

ERATO 腰原非平衡ダイナミクスプロジェクト事後評価報告書

【研究総括】

腰原 伸也 (東京工業大学フロンティア研究センター／教授)

【評価委員】(あいうえお順)

相原 正樹 (奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科／教授)

雨宮 慶幸 (東京大学大学院新領域創成科学研究科／教授)

高尾 正敏 (財団法人国際高等研究所／フェロー)

中川 敦史 (大阪大学蛋白質研究所／教授)

評価の概要

強い電子間相互作用と電子格子相互作用が内在する強相関電子系物質の中には、光照射などによって微視的領域が静的に安定な状態から非平衡状態へと変化することによって、強い相互作用を介して巨視的な領域で電子状態、格子構造、さらには電氣的・磁氣的・光学的性質に劇的な変化が誘起される可能性がある(光誘起相転移)。ERATO 腰原非平衡ダイナミクスプロジェクトは、こうした特徴ある現象を「機能」として捉え、将来の新しい材料の創出に資する物質の探索、および現象を観測するための測定手法の確立を大きな目標とし、光誘起相転移などを包含する「非平衡物質科学」という、新たな研究領域の創出に努めてきた。

シンクロトロン放射光とフェムト秒レーザを同期させた時間分解X線測定装置の設置をプロジェクト前半に完了させ、後半はそれを用いたさまざまな物質系における興味深い現象の観測が行われた。その対象は共役系高分子結晶や有機電荷移動錯体、強相関電子系物質のみならず、タンパク質にもおよび、ミオグロビンの光解離過程の可視化といった新しい分野への展開および知見が得られることを示した。また鉛を含まない強誘電体物質の開発など、産学連携の新たなスキームのもとに研究が発展する可能性および期待感を抱かせるものも、プロジェクトの中から生まれてきた。

プロジェクト期間の終了を迎えるにあたり、プロジェクト名でもある「非平衡ダイナミクス」は、関連研究者らによる国際コミュニティの形成等、ERATO のプログラム趣旨たる「科学技術の源流」が生まれてきており、いよいよ多くの分野の研究者および研究コミュニティへと波及する幅を広げて行こうとしている。時間分解X線測定装置の存在が、国際的に認知され既に国内外のいくつかのグループがそれを用いた研究を始めていることは、本プロジェクトの研究アクティビティおよび研究の質の高さを指し示しているが、今後も引き続いての普及・広報活動を、腰原総括らには望みたい。

腰原総括は、ERATO のプロジェクト期間で、光誘起相転移をはじめとした「非平衡物質科学」という研究領域を開拓し、国際会議の組織委員長を務めるなど、世界での中心的役割を担った。上記の点を総合するとともに、ERATO のプログラム趣旨等に鑑み、本プロジェクトが卓越した研究水準にあることが認められ、戦略目標「情報処理・通信における集積・機能限界の克服実現のためのナノデバイス・材料・システムの創製」に資する十分な成果が得られたと判断する。

1. 研究プロジェクトの設定および運営

1-1. プロジェクトの全体構想

本 ERATO プロジェクトの研究構想の根幹は、結晶の動的構造変化（非平衡状態）と強く結合した物質（非平衡強相関物質）を用いて、既存の概念を超える新たなエレクトロニクス材料の可能性を追究する一方、それら物質の本質的な振る舞いを理解するための方法論を開拓することにある。ERATO プロジェクトは、いわゆる「非平衡物質科学」という新たな科学技術を切り拓くために、従来の物質科学（Small Science）を観測技術確立（Big Facility Science）と融合させることに特色があり、戦略目標「情報処理・通信における集積・機能限界の克服実現のためのナノデバイス・材料・システムの創製」のもと、2003 年 11 月に発足した。物質の熱的平衡状態から大きく離れた状態（非平衡状態）を人為的に創出しその物性を明らかにすることは、新たな概念に基づくデバイスの創出という範疇には留まらず、常温常圧での物性とは異なる状態（隠れた状態）を見出すことによる、「平衡状態とは何か？」という逆問題に答えることにも繋がることであり、極めて先進的かつ野心的な考えに基づき進められた。

