

## 平成23年度科学研究費補助金（特別推進研究）自己評価書 〔追跡評価〕

◆記入に当たっては、「平成23年度科学研究費補助金（特別推進研究）自己評価書等記入要領」を参照してください。

平成23年 5月 18日現在

<b>研究代表者 氏名</b>	小林 孝嘉	<b>所属研究機関・ 部局・職</b>	東京大学・大学院理学系研究科・教授
<b>研究課題名</b>	極限的短パルス光の発生とその物質との相互作用		
<b>課題番号</b>	14002003		
<b>研究組織 (研究期間終了時)</b>	研究代表者 小林 孝嘉（東京大学・大学院理学系研究科・教授） 研究分担者 藪下 篤史（東京大学・大学院理学系研究科・助手）		

### 【補助金交付額】

年度	直接経費
平成14年度	79,000 千円
平成15年度	28,000 千円
平成16年度	31,500 千円
平成17年度	30,000 千円
総計	168,500 千円

## 1. 特別推進研究の研究期間終了後、研究代表者自身の研究がどのように発展したか

特別推進研究によってなされた研究が、どのように発展しているか、次の(1)～(4)の項目ごとに具体的かつ明確に記述してください。

### (1) 研究の概要

(研究期間終了後における研究の実施状況及び研究の発展過程がわかるような具体的内容を記述してください。)

大きな成果を上げることが出来た特別推進研究の最後の段階で、2006年(平成18年)に、JSTのICORP研究、2010年(平成22年)にCREST研究が採択されて研究を発展させている。

(1) 戦略的創造研究推1) 2006-2010年度「ICORP超短パルスレーザー」研究代表者 800,000千円  
超短パルスの発生技術・超広帯域・高感度検出技術の開発による電子状態や分子振動における動的過程の実時間観察の実現を目標にして研究を行っている。

(2) 2010—2016年度 CREST「高性能レーザーによる細胞光イメージング・光制御・光損傷過程の解明」 研究代表者 461,030千円

高性能多色レーザーを開発し、それによる細胞多色光イメージング・光制御法の開発、および、高性能紫外・深紫外超短パルスレーザーを開発し、それによる光損傷過程の機構解明

### (1) 熱反応の遷移状態観測に初めて成功

高効率に新奇反応開発や機能性材料開発を行うためには、詳細な反応機構を知る必要がある。化学反応の遷移状態の観測は最も速い光を用いることで実現し、様々な光反応の観測が実現した。しかし、光を利用するため、医薬品合成や機能性材料合成のほぼ全てが熱反応であるにもかかわらず、熱反応の遷移状態を直接観測することは不可能であると考えられてきた。光反応と熱反応の違いは、電子励起状態、電子基底状態どちらで反応が進行するのにかである。熱反応は、熱を与えることで電子基底状態において分子振動を活性化させて、反応を進行させる。光を用いても、電子遷移を励起するよりも低い光子エネルギーでラマン過程により分子振動を活性化させることができれば、反応を開始することが出来る可能性があると考えた。そしてこの電子基底状態における反応過程の遷移状態を観測できる可能性がある事を想起し実際にその測定に成功した。

### (2) 新しい絶対位相測定法の感度向上と絶対位相安定化サブ3fsパルス発生

超短パルス光によって引き起こされる現象においては、パルス光電場の搬送波包絡位相(絶対位相)が大きな影響を与える極端非線型効果が有り、コヒーレント軟X線発生の効果左右する重要なパラメーターである。さらに絶対位相安定化を用いて、周波数標準に応用する研究によって、2006年にノーベル物理学賞が米独の研究者に授与された。位相安定化について新しい方法論の提案実証と、その計測についても新しい方法を提案実証してきた我々のグループは、その測定法を更に改良して、一桁以上感度を上げることに成功した。搬送波包絡位相安定なNOPAアイドラー出力の、可視-近赤外にわたる第二次高調波のパルス幅を圧縮した。その圧縮のための群遅延分散補償法としては、低次の群遅延分散調整のために合成石英製ウェッジをビームに挿入し、高次或いは微小な調整のためには可変形鏡を用いてフィードバックをかけた。回折格子、円筒コリメート鏡、球面コリメート鏡、テレスコープからなる光学系で圧縮したパルスの特性評価を行った。その結果、パルス幅2.4フェムト秒でフリーエ境界パルス幅2.2フェムト秒に近い値を得た。出力のスペクトルは滑らかであり、分光応用に好適と考えられる。

