能であることを初めて実証した。更に高次 CARS 法による手法としては初めての超短光パルス(25 fs)の発生を確認した [参照文献 4) E. Matsubara et al, Appl. Phys. Lett. 92, 071104 (2008)]。③については、計測時間が飛躍的に短い、XUV パルス波形計測法を開発した。④については、多波長ポンプ・プローブ過渡吸収分光装置を構築し、cis から trans への異性体信号を示唆する結果が得られた。更に名古屋大チームでは以下のことを明らかにした。すなわち in vitro でのタンパク質生産の光制御を目指し、T7 プロモーターにアゾベンゼンを組み込んだ光応答性プロモーターと GFP タンパクをコードしている DNA を連結した長鎖キメラ DNA の調製ができることを確認した。得られた長鎖キメラ DNA (~1kb) を使用して転写の光スイッチングを行ったところ、数十 mer のモデル系よりもむしろ優れた光スイッチング能を示すことが判明した。また siRNA の光制御を目指した光応答性 RNA の開発にも着手し、光応答性 DNA と同様に RNA 二重鎖の形成と解離の光制御が可能なのも明らかにした。

2. 研究実施内容

(文中にある参照番号は 4. (1)に対応する)

上記のねらいを実現するために、北海道大学チームと名古屋大学チームとが分担しあって 19 年度 (3 年目) は以下の 4 つの研究を進めた。

1. 極限光電場波形制御技術の開発 (北海道大学チーム)

①下記 2 の紫外域までのびた超広帯域コヒーレント光波のチャープ補償のために、②下記 3 のアト秒パルス計測に必要な相似スペクトルペア発生のために、③下記 4 の紫外から可視域に吸収を有するアゾベンゼン誘導体の光異性化のコヒーレント制御に必要な波形整形のために、前年度の結果をいかして、紫外域まで透明な (260-1100 nm で 80~90%の透過率)新しい液晶(LC)を用いて[参照文献 1) K. Hazu et al, Opt. Lett, 32, 3318 (2007)]、648 ピクセル空間光位相変調器(SLM: 縦 1 および 2 チャンネル: 各縦長 9.8 mm の 2 次元平面利用可: 0.7 mm 厚 AR コート石英ガラス基盤、ITO、配向膜、20 μ m 液晶厚、ピクセル幅 98 μ m、ピクセルギャップ 5 μ m、2 チャンネルの場合のチャンネルギャップ 200 μ m)を試作した。ついで、前年度解明したこの LC の位相変調特性を基に、スペクトル位相補償のためのプログラムを作成し、この新 648 ピクセル SLM を用いて、まず 800 nm 中心のフィードバックチャープ補償[参照文献 2) K. Hazu et al, IEEE Journal of Quantum Electronics, 43, 1218 (2007)]実験を行った。その結果、2 度のフィードバック補償後、118 fs チャープパルスが、24 fs まで圧縮され、この新 SLM がフェムト秒パルスチャープ補償器として充分動作することを確認した。

2. モノサイクル域光の高出力短パルス化技術・計測技術の開発 (北海道大学チーム)

前年度にひき続き、大別して二つの新しい手法の研究を行った。第一に、単一利得媒質のみによる、オクターブを越える帯域幅を有する超広帯域光パルスの増幅(角度分散ノンコリニア光パラメトリック増幅法 (A-NOPA 法と呼ぶ)を基にした)実験を進めた。前年度の結果を踏まえて以下の点を改良した。すなわち、(i)400 nm 励起レーザーパルス用第 2 高調波発生(SHG)結晶(BBO)の厚さを薄く(200 μ m)かつ断面を大きく(10 mm^φ)したことによるスペクトル幅の拡大と変換効率の向上、(ii)ツーパス増幅化、(iii)シード光の 4-f^{*} SLM 位相制御、(iv)増幅光の M-SPIDER によるスペクトル位相計測を行った。その結果、増幅率 170 倍(34 μ J 出力エネルギー: 最大 95 μ J まで確認)で 520-1080 nm の超広帯域増幅が確認された(パルス幅はサブパルスを伴って、5.8 fs である)。これにより、1 オクターブを越える増幅が初めて実験実証された。

