

戦略的創造研究推進事業
ERATO
追跡評価用資料

「腰原非平衡ダイナミクスプロジェクト」

研究総括：腰原 伸也

2014年6月

目次

要旨	1
プロジェクトの展開状況 (まとめ図).....	3
第 1 章 プロジェクトの概要.....	4
1.1 研究期間.....	4
1.2 プロジェクト発足時における科学技術や社会の背景.....	4
1.2.1 科学技術の背景.....	4
1.2.2 社会の背景.....	4
1.3 プロジェクトのねらい.....	5
1.4 研究体制.....	8
1.5 プロジェクト終了時点での研究成果やその意義.....	10
1.5.1 時間分解 X 線測定ビームラインの建設.....	10
1.5.2 時間分解 X 線解析法による研究.....	14
1.5.3 強相関非平衡物質の開発.....	39
第 2 章 プロジェクト終了から現在に至る状況.....	42
2.1 各テーマの現在の状況.....	42
2.1.1 NW14A ビームラインの現状と X 線自由電子レーザー	42
2.1.2 時間分解光電子回折への展開.....	45
2.1.3 時間分解測定による各研究テーマの発展.....	46
2.1.4 物質開発.....	67
2.1.5 各研究テーマの現在の状況のまとめ.....	67
2.1.6 CREST 研究課題について	68
2.2 プロジェクトメンバーの活動状況.....	70
2.3 第 2 章まとめ.....	73
第 3 章 プロジェクトの成果の波及と展望.....	74
3.1 科学技術への波及と展望.....	74
3.1.1 学術的な新発見や発明による科学技術の波及.....	74
3.1.2 新たな研究領域や研究の潮流の形成.....	75
3.1.3 科学技術への波及のまとめ.....	76
3.2 社会経済への波及と展望.....	76
【参考文献】	81

要旨

本プロジェクトは、新規な電子機能材料の開発の可能性を開拓することを目的として、戦略目標「情報処理・通信における集積・機能の限界の克服と新規機能実現のためのナノデバイス・材料・システムの創製」を目指すプロジェクトとして 2003 年 11 月から 5 年間実施された。

従来の実用材料は、熱平衡状態図の考え方に基づいている。これに対し、本プロジェクトの発想は、「平衡状態の下に潜在する非平衡状態」を積極的に利用することであった。超短パルスレーザーによる光励起のような外部刺激によって、平衡状態相の中に生じる局所的な非平衡状態が巨視的な領域の構造変化にまで発展する現象が見出されていて、こうした状態は平衡状態では得られない新規な物性を発現する可能性がある。プロジェクトは、非平衡状態を潜在的に持つ材料の探索を目指した。

具体的には、光励起に対して顕著な応答を示し非平衡相を発現する可能性が高い強相関電子系物質、すなわち、強い電子-格子相互作用やクーロン相互作用に起因して、物質構造と電子構造とが互いに協同的に影響を及ぼし合う物質を主たる対象とした。強相関電子系物質は、固有の性質として、レーザー光のような外部刺激によって導入される非平衡励起状態が、既存の電子材料にないダイナミックな物性を示す可能性を持つからである。

格子振動が協同的に働く光誘起反応は、ピコ秒~フェムト秒の超高速時間領域において始まる。従来、このような時間領域のダイナミクスの研究手法として用いられてきたのは、超短パルスレーザー光による時間分解ポンプ・プローブ法である。ポンプ光照射によって誘起される物質内の超高速の現象を、設定された遅延時間ごとに、プローブ光によってスナップショットを繰り返し撮ることで、スペクトルの時間変化（動画）を得ることが出来る。本プロジェクトの発想の第 2 の柱は、プローブとして光の代わりに X 線パルスを用いることであった。X 線プローブであれば、超高速光誘起構造の時間変化を直接得ることが出来る。プロジェクトは、期間の半分を使って、高エネルギー加速器研究機構 (KEK) の PF-AR に専用のビームライン NW14A を建造した。専用のビームラインであることは、大型装置独特の制約から離れて自由にビーム時間を確保できるので、この手法の普及と発展のために極めて重要なことであった。

プロジェクトが取り上げたテーマは上記強相関物質に限らず、光が誘起する高速反応のメカニズム解明をキーワードに多岐に渡った。それはそのまま、プロジェクトが開発した時間分解 X 線解析手法が多岐に渡り、回折による構造解析、吸収法による XAFS 解析、溶液散乱法、ワンショット・ラウエ回折によるレーザー圧縮・破壊過程の解析など、X 線解析手法を網羅した。

プロジェクト終了後の活動として、先ず NW14A ビームラインの今日的意義を挙げる。NW14A の時間分解能は 100ps である。プロジェクトのテーマの柱であった強相関電子

系物質の光誘起相転移の多くは、サブピコ秒に起源を持つ。従って、メカニズムの全容解明には励起後極初期の部分には手が届かないことが難点であった。しかし、2012年3月からX線自由電子レーザー・SACLAが利用開始となり、NW14Aは100フェムト秒~ピコ秒の分解能を求める研究者の前進基地としての意義を持つようになった。その他のテーマ、錯体や溶液反応、タンパク質の光解離反応など広い分野の研究者にとっては、充分の性能を持つ装置である。そして、時間分解測定専用施設としては依然として世界で唯一のものである。

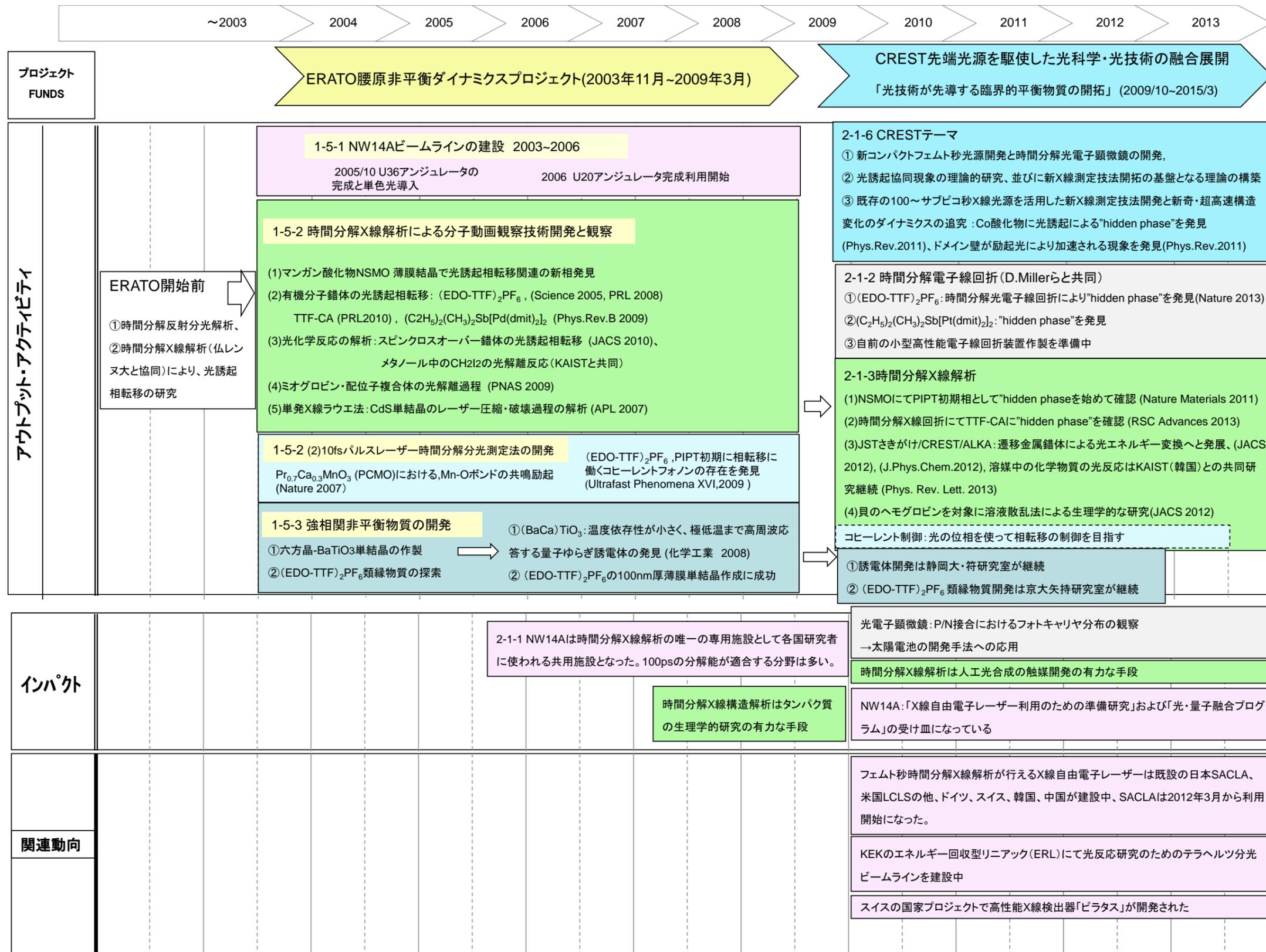
プロジェクト終了後のテーマの動向としては、それぞれの測定と解析手法が成熟すると共に、プロジェクトの成果が多くの論文として公開された。その顕著な特徴を挙げる。

その第1は、強相関電子系物質の多くで、光励起によって最初期に非平衡相が「隠れた相」(hidden phase)として現れることが、X線構造解析やそれに刺激された光プローブ法を通して次々に明らかにされていることである。この中には、Mn酸化物NSMO、Co酸化物、および(EDO-TTF)₂PF₆やTTF-CAなどの有機分子錯体が含まれる。これは、プロジェクトが意図した非平衡ダイナミクス基礎科学的目標が10年掛かって達成されつつあることを意味する。実用材料には未だ遠いが、材料の新分野を超高速構造解析という手法で確立しつつあると言える。第2は、プロジェクトが培った遷移金属錯体や溶液の光化学反応のメカニズム解析手法が、喫緊の世界的課題である太陽光エネルギー変換のための(人工光合成や太陽光発電のための触媒)材料の開発に極めて良く適合することである。第3は、ミオグロビン・配位子複合体の光解離過程の解析では、これまでの静的構造解析を超えて、タンパク質を構成する多くのアミノ酸が一体となって、絶妙に振る舞う様を明らかにした。このテーマは対象をヘモグロビンに移しつつ、その生理学的解析にまで踏み込もうとしている。

プロジェクト後のもう一つの流れは、光電子線による構造解析法の開発である。X線は、軽元素からなる有機分子錯体には感度が良くない。光電子構造回折はその欠点を補い、かつフェムト秒時間領域までの短パルス化を可能にする。さらに、現在腰原が展開するJST・CREST研究課題では、光によって注入されるキャリア分布を観察する光電子顕微鏡の開発が進行中である。これが実現すれば、例えば太陽光発電の半導体デバイスの光電子分布をリアルタイムで解析できることになる。

プロジェクトを契機に推進された、新たなポンプ・プローブ手法の展開によって物質の持つ未知の領域が動画として示されることが期待される。

プロジェクトの展開状況（まとめ図）



第 1 章 プロジェクトの概要

1.1 研究期間

2003 年 11 月から 2009 年 3 月

1.2 プロジェクト発足時における科学技術や社会の背景

1.2.1 科学技術の背景

これまでわが国が得意としてきたエレクトロニクス産業では、産業の上流に多くの新規半導体・絶縁体などの電子材料が開発され、高品質の電子材料の生産技術が蓄積されてきた。そして、産業の下流にはそれらを応用するデバイスの微細加工技術と生産技術が生み出されてきた。これらの活力を基盤として支えているのが、新規電子材料開発と基礎物性研究である。日本の国際競争力の源泉とも云えるものであり、その強化に向けた努力が盛んに続けられてきた。いま、わが国を取り巻く国際環境の激しい変化があって、この構図の崩壊とも云うべき局面にあることが各方面で指摘されている。ますます激化する国際競争の中でわが国が生き残るために、既存材料によるデバイスの高度化、精密化だけでなく、新規な機能を持つ材料の開発につながる新しい思考法が求められている。

1.2.2 社会の背景

激動の世界において、わが国が国力を維持し世界への発信力を高めるためには、産業基盤となる科学技術を戦略的に推進する必要があることは従来から強調されている。なかでも材料科学の重要性については、科学技術戦略の重点領域に挙げられている通りである。

産業構造が重厚長大型から軽薄短小型に移り、エレクトロニクスに代表されるハイテクノロジー全盛の時代と云われて久しい。ハイテクノロジーの多くは材料の機能性に価値を求める時代である。わが国はもの作りの伝統を受け継いで高品質の電子材料を作り出すことができ、さらにその上に成り立つ微細加工と高機能化のハイテクノロジーに長けた国として評価を得てきた。

一方、この間に世界的規模で進んだ重要な変化は、発展途上国と云われてきた国々に技術が移転され、低コストで高品質の製品が生み出されるようになり、先進国の多くに国内産業の空洞化を招いたことである。半導体の微細加工技術を初めとして、最先端の独自技術といえども、簡単に模倣され、技術の上でも競争力の上でも資本の力によって短期間で凌駕されるという大変な時代を迎えている。このため、従来の得意分野に安住することが出来なくなっているが、今後もこの傾向は弱まることはないであろう。

国内的には、少子高齢化と人口減少、若年層の就職困難など将来の社会的、経済的活力の低下につながる問題を抱えている。2011 年の大震災と原発事故からの復興の問題を抱えるだけでなく、近年大きな災害に対する国土の脆弱性が露見する場面が少なくない。成熟

した国家が抱える諸問題という以上に、多くの難問が同時的に降りかかっているのがわが国の現状である。

このような状況に対する有効な総合的処方箋を書くことは簡単ではないが、まずは経済活動の活性化に向け、基盤となる科学技術の推進とそのための人材を着実に育成することが求められる。コスト主体の大量生産で他国と競うのではなく、得意分野を新たに育て、次世代の行く末を見通す戦略性が求められる。平成7年（1995年）に策定された第3期科学技術基本計画において、重点推進4分野の中に、ライフサイエンス、情報通信、環境技術と並んで、ナノテクノロジー・材料科学が挙げられている。平成23年（2011年）に策定された第4期基本計画では、第3期基本計画を踏まえつつも、さらにこれを実効あるものにするために、科学技術イノベーションに向けた取り組みを促す内容となっている。

その意味で、上に述べたように、物性基礎研究に裏付けられた独自の機能材料とその生成技術、さらにそれを応用する技術（各種装置を形成する技術）において世界との競争力を求めること、そのための科学技術政策と産業政策において世界の最先端であることが求められている。