### (3) バクテリオロドプシンにおける超高速ダイナミクス

これまで30年間以上信じられてきた最初期における分子変形とは異なる変形が起きている事を明らかにした。そのようなバクテリオロドプシンにおける超高速ダイナミクスを実験的及び理論的に研究した。電子遷移の強度変調を通じて、異性化過程における分子振動の振幅と位相の変化を、128波長で同時に実時間プローブした。光励起後の初期事象が、陽子化Schiff塩基におけるC=N結合近傍の光励起に起因した30fs以内のレチナール配座の変形である事が分かった。

#### **(4) 四光波混合による高性能超短パルスレーザーの開発**

##### **(4-1) カスケード非縮退四光波混合による高性能超短パルス多色レーザーの開発**

複雑な、生体・細胞中の蛍光蛋白質 5 種類の発光にぴったり整合した多色のフェムト秒パルスを用いた非線型レーザー顕微鏡用光源として開発する事に成功した。これまで多色光源は、せいぜい2-3色であったが、本研究では最大15色を発生出来る。さらに、その特性は空間的なコヒーレンスが理論限界に達するものである。これと同時に発生する近赤外光を2光子励起光として用い、5 (15まで可能) 色の色素蛋白を同時測定可能となることが期待される。

また、これまでの世界の潮流で用いられているスーパーコンティニュームは、スペクトル特性が極めて悪く、安定性も変動率rms20%と極めて悪い、また損失の多いフィルターで1色を取り出す事が必要で同時多色は出来ないなどの多くの欠点を持つ。もう一つの方法として考えられているパラメトリック発振器は、1回に1色しか取り出せず、かつ高価で取り扱いが困難である。さらにそれだけでなくこれは単に波長が変えられるだけで、同時多色光源ではない。本研究プロジェクトの光源は多色を同時に発振し、かつ簡単な方法で波長を連続的に可変である(板状の非線型光学物質を少し回転するだけ)。スペクトル幅・色数をも可変であり、安定性も変動率rms0.95%と、桁違いの安定性を示し、極めて良い光源であることを実験的に示した。

##### **(4-2) 縮退四光波混合による高性能超短パルスレーザーの開発**

現在、色々な国の多数の研究機関で高強度レーザーの研究が進められている。特に高強度レーザーと物質との相互作用の研究は物質科学に新分野を開くことが期待される。その研究を行うためには、パルスの時間波形がクリーンでなければいけない。つまりこのようなレーザーは、その(時間)周辺のいわゆるサテライトパルスでも既に非常に強大な強度を有しているため、物質との非線型な相互作用により物質の性質が変質をしてしまい、実験はその変質した物質との相互作用を観測することになってしまう。これまでのパルスクリン技術では $10^5$ のコントラスト増強比が世界最高であり、それによる最高のコントラスト比は、 $10^{-14}$ であった。我々は既存の方法とは全く異なる方法として、縮退四光波混合による高性能化に成功した。これによると、複屈折プリズムの消光比に制限されず、現在世界最高の $10^5$ のコントラスト増強比を容易に得ることが出来た。この増加は用いた非線型媒質の散乱による制限を受けているが、散乱を減少することは既存物質を用いて既存の技術で可能であり、 $10^8$ のコントラスト増強が実現出来、 $10^{-13}$ のコントラスト比が得られる可能性がある。

##### **(5) 新規精密分散制法による超高速深紫外分光用に適した深紫外域超短パルス光源の開発**

広帯域の近赤外光を中空ファイバー中の自己位相変調を利用して発生させ、更にその位相を透明媒質中の群速度分散を利用して制御した。加えて近紫外光の位相をプリズム対を用いて制御し、これらにより、四波混合により発生する深紫外光の位相を間接的に制御した。広帯域深紫外光の位相を容易かつ緻密に制御することが可能となり、サブ10フェムト秒の深紫外超短パルス光が得られた。近紫外域においても中空ファイバー中の自己位相変調によるスペクトル幅拡大と、チャープミラー又は可変形鏡による緻密な群速度分散補正により、8フェムト秒の近紫外超短パルス光を発生させた。これらの結果、紫外域の260-290nmと360-440nmをカバーするサブ10fs光源が得られている。この光源は、サテライトパルスのエネルギーが全体の5%以下で分光用に非常に適している。