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

光誘起相転移は、もともと日本が世界をリードしてきた分野である。とりわけこの分野の実験における草分け的存在であった腰原伸也総括は、光誘起相転移を観察するために、フェムト秒レーザとシンクロトロン放射光（SR 光）を組み合わせることによる、新しい動的構造科学の必要性にいち早く注目してきた。プロジェクト発足までは専ら物質科学に研究の軸足を置き、むしろ観測技術の利用者側に位置していた腰原総括が、プロジェクトの構成員を鼓舞し、率先して観測技術確立のために心血を注ぎ、「Materials Design」「Materials Synthesis」に加え、「Materials Characterization」を有機的に組み合わせ、この 3 つのスキームを効率良く循環していくという研究の枠組みを構築しプロジェクトを運営することを基本方針とした。要となる観測技術の確立は分子動画像観測グループが担い、高エネルギー加速器研究機構（KEK）・PF-AR の専用ビームライン NW14 において、フェムト秒レーザと SR 光を同期させた時間分解 X 線測定装置を建設することに、プロジェクト発足当初から多くの精力を傾けた。またこうした装置を測定する対象となる物質の探索は、腰原総括の本務先である東京工業大学に設置した非平衡相関物質開発グループが担うとともに、残る 1 つのグループである分子動画像技術開発グループは、米国のローレンス・バークレイ国立研究所に置かれ、フェムト秒域の X 線観測技術の習得や試行に、研究のねらい所を定めた。

すでに中間評価（2006 年 11 月実施）でも言及されているように、プロジェクト発足後約 2 年半の間に、時間分解能 50-100 ps を有する X 線測定装置を建設し、本格運用に至らしめたことは、本 ERATO プロジェクトの存在意義の高さを強く指し示すものとして、特筆して高く評価されるべき点である。そしてそれは同時に、腰原総括の卓越したリーダーシップのもと、個々の研究員の高い目的意識および集中力の賜物であるといえよう。この中間評価では、主たる観測設備のセットアップが完了したことを受けて、この装置を活用した「物性研究」にいかにして迫っていくかについての提言も行われたが、次節以降でも述べるように、「Materials Design」「Materials Synthesis」「Materials Characterization」の 3 つのスキームの循環システムを構築する

ことの利点や、今後の光誘起相転移研究に確かな道筋をつけたといえる研究業績に対して、我々評価委員の総意として、高い評価を与えたい。

また本プロジェクトの活動は既に海外にも知られるところであり、レンヌ大学(仏国)やコペンハーゲン大(デンマーク)、オックスフォード大(英国)、シカゴ大やニューヨーク州立大(米国)の研究チームが NW14 の設備を利用した実験を始めるに至っている。また 2008 年 11 月には、腰原総括を組織委員長とした、光誘起相転移を扱った国際会議 “3rd International Conference on Photo-Induced Phase Transitions and Cooperative Phenomena (PIPT2008)” が開催され、先の 2 回の国際会議 (2001 年および 2005 年) と比して格段の質および量の伴う研究成果が報告された。これらの事実を踏まえても、腰原総括を含めた本 ERATO プロジェクトが関連する研究分野において、世界の冠たる地位を占めるに至っていることを裏付けているといえよう。

以上ここまで、本 ERATO プロジェクトの設定および運営等に関して述べてきた。繰り返して述べるように、本来は Big Facility のユーザであった腰原総括が、独自に描いてきた「非平衡物質科学」という新境地を切り拓くために、新たな可能性を秘めた物質を探索するだけでなく、その物性測定に必要な観測技術の確立を目標とした本 ERATO プロジェクトの「命運」は、時間分解 X 線解析装置がどの段階で完成するかにかかっていたといっても過言ではない。実際に専用ビームラインの建設は、研究規模など ERATO の特長を十分に利用したものである。腰原総括の「乾坤一擲の賭け」ともいえるこの構想に対し、構成員たるグループリーダーや研究者は見事に呼応し、プロジェクト発足後約 2 年半の歳月で完成および本格稼働に至らしめたことは、腰原総括のマネジメント能力を含めたプロジェクト運営が特筆して優れ、そして効果的であったといえる事実であろう。