わが国は、資源小国であるが、2004年に提唱された「元素戦略プロジェクト」が近年の希少元素資源をめぐる国際緊張の後に注目を集めたように、物質の使い方に関する基礎的知識が新たな「資源」となる時代である。そのような背景の中で「非平衡ダイナミクス」を演じる「隠れた相」を求める本プロジェクトは実施された。

1.3 プロジェクトのねらい

本プロジェクトは新規な電子機能材料の開発の可能性を開拓することを目的として、戦略目標「情報処理・通信における集積・機能の限界の克服と新規機能実現のためのナノデバイス・材料・システムの創製」を目指すプロジェクトとして発足した。

これまで利用されてきた材料は熱平衡状態図の考え方で（実際には材料は理想的な平衡状態とはほど遠い環境で作製されるが、熱平衡相の組み合わせからなるものとして）理解することができる。

これに対し、本プロジェクトの発想は、「平衡状態の下に潜在する非平衡状態」を積極的に利用しようとするところに特徴がある。すなわち、超短パルスレーザーによる光励起のような外部刺激によって、平衡状態相の中に生じる局所的な非平衡状態が巨視的な領域の構造変化現象にまで発展する現象が見出されていて、こうした状態は平衡状態では達成できないような新規な物性を発現する可能性がある。プロジェクトは非平衡状態を潜在的に持つ材料の探索を目指した。

具体的には、光励起に対して顕著に光応答を示し、非平衡相を発現する可能性の高い強相関電子系物質、すなわち強い電子-格子相互作用やクーロン相互作用に起因して物質構造と電子構造とが互いに協同的な影響を及ぼし合う物質を主たる対象とした。その理由は、このような物質では固有の性質として、レーザー光のような外部刺激によって導入される

非平衡励起状態が、既存の電子材料にないダイナミックな物性を示す可能性を持つからである。この予想の下に、プロジェクトは物質と類縁物質群の探索を無機・有機物質を含む広範な材料を対象として展開した。

腰原教授は、1990年代の初めから、超短パルスレーザーをポンプ光とする固体表面の励起と、その直後に引き続いて起きる反射率の変化を、同じ光源からのレーザーパルスに遅延時間を付けて検出光（プローブ）として用いるポンプ・プローブ法（時間分解光反射率測定法）を駆使して、分子結晶や強相関電子系化合物を対象に、レーザー光励起直後に起きる速い応答の実態の解明に取り組んできた。その背景には、1980年代に始まったレーザーの短パルス化技術が1990年代には物性研究の道具として使える技術になったことがある。パルスの時間幅は数100fsから現在の最先端では10fs、さらにアト秒領域へと研究は進んでいる。こうして、格子振動の周期より短く原子の運動が止まって見える瞬間にコヒーレントに凝縮した光刺激を与えられるようになっている。

レーザー光を用いるポンプ・プローブ法の一番の強みは、パルス幅が極限的に短いのでそれだけ時間分解能が高いことである。すなわち、励起直後に起きる超高速現象を時間の関数として敏感に捉えられることが大きな強みになっている。ここから得られる情報としては、誘電率や電子状態に関するものであるが、格子構造についての直接の情報は得られない。強相関電子系は電子-格子間の強い協同的相互作用を特徴とする系なので、励起と共に起きる格子構造の変化や電子分布についての情報は本質的意味を持つ。この点ではX線回折法は大きな強みがあり、もしX線短パルスが使えれば、レーザー光と同期した時間分解X線解析法が有効な道具になる。ここにプロジェクトの重要な動機があった。

腰原教授はプロジェクト開始前から、ヨーロッパ・シンクロトロン放射光施設（ESRF、仏・グルノーブル）に基礎を置くレンヌ大学のチーム、および米国ローレンス・バークレイ国立研究所（LBNL）チームにテーマを提案して共同研究を行っていた。これらの研究機関は当時、時間分解X線解析を開発していた草分け的存在である。特にLBNLの施設では、レーザータイミングによってX線パルスのフェムト秒化の開発も行っていた。

しかし、プロジェクトのアイデアを実現するには既存のシンクロトロンには装置上の制約が大きな壁となる。すなわち、X線時間分解測定ではレーザーパルスとX線パルスの同期を取る必要があるが、一般にシンクロトロンの周波数が高すぎるので、他の利用者との同時利用は困難であり、繰り返しを下げた特別な運転モードが必要になる。これでは、十分なマシンタイムが確保できず、「特殊な人がやる特殊な実験」のレベルを超えることができない。これでは、分野の研究者人口の拡大が図れず、成果に説得性が生まれない。

そこで、ERATOプロジェクトは高エネルギー加速器研究機構（KEK：つくば市）のPF-ARシンクロトロンに着目し、独自の時間分解測定のための専用施設を作ることにした。自前の装置を建設することにより、X線の種々の解析技法である回折法、吸収法、散乱法などについてレーザーとの同期を取り時間分解測定とする開発を行うことができた。これによって、研究の対象を固体、溶液から生体分子にまで広げることができた。

下表に本プロジェクトが開発した X 線プローブを用いる解析法を、超短パルスレーザープローブ法を従来技術として比較した。プロジェクト後に利用可能になった X 線自由電子レーザー(XFEL; SACLA)と、現在開発中の光電子パルス源をプローブとする手法も参考として掲げた。

表 1-1 当該研究の競合技術に対する優位性の比較

超短パルスレーザー励起による各種ポンプ・プローブ解析法の比較				
プローブの種類	主要装置	時間分解能	時間分解測定で得られる情報の種類	備考
パルス X 線 (新技術)	シンクロトロン (NW14A)	100ps	回折法による結晶構造、電子分布。XAFS(吸収)法による特定元素のスピン、電子状態、ボンド長、局所状態。溶液散乱法による分子構造。	重元素に高感度。 試料厚さをポンプ光の浸入長に合わせる必要がある。 大型装置の制約
	X 線自由電子レーザー (SACLA)	100fs		
パルス光電子 (新技術)	光電子線回折装置	数 100fs	回折法による結晶構造、電子分布	軽元素に高感度 試料厚さをポンプ光の浸入長に合わせる必要がある。
超短パルスレーザー光 (新技術)	光電子顕微鏡および高出力 Yb:KGW 再生増幅レーザー	数 100fs	光誘起ナノドメインやフォトキャリアの 2 次元密度分布	チャージアップ対策が重要
超短パルスレーザー光 (従来技術)	Ti:sapphire レーザーおよび周辺装置	10 [~] 数 100fs	反射率・透過率測定による誘電率、光伝導度、フォノン励起	主として表面現象に限られる

パルス X 線をプローブとする方法は、情報の種類が豊富であること、特に従来不可能であった構造情報が直接得られることが大きい。NW14A の時間分解能はシンクロトロンの制約上 100 ピコ秒に上限がある。光誘起反応の極初期反応を見るために、フェムト秒の時間分解を求める場合は XFEL を使う必要がある。いずれの場合も、大型装置に付きものの各種制約があることは難点である。一方、超短パルスレーザー光をプローブとして用いる方法では、レーザー技術の進歩によって時間分解能に優れること、装置規模は研究室に収まることが長所である。この方法は 90 年代初頭から盛んに行われているので、構造を含めた新しい情報によるダイナミクスの研究には X 線のプローブは欠かせない。

しかし、X 線プローブの時間分解能があがってもレーザー分光法は基礎的手法として必要

である。これら2つのプローブ法は競合というより、相補関係にあるというのが正しい。さらに、現在開発中の光電子パルスプローブによって現在のシンクロトロン、あるいはXFELのパルス X 線プローブの弱点のある部分は解消されるが、相補的に使われていくと考えられる。

1.4 研究体制

プロジェクトの研究体制は、「分子動画観測グループ」、「分子動画技術開発グループ」、「非平衡強相関物質開発グループ」の3つのグループから構成された。名称の中の「分子動画」とは、X線技法の種類によって観測する物理量は異なるが、いずれにしても、時間変化を時系列で並べると動画が得られることに基づく。

「分子動画観測グループ」、「分子動画技術開発グループ」、「非平衡強相関物質開発グループ」それぞれのグループに所属するメンバーの氏名と在職期間を表1-2に示す。

第1の「分子動画観測グループ」は高エネルギー加速器研究機構の蓄積リング PF-AR に付設する新ビームラインの建設と立ち上げを担当し、様々な物質の動的変化について時間分解 X 線測定を行い、それと同時にこの目的に適した測定技術と装置の開発を行う。

第2の「分子動画技術開発グループ」は、フェムト秒超高速 X 線パルスを利用する非平衡ダイナミクスの追求と、その高度化のための技術開発を行う。この目的のために、グループリーダーの板谷が2004年の初めより LBNL に派遣された。

第3の非平衡強相関物質開発グループは、主として本プロジェクトの目的を達成するのに適した新規物質の開発を行う。

本プロジェクトは表1-3に示す研究者ないし研究機関と共同研究契約を結び、研究の対象を広げると共にそれに適した測定技術と装置の開発を行った。

表 1-2 研究グループとメンバー

グループ	氏名	プロジェクト発足前の 身分	プロジェクト 在職期間
研究総括	腰原伸也	東京工業大学教授	2003 年 10 月～ 2009 年 3 月
分子動画観測 G	足立伸一(G リーダー)	KEK 助教授	2003 年 12 月～ 2009 年 3 月
	野澤俊介	KEK 研究員	2004 年 2 月～2009 年 3 月
	高橋淳一	JST 研究員	2004 年 4 月～2008 年 1 月
	田崎遼子	千葉大学博士課程	2004 年 4 月～2009 年 3 月
	市川広彦	青山学院大学博士課程	2008 年
	一柳光平	KEK 研究員	2006 年 6 月～
	佐藤篤志	東京工業大学博士課程	2006 年 4 月～2009 年 3 月
	富田文菜	東京工業大学博士課程	2006 年 4 月～2009 年 3 月
分子動画技術 開発 G	板谷治郎 (G リーダー)	オタワ大学研究員	2004 年 11 月～ 2008 年 4 月
強相関非平衡物質開発 G	腰原伸也 (兼任 G リーダー)		
	恩田健	ピッツバーグ大学研究 員	2004 年 7 月～2008 年 2 月
	符 徳勝	産業技術総合研究所研 究員	2004 年 4 月～2009 年 3 月
	妹尾仁嗣	JST 研究員	2004 年 11 月～ 2006 年 6 月
	ロラン ゲラン	KEK 国際協力研究員	2006 年 9 月～2008 年 6 月
	シャオ シャーハン	中国科学院博士課程	2004 年 4 月～2009 年 3 月
技術参事	大門正博	JST 技術参事	2003 年 10 月～ 2009 年 3 月

表 1-3 共同研究契約一覧

年	共同研究契約先	備 考
2003	東京工業大学・伊藤満教授	無機材料の開発
	京都大学・矢持秀起教授	有機材料の開発
	レンヌ大学・Eric Collet	時間分解X線回折を用いる光誘起相転移の研究、エコールポリテック LOA グループのレーザーベースのフェムト秒 X 線の開発にレンヌ大学グループと共に共同参加することを含む。
	高エネルギー加速器研究機構 (KEK)	KEK でのビームライン建設の位置づけと研究員の KEK 駐在を明確化。建設するビームラインは初めの 5 年間で JST 専用とすること
2004	米国ローレンス・バークレイ国立研究所 (LBNL)	建設予定のビームラインは 100ps の時間分解能であるので、スライシングの技術開発を行っている LBNL に研究員を派遣すること
	大阪市立大学・橋本秀樹教授	光合成系タンパク質の光誘起非平衡構造に関する共同研究
2006	シカゴ大学・Keith Moffat	タンパク質の時間分解 X 線解析
	ニューヨーク州立大学 Philip Coppens	銅ピラゾレート錯体の励起状態の時間分解ラウエ X 線解析
	コペンハーゲン大学 Martin Nielsen	時間分解 X 線表面回折
	オックスフォード大学 Andrea Cavalleri	LBNL での共同研究
	韓国 KAIST チーム	サブナノ秒時間分解溶液散乱実験

1.5 プロジェクト終了時点での研究成果やその意義

1.5.1 時間分解 X 線測定ビームラインの建設

(1) PF-AR の特徴

シンクロトロン放射光（放射光）は加速器中の高周波電場により、ほぼ光速近くにまで加速された電子の集団（バンチ）から放出される電磁波で、電子バンチ長(100ps)と同程度

の時間幅を持つパルス光源である。

放射光の繰り返し周波数は、一般的に 10MHz~500MHz 程度で運転される。そのため、電子蓄積リングの中には常時多くの電子バンチが光速に近い速度で回っている。本プロジェクトの目的とする時間分解 X 線測定は、レーザー光で物質を励起した後に物質内で起きる速い過渡的な変化を捕らえるために、正確な遅延時間を付けた繰り返し X 線パルス当てて種々の測定を行う。レーザーの繰り返し周波数は 10Hz~100kHz 程度なので、レーザー光パルスとの同期を取るためには、パルス放射光の繰り返し周波数を大幅に間引く必要があるが、チョッパー（後述）のみでそれを行うには技術的に困難がある。従って、時間分解測定のためにはリング内に 1~数個のバンチが回っている運転モードが望ましい。しかし、このような低繰り返しの運転モードは高い X 線フラックスを求める一般ユーザーからは支持されないで、通常の電子蓄積リングにおいては、このような運転は受理されたとしても短期間に限定される。

高エネルギー加速器研究機構（KEK）の放射光施設 PF-AR では 1 電子バンチ当たりの電荷量を大幅に増加させることにより、平均光子数を大きく落とすことなく、794kHz 繰り返し運転を実現した。これにより、PF-AR は常時放射光パルスとパルスレーザーを組み合わせた時間分解実験を行うことのできる世界でも唯一の施設になっている。本プロジェクトは PF-AR のこの特徴に注目し、ここに時間分解 X 線実験用の専用ビームラインの建設を行うことにした。

(2) ビームライン NW14A の仕様と性能

プロジェクトの開始直後から、ビームラインの仕様の検討と設計を始めた。PF-AR の西直線部に約 6m の挿入光源設置スペースを確保し、ここに用途の異なる 2 種類のアンジュレータ、すなわち短周期のもの（U20：周期長 20mm）と通常周期のもの（U36：周期長 36mm）を挿入することとした。

U36 アンジュレータはその 1~5 次光で 5~20keV のエネルギー領域を受け持ち、2 結晶分光器と集光ミラーによって 2 次元集光された単色 X 線（光子数 10^{12} photons/sec 程度）を供給する。U20 アンジュレータはそのスペクトルがほぼ一次光の単一ピークからなり、13~20keV を受け持つ。この X 線を単色化することなく試料に入射すれば、分光器で単色化した場合よりもエネルギー幅の広い擬似的な単色 X 線として使用できる。光子数は、約 10^{15} photons/sec であり、溶液散乱や、白色 X 線回折などエネルギー分解能をさほど必要としないが、光子数が必要な測定に威力を発揮する。