## 1. 特別推進研究の研究期間終了後、研究代表者自身の研究がどのように発展したか（続き）

(2) 論文発表、国際会議等への招待講演における発表など（研究の発展過程でなされた研究成果の発表状況を記述してください。）

特別推進研究後、依頼された国際会議における招待講演は以下の通りである。

1. Decoy state quantum key distribution with a photon number heralded single photon source, T. Kobayashi and T. Horikiri, 15th International laser physics workshop, Lausanne, Jul. 24-28, 2006
2. Development of ultrashort pulse laser and ultrafast spectroscopy for the study of transition state spectroscopy, T. Kobayashi, Chinese Academy of Science, Beijing, China, Nov. 20-22, 2006
3. Stabilization, control and measurement of carrier-envelope of 5fs pulse from NOPA, T. Kobayashi, S. Adachi and A. Ozawa, The 5th Asia Pacific Laser Symposium, Guilin, China, Nov. 23-27, 2006
4. Efficient generation and characterization of 3-photon W state, T. Kobayashi, H. Mikami, and Y. Li, 3rd. Workshop on Quantum Information Science and Technology, Tainan, Taiwan, Jan. 9-11, 2007
5. Ultrafast real-time molecular structure studied by broadband gated Fourier transform: femtosecond photo-isomerization in bacteriorhodopsin, T. Kobayashi, Fourier Transform Spectroscopy Topical Meeting and Tabletop Exhibit, Santa Fe, USA, Feb. 11-15, 2007
6. Time-resolved spectroscopy with few-cycle pulses; Applications to nonlinearity mechanism in aggregates, molecules, and polymers, T. Kobayashi, SPIE European Symposium on Optics and Optoelectronics 2007, Prague, Czech Republic, Apr. 16-20, 2007
7. Molecular spectroscopy with few cycle pulses, T. Kobayashi, Seminar on Frontiers in Ultrafast Laser Science, Singapore, Apr. 27, 2007
8. Fs photo-isomerization in bacteriorhodopsin by few-cycle pulses, T. Kobayashi and A. Yabushita, 16th International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids(DPC07), Segovia, Spain, Jun. 17-22, 2007
9. Real-time observation of carbon double bond transformation during photo-isomerization of bacteriorhodopsin, T. Kobayashi and A. Yabushita, Femtochemistry and Femtobiology 8, Magdalen College, Oxford, United Kingdom, July 22-27, 2007
10. Ultrafast real time observation of dynamics in photo-isomerization process of bacteriorhodopsin, T. Kobayashi, 5th Asian Conference on Ultrafast Science, National University of Singapore, Jan. 6-9, 2008
11. Real-time observation of carbon double bond transformation during photo-isomerization of bacteriorhodopsin, T. Kobayashi and A. Yabushita, The 2008 annual meeting of the physics society of republic of china (PSROC2008), NCTU, Hsinchu, Taiwan, Jan. 28-30, 2008
12. Development and application of ultrashort pulse laser, T. Kobayashi, International Workshop on Femtosecond Lasers 2008, Taiwan, Oct. 14, 2008
13. Development and application of ultrashort pulse laser, T. Kobayashi, Chinese Academe of Science Seminar, Academia Sinica, China Nov. 27, 2008
14. Various applications of ultrashort pulse lasers to industry and basic researches, T. Kobayashi, ITRI seminar, ITRI, Taiwan, Mar. 18, 2009
15. Direct observation of molecular structural change during intersystem crossing by real-time spectroscopy with a few optical cycle laser, T. Kobayashi, "International Symposium on "Reaction Dynamics of Many-Body Chemical Systems" (RDMCS2009)", Kyoto, Japan, Jun. 22-24, 2009
16. Direct observation of breather in trans-polyacetylene and polythiophene, T. Kobayashi, Excited States Processes in Electronic and Bio Nanomaterials (ESP-2009), New Mexico, USA, Jun. 29-Jul. 2, 2009
17. Direct observation of molecular structural change during intersystem crossing by real-time

- spectroscopy with a few optical cycle laser, T. Kobayashi, I. Iwakura, and A. Yabushita, Femtochemistry, Femtobiology, and Femtophysics – Frontiers in Ultrafast Science and Technology (Femtochemistry IX), Beijing, China, Aug. 8-13, 2009
18. Broadband two-dimensional multicolored arrays generation in a sapphire plate, T. Kobayashi and J. Liu, CLEO/Pacific Rim 2009- The 8th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Shanghai, China, Aug. 30-Sep. 9, 2009
  19. New mechanism of all-optical poling for carrier-envelope phase measurement using dye-grafted Polymer, T. Kobayashi and K. Okamura, International Conference on Organic Photonics and Electronics 2009/ The 11th international Conference on Organic Nonlinear Optics(ICOPE2009/ICONO11), Beijing, China, Sep. 20-25,2009
  20. Observation of breather and soliton in a novel polythiophene with a degenerate ground state, T. Kobayashi, J. Du, K. Yoshino, S. Tretiak, A. Saxena, and A. R. Bishop, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010 (ICSM 2010), Kyoto, Japan, Jul. 4-9, 2010
  21. Direct observation of molecular structural change during intersystem crossing by real-time spectroscopy with a few optical cycle laser, T. Kobayashi, Laser Interaction with Matter International Symposium (LIMIS2010), Chanchun, China, Aug. 15-18, 2010
  22. Ultrafast dynamics of excited state in oxy-hemoglobin, T. Kobayashi and A. Yabushita, The 5th International Symposium on Ultra-fast Phenomena and Terahertz Waves(5th ISUPTW), Xi'an, China, Sep. 12-16, 2010