それを活用する対象物質については、共役系高分子結晶や有機電荷移動錯体、あるいはペロブスカイト型遷移金属酸化物といった未来の電子材料の候補である強相関電子系物質にとどまらず、タンパク質にも裾野を広げ、ミオグロビンの光解離過程の可視化といった新しい分野への展開を指し示した。さらにこうした研究活動および展開は、世界の注目を集めつつあることから分かるように、極めて好ましいかたちで進展したといえよう。

しかしながらこのような高い評価を与えることに付随して、以下の所見もまた極めて重要なものとして認識されたい。それは、「こうした研究活動がいかにして持続するか、そして発展するか」、すなわち、どれだけ多くの分野およびその研究者ユーザがこの NW14 ビームラインを活用するかということである。ERATO で切り拓かれた「非平衡物質科学」における「Design」「Synthesis」「Characterization」のスキームは、「新しい科学技術の流れを産み出す」という ERATO の事業趣旨からすると、確かに十分な合格点を与えても差し支えなかろう。しかしその一方で、この「源流」はいかに川下へと繋がり、はたまた「支流」をも産み出すのか—それはいうまでもなく、プロジェクト終了後の腰原総括らの「今後」にかかっている。そもそも測定装置の建設および運営が、実施場所である KEK の協力なしにはあり得なかったが、引き続きこの設備が活かされるべく、KEK との協力および連携の下に広く研究者ユーザに開放され、また多くのユーザが率先してこの設備を使うような体制が築かれることが望ましい。腰原総括もまた、大学・研究所や企業を問わず色々な研究者コミュニティへの普及活動に努めていただきたい。今後さまざまな方面からより多くの可能性が指し示されることは、結果的にこれまでの本 ERATO プロジェクトの先見性や水準の高さを物語る客

観的な評価指標になりうることを認識しておく必要があることを、強調して付け加えておく。

〔研究プロジェクトの設定および運営〕 **a+** （特に優れて的確かつ効果的であった）
 〔研究活動の状況〕 **a+** （特筆して望ましい研究活動・展開を示した）

2. 研究成果

2-1. 分子動画観測グループ

本研究グループは KEK の PF-AR に置かれ、プロジェクトの人員および研究費の多くが充当された。そして、PF-AR にプロジェクト専用のビームライン NW14 を建設し、フェムト秒レーザと SR 光を同期させた時間分解 X 線測定装置を建設することに、多くのエフォートが割かれた。このビームラインは、PF-AR リングのバンチ特性を活かして 50-100 ps 程度の時間分解能を有するように設計され、パルスレーザと組み合わせたポンプ・プローブ実験により光誘起非平衡状態の動的構造研究を行うことができる、世界最先端の特徴的ビームラインである。特に光源として、特性の異なる 2 本のアンジュレータを組み合わせたもので、これにより幅広い実験への適用を可能としている。既に前節でも述べたように、約 2 年半という比較的短期間において、使用可能なビームラインを立ち上げることに成功し、5 年間のプロジェクト期間の後半での成果に繋がるデータが得られたことは特筆に価する。

本ビームラインでの測定対象となったのは、共役系高分子結晶や有機電荷移動錯体、あるいはペロブスカイト型遷移金属酸化物といった強相関電子系物質にとどまらず、ミオグロビンなどタンパク質にも裾野を広げられた。このことは、本グループのリーダーを務めた足立伸一・KEK 准教授をはじめとした、多彩な研究バックグラウンドをもつ研究者の参集が反映されたといえる。また実験手法は、X 線回折や X 線溶液散乱、X 線吸収分光、衝撃波・圧力誘起相転移といったさまざまなものに対応したビームラインとしての役割を担っている。以下、本グループの具体的成果について述べる。

巨大磁気抵抗を示す材料として注目されているマンガン酸化物のひとつである、 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 薄膜の光誘起金属-絶縁体転移を観測し、通常の温度変化による相転移の金属相を特徴づける X 線散乱プロファイルが見出されず、単なる高温金属相ではない 3 種類の軌道状態が混合した新たな光誘起金属相が生成されていることが明瞭に示された。光誘起相転移は、光照射による単なる温度上昇に起因するものか否かを実験的に明らかにすることが重要であり、その点に関して明確な結論を得たことは、本研究における重要な成果である。また、分子磁性材料として注目されているコバルト-鉄シアノ架橋錯体における電荷移動のようすが、時間分解 X 線吸収分光で観測された。元来二価の鉄イオン錯体では、低スピン基底状態から高スピン励起状態への外場による相転移が起こることが知られているが、グループの実験では、光励起による過渡的スピン転移が時間分解 X 線吸収分光で初めて直接観測された。