アンジュレータ下流に位置し、電子蓄積リング真空部とビームラインを接続する基幹チャンネル部および結晶分光器は、PF-AR の他のアンジュレータで実績のあるデザインをそのまま、または小さな改変を施して採用した。

2 結晶分光器で単色化した後、集光ミラーで集光したビームのサイズは半値全幅で垂直方向 241 μ m、水平方向 437 μ m であった。

(3) PF-AR 放射光の時間構造

シンクロトロン の X 線パルスには電子バンチの大きさに起因する時間幅の下限値が生じ、測定の時間分解能を決める。電子バンチがリング内の磁場中を通過すると、電子バンチの進行方向の広がりに対応した時間幅を持つ放射光パルスが発生する。放射光の時間幅は半値全幅で 100ps 程度。電子蓄積リング内に存在できる電子バンチ数は、高周波加速空洞の周波数と電子の蓄積リングの周回周波数の整数比によって決まる。PF-AR では、常に単一の電子バンチが蓄積されているモードで運転され、単一のバンチが周回する毎に一個の放射光パルスが放出される。

(4) X 線とレーザーの同期

PF-AR の高周波加速の RF 周波数は 508MHz、電子バンチ周回周波数は 794kHz、従って X 線パルスの繰り返し周波数は 794kHz (1.26 μ s 間隔) である。

794kHz の X 線パルス列から、1kHz 以下の望みの繰り返し周期で X 線を取り出すために、高速回転型の X 線チョッパー (X 線パルスセレクター : XPS) を使用した。ビームラインに与えられる 508MHz の RF マスタークロックを RF 増幅器で受け、その出力を XPS 制御用とレーザー制御用に分岐する。XPS は、RF 信号および電子バンチ周回信号(794kHz)をその回転制御に利用し、分周比を 840 にとることで X 線パルスの繰り返し周波数 945Hz が決まる。

レーザーシステムはチタンサファイアレーザーをシード光とする再生増幅システムで、波長 800nm、パルス幅 150fs、繰り返し約 1kHz、パルス出力 0.8mJ/パルスのパルスが得られる。X 線とレーザーの同期は図 1-1 のようにして実現した。また、図 1-2 にシステムの中で使われる各種パルス信号のタイミングを示す。

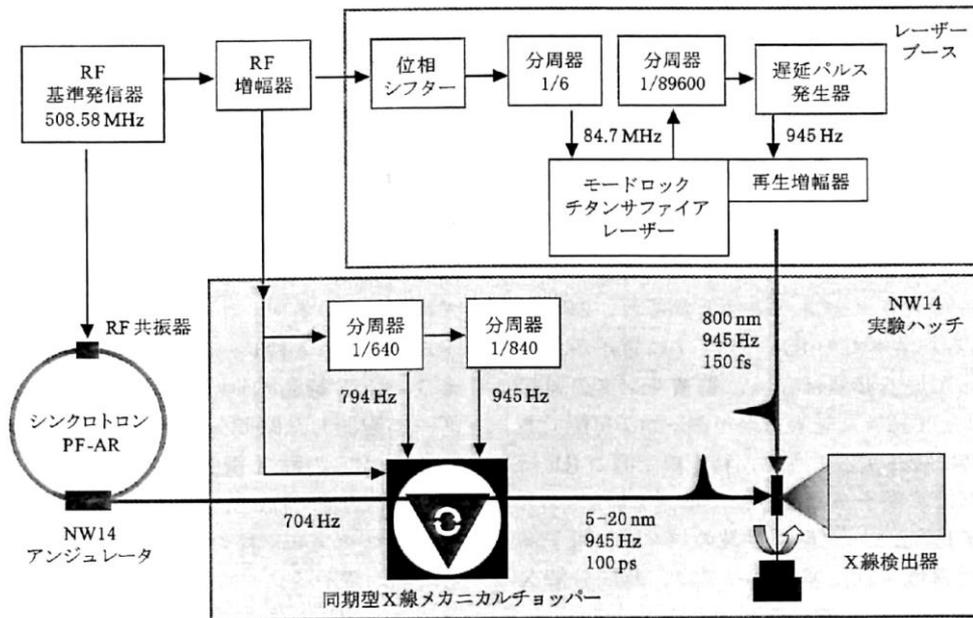


図 1-1 ポンプ・プローブ X 線回折実験のブロック図¹

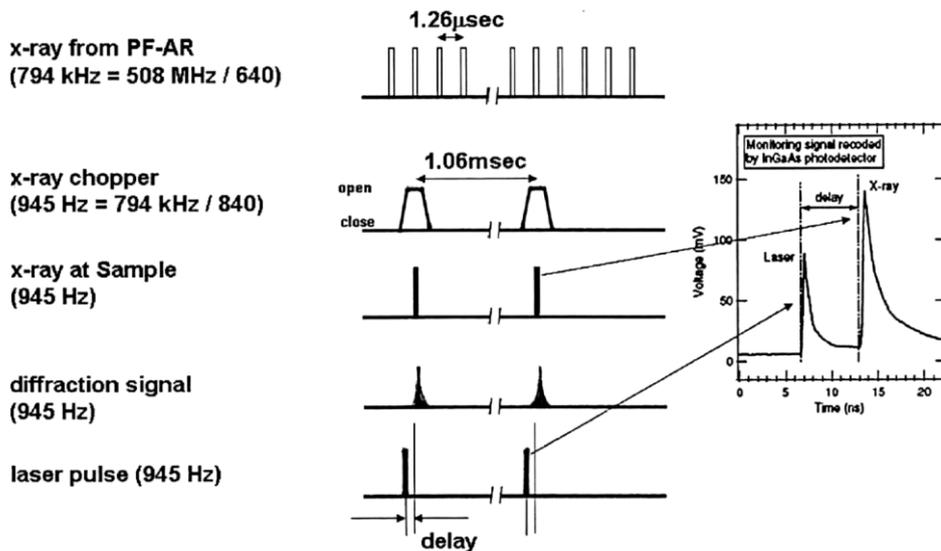


図 1-2 ポンプ・プローブ X 線実験のタイミング図²

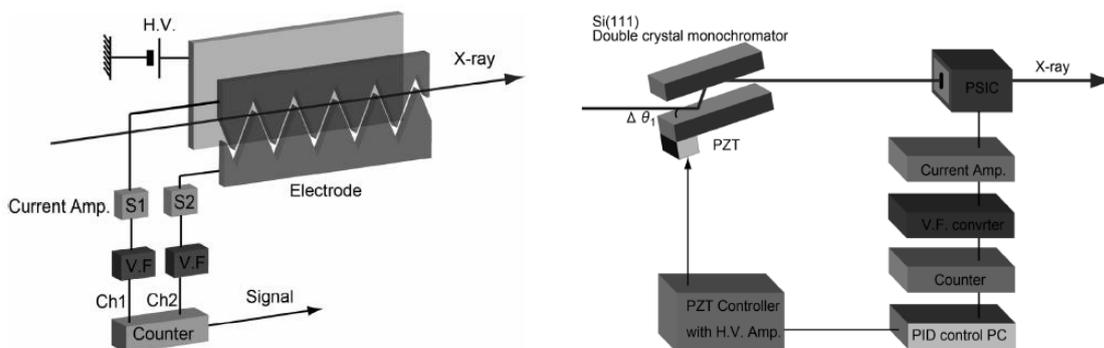
(5) X 線の位置安定化

X 線時間分解測定では、検出光である X 線と励起光であるレーザーを空間的に正確に重ねる必要があるが、X 線ビーム径が $150 \mu\text{m}$ 程度であるため、位置制御は μm オーダー精度で行うことが必要である。NW14A では 2 結晶分光器を液体窒素循環器で冷却しているが、入射

¹ 腰原非平衡ダイナミクスプロジェクト終了報告書

² 腰原非平衡ダイナミクスプロジェクト終了報告書

X線の熱負荷により2つの結晶の平行性が悪くなる。これは光誘起現象のように微小な変化を捉える上で致命的な問題となる。そこで、X線の位置と強度を常時モニターし安定化するためのフィードバック機構が必要になる。



(a) 位置敏感イオンチャンバー (Position Sensitive Ion Chamber, PSIC) (b) 分光器の X 線位置、強度のフィードバック制御システム

図 1-3 X 線ビームの位置安定化装置³

本プロジェクトでは、図 1-3(a)の位置敏感イオンチャンバー(PSIC)で検出した X 線位置を 2 結晶分光器にフィードバックすることにより、X 線ビーム位置の安定化システムを実現した(図 1-3(b))。PSIC は高電圧を掛けた一対の電極からなる。片方の電極は上下に鋸波状に加工されていて、2 分割された電極に流れる電流の差を比較することにより X 線の位置情報を取り出せる。このシステムによって X 線ビームを安定化させることに成功した。

(6)NW14A ビームラインの運転開始

U36 アンジュレータは予定通り 2005 年に完成し、同年 10 月に単色光の導入に成功した。2006 年 1 月より利用を開始し、プロジェクトの本格的な活動が始まった。U20 アンジュレータは 2006 年夏に完成した。残りのプロジェクト期間中も、実験の安定性、精度の向上のための装置改良を続けた。

プロジェクトの進行と共に、各種測定手法を確立し、また広範な種類の試料に対応する技術も確立して利用実験領域を広げた。すなわち、結晶試料の時間分解回折実験のみならず、溶液試料の時間分解 X 線吸収分光測定、時間分解溶液散乱測定、タンパク質の構造ダイナミクス研究などである。世界で唯一の時間分解 X 線実験が常時可能なビームラインとして国際共同研究も推進した。

1.5.2 時間分解 X 線解析法による研究

プロジェクトはビームラインの完成後、テーマの目玉である強相関電子系物質の研究に取りかかったが、しばらくの間データが出ない時期が続いた。その原因は、レーザー光と X

³ 佐藤篤志、他、日本結晶学会誌、51、258-264、2009 参考文献(36)

線の物質への浸入深さが大きく異なり、レーザー光の励起は物質表面近傍のみで起きるのに対し、X線の測定はバルクの深いところまで関与するという事実にあった。このことが判明してからプロジェクトは、①光の浸入深さを基準にして充分薄い薄膜試料が得られるもの、②光による変化が深くまで及ぶもの、③光の浸入深さを制御できるもの、を意識的に手がけることになった。①はマンガン酸化物 NSMO であり、②はシングルショット・ラウエ法を適用する CdS 単結晶のレーザー圧縮・破壊過程、③は溶液の実験である。薄い単結晶作製の努力は、継続して続けられた。

(1) マンガン酸化物の光誘起相転移

①Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ (NSMO) の光誘起相転移

この仕事はプロジェクト期間の最後に手がけた仕事であり、論文⁴は 2011 年に公開された。詳細については、2-1-3 (1)に述べる。

②Pro_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ (PCMO)におけるフォノン直接励起による光誘起相転移

本テーマは、LBNL に派遣された板谷が行った共同研究である⁵。

PCMO のユニットセルは、イオン径が小さい Ca イオンのドーピングによって歪んだ斜方晶系になっていて、Mn-O-Mn ボンドは $\theta < 180^\circ$ の角度で曲がり、Mn³⁺と Mn⁴⁺イオンが交互に入れ替わるネットワークを構成している(図 1-4a)。強い電子格子相互作用のために温度 100K 以下では、高温で導電性を担っていた d 電子が Mn 原子に局在し絶縁性に転移する。この絶縁相は電場、磁場、圧力の印加、さらには可視光や X 線による励起など、多様な外部からの刺激によって容易に金属相に転移することが知られている。超高速の相転移手段としては、一般に可視光から赤外のフェムト秒レーザーが使われるが、本研究では電子以外の自由度を励起して相転移を誘起する可能性を調べることを意図した。PCMO の Mn-O ボンドの伸縮モード(振動数 $580\text{cm}^{-1}=71\text{meV}$: 図 1-4b)に共鳴する高強度中赤外光で励起し、電気伝導度の変化を測定した。その結果、図 1-5 に示すように電気伝導度の 3 桁に及ぶ増大が観測され、大振幅の格子振動の励起によって絶縁性-金属性相転移が誘起されることが確認出来た。

⁴ Ichikawa, H et al., *Nature Materials*, 10, 101-105, 2011 (参考文献 1)

⁵ Rini M et al., *Nature*, 449, 72-74, 2007 (参考文献 2)

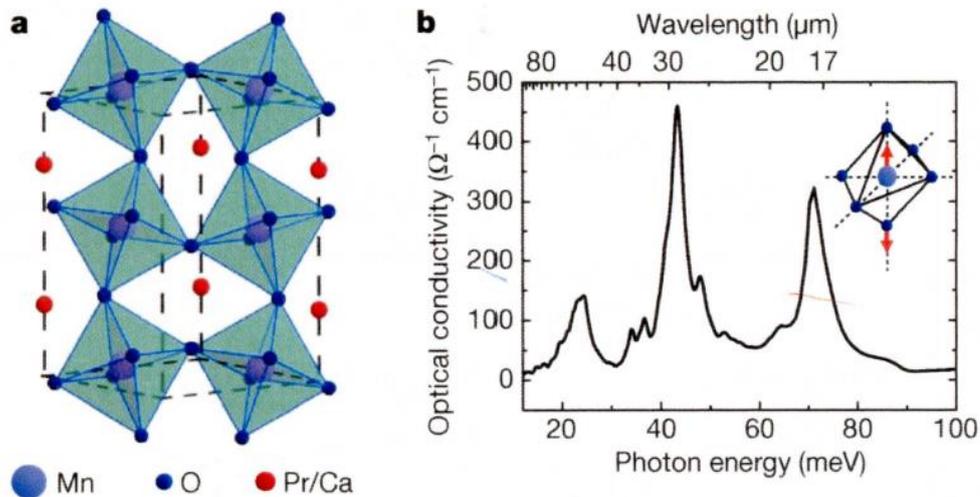


図 1-4 PCMO 結晶構造と 10K での光伝導度スペクトル
 挿入図は 71meV 光に共鳴する Mn-O ボンドの伸縮モード⁶

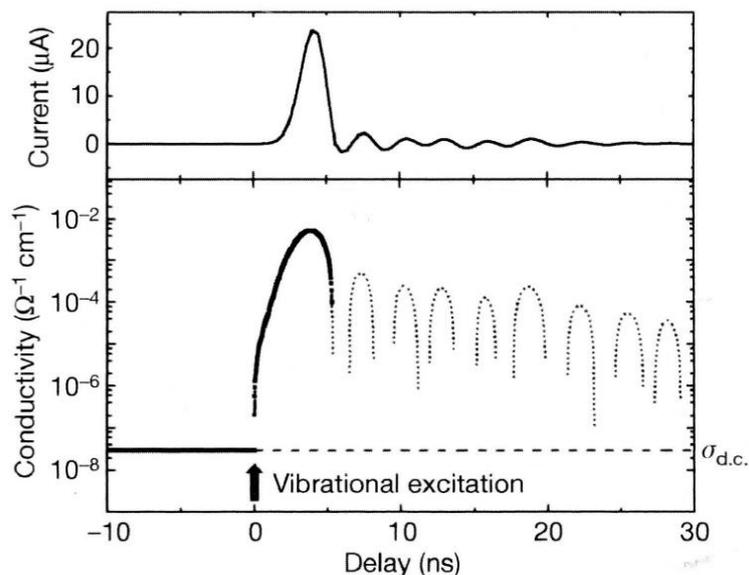


図 1-5 中赤外光励起による伝導度変化⁷

(2) 有機分子錯体における光誘起相転移

有機分子錯体には多様な物質系が含まれるが、強い電子-格子および電子-電子相関を示すものが多く光誘起相転移の宝庫である。光励起によって多様な物性変化を示す可能性があり、また、今後の材料設計の手法の進化と共に、見出される潜在的な機能の広がり期待