## 1. 特別推進研究の研究期間終了後、研究代表者自身の研究がどのように発展したか（続き）

### (3) 研究費の取得状況（研究代表者として取得したもののみ）

2005年3月—2011年3月：科学技術振興機構（JST）の国際共同研究 ICORP (International Cooperative Research Project) 超短パルスレーザープロジェクト

科学研究費補助金「特定領域研究」「次世代共役ポリマーの超階層構造と革新機能」

戦略的創造研究ICORP型1) 2006-2010年度「ICORP超短パルスレーザー」研究代表者：小林孝嘉：800,000千円

超短パルスの発生技術・超広帯域・高感度検出技術の開発による電子状態や分子振動における動的過程の実時間観察の実現を目標にして研究を行っている。

戦略的創造研究 CREST 型 2) 2010-2016 年度 CREST「高性能レーザーによる細胞光イメージング・光制御・光損傷過程の解明」研究代表者：小林孝嘉：461,030 千円

高性能多色レーザーを開発し、それによる細胞多色光イメージング・光制御法の開発、および、高性能紫外・深紫外超短パルスレーザーを開発し、それによる光損傷過程の機構解明

### (4) 特別推進研究の研究成果を背景に生み出された新たな発見・知見

これまで、化学反応の研究に関して、レーザーは専ら光化学反応機構の研究に用いられてきた。熱反応の研究に使われてきた温度ジャンプなどの方法は電子的にも振動的にもインコヒーレントな励起を引き起こす。そのため、分子のコヒーレントな振動を用いた分子振動実時間分光法の場合には得られる、遷移状態を含む中間体の構造を知るための分子振動情報を得ることはできない。

一方、熱反応は、熱を与えることで電子基底状態において分子振動をインコヒーレントに活性化させて、反応を進行させる。そこで、我々は、光を用いても、電子遷移を励起するよりも低い光子エネルギーでラマン過程により分子振動をコヒーレントに活性化させることができれば、反応を開始することが出来る可能性があると考えた。そしてこの電子基底状態における反応過程の遷移状態を観測できる可能性がある事を想起し実際にその測定に成功した。

カスケード四光波混合により、非常に高性能な多色超短パルス光源が得られることを発見した。この原理を用いて、複雑な、生体・細胞中の蛍光蛋白質 5 種類の発光にぴったり整合した多色のフェムト秒パルス光源を非線型レーザー顕微鏡用光源として開発する事に成功した。これまで多色光源は、せいぜい 2-3 色であったが、本研究では最大 15 色を発生出来る。さらに、その特性は空間的なコヒーレンスが理論限界に達するものである。これと同時に発生する近赤外光を 2 光子励起光として用い、5 (15 まで可能) 色の色素蛋白を同時測定可能となることが期待される。

2. 特別推進研究の研究成果が他の研究者により活用された状況

特別推進研究の研究成果が他の研究者に活用された状況について、次の(1)、(2)の項目ごとに具体的かつ明確に記述してください。

(1) 学界への貢献の状況 (学術研究へのインパクト及び関連領域のその後の動向、関連領域への関わり等)

「2. 特別推進研究の研究成果が他の研究者により活用された状況 (続き) の(2)論文引用状況」に記したように、NOPA の超短パルス化、その絶対位相安定化法の発明に関する論文は、(2)に示した論文だけでも 360 回以上引用されており、ここに載せていない他の論文等を入れると約 400 回引用されている。これから、この NOPA の開発、搬送波包絡位相安定化法の発明が与えたインパクトの大きさがわかる。特別推進研究前・中・後の NOPA の開発過程の歴史を表 1 に示している。