第二に高次 CARS 法による高効率極短光パルス発生の実験を進めた。[参考文献 3]すなわち、高次 CARS 信号の角度分散補償光学系を改良することによって、これ自身がチャープ補償機能を有することが単一ビーム化後のスペクトル位相を計測することによって確認され

た。その結果この手法としては初の超短光パルス発生となる、25 fs 光パルス発生に成功した[参考文献 4) E. Matsubara et al, Appl. Phys. Lett. 92, 071104 (2008)]。

3. アト秒 XUV パルス技術の開発 (北海道大学チーム)

現在用いられている全てのアト秒 XUV パルス計測法は数時間以上の長い計測時間を必要とする問題をかかえている。これを解決するために、光電子発生媒質自身が有する 2 準位分裂による光電子波束対のスペクトル干渉を利用して高次高調波 XUV パルス波形を計測する手法を提案し、これが有用であることを実証した。約 10 分で XUV パルス波形が、計測できる。30 fs、800 μ J、800 nm、1 kHz くり返し超短光パルスを真空系内の Ar ガスジェットに照射し、高次高調波を発生させた。これを Al フィルターに透過させ、19 次高調波のみを取り出し、第 2 の光電子発生用希ガスジェット (Ne、Ar、あるいは He) に照射して、光電子波束対を発生させた。その光電子干渉スペクトルを光電子分光器で測定した後、可視域の SPIDER 信号解析と同様な原理で 19 次 XUV パルスのスペクトル位相を求めた。その結果、励起光パルスのチャープに依存してパルス幅・中心周波数の異なる 3.4~4.1 fs の 19 次 XUV パルス波形が測定された。

4. 遺伝子発現過程の超高速量子制御技術の開拓

極限光技術からのアプローチ (北海道大学チーム)

①今年度は、昨年度見いだされた光応答性 DNA に必要でかつ熱異性化が抑制される 2',6'-ジメチルアゾベンゼン (AzD) に注目し、実験を進めた。すなわち、340-380 nm (S_2 電子励起状態) および 385-500 nm (S_1 電子励起状態) 吸収域で、励起パルス光 (λ_{pu}) とプローブパルス光 (λ_{pr}) との中心波長が独立に変えられるフェムト秒過渡光吸収測定装置および cis (C) と trans (T) の異性体比を自由に変えられる試料循環系を構築した。ついで、これを用いて cis 体 100% と trans 体 100% の励起状態からの緩和過程および異性化過程を、 λ_{pu} (360 nm で T \rightarrow C \rightarrow 異性化 : 430 nm で C \rightarrow T \rightarrow)、 λ_{pr} (380 nm で S_0 基底状態からの吸収なし : 360 nm、430 nm では基底状態からも吸収あり) の組み合わせを選択し比較して調べた。一方 AzD の C、T および S_0 、 S_1 、 S_n 、異性化過程中間電子励起状態 I を考慮して緩和・異性化モデルをたて、C、T 両者の種々の λ_{pu} 、 λ_{pr} の場合について各電子状態での population を記述するレート方程式を導き、これを解いた。その結果を実験結果と比較した。これにより、C と T のそれぞれに対して緩和に直接関わる速度定数 (K_{10}^C 、 K_{10}^T) と異性化に直接関わる速度定数 (K_{11}^C 、 K_{11}^T) を区別して捕らえられる見通しを得た。加えて光異性化量子制御実験に必要なモニター信号となるプローブパルス光の最適波長と最適遅延時間に関する知見が得られることがわかった。

②生物化学的手法からのアプローチ (名古屋大学チーム)