⁶ Rini M et al., *Nature*, 449, 72-74, 2007 (参考文献 2)

⁷ Rini M et al., *Nature*, 449, 72-74, 2007 (参考文献 2)

される。プロジェクトは研究対象の柱の一つに掲げた。

①(EDO-TTF)₂PF₆の光誘起相転移

1/4 バンド占有型電荷移動錯体(EDO-TTF)₂PF₆は、マンガン酸化物の強相関電子系物質と並んで、X線時間分解解析手法による光誘起非平衡相変態の研究の柱として挙げていた。しかし、2005年にレンヌ大学との共同研究によるEDO-TTFの結果をプロジェクトの最初の論文⁸として出したときに、X線実験も同時に行っていたのだが成功しなかった。その原因は光励起の深さに対しX線プローブの浸入深さが大きすぎて変化の信号が捉えられないことにあった。そのためプロジェクトは、この物質については十分に薄い試料ができるまで、時間分解X線回折実験は中止して、Ⓐ120fsパルスレーザー光を用いる時間分解反射率測定と、それと平行してⒷ10fs超短パルスレーザー手法を用いる研究手法を開発すること、そしてX線手法については、Ⓒレンヌ大学と共同での時間分解散漫散乱X線による研究に絞ることにした。

(i)時間分解反射率測定による研究

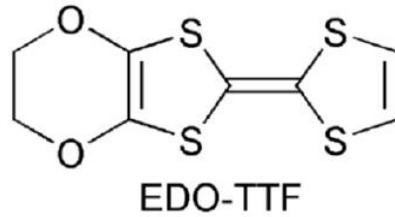
(EDO-TTF)₂PF₆(図1-6(a))は通常の擬1次元1/4占有系とは異なり、金属相(HT)-絶縁体相(LT)転移温度は高くT_c=280Kである。LT相における電荷秩序は通常は(1010)であるのに対し(0110)⁹である。さらに、EDO-TTF分子はLT相において大きく変形している(図1-6(b))。これらの特徴は、主として強い電子-格子相互作用から生じると考えられている。

2005年の論文では¹⁰、超高速・巨大な反射率変化が観測されて、光励起によって熱平衡状態の絶縁体相(I)から金属相(M)への相転移に起因するとされた。

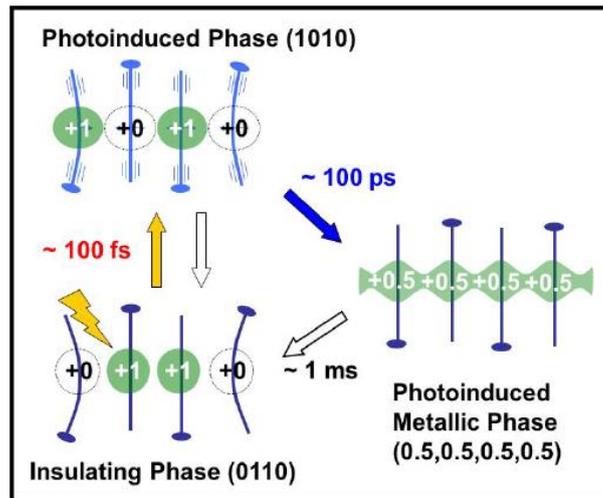
⁸ Chollet, M et al., *Science*, 307, 86, 2005 (参考文献3)

⁹ (EDO-TTF)ドナー分子をDと表し、その価数の配列する秩序(D⁰D¹D¹D⁰)を意味する。

¹⁰ Chollet, M et al., *Science*, 307, 86, 2005 (参考文献3)



(a)



(b)

図 1-6 低温・高温の熱平衡相と光誘起相における格子と電荷秩序の変化¹¹

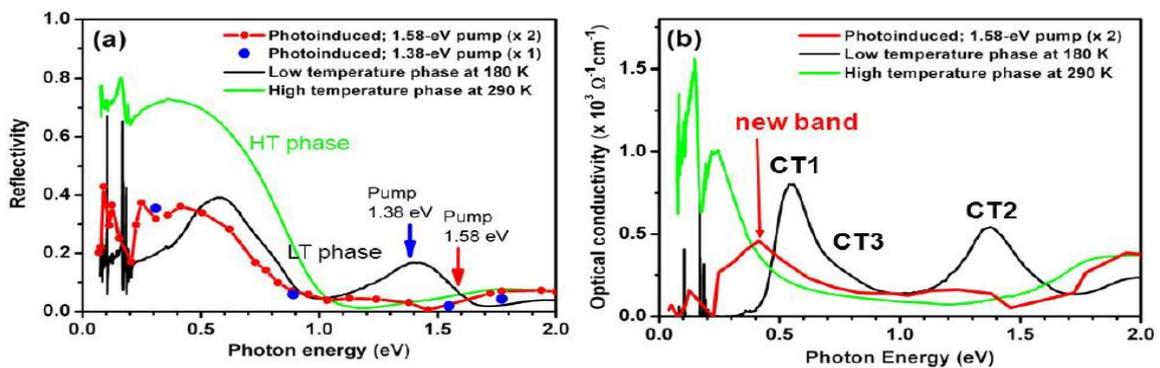


図 1-7 (a) 高温相(緑: HT)と低温相(黒: LT)の静的反射率測定。赤線は光励起後 0.1ps での過渡的反射率測定。(b) (a)のデータから Kramers-Kronig 変換によって求めた光伝導率曲線¹²

しかし、狭いプローブ光エネルギーの範囲 (1.2~2.0eV) のスペクトルと、熱誘起相のそれを比較するだけでは光誘起相を同定するには充分ではない。そこで、プローブ光エネ

¹¹ Onda, K et al., *Phys Rev Lett*, 101, 67403, 2008 (参考文献 4),

¹² Onda, K et al., *Phys Rev Lett*, 101, 67403, 2008 (参考文献 4),

ルギー範囲を広げ (0.069eV~2.1eV)、チューナブル超短パルスレーザー (120fs、1kHz) を用いて反射率変化 $\Delta R/R$ を測定した¹³。また、過渡的なスペクトルの解析のために、最近接クーロン反発因子 V と電子-格子結合因子 γ 項をを付加した1次元 1/4 占有パイエルス・ホルスタイン・拡張ハバードモデルに対して時間依存のシュレーディンガー方程式を解くことによって実験と比較した。

プローブ光エネルギーの範囲を広く取って得た光励起後の反射率スペクトルは、光誘起相が高温の熱平衡相 (HT) であって、その生成密度がポンプ光の浸入深さに従って指数関数的に減少していくとの仮定では全く説明できないことが明らかになった (図 1-7(a))。また、図 1-7(b) は 1-7(a) のデータから Kramers-Kronig 変換によって求めた光伝導率曲線であり、低温相 (LT) が 3 つのバンドからなるのに対し、光誘起相にはいずれの平衡相とも異なるただ 1 つのバンドからなる。これらの結果は、光励起によって新規の電荷秩序相が現れたことを示すものである。

上記理論計算によるシミュレーションによって、光誘起相がいずれの熱平衡相とも異なる (1010) 状態とすると、反射率スペクトルおよび、プローブ光エネルギーを変化パラメータとする時間プロファイルの両方をうまく再現できることが分かった。理論解析において、プローブ光エネルギーが高いとき ($\omega > 0.34\text{eV}$)、時間プロファイルは規則的な振動 (フォノン振動) を伴うが、プローブ光エネルギーが低いとき ($\omega < 0.10\text{eV}$) 時間プロファイルには振動は不規則になる (図 1-8)。プローブ光エネルギーが高いことは時間スケールが短いこと、および運動が局所的であることに相当する。

¹³ Onda, K et al., *Phys Rev Lett*, 101, 67403, 2008 (参考文献 4),

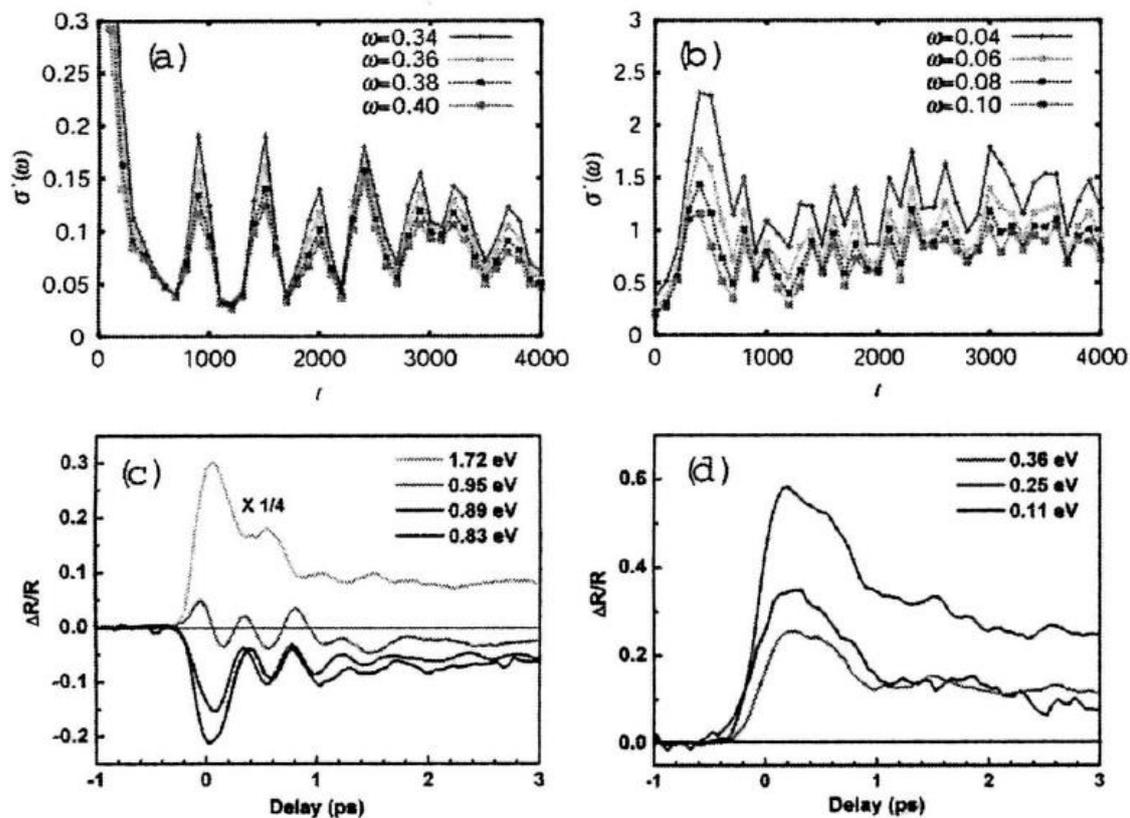


図 1-8 (a)、(b)はそれぞれ $\omega > 0.34$ と $\omega < 0.1$ に対するスペクトル $\sigma'(\omega, t)$ の時間依存性の計算結果。(c)、(d)はプローブ光エネルギーがそれぞれ $> 0.5\text{eV}$ 、 $< 0.4\text{eV}$ のときの実験による反射率の時間変化¹⁴

電子-格子相互作用はポテンシャルを断熱的に決定し、フォノン振動のコヒーレンスは容易に維持される。逆に、プローブ光エネルギーが低いことは時間スケールが長いこと、および運動が非局所的であることに相当する。電子は、フォノンによって散乱されてコヒーレンスを失いやすい。この傾向は、実験データと定性的に良く一致する。

すなわち、実験と理論モデルとの比較から、(EDO)₂PF₆の超高速光誘起相転移過程で現れる光誘起相は高温の金属相ではなく、(0110)基底状態が(1010)電荷不均一状態（電荷秩序と非局所化された電子分布の組み合わせった状態：図 1-6(b)）に変換されたことが強く示唆される。(1010)相は熱平衡相ではなく、「hidden phase: 隠れた相」である。時間分解反射率測定の時変化プロファイルにおけるフォノン振動は中赤外領域ではインコヒーレントになることを見出したが、これは理論予測と良く一致する。

(ii) (EDO-TTF)₂PF₆における光誘起相転移の 10 フェムト秒 fs 分光

¹⁴ Onda, K et al., *Phys Rev Lett*, 101, 67403, 2008 (参考文献 4),

板谷グループリーダーは、レーザーライティングによる X 線パルスのフェムト秒化開発に参加することを主たる目的として LBNL に派遣されたが、これが LBNL の事情で延期になったため、10fs の極短パルスを用いた時間分解分光装置を開発した。レーザー光をポンプ光として用いるフェムト秒 X 線実験の予備データを取ることが必要であることと、日本のグループが行っていた 100fs の分光実験を補完する先端的装置と手法の開発および測定を行う意義があった。

波長 700~900nm にわたるパルス幅 10fs の白色光による時間分解反射分光であり、反射光スペクトルは冷却型 CCD の分光器で全ての波長域を一度に測定する。