この NOPA の構造を用いて同様なレーザーを作った研究室は国内で 10 研究室を超え、海外では数 10 研究室となる。

搬送波包絡位相(CEP)安定化法も超高強度レーザー開発に伴う単一軟エックス線発生に重要な役割を果たすものとして多くの研究室にその方法論が取り入れられている。特別推進研究前・中・後の NCEP 安定化・測定法開発の歴史を表 2 に示している。

このように開発した超短パルスレーザーを用いた遷移状態分光研究、振動実時間分光法は、世界中の研究グループから同様な手法として採用され研究が進められている。ただし多チャンネルロックインを用いた同時多波長高感度位相敏感検出法による研究は、我々のグループだけである。特別推進研究前・中・後の遷移状態分光の歴史を表 2 に示している。

表 1. NOPA による超短パルス光源開発の歴史

Group	year	pulse width	wavelength	cycle
小林等	1997	14	550-700	6.7
Germany	1997	16	470-750	7.9
Italy	1997	11	500-700	5.5
小林等	1998	6.1	550-700	2.9
Italy	1998	7.2	500-800	3.4
小林等	1999	4.7	500-800	2.2
小林等	2002	3.9 (最短時間幅)	470-800	1.8
小林等	2004	4.3	800-1600	1.3
			CEP stabilized	cycle
小林等	2011	2.4	410-820	1.09

表 2: 特別推進研究中およびその後の進展

I. 遷移状態分光

(1) 主に気相:Zewail ら:1999Nobel 化学賞 (2)励起電子状態の高分子、生体高分子の化学反応過程における遷移状態: Kobayashi ら(2001) (3) 基底電子状態の分子の化学反応過程における遷移状態(【研究期間終了後に発表した論文】番号 3)

); Kobayashi ら(2008)

II. CEP の制御

(1) 能動制御 (Max Planck, JILA:2005Nobel 物理学賞)

干渉-フィードバック法:Haensch ら, Krausz ら, Phys. Rev. Lett. 82, 3568 (1999), Hall, Opt.Lett. 25,186 (2000)

(2) 受動制御 (制御フリー) (東大)

パラメトリック光増幅による 4.3fs パルス発生: Kobayashi ら, Phys. Rev. Lett. 88, 133901 (2005)

パラメトリック光増幅による 2.4fs パルス発生: Kobayashi ら, Opt. Lett. 36, 226 (2011)

III. CEP の測定

(1) 高強度パルス光による光イオン化:Krausz ら:Nature 421, 611 (2003)

(2) 低強度パルス光を用いた量子干渉法:Kobayashi ら:Phys. Rev. Lett. 94, 153903 (2005)

## 2. 特別推進研究の研究成果が他の研究者により活用された状況 (続き)

(2) 論文引用状況 (上位10報程度を記述してください。)