平成 19 年度は、平成 18 年度に開発した光応答性 DNA [参考文献 5-8] を T7 プロモーター部位に組み込み、T7-RNA ポリメラーゼによる転写反応の光制御を目指した。既に十数 mer

のモデル系での実験から、T7-プロモーターの特定の部位にアゾベンゼンを導入することで転写の光制御が可能なが明らかになっている。そこで、光応答性 T7-プロモーターの下流に実際にタンパク質をコードしている長鎖 DNA を連結した、長鎖キメラ DNA (~1kb) の調製方法を検討した。非天然分子 (=アゾベンゼン) の入った DNA は通常の PCR プライマーとして使用できないため、アゾベンゼン導入 T7 プロモーターは化学合成し[参考文献 9]、GFP 遺伝子は通常の PCR で調整した後に制限酵素処理して sticky end を作り、これらを T4 DNA Ligase によって連結する手法をとった。この方法で問題なく非天然分子を導入した長鎖キメラ DNA を調製できることが判ったので、得られた長鎖キメラ DNA を使用して転写反応の光制御を行った。その結果、UV 照射後の m-RNA の生成量は可視照射後の場合よりも 10 倍以上に達することが明らかになった。一方数十 mer 程度のモデル系の光制御効率が 5 倍程度であったことを考慮すると、実際に遺伝子をコードしている長鎖 DNA の方がむしろ転写反応の光制御に適していると言える。

また、RNA 干渉 (siRNA) を利用した遺伝子発現の光制御に向けて、アゾベンゼンを導入した光応答性 RNA を合成し、RNA/RNA 二重鎖の形成と解離の光制御能を評価した。その結果、従来の無置換のアゾベンゼンを導入した光応答性 RNA でも十分高い光制御能を有していることが判明し、光応答性 DNA による DNA/DNA の二重鎖形成制御効率を凌駕していることも判った。

3. 研究実施体制

(1)「北海道大学」グループ

①研究分担グループ長: 山下 幹雄 (北海道大学大学院、教授)

②研究項目

極限光電場波形の制御と、それを活かした高出力モノサイクル域光 (近赤外・可視・紫外域) およびアト秒パルス (XUV・X 線域) 発生さらには遺伝子発現コヒーレント量子制御の研究

(2)「名古屋大学」グループ

①研究分担グループ長: 浅沼 浩之 (名古屋大学大学院、教授)

②研究項目

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

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表(原著論文)

- 1) K. Hazu, T. Sekikawa and M. Yamashita, "Spatial light modulator with an over-two-octave bandwidth from ultraviolet to near infrared," *Opt. Lett.*, **32**, 3318-3320 (2007)
- 2) K. Hazu, K. Narita, T. Sekikawa and M. Yamashita, "Automatic phase compensation for extremely short optical pulse generation using wavelet transform," *IEEE Journal of Quantum Electronics*, **43**, 1218-1226 (2007)
- 3) K. Inoue, J. Kato, E. Hanamura, H. Matsuki, and E. Matsubara, "Broadband coherent radiation based on peculiar multiple Raman scattering by laser-induced phonon gratings in TiO₂," *Phys. Rev. B* **76**, 041101, (2007)
- 4) E. Matsubara, T. Sekikawa, and 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)
- 5) X. G. Liang, H. Nishioka, N. Takenaka, H. Asanuma, "A DNA Nanomachine Powered by Light Irradiation." *ChemBioChem*, **9**, 702-705(2008).
- 6) 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).
- 7) 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).
- 8) 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.*, **2007**, 4354-4356.
- 9) H. Kashida, T. Takatsu, H. Asanuma, "Detection of genetic polymorphisms with high sensitivity by DNA-perylene conjugate.", *Tetrahedron Lett.*, **48**, 6759-6762(2007).

(2) 特許出願

平成 19 年度 国内特許出願件数:1 件 (CREST 研究期間累積件数:1 件)