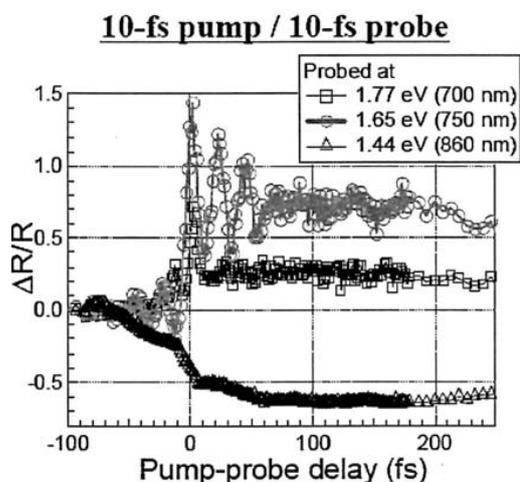


図 1-9 10fs レーザーで励起したときの反射率変化¹⁵

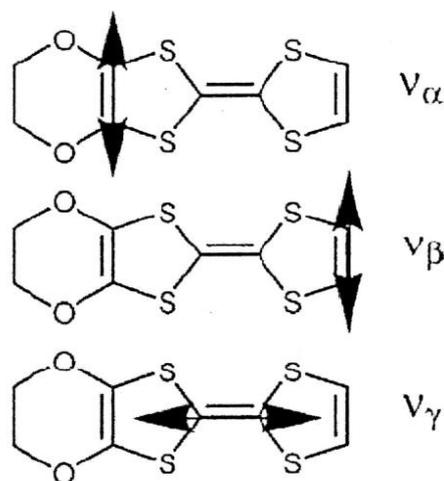


図 1-10 EDO-TTF 分子の C=C が関与する振動モード¹⁶

図 1-9 は、(EDO-TTF)₂PF₆ の光誘起相転移の初期段階における反射率変化 $\Delta R/R$ の時間分解測定の結果である。1.65eV 辺りのエネルギーは主として分子バンド内遷移が支配的な領域であるが、ここに巨大 ($\Delta R/R \sim 100\%$)かつ、超高速(周期 $T \sim 20$ fs)の変調を見出した。この変調は $\Delta R/R$ の値が準安定値に到達する $\tau_d = 80$ fs の辺りで急速に消失した。変化の時間スケールを考えると、この変調は衝撃的なラマン過程を経て起きた EDO-TTF 分子の中の炭素 2 重結合のコヒーレントな振動によるものと考えられる(図 1-10)。

光吸収が主として分子間電荷移動によって支配される 1.6eV より低いエネルギーでは、 $\Delta R/R$ は負の値を取る。このスペクトル領域には 10fs の時間スケールでの周期的な変調は全く見られないので、レーザーパルスの持続時間より遅い光誘起相転移応答の可能性は明確に拭い去ることができる。この応答遅れ(あるいは構造的ボトルネック時間)の存在は

¹⁵ 腰原非平衡ダイナミクスプロジェクト終了報告書

¹⁶ 腰原非平衡ダイナミクスプロジェクト終了報告書

光誘起相転移が分子の形態変化に仲介されて起きることを示唆する。構造的ボトルネックの時間スケールは、 $\Delta R/R$ が漸近値の 90%に達する時間との定義によれば約 50fs と推定できる。

(EDO-TTF)₂PF₆ の光誘起相転移に関する以上の結果は、関与するフォノンモードの範囲を強く制限し、分子振動の内部自由度が光応答と強く結合していることを示すものである¹⁷。150fs パルス測定では分からなかったことで、この物質系を研究するにはフェムト秒測定の必要性が明らかになった。

②Et₂Me₂Sb[Pd(dmit)₂]₂の光誘起相転移¹⁸

Et₂Me₂Sb[Pd(dmit)₂]₂ (dmit=1,3-Dithiol-2-thione-4,5-dithiolate)は、HOMO-LUMO が交差するために、ユニークな電荷秩序を持つ絶縁相を発現する。Pd(dmit)₂の擬2次元導電性アニオン層(図 1-11a)、および絶縁性 Et₂Me₂Sb カチオン層が交互に積層している。

図 1-11b, c は導電性アニオン層の高温、低温相の結晶構造である。Pd(dmit)₂分子は強く2量体化している。このため、1/2占有の性格を持つ。強相関性は高温相をダイマー・モット絶縁相(以後、DM相)にし、1価のダイマーのみとなる(図 1-11b)。

この物質は低温において分子間の距離が異なる2種のダイマーからなる別のタイプの電荷秩序を持つ新たな絶縁相をもたらす(図 1-11c)。この低温秩序相をもたらすメカニズム(図 1-11d)は、Pd(dmit)₂ダイマーの多準位電子構造におけるHOMO-LUMO交差とエネルギー的に安定な中性ダイマーの存在に起因する。このため、この低温相は、通常の電荷秩序相(CO)と区別して電荷分離(CS)相と呼ばれる。

CS相はDM相とは反射スペクトルで明瞭に区別できる。近赤外領域に、分子軌道の結合、反結合状態間のダイマー内の光励起による反射ピーク構造を形成するが、これは2量体化の程度を直接反映する。

¹⁷ Itatani, J et al., *Ultrafast Phenomena XVI*, 92, 185-187, 2009(参考文献(5))

¹⁸ Ishikawa, T. et al., *Physical Review B*, 80, 115108, 2009 (参考文献(6))、

Ishikawa T, et al., *Crystals*, 2, 1067-1083, 2012 (参考文献(23))、

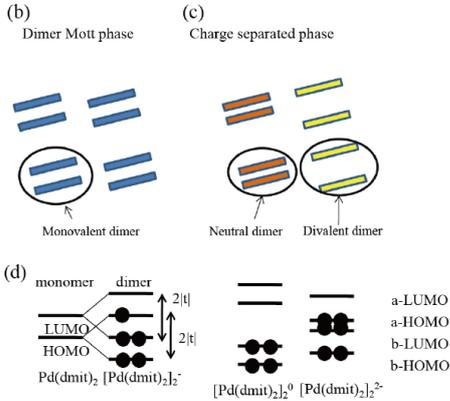
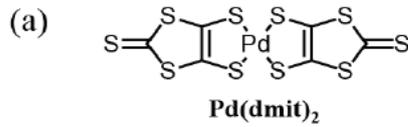


図 1-11 (a) $Et_2Me_2Sb[Pd(dmit)_2]_2$ 分子、(b) DM 相、(c) CS 相のダイマーの概念図、(d) 2 種ダイマーのエネルギー準位¹⁹

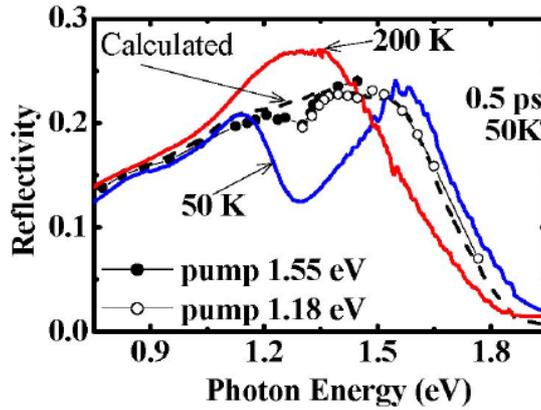


図 1-12 赤は高温相、青は低温相の静的反射率測定、○●は光励起後の過渡的測定²⁰

アニオン 2 量体化した $Et_2Me_2Sb[Pd(dmit)_2]_2$ において、光励起による絶縁相-絶縁相転移が見出されている。図 1-12 には、50K での光励起後 0.5ps で測定した過渡的スペクトル(●と○でプロット)とともに、光励起なしの 50K での CS 相(青実線)と 200K での DM 相(赤実線)のスペクトルを併せて示してある。

スペクトルのシミュレーションのために、光誘起相は試料表面からポンプ光の限られた浸入深さに向かって指数関数的に減少すると仮定し、さらに誘電関数(ϵ)は DM(ϵ^{DM})と最初の(ϵ^{LT})の線形結合で表せると仮定した。計算結果は、図中鎖線で示したとおり良くデータを再現している。また、0.5ps 後において 1 個の励起フォトンには約 5 個のダイマーを転移させる。この転移した状態を、「準安定状態 I」と呼ぶ。転移率が 1 を超えていることは、光誘起現象が協同的な性格を持つことを示唆している。この結果は、CS 絶縁相から DM 絶縁相への光誘起相転移(PIPT)、すなわち実空間での電荷変調の周期が異なる結晶電荷の間の PIPT が起きていることを示唆する。

¹⁹ Ishikawa T, et al., *Crystals*, 2, 1067-1083, 2012 (参考文献 23)

²⁰ Ishikawa T, et al., *Crystals*, 2, 1067-1083, 2012 (参考文献 23)

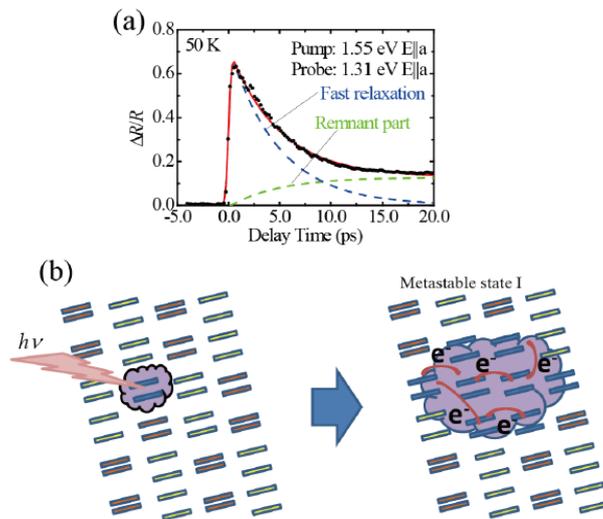


図 1-13 (a) 50K の光励起後に起きる反射率の時間変化、(b) 励起直後と 0.5ps 後の光励起相の模式図²¹

図 1-13(a) は 50K (CS 相) 照射によって起きる反射率変化の典型的な時間変化を示す。

プローブ光は 1.31eV に設定し、光の電場は a 軸に平行である。このデータは、指数関数的に減少する部分と増加する残り部分の合計で良くフィット出来る。

光誘起ダイナミクスには 3 つのプロセスがあると考えられる。これについて次のように解釈する。①励起直後の急激な立ち上がり。励起直後に、 $\Delta R/R$ はピーク値へと 0.5ps 以内に急速に増加する。フランク・コンドン近似では、一個の中性または 2 価の $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ ダイマーは、このプロセスの極初期において、ダイマー内の分子間の距離を変えないことなく、光励起された状態にあるはずである。この光励起されたダイマーは、周囲のダイマーとの間で電子移動を起こす。これら励起されたダイマーはダイマー内の分子間距離の変化を起こし、速い立ち上がりの時間スケールの間に光誘起の準安定相 I をもたらす (図 1-13b)。

②図 1-13(a) の青鎖線で表される速い緩和過程：測定した時間スケールより長い緩和時間を持つ準安定相 I は温度と励起強度に密接に関係する。光誘起近赤外スペクトルによれば、準安定相 I は HT 相に非常に似ている。③緑鎖線で表される残り部分：準安定相 I は緩和して準安定相 II に転移する。

最近、時間分解振動スペクトルを測定し、準安定相 I は高温 DM 相、あるいは 100ps 以上掛かる遅いダイナミクスとして現れる高温の DM 相と正確に同じものではない、という結果を得た。また、同じような系である $\text{Cs}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の結果をも考慮に入れると、電子的・局所構造的観点では準安定相 I は高温 DM 相に似ているが、マクロ的な観点では熱平衡の高温相とは正確に同じものではない可能性がある。

²¹ Ishikawa T, et al., *Crystals*, 2, 1067-1083, 2012 (参考文献 23)

③TTF-CA の光誘起相転移

(i) 時間分解 X 線構造解析による研究

電荷移動錯体 TTF-CA (テトラチアフルバレン-p-クロラニル) は、腰原が 90 年代の初めから光学的手法による研究対象にしている物質であり、その相転移について次のような知見が得られている。

TTF-CAは、電子ドナー(TTF)とアクセプター(CA)が交互に入れ替わる混合積み重ねの連なりからなる。このような構造は、強い電子-格子結合に起因して協同的な電荷移動を起こしやすく、電荷の一次元鎖状列の多重安定性をもたらす。すなわち、規則的な中性状態 [... D⁰A⁰ D⁰A⁰ D⁰A⁰ D⁰A⁰...], 2つの縮退した極性2量体イオン状態 [... (D⁺A⁻) (D⁺A⁻) (D⁺A⁻) (D⁺A⁻).....] および [... (A⁻D⁺) (A⁻D⁺) (A⁻D⁺) (A⁻D⁺).....] である。

マクロ的な中性-イオン性状態(両者とも絶縁性)の間で中性-イオン性相転移(N-I 転移: 転移温度 $T_c \approx 82\text{K}$)を起こす。高温で安定の中性相では、電荷移動度が 0.3 であるのに対し、低温で安定のイオン性相では 0.7 と高い。さらに、イオン性相では構成分子積層格子に 2 量体化歪みが生じ、反転対称が破れて強誘電体になる。N-I 転移がフェムト秒レーザーの励起によって、可逆に発生出来ることを結晶の光学特性変化から明らかにした(図 1-14)。

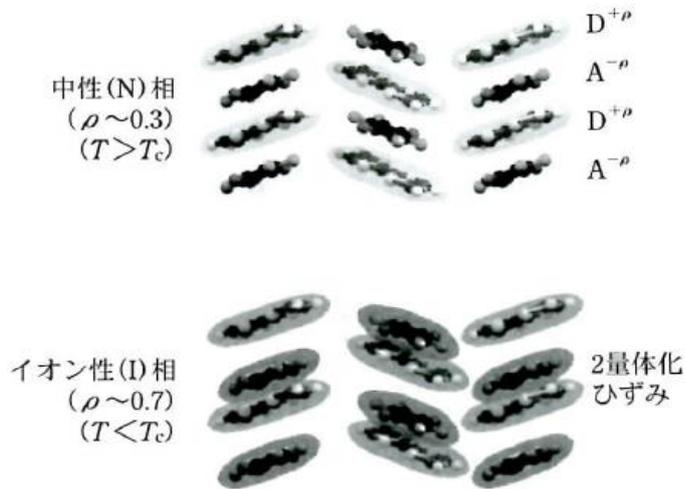
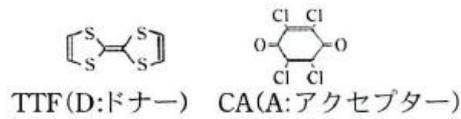