## 【研究期間中に発表した論文】

No	論文名	日本語による簡潔な内容紹介	引用数
1	Visible pulse compression to 4 fs by optical parametric amplification and programmable dispersion control, A. Baltuska, T. Fuji, and T. Kobayashi, Opt. Lett., 27, 5, 306-308, 2002	角度チャープ励起配置非共直線型光パラメトリック増幅器の出力をプリズム対、可変形鏡、回折格子により圧縮し、当時の可視域最短パルス幅の4fsパルス光源を開発	170
2	Controlling the carrier-envelope phase of ultrashort light pulses with optical parametric amplifiers, A. Baltuska, T. Fuji, and T. Kobayashi, Phys.Rev.Lett, 88, 13, 133901, 1-4, 2002	パラメトリック増幅器からのアイドラー光の搬送包絡位相の揺らぎが、受動的にパラメトリック差周波増幅過程によって自動安定化することを予言しそれを実験で示した。	139
3	Adaptive shaping of two-cycle visible pulses using a flexible mirror, A. Baltuska and T. Kobayashi, Appl. Phys. B, 75, 4-5, 427-443, 2002	非共直線配置パラメトリック増幅器(NOPA)の広帯域第二高調波を励起光として角度チャープ励起配置4fsパルス光を発生した装置に関して詳細な測定を行った。	73
4	Self-referencing of the carrier-envelope slip in a 6-fs visible parametric amplifier, A. Baltuska, T. Fuji, and T. Kobayashi, Opt. Lett., 27, 14, 1241-1243, 2002	パルス幅6fsのパラメトリック増幅器からの出力の搬送波包絡位相を自分自身との干渉で測定する方法を提案し実際に測定した。	58
5	Time-resolved fluorescence and absorption spectroscopies of porphyrin J-aggregates, H. Kano and T. Kobayashi, J. Chem. Phys., 116, 1, 184-195, 2002	時間分解蛍光・吸収スペクトルにより、順禁制帯(Q帯)の発行強度、誘導吸収強度が分子振動により変調を受けることを発見した。	57
6	Observation of Herzberg-Teller-type wave-packet motion in porphyrin J-aggregates studied by sub-5-fs spectroscopy, H. Kano, T. Saito, and T. Kobayashi, J.Phys Chem A, 106, 14, 3445-3453, 2002	分子波束振動により電子遷移能率が振電結合する分子面外振動モード(ラフリングモード)を介して変調を受け許容遷移であるソーレー帯と準禁制帯であるQ帯の間を遷移確率が行き来する様子をサブ5fsパルスを用いて初めて実時間測定した。	45
7	Coherent control of nanoscale localization of ultrafast optical excitation in nanosystems, M. I. Stockman, D. J. Bergman, and T. Kobayashi, Phys.Rev.B, 69, 054202, 1-10, 2004	レーザーによるコヒーレント制御で金属ナノ構造上にプラズモンを局在させることが出来ることを理論的に予言した。この後、実験が米国のグループでなされた。	37
8	Quasi-monocycle near-infrared pulses with stabilized carrier-envelope phase characterized by noncollinear cross-correlation frequency-resolved optical gating, S. Adachi, P. Kumbhakar, and T. Kobayashi, Opt.Lett., 29, 1150-1152, 2004	チタンサファイアレーザー第二高調波励起NOPAのアイドラーパルス出力を擬単一周期に相当する4.7fsに圧縮しそのパルス特性を周波数分解光ゲート法で特性評価した。	24
9	Sequential singlet internal conversion of $1\text{Bu}^+ \rightarrow 3\text{Ag}^- \rightarrow 1\text{Bu}^+ \rightarrow 2\text{Ag}^- \rightarrow (1\text{Ag}^- \text{ ground})$ in all-trans-spirilloxanthin revealed by two-dimensional sub-5-fs spectroscopy, K. Nishimura, F. S. Rondonuwu, R. Fujii, J. Akahane, Y. Koyama, and T. Kobayashi, Chem. Phys. Lett., 392, 1-3, 68-73, 2004	カロテノイドの一種スピロロキサントンの複雑な励起電子状態のサブ5フェムト秒分光を128チャンネル広帯域測定によりを行った。 $1\text{Bu}^+ \rightarrow 3\text{Ag}^- \rightarrow 1\text{Bu}^+ \rightarrow 2\text{Ag}^- \rightarrow (1\text{Ag}^- \text{ ground})$ 各過程の時定数を決め、これまで存在が不明確だった $3\text{Ag}^- \rightarrow 1\text{Bu}^+ \rightarrow 2\text{Ag}^-$ を発見した。	24
10	Conformational change in azobenzene in photoisomerization process studied with chirp-controlled sub-10-fs pulses, T. Saito and T.Kobayashi, J.Phys.Chem.A, 106, 41, 9436-9441, 2002	アゾベンゼンの異性化反応において $n\pi^*$ , $\pi\pi^*$ 励起により反転機構・回転機構で反応が進むという教科書にも記述されている事は正しくなく、いずれの場合も両方の機構が寄与していることを実験的に示した。	23