従来の光誘起相転移の研究は、レーザ光によるポンプ・プローブ分光など可視光を用いた手法が主流であり、そのため、電子状態や構造の変化に関する情報は、間接的なものに過ぎなかった。本グループが切り拓いた SR 光を用いた時間分解プローブは、光誘起状態の構造情報を直接的に観測可能にしたという点において極めて卓越し

たものであるといえる。

さらにこうした測定技術を、タンパク質などの生体試料へ適用しようというチャレンジングな試みも高く評価される。その先駆けとして、ミオグロビンの一酸化炭素 (CO) 光解離過程と分子内輸送過程に関する時間分解研究が行われた。これまでも米国のグループを中心として、ラウエ法や低温トラップ法によりタンパク質の時間分解研究が行われてきたが、いくつかの例を除いて、対象とするタンパク質の機能の本質に迫る結果が得られたものは、それほど多くはない。本グループの研究では、ミオグロビンに結合した CO 分子が、強力なパルスレーザー光の照射によって解離し、さらに分子外へと移動していく過程を詳細に可視化した。ミオグロビンの立体構造は、世界最初のタンパク質の立体構造として知られているが、構造解析から 30 年近く経過して初めて、結合 CO 分子の移動の様子を高い精度で明らかにした点は高く評価される。タンパク質の結晶構造解析は非常にユーザの多い分野であるが、今回の成果を今後いかに普及させていくかによって、真の価値が決まるのではないと思われる。

また、光誘起相転移ではないが、パルスレーザー光による構造変化の観測として、時間分解シングルショット・ラウエ X 線回折を用いた半導体単結晶のレーザー誘起弾性変形を観測している。これは、光誘起構造変化を 3 次元観測する目的に特化した大強度シングルバンチモードの特性を活かすことにより初めて可能になったものである。

以上のように、同グループで開発した装置は、光誘起相転移の構造を直接的に観測することを主目的としたものであったが、5 年間のプロジェクト研究期間でその有用性はかなり証明されたといえる。今後はより多くのユーザによって、より多彩な物質系での光誘起相転移やその他の転移現象、過渡的な構造変化の研究などが進められることによって、その利用価値が高められることを期待したい。

2-2. 分子動画技術開発グループ

本グループは、2004 年に ERATO に着任した板谷治郎グループリーダー (2008 年 3 月に東京大学物性研究所に転任) を米国のローレンス・バークレイ国立研究所 (LBNL) に派遣常駐させることで進められ、主な研究目的は、従来の SR 光では得られない高い時間分解能の実験技術と非平衡ダイナミクスを誘起する新しい実験法の開発、および LBNL の ALS (Advanced Light Source) にあるフェムト秒 X 線ビームラインを用いた超高速 X 線回折の実施にあった。

しかしながら、スライシング・ビームラインの新設が予定より 1 年以上も遅れるという ALS 側の事情により、当初の目標を達成することはできなかった。この点において、本グループの責任を問うものではない。フェムト秒 X 線による光誘起構造変化の時間分解プローブが可能になれば、光誘起構造変化のまさに初期過程の原子の運動そのものが直接観測できるようになり、分子動画観測グループで設置した装置の次の世代に必要となりうる技術である。したがって、その最先端技術を身近で習得できたことを活かせるような取り組みが今後必要となるであろう。なお本グループでは、たとえば非平衡物質開発グループとの共同で、(EDO-TTF)₂PF₆ の光誘起相転移の 10 フェムト秒分光を手がけるなどして研究活動を進めた。

2-3. 非平衡相関物質開発グループ

本研究グループは、腰原総括がグループリーダーを兼務し、研究サイトも本務先の東京工業大学に置かれた。光誘起で導電性や誘電性が制御可能な有機電荷移動錯体

や、光キャリア効果を示す量子常誘電体などといった物質の新規開拓が中心的課題となっている。研究の推進にあたっては、京都大学の矢持秀起教授や東京工業大学の伊藤満教授らとの協力関係もとられた。