図 1-14 TTF-CA 結晶における中性-イオン性相転移とそれに伴う電子構造および結晶構造変化の模式図

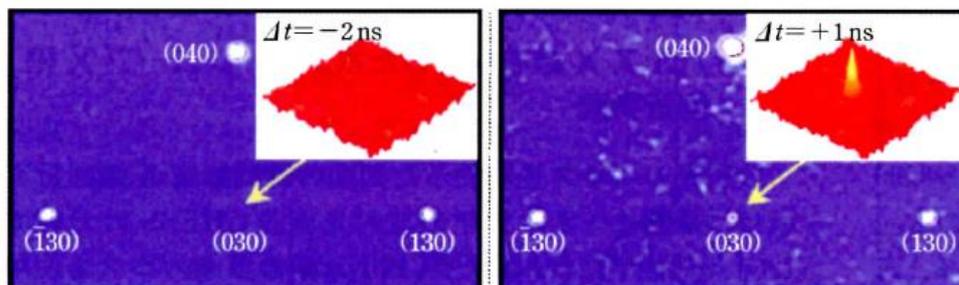


図 1-15 光誘起 N-I 転移に伴う動的格子変形。

左が光励起前(-2ns)、右が励起後 1ns における X 線回折観察結果。

光励起によって、反転対称性が破れたことを反映する(030)面による回折パターンが出現している。

光誘起 N-I 転移に伴う格子構造の変化によって反転対称の破れが数 ps から数 10ps の時間スケールで発生していることの直接的な検証を行うために、腰原は ESRF (ヨーロッパ・シンクロトロン放射光施設) に拠点を置くレンヌ大学などの研究グループに共同研究を提案し、100ps の時間分解能をもつ X 線構造解析実験を行った。その結果、光励起により生成されたイオン性相では結晶の 2 量体化が生じており、反転対称が光励起後に破れて、光誘起強誘電的秩序が生み出されていることが始めて実証された(図 1-15)²²。

²² Collet E. et al., *Science*, 300, 613, 2003, 参考文献(29)

幾つかのブラッグ反射強度の遅延時間依存性を調べた結果²³、図 1-16 に示すように励起後の緩和過程で増加する反射と減少する反射がある。多くの反射点強度が 500ps 後には変化を受けている。これらの強度変化は光誘起状態に 3 次元的な構造再構成が起きていることを証拠づける。一方、(030) 反射は励起直後から減少する。

²³ Guerin, L. et al., *Chem. Phys.*, 299, 163-170, 2004, 参考文献(31)

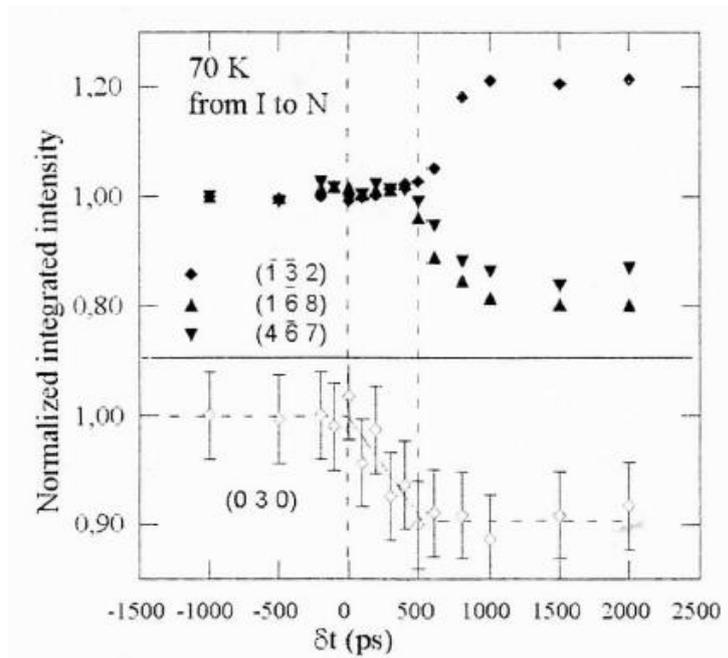


図 1-16 70K (I 相) での光励起前後のブラッグ反射強度の規格化された遅延時間依存性

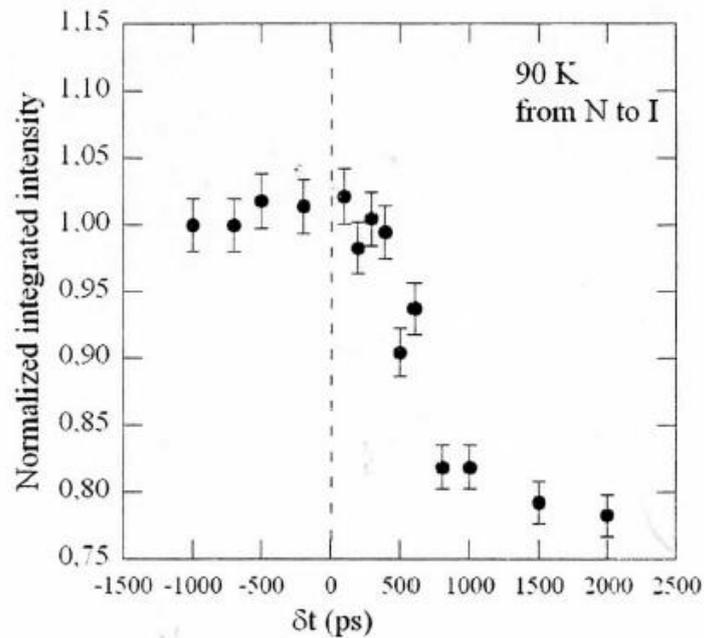


図 1-17 90K (N 相) での光励起前後の(067)ブラッグ反射の規格化された遅延時間依存性

熱平衡の I 低温相と N 高温相の間の重要な相違は、対称性についてである。即ち、I 相では Pn であった空間群が、N 相では $P2_1/n$ に変わるとともに、 $(0k0)$ (k : 奇数) ブラッグ反

射が消える。逆に光誘起による N 相から I 相への転移の間、このような反射点が見えていたことは、光誘起 I 相の強誘電的性格を示す(図 1-17)。光誘起 I 相から N 相への転移においては、(030)反射強度の減少が観測された(図 1-16)。しかし、その減少はより短い時間スケールにおいてであり、強度の減少は励起の直後に始まり、約 500ps もの間一定に保たれる。(030)反射が減少した原因は、光励起の後に起きる一次元鎖状の I 相の長距離極性秩序が破壊される結果であると解釈された。

(ii) 時間分解 X 線散漫散乱測定による前駆現象の研究

TTF-CA の時間分解光学実験では、ピコ秒時間スケールの前駆現象が見出されている。これは、1 次元の鎖において 1 次元鎖状 I 相と呼ばれる協同的励起の結果で、通常の N マトリックスの中に埋め込まれた 2 量体化した I 分子 $---D^0A^0(D^+A^-)(D^+A^-)(D^+A^-)(D^+A^-)D^0A^0---$ として、少数の隣り合う励起されたドナー分子 (D)・アクセプター分子 (A) 対が生成されることと理解されている。短距離秩序なので平均的 3D 構造に対応するブラッグ反射の他に、逆空間に広がった散漫散乱に現れることが期待される。しかし、散漫散乱の強度はブラッグ反射の強度に比べ 4~5 桁低いことが測定上の大きな障害になる。図 1-18 に実空間における規則性からの偏差と逆格子空間状上に現れる散漫散乱の幾何学的関係を示す。

そのような光誘起 1 次元ナノスケールの存在を捉えるために、NW14A ビームラインを用いて、時間分解 X 線散漫散乱実験を行った²⁴。薄膜単結晶試料を N 相が安定相である 105K に保ち、熱平衡状態で存在する 1 次元の転移前駆揺らぎを逆格子空間の散漫面を測定した。

²⁴ Guerin L. et al., *PRL*, 105, 246101, 2010, 参考文献(32)

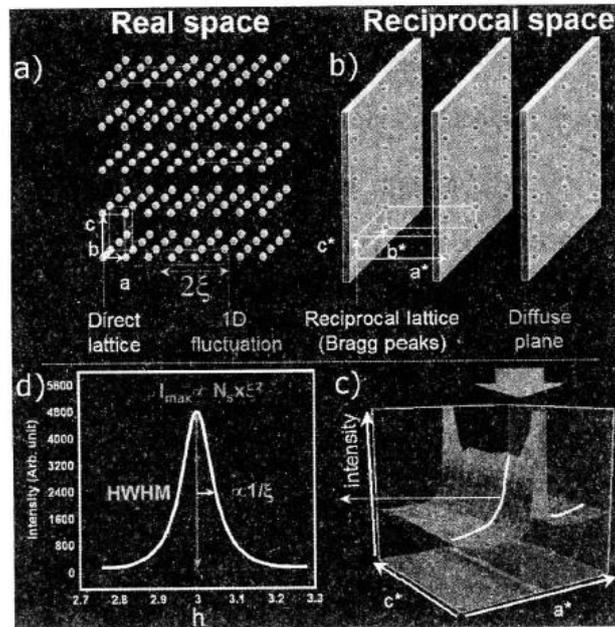


図 1-18 実空間の規則性(a)と逆格子空間(b)の関係、および散漫散乱(c~d)。散漫散乱は実空間における平均的構造因子 F からの局所的偏差 ΔF 間の空間的相関から生じる。a 軸に沿った 1 次元相関の場合、散漫散乱は整数のミラー指数 h に対応した平面上に中心を置く(図 d)。その空間的広がり(半値半幅)は散漫平面の幅から抽出することができる。

測定は点検出器と狭帯域 Si モノクロメーターを備えた 4 軸回折計を用いた。その高い空間分解能によって正確な散漫面のローレンツ型断面が得られ、その半値半幅 (HWHM) から、熱誘起 I 相の一次元列の特性的なサイズとして (D^*A^-) 対 $(=2\xi)$ の 8 倍の値が得られた。

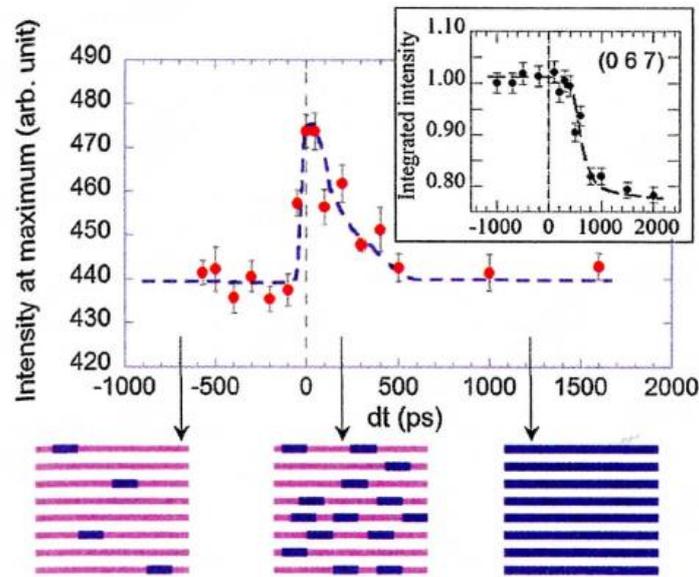


図 1-19 散乱ベクトル $Q(3\ 1\ -0.8)$ での散漫散乱強度のピーク点の時間変化

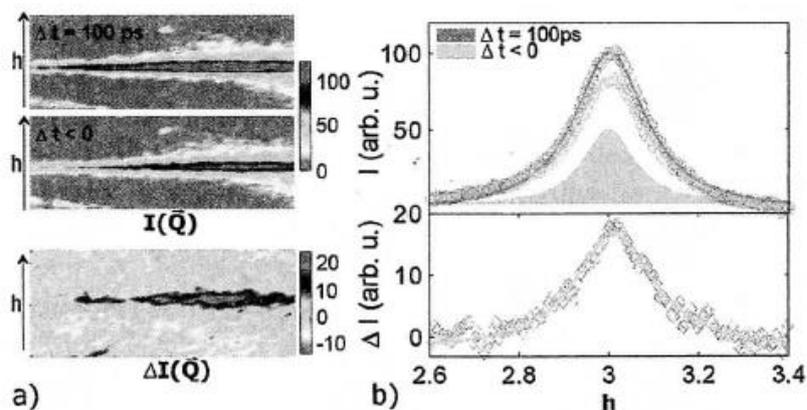


図 1-20 散漫散乱面の変化

その後、時間分解 X 線プローブ法を用いて、散漫散乱信号の時間変化を 2 段階で調べた。まず、散乱ベクトル $Q(3\ 1\ -0.8)$ での強度のピーク点 (I_{\max}) の時間変化を調べた (図 1-19)。 $-50 \sim 50\text{ps}$ の間の散漫散乱の立ち上がり時間は X 線パルスの時間分解能で制約される。光誘起散漫散乱の信号は 500ps の時間尺度で消滅する。これが光誘起相転移の第 1 段階で現れる超高速前駆現象の特徴である。図 1-19 の挿入図は (067) ブラッグ反射強度で、前駆現象と併せて転移は 2 段階で起きていることになる。

第 2 に前駆体クラスターの 1 次元的特性を明らかにするために、光励起の前後における散漫散乱を 2 次元 CCD 検出器によってマッピング測定し、比較した。図 1-20a 図は CCD 検出器の上で観察された散漫散乱面を、図 1-20b 図はその Q 空間での平均断面を示し、それぞれ上図には励起直前 ($\Delta t < 0$) および直後 ($\Delta t = 100\text{ps}$) での測定結果を示し、下図には励起

前後の差を示している。図 1-20a 図における積層軸 a に垂直な散漫散乱面は TTF-CA の光誘起転移の前駆現象の 1 次元性格を直接示すもので、これまで I の 1 次元列 (I-string) と説明されてきたものである。空間分解能の制約上、I-string の長さを正確に決めることは出来ないが、光誘起 I-string の特性的な長さとして、 $dt < 0$ と $dt = 100\text{ps}$ の間で幅広がりが見られなかったことを考慮すると、少なくとも 8 個の D^+A^- 対であると結論できる。

(3) スピントスオーバー錯体の光誘起相転移過程^{25, 26}

鉄 2 価錯体は、光によって磁性が変化するスピントスオーバー現象を発現するため、光スイッチングデバイスへの応用の観点からも盛んに研究が行われている。そのための基礎的情報として、光が誘起する分子の磁性変化と、それに伴う分子構造の変化を知ることが重要である。

²⁵ 野澤俊介 他、光学、40, 222-228, 2011 (参考文献 7)