【研究期間終了後に発表した論文】			
No	論文名	日本語による簡潔な内容紹介	引用数
1	Classification of dynamic vibronic couplings in vibrational real-time spectra of a thiophene derivative by few-cycle pulses, T. Kobayashi, Z. Wang, and T. Otsubo, J. Phys. Chem. A, 111, 12985-12994, 2007	超短パルスによる電子励起に伴って引き起されるコヒーレント分子振動について、我々が以前提案した考え方、動的振電結合をその機構によって分類した。これは遷移状態分光確立のための概念構築である。	11
2	Polarization-dependent pulse compression in an argon-filled cell through filamentation, J. Liu, X. W. Chen, R. X. Li, and T. Kobayashi, Laser Phys. Lett., 5, 1, 45-47, 2008	上海光機研究所との共同研究で、アルゴン気体を封入したホローコアファイバーの中で偏光に依存するパルス圧縮効果の機構を解明した。	13
3	Observation of transition state in Raman triggered oxidation of chloroform in the ground state by real-time vibrational spectroscopy, I. Iwakura, A. Yabushita, and T. Kobayashi, Chem. Phys. Lett., 457, 4-6, 421-426, 2008	基底電子状態のクロロホルムのラマン過程に誘起されたコヒーレント振動励起から酸化反応を開始し、その遷移状態を含む中間体の構造変化の追跡に成功した。	5
4	Cascaded four-wave mixing and multicolored arrays generation in a sapphire plate by using two crossing beams of femtosecond laser, J. Liu and T. Kobayashi, Opt. Exp., 6, 26, 22119-22125, 2008	フェムト秒レーザーパルスを2分一方の強度を調整し、他方をホローコアファイバーでスペクトルを広げ、両者を小さい角度でサファイア板に入射するとカスケード的に四光波混合により多色フェムト秒パルス発生過程を発見し詳細に機構解明	11
5	Transition states and nonlinear excitations in chloroform observed with a sub-5 fs pulse laser, I. Iwakura, A. Yabushita, and T. Kobayashi, J. Am. Chem. Soc., 131, 2, 688-696, 2009	クロロホルムをサブ5フェムト秒パルスで励起し酸化反応を開始、その遷移状態を含む状態の構造変化信号の励起光強度依存性から励起がインパルスシブシブで有ることを証明した。	5
6	Wavelength-tunable multicolored femtosecond laser pulse generation in a fused-silica glass, J. Liu and T. Kobayashi, Opt. Lett., 34, 7, 1066-1068, 2009	溶融石英に波長のわずかに異なるフェムト秒レーザーを小さな交差角で入射し、カスケード四光波混合により多色フェムト秒パルスを発生。交差角を変えることに波長を可変にすることができる。	5
7	Generation of carrier-envelope-phase-stable 2-cycle 740- $\mu$ J pulses at 2.1- $\mu$ m carrier wavelength, X. Gu, G. Marcus, Y. Deng, T. Metzger, C. Teisset, N. Ishii, T. Fuji, A. Baltuska, R. Butkus, V. Pervak, H. Ishizuki, T. Taira, T. Kobayashi, R. Kienberger, and F. Krausz, Opt. Exp., 17, 1, 62-69, 2009	パルス幅が光サイクル数でわずか2サイクルのパルス発生に成功。搬送波長は近赤外域の2.1 $\mu$ mで740 $\mu$ J包絡位相安定化パルス。高次の高次高調波の高効率発生、励起光源として適切特性を有することなどを実験的に検証した。	10
8	Why is indigo photostable over extremely long periods?, I. Iwakura, A. Yabushita, and T. Kobayashi, Chem. Lett., 38, 11, 1020-1021, 2009	古くから知られている染料インジゴが何故100年以上褪色しないのかという長年の疑問を実時間分子振動を測定することにより解明。反応の途中まで進むが中間体の後のポテンシャル障壁が高く反応経路を引き返す事によるものと判明した。	6
9	Kinetic isotope effect on the proton-transfer in indigo carmine, I. Iwakura, A. Yabushita, and T. Kobayashi, Chem. Phys. Lett., 484, 354-357, 2010	インジゴカーマインの反応が途中から引き返す過程において重水素化インジゴカーマインが同様な過程を重水素化により量子化学的に期待される速度まで遅くなっている事を証明した。	4
10	Cascaded four-wave mixing in transparent bulk media, J. Liu and T. Kobayashi, Opt. Commun., 283, 1114-1123, 2010	溶融石英、サファイア板、BBO、シリカガラスと透明バルク媒質中のカスケード四光波混合の特性を詳細に測定した。	2

### 3. その他、効果・効用等の評価に関する情報

次の(1)、(2)の項目ごとに、該当する内容について具体的かつ明確に記述してください。

#### (1) 研究成果の社会への還元状況（社会への還元の程度、内容、実用化の有無は問いません。）

研究成果は(1)非共直線光パラメトリック増幅器(NOPA)の超短パルス化、その絶対位相安定化法の発明等の装置・方法論の開発にかかわるものと、分子・高分子の超高速緩和・動力学現象という基礎研究からなる。以下にその二つに分けて効果・効用について記述する。

##### (1)

NOPAの構造を用いて同様なレーザーを作った研究室は国内で10研究室を超え、海外では数10研究室となる。

搬送波包絡位相安定化法も超高強度レーザー開発に伴う単一軟エックス線発生に重要な役割を果たすものとして多くの研究室にその方法論が取り入れられている。この軟エックス線パルス発生からエックス線発生に進めばコヒーレントなエックス線として、医療、工業応用に革命的な効果をもたらすと期待される。このように、直接的な工業製品の開発ではないが、これからの研究方法の方向付けをする手法を開発したと考えられる。