さて本グループにおける擬一次元系有機伝導体における光誘起金属-絶縁体転移のダイナミクスに関する研究と、巨大な電気機械結合効果を示すチタン酸化物による新規強誘電体の研究は、主要な成果として位置づけられよう。

擬一次元系有機伝導体である(EDO-TTF)₂PF₆は、強い電子相関と強い電子格子相互作用を併せ持つ物質で、**280K** 以下で“(0110)”型と呼ばれる電荷秩序を持つ絶縁体となる。これを光で励起すると **200** フェムト秒以下の超高速かつ **100%**を超える巨大な光反射率変化を示すことが分かった。この光誘起相は金属的ではあるものの、電荷秩序のない高温相とは異なったものであることが反射スペクトルの測定結果から示され、分子科学研究所の米満賢治准教授らによる理論計算との対応から、“(1010)”型の電荷秩序を取っていることが明らかにされた。これは、**Drude** モデルでは全く記述できない特異な金属状態であり、このような超高速かつ巨大な光学応答は、物性的にもまた応用的にも興味深いものである。

チタン酸バリウム (BaTiO₃) は、チタンの変位に由来する典型的な強誘電体として良く知られた物質である。本グループでは、**Ba** サイトを原子半径の小さなカルシウム **Ca** で置換した(Ba, Ca)TiO₃に着目し、巨大な電場誘起歪効果を見出した。強誘電相転移は量子相転移であることが感受率の臨界指数から明らかにされたが、巨大電場誘起歪効果、周波数特性が通常の原子置換による不規則系での振る舞いとは異なること、分極と歪の電場応答が大きく異なることなど、そのメカニズムはまだ解明されていない点が多く、今後の究明が待たれる。一方、応用としての興味は、例えば圧電素子として有名な **PZT** (鉛およびジルコニアを含むチタン酸酸化物) に置き換わりうるものかということである。本グループの物質は、鉛を含まない (つまり環境に優しい) という利点の一方で、単結晶である (製造コスト) 側面を併せ持っている。腰原総括からの報告によれば、現在は東京工業大学産学連携本部が中心となって、関連企業を巻き込んだ研究を進めていく準備を整えている段階とのことである。

以上ここまで、ERATO 腰原プロジェクトの研究成果について述べてきた。「非平衡物質科学」という、新たな領域を切り拓くための「**Design**」「**Synthesis**」「**Characterization**」という3つの研究スキームの循環の確立を目指した本プロジェクトにおいて、再三述べてきたように、「**Characterization**」の部分にあたる、放射光施設に世界で初めて動的構造解析のためのビームラインを設置し、**50-100 ps** オーダーの時間分解能を有する **X** 線測定装置を立ち上げたことは、なかでも取り立てて秀逸な成果であるといえる。さらなる時間分解能を求めたフェムト秒 **X** 線技術開発については、研究施設側の想定外の事情によって望むように進捗することができなかったことから分かるように、研究施設の装置立ち上げには往々にして、予期せぬ要因に左右されるリスクがつきまとう。特に、放射光研究施設に所属しない腰原総括にとっては、ピコ秒 **X** 線測定装置の開発は、まさに上述したように「乾坤一擲の賭け」であつたろうが、それを見事に為し得たことへの評価は極めて高いものであることを、繰り返して述べておきたい。

ところで、中間評価においてプロジェクト全体に対し要望したことは、プロジェクト後半における「物性研究」の強化、すなわち設置した装置等を利用した光誘起相転移や構造変化に関する研究を集中的に実施すること、であった。実際、中間評価の

際を振り返ると、例えば分子動画観測グループでの物質系に関する言及はほぼ皆無に等しかった。しかるに、プロジェクトの終了を迎えるにあたり、上述のように、マンガン酸化物や電荷移動錯体そしてタンパク質における光誘起相転移の描像を詳細に捉えるにまで至っている。その背景には、豊富なデータの蓄積を必要とし、研究員は相当な労力を惜しまず注いだであろうことは想像に難くない。