²⁶ Nozawa, S et al., *J. American Chemical Society*, 132, 61, 2010 (参考文献 8),

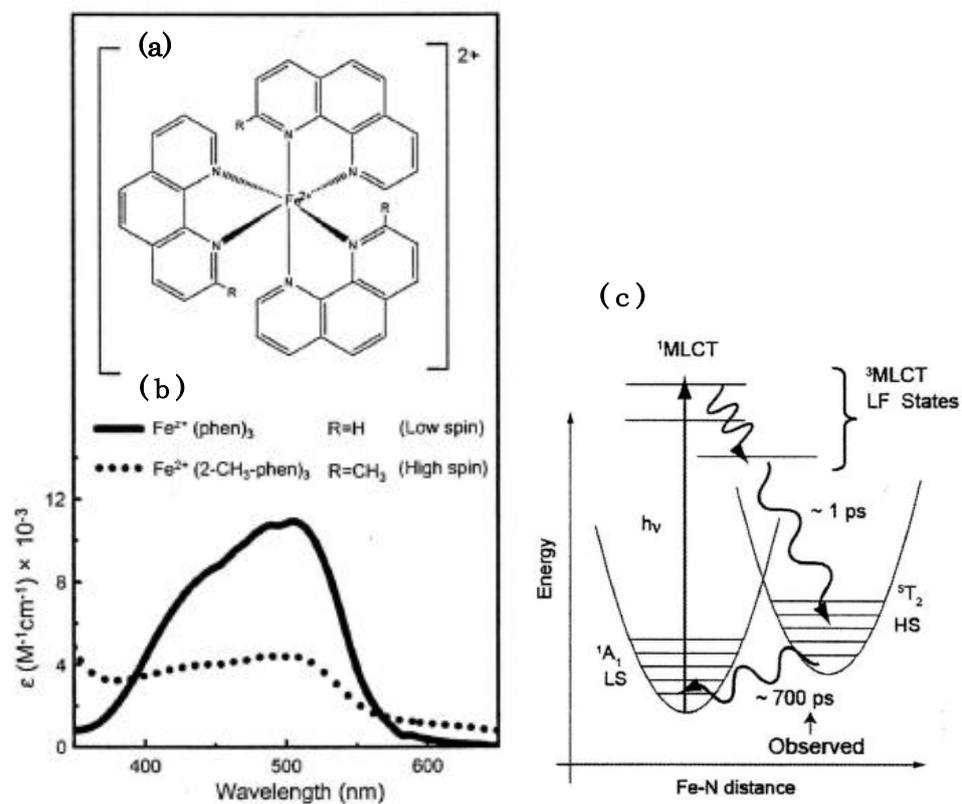


図 1-21 (左) $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3]^{2+}$ の分子構造と吸収スペクトル, (右)エネルギーダイアグラム²⁷

²⁷ 野澤俊介 他、光学、40, 222-228, 2011 (参考文献 7)

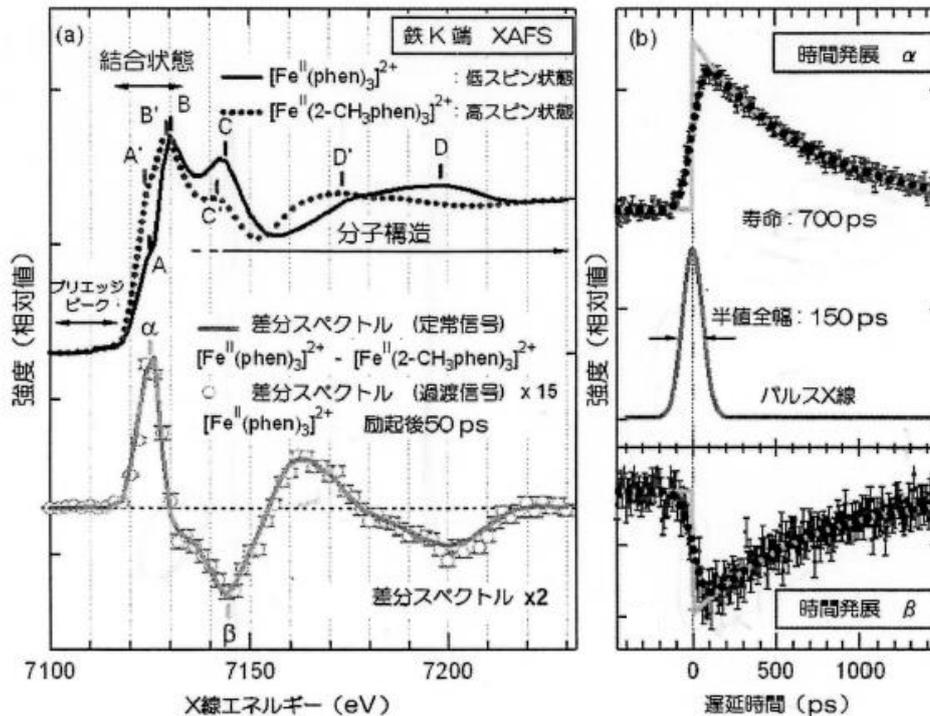


図 1-22 (a)LS 状態と HS 参照状態の XAFS の比較、(b) 光誘起による HS 状態の緩和過程²⁸

この 2 つの情報の高速時間変化を同時に測定することができる時間分解 X 線吸収微細構造法(X-ray absorption fine structure; XAFS)を構築した。XAFS 法は、液体、固体、気体と試料の形態を問わず、目的元素の吸収端を選ぶことで元素を選択した電子状態、スピン配置、構造の動的情報などの局所的情報を同時に測定できる特徴を持つ。

図 1-2 の測定系において、794kHz のパルス光源を二結晶分光器によって単色化し、湾曲ミラーによって集光した。ポンプ光は 946Hz の再生増幅フェムト秒 Ti:Sapphire レーザー光を非線形結晶によって第 2 高調波(400nm, 250 μJ)に変換し、サンプル上で X 線スポットを全て覆うサイズに集光した。XAFS 測定は蛍光法によった。

鉄 2 価フェナントロリン錯体 ($[\text{Fe}^{\text{II}}(1, 10\text{phenanthroline})_3]^{2+}$; 以後 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3]^{2+}$ と略記) は一つの鉄原子の周りをフェナントロリンと呼ばれる有機分子 3 個が取り囲む錯体である (図 1-21a)。同図 (b) は $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3]^{2+}$ の吸収スペクトルで、350~590nm の吸収は金属から配位子への電荷移動 (MLCT) 励起による。また、(c) 図は過渡光学吸収測定の結果から提案された光励起と緩和のエネルギーダイアグラムである。 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3]^{2+}$ は基底状態で低スピン (LS) 状態 ${}^1\text{A}_1$ を取るが、400nm の光励起により ${}^1\text{MLCT}$ 状態となる。その後、スピン多重度を変化させながら、数 ps 以内に最低励起状態である高スピン (HS) 状態 ${}^5\text{T}_2$ へと遷移する。HS 状態は室温において 700ps で LS 状態へと緩和する。この光反応過程について XAFS 測定を行った。

²⁸ 野澤俊介 他、光学、40、222-228、2011 (参考文献 7)

図 1-22a 上部曲線は LS 状態の $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3^{2+}$ 水溶液と HS 参照試料である $[\text{Fe}^{\text{II}}(2\text{-CH}_3\text{phen})_3]^{2+}$ 水溶液の鉄 K 吸収端近傍の XANES スペクトルをそれぞれ実線および点線で表してある。

同図下部は、この 2 つの差分スペクトルである。A, B は主として、1s 軌道から鉄の非占有軌道である 4p 軌道への電子遷移に起因する。A, B の成分がプラス側であることは鉄-窒素間の距離が伸びていることを意味する。同図中○で示した曲線は、 $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3^{2+}$ の励起後 50ps と励起前の差分を 15 倍したスペクトルであるが、上述の HS-LS 差分スペクトルと良く一致する。この事実は光励起後の中間状態において、鉄原子の配位子との結合状態、および周囲の局所的構造は HS 参照試料と極めて似た状態にあることを示す。

図 1-22a 下図における α 成分は鉄-窒素間の結合状態変化を反映するので、光励起後の時間変化を測定した(図 1-22b 上)。 α 成分は励起により瞬時に(数ピコ秒以下)増加し、その後緩やかに減少する。この変化は X 線の時間幅を畳み込んだ指数関数で表すことができ、寿命は 700ps であり、光学実験で報告された HS 状態の寿命と一致する。すなわち、LMCT 準位に励起後瞬時に HS 励起状態である ${}^5\text{T}_2$ になり、HS 状態は寿命 700ps で緩和する。

図 1-22a の鉄 K 吸収端の低エネルギー領域に観測されるプリエッジピークと呼ばれる微細構造は、1s-3d 電気四重極遷移に起因する。この部分から光励起に伴うスピン状態のダイナミクスを観測できる。上記と同様の方法で、励起後 50ps 過渡信号と LS 状態の差分スペクトルの解析によって、数ピコ秒以下で鉄のスピンが LS 状態の $S=0$ から HS 状態の $S=2$ に変化して分子内に磁性が発生し、生成した HS 状態は上と同じ寿命 700ps で LS 基底状態状態に戻っていくことを示した。

これら 2 つの解析から、光励起直後数ピコ秒以下の時間でスピン状態と結合状態変化、および鉄-窒素の結合長変化が同時に進行して、光誘起 HS 状態が形成される。そしてその緩和過程では、それら全ての変化が同時に LS 基底状態に戻っていくことが示された。

(4) ミオグロビン結晶中の CO の光解離過程のダイナミクス

タンパク質の分子認識機能を理解するために、タンパク質やタンパク質に配位子を結合させた複合体の静的立体構造解析が行われているが、タンパク質の挙動と機能発現メカニズムを明らかにするためには動的構造変化を検出することが極めて重要である。

ミオグロビン(Myoglobin: Mb)は骨格筋や心筋中に多く存在し、酸素の貯蔵、筋肉組織への酸素の供給を担う。内部に一分子のヘム(ポルフィリン環の中央に鉄原子が配位した化合物)を持ち、ヘムの鉄原子(酸化数: +2)に、酸素、一酸化窒素や一酸化炭素を可逆的に結合する機能を持つ。

気体分子を結合したミオグロビンに可視連続光を照射すると、ヘム鉄に結合した気体分子が解離し、ミオグロビンはその気体分子を放出することが知られている。室温付近の Mb 溶液の光吸収測定から、一酸化炭素型ミオグロビン(MbCO)では数ナノ秒の時間スケールで再結合する。

CO 結合型 Mb の光解離について、低温の吸光度測定から、へムに結合した状態から分子の外に到達するまでに、3 つの中間状態が存在することが知られているが、どのような経路を辿ってそれが行われているのかは不明であった。本研究では、時間分解 X 線構造解析によって Mb の配位子輸送過程における、配位子の移動とタンパク質の構造変化を追跡して解離経路を解明することを目指した²⁹。

レーザー照射前には鉄原子に配位していた CO が、レーザー照射の結果 DP 空洞内のプライマリ・ドッキングサイトと呼ばれる場所に移動している(図 1-23)。

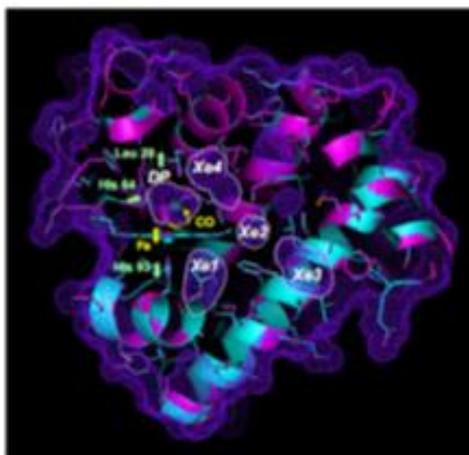


図 1-23 MbCO 結晶の CO 分子の 40K での光解離の前と後の構造を、それぞれ赤紫色とシアン色で表し重ねてある。MbCO 分子の表面および内部の空洞 (DP、Xe1、Xe2、Xe3、Xe4) の表面を、紫色の網掛けで示した。光解離後の CO 分子、へム鉄原子、His-64、Leu-29、His-93 の運動を黄色と緑の矢印で示した。³⁰

CO の移動と同時に鉄原子が下方に変位し、それに伴って、ヒスチジン 93、ヒスチジン 64、ロイシン 29 も変位する。

低温条件下においても、短時間に尖頭値の高いエネルギーを与えることによって配位子の光解離が効率的に進むことを初めて明らかにした。また、低温に保たれているので光解離中間状態を束縛することも可能であった。

CO 結合型 Mb の輸送経路に、4 つの Xe サイトが深く関与していることが明らかになった。これまで報告された Xe1, 4 に加えて、Xe2 にも CO の電子密度が検出された。また、全ての Xe サイト中の CO の占有率が時間と共に徐々に増加する様子を捉えることができた。Xe サイト中の CO の占有率が増加するにつれて、Xe サイトの空洞体積も増加する。各空洞を構成するアミノ酸残基も、CO 輸送経路を開くように変位していることを見出した。

²⁹ Tomita, A et al., *PNAS*, 106, 2612-2616, 2009 (参考文献 9)

³⁰ Tomita, A et al., *PNAS*, 106, 2612-2616, 2009 (参考文献 9)

Mb 分子内において、CO の移動に伴って空洞が拡大するように変形し、この変形に伴って分子内部の輸送経路が開くような” self-opening pathway” という概念(図 1-24)を初めて提案した。

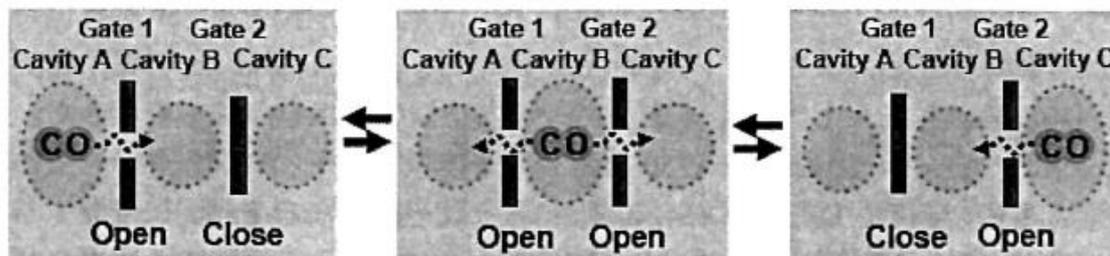


図 1-24 self-opening pathway” の概念図³¹

(5) CdS 単結晶のレーザー圧縮・破壊過程の解析

時間分解 X 線測定の対象は、外場による固体の変化相の深さと X 線の計測深さが同じ程度である必要がある。プロジェクトは NW14A の立ち上げ後、そのような研究対象の一つとして、衝撃圧縮という極限環境の下での材料の変形を原子レベルで測定することを目指した。衝撃圧縮過程は、弾塑性転移や構造相転移を含んだ極めて複雑な過程である。また、数万気圧の衝撃波が固体中を伝搬すると、剪断破壊や衝撃波の反射によって最終的に結晶性は完全に破壊される。したがって、3次元の格子変形全体について、不可逆過程の一瞬一瞬を単発の X 線パルスで測定する必要がある。そのためには、1パルス当たりの光子数が大きい PF-AR の大強度シングルバンチモードは最適である。その特徴を生かした、「シングルショットのナノ秒時間分解ラウエ回折測定」を始めて開発した³²。