##### (2)

開発した超短パルスレーザーを用いた分光研究は、世界中の幾つかの研究グループにおいて、我々の研究室よりも低い時間分解能の実験であるが、同様な手法で研究が進められている。さらに我々自身の研究室でさらなる発展があった。

高効率に新奇反応開発や機能性材料開発を行うためには、詳細な反応機構を知る必要がある。化学反応の遷移状態の観測は最も速い光を用いることで実現し、様々な光反応の観測が実現した。しかし、光を利用するため、医薬品合成や機能性材料合成のほぼ全てが熱反応であるにもかかわらず、熱反応の遷移状態を直接観測することは不可能であると考えられてきた。光反応と熱反応の違いは、電子励起状態、電子基底状態どちらで反応が進行するのかがである。熱反応は、熱を与えることで電子基底状態において分子振動を活性化させて、反応を進行させる。光を用いても、電子遷移を励起するよりも低い光子エネルギーでラマン過程により分子振動を活性化させることができれば、反応を開始することが出来る可能性があると考えた。そしてこの電子基底状態における反応過程における遷移状態を観測できる可能性がある事を想起した。以前、我々の研究グループでは、世界に先駆けて光化学反応の遷移状態観測に成功した(Real-time spectroscopy of transition states in bacteriorhodopsin during retinal isomerization, T. Kobayashi, T. Saito, and H. Ohtani, Nature, 414, 531-534 (2001)). 特別推進研究の発展形として開始したICORPプロジェクトにおいて、我々のグループは上に書かれた考えに基づき、熱化学反応においても、初めて遷移状態の観測に成功した。

このように、熱反応の遷移状態の測定成功により、高効率に新奇反応開発や機能性材料開発を行うために必要な詳細な反応機構を知ることが出来るようになり、これまで、経験による勘を基にした設計、試行錯誤、あるいは量子化学計算に依存してきた化学合成の手法を広げる手段として将来発展することが期待される。

複雑な、生体・細胞中の蛍光蛋白質5種類の発光にぴったり整合した多色のフェムト秒パルスを非線型レーザー顕微鏡用光源として開発する事に成功した。これまで多色光源は、せいぜい2-3色であったが、本研究では最大15色を発生出来る。さらに、その特性は空間的なコヒーレンスが理論限界に達するものである。これと同時に発生する近赤外光を2光子励起光として使い、5(15まで可能)色の色素蛋白を同時測定可能となる事が期待される。

### 3. その他、効果・効用等の評価に関する情報（続き）

#### (2) 研究計画に関与した若手研究者の成長の状況（助手やポスドク等の研究終了後の動向を記述してください。）

助手：藤貴夫氏は、マックスプランク研究所博士研究員を経て、理研博士研究員、分子化学研究所助教授に着任。平沢正勝氏は山形県にある有機エレクトロニクス研究所研究員に転出。藪下篤史氏は現在台湾国立交通大學理学部の電子物理学科助教授として同じ超高速分光分野で台湾国内で研究をリードしている。ポスドクの徳永英司氏は、東京理科大学の准教授として現在も共同研究を続けている。Xiaojun Fang（房暁俊）氏は、シグマ光機株式会社技術員、Li Yonming 氏は中国山西大學光電研究所副教授、Haibo Wang（王海波）氏は、北京にある北京師範大学の助教授で量子情報理論の研究を進めている。Zhuan Wang（王專）は、同じく北京にある中国科学院物理研究所の助教授として soft matter physics の対象に対して超高速分光の研究を進めている。ポスドクの P. Kumbhakar 氏は、インド西ベンガルにある国立技術研究所物理部門ヘッドとして研究グループをひきいている。

院生であった方々は以下のとおりである。

斎藤隆氏は、株式会社東京インスツルメンツ研究員、足立俊輔氏は、東大物性研究所助手の後、京都大学准教授、後藤隼人氏は東芝の技術開発部、石井順久氏はマックスプランク研究所博士研究員を経て、東大物性研究所助教、西村久美子氏は、株式会社ニコンの研究員、三上秀治氏は日立中央研究所研究員、堀切智之氏はスタンフォード大学ポスドクの後国立情報学研究所特任研究員、井久田光弘氏は株式会社キャノン研究員、湯浅吉晴氏は株式会社ニコン研究員、小澤陽氏は、マックスプランク研究所で博士号取得後東大物性研究所助教、竹野唯志氏は東大工学系研究科で CREST 研究プロジェクトの研究員である。

以上のようにこの研究プロジェクトに係わった若手研究者の多くが、その後も大学、国立研究所等のアカデミア、企業で非常に活発に、主に光に関係する研究を続けている。