こうした卓越した成果を、いかに大事に伸ばし育てていくか—この ERATO から産み出された科学技術の「シーズ」や「源流」は、今後の弛まぬ取り組みがあつてこそ、その真の価値が改めて評価されることを強調しておく。時間分解 X 線測定装置は、より多くの測定対象について、より多くのユーザが利用する環境であることが望ましく、そうすることでより多くの新しい現象および物質の発見へと繋がる（無論、より魅力的な環境であり続けるために、たとえば進展するレーザ技術を積極的に採り入れていくこともまた重要である）。また実験的に既知となった光誘起相転移を示す物質については、理論家との連携による理解の掘り下げが必要不可欠である。いずれにしても、より多くの研究コミュニティに成果を積極的に発信する取り組みを望みたい。成果を波及させるという観点では、鉛を含まないチタン酸化物の巨大電場誘起歪効果も同様であり、真に有用な材料であるかどうかなどを産業界も巻き込んで議論されていくことを期待したい。10 年ないし 15 年後に、真の意味でイノベティブな成果であると高い評価を受けるためには、「これからの」研究のあり方が重要であり、結果的に「これまでの」5 年間の取り組みに対する評価にも返ってくるものである。現状では道半ばではあるが、将来への展望を開くための重要な成果が得られているという認識から、産業・社会的側面において良好な成果が上がっていると判断した。

〔研究成果（科学的側面）〕 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 ERATO プロジェクトの全体目標は、「非平衡物質科学」という新たな科学技術を切り拓くことを背景とした物質探索（Synthesis, Design）、観測技術の確立（Characterization）、およびこれらの融合と循環にあった。時間分解 X 線測定装置をプロジェクトの前半で立ち上げるとともに、対象とする物質を共役系高分子結晶や有機電荷移動錯体、あるいはペロブスカイト型遷移金属酸化物といった未来の電子材料の候補である強相関電子系物質に留めることなく、その範囲はタンパク質にもおよび、ミオグロビンの光解離過程の可視化といった新しい分野への展開および知見が得られることを指し示した。将来の産業応用に直接結びつく物質がこの約 5 年間で見出されれば、なお申し分がなかったであろうが、産学連携体制の下で今後研究を進めることを検討している課題も存在するようであり、この点は特にプロジェクト終了後の今後に期待するところが大きい。いずれにしても、プロジェクトが発足した当初は「光誘起相転移」というキーワードがやや先行し気味で、その存在は必ずしも十分な検証がなされていなかった状況において、本プロジェクトから産み出された成果は、関連する分野において確実に国際的に注目されはじめており、現に世界の研究グループが時間分解 X 線測定装置を使った研究を行うようになっている。また、2008 年 11 月には腰原総括が組織委員長となって、PIPT2008（Photo-Induced Phase Transition）国際

会議が開催されたが、いまや光誘起相転移に関する研究が、世界の多くのグループによって活発に繰り広げられるようになっている。

さらにグローバルな視点において、米国エネルギー省（DoE）が出版した報告書“Directing Matter and Energy: Five Challenges for Science and Imagination”によれば、5つの「チャレンジ」の中のひとつには、“How do we characterize and control matter away—especially very far away—from equilibrium?（ほぼ直訳すると、「平衡状態からほど遠い状態をいかに解析し、そして制御するか？」）」という項目が挙げられている。まさにこれは腰原プロジェクトのこれまでの研究活動そのものを示しており、その要となる研究施設と測定手法を現に有している状況で、今後これを有効に活かさない手はないであろう。本プロジェクトで開発した装置やノウハウを、関連する分野のみならずできるだけ多くの分野およびコミュニティと共有し、光誘起相転移をはじめ、生体物質の光構造変化もターゲットにした、さまざまな物質による光励起状態のダイナミクスに関する研究がさらに大きく展開することを期待する。それにより、ともすれば基底状態およびその近傍の静的な物性に注意が向きがちな従来の物質科学およびデバイス開発に、重要な一石を投ずることになるであろう。

以上の観点から、ERATO 腰原非平衡ダイナミクスプロジェクトは、プログラムの趣旨等を踏まえ、新たな科学技術の芽を産み出し卓越した研究水準を示したと判断することができ、評価委員の総意として、戦略目標「情報処理・通信における集積・機能限界の克服実現のためのナノデバイス・材料・システムの創製」に資する十分な成果が得られたと判断する。

〔総合評価〕 **A+**（戦略目標に資する十分な成果が得られた）

以上