50 μm 厚の CdS ウエハー試料のレーザー照射面に、Al アブレーターを蒸着した。Al 膜はレーザー照射を受けてアブレーション（融蝕）され、同時に試料内部に向けて衝撃波を放射する。X 線は CdS の c 軸と並行に入射し、レーザーは X 線に対し 15° の角度で入射した。400mJ のレーザーを集光照射すると、結晶性は完全に破壊され、照射中心部は吹き飛ぶ。そのため、1つの遅延時間のラウエ回折測定毎にサンプル位置をずらし、取得した回折像を並べて衝撃波伝搬に伴う格子変形を解析した。

レーザー照射後、0ns から 12ns にかけて全てのブラック反射点は高角シフトを示し、その後 22ns ではブロード化しながら原点に戻る(図 1-25)。ブラック点を 2θ プロットすると、(201)と(302)の両方で衝撃波伝搬に伴うピークシフトの変位が見られた(図 1-26)。6~9ns のに(302)は 3つのピークに分裂した。これはこれまで報告されている定常状態の初期相、中間相と、衝撃圧縮された初期相に相当する。

³¹ 腰原非平衡ダイナミクスプロジェクト終了報告書

³² Ichiyaniaga, K et al., *Applied Physics Letters*, 91, 231918, 2007 (参考文献 10)

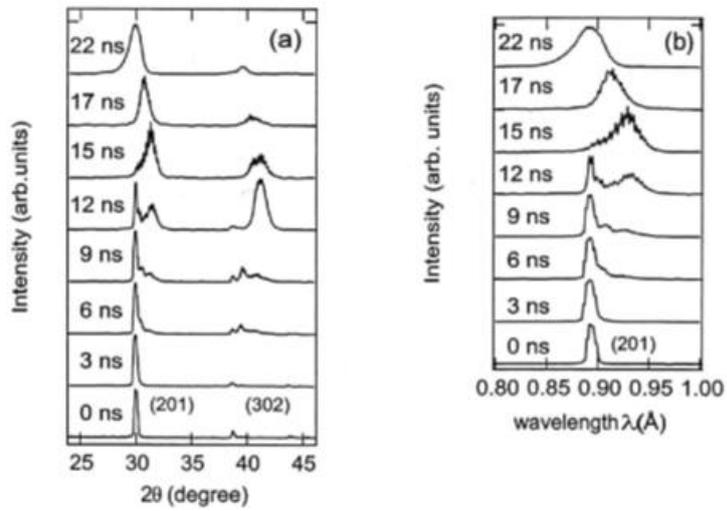


図 1-25 レーザー衝撃後の回折ピークの変化³³

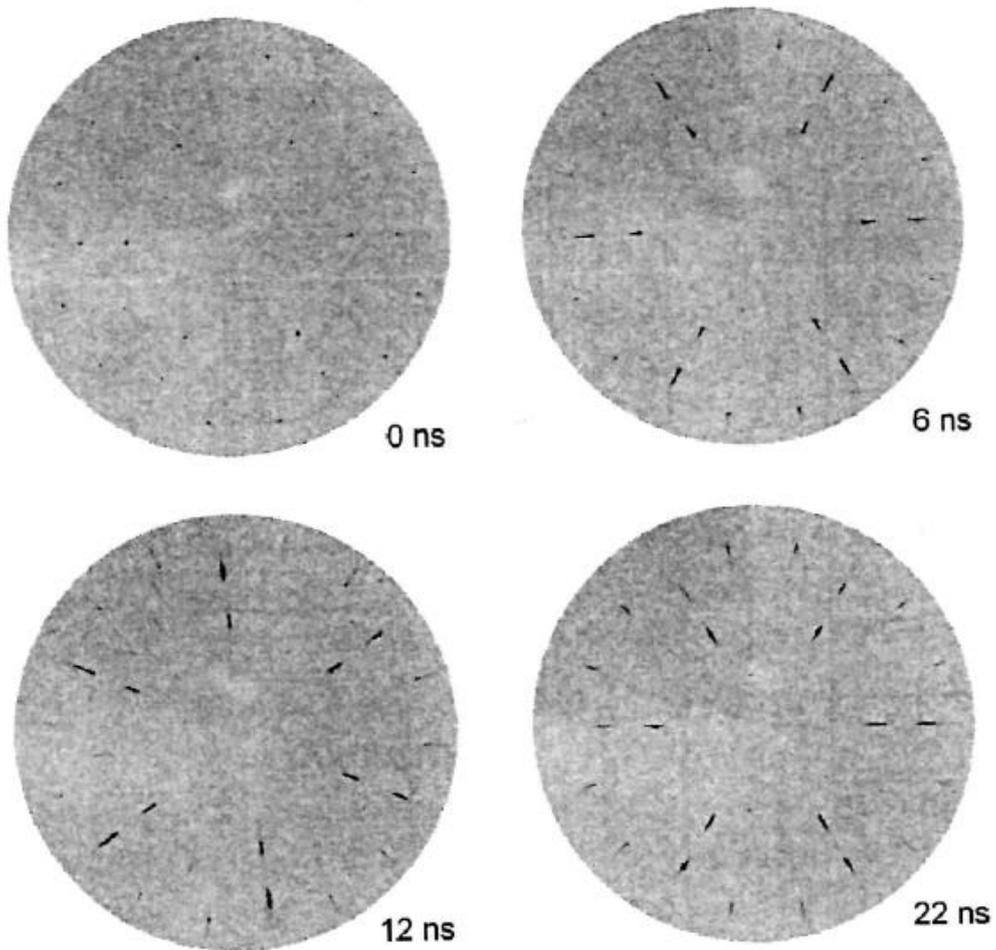


図 1-26 レーザー衝撃後のラウエパターンの変化³⁴

³³ 腰原非平衡ダイナミクスプロジェクト終了報告書

³⁴ 腰原非平衡ダイナミクスプロジェクト終了報告書

約 15ns でほぼサンプル全体が衝撃圧縮され、照射裏面に衝撃波が到達した。15ns 以降見られる原点へのシフトは裏面で衝撃波が反射し、照射表面に戻る過程に対応する。これから、衝撃波の速度は $4.5 \pm 0.5 \text{ km/s}$ と見積もられる。裏面と照射面で衝撃波の反射を繰り返した 200ns では結晶性は保たれているが、 $1 \mu\text{s}$ 後になると 6 回対称性が崩れ、最終的には衝撃波進展に伴う剪断破壊が発生し結晶性が破壊された。白色 X 線パルスのアンジュレータスペクトルを用いて、c 軸の長さ変化に対する (201) と (302) のピークシフトを計算した。CdS 結晶が c 軸方向に一軸圧縮を受けると c/a の格子定数比が変化し、各ブラックピークが高角側にシフトすることが裏付けられた。実測では、15ns で (201) のピークは 2θ にして 31.2° シフトしたが、これは c 軸方向に 4.4% 圧縮されたことになる。この圧縮率はウルツ鉱型から岩塩型構造への相転移の圧力 (3.25GPa) を超えているが、実際には初期相のウルツ鉱型構造の過渡状態は見られるものの、相転移には至っていない。相変態には圧縮応力の一定の保持時間が必要であるとの説を裏付けた。

1.5.3 強相関非平衡物質の開発

(1) (BaCa)TiO₃ の開発³⁵

潜在的な非平衡状態を結晶に導入するという発想を試みる物質として、ペロブスカイト構造の AB₃ 型酸化物強誘電体、チタン酸バリウム系の結晶に注目した。その中で、量子強誘電体の (BaCa)TiO₃ を取り上げたが、誘電体としての物性が優れていることを発見し、基礎的物性を追求することになった。このテーマについては当初の意図が変更されたことになる。

単結晶化：純粋な BaTiO₃ 結晶を育成する際の問題は、融点直下で安定な六方晶構造が存在するため容易に多結晶化することである。Ca を添加して (Ba_{1-x}Ca_x)TiO₃ とすることで、この困難を克服できることを見出した。0.03 < x < 0.34 では、六方晶構造は消えペロブスカイト単相になる。x=0~0.25 の BCTO の誘電率の実部と誘電損失の、2~400K における温度依存性を測定した。キュリー温度が、Ca の広い組成範囲でほとんど変化しない(図 1-27, 28)。

³⁵ 符徳勝 他、固体物理、43, 581-589, 2008 (参考文献(11))

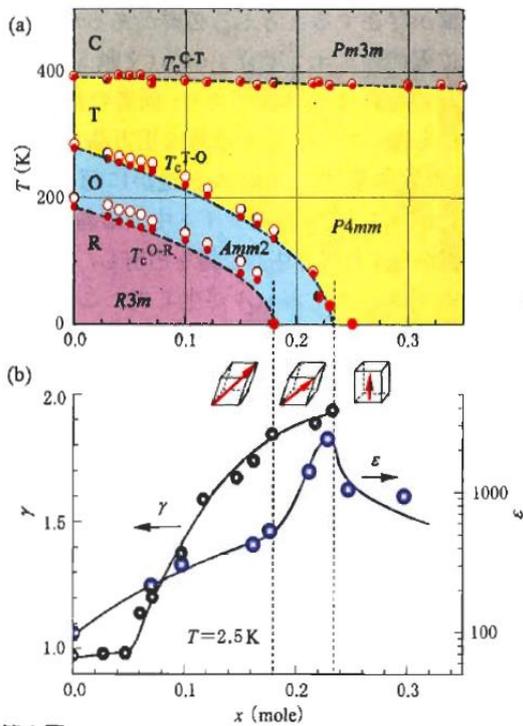


図 1-27 (a) ペロブスカイト構造 BCTO 結晶の相図 (b) 正方晶と斜方晶間相転移に対する誘電率の臨界指数 γ (左軸) と $T=2.5\text{K}$ における誘電率 ϵ (右軸) の組成依存性³⁶

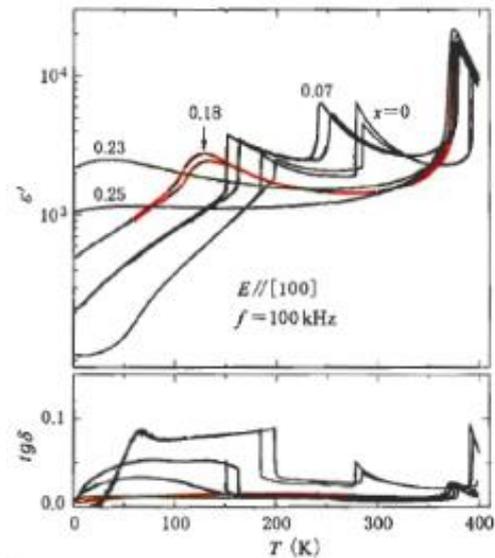


図 1-28 BCTO 結晶の誘電率の実部と誘電ロス³⁷

誘電特性: 自発分極の方位 P_s の方向変化に伴う低温側の 2 つの転移温度が顕著に低下し、特に $x > 0.23$ ではその 2 つの低温相が消え、正方晶強誘電相が 0K まで安定化される。Ca による Ba の置換により、 $[001]c$ 方向の分極が他の低温相強磁性体相よりも安定になることを意味する。正方晶の室温付近の誘電率は、Ca 置換量の増加と共に減少する。ソフトモードの周波数増加 (ハード化) によると考えられ、測定もそれを支持する。

$x > 0.23$ の結晶が、広い温度領域にわたって高い誘電率を示す。この結果は、370K 絶対零度近くまでの広い温度範囲で動作するキャパシターデバイス実現の可能性を示している。

全組成において BCTO 結晶は、100Hz~1MHz 周波数範囲において誘電率の周波数依存性が極めて小さい。一般に化学置換による構造の乱れ (電気分極の揺らぎ) は MHz 以下の誘電応答に影響を及ぼすので、BCTO は極めて特異的であると云える。

圧電特性: BaTiO₃-CaTiO₃ 固溶体単結晶と 2 相混合の多結晶 ($x > 0.33$) は d_{33} 値で評価すると、Pb(Zr, Ti)O₃ (PZT) に比べると劣るものの、多くの非鉛系強誘電体単結晶よりも優れ

³⁶ 符徳勝 他、固体物理、43, 581-589, 2008 (参考文献(11))

³⁷ 符徳勝 他、固体物理、43, 581-589, 2008 (参考文献(11))

る。鉛の入らない誘電材料として有望である³⁸。

巨大な電気誘起歪：BCTO 結晶は、上述の線形応答の圧電効果に加えて巨大な電気誘起歪み効果を示す。Ca 組成を 0.02~0.16 の電場-歪み応答特性は、低電場では結晶の変形は主に線形的な圧電効果が見られる。高電場では、[001]c 方向の単結晶に大きな歪みが生じることが全組成に対して見られた。特に x=0.07 の結晶では、10kV/cm の電場で 0.65%もの巨大な歪みが見られた。

異常な相図および量子臨界現象：誘電測定によって、BCTO ペロブスカイト結晶の相図を確立した。常誘電立方晶-強誘電正方晶の転移温度は組成にほとんど依存せず、セラミックスでの報告と一致した。

正方晶-斜方晶、斜方晶-菱面体晶の転移温度は、組成に強く依存する。転移温度の組成依存性の形は Schneider の理論式に従い、低温の相転移に量子ゆらぎが関与していることを強く示唆している。正方晶-斜方晶間の相転移の臨界指数 γ が古典則から逸脱している。x が臨界組成 $X_c=0.233$ に近づくと、 γ 値は量子臨界値に近づく。これも量子論の予測と符合する。

化学圧力と小イオンのオフセンタリング効果の競合：Ba を Ca に換えると、BCTO の格子体積が小さくなる(化学圧力の効果と呼ぶ)。化学圧力の効果は、静水圧の効果より圧倒的に小さい。BT0 の T_c がゼロになる格子体積でも、BCTO 結晶は BT0 の常圧での T_c に近い値を示す。Ca が正規位置からずれて非中心位置を占有し、オフセンターダイポールが生じて結晶全体の分極に寄与している可能性がある。第一原理計算でも、Ca のオフセンタリングが結晶のエネルギーを低下させることが検証された。変位型強誘電体 AB03 の A サイトに小イオンを導入すると、体積効果による強誘電性の減弱よりもオフセンタリングによる強誘電性の保持・増強効果が上回る。

³⁸ 「東工大など、電圧変形材料、鉛含まず、プリンターヘッド向け、代替の可能性」日経産業新聞 2008/6/4 P9

第 2 章 プロジェクト終了から現在に至る状況

2.1 各テーマの現在の状況

2.1.1 NW14A ビームラインの現状と X 線自由電子レーザー

(1) プロジェクト終了後の NW14A ビームラインの利用状況

プロジェクトは、2年半の時間と予算の大半を使って 100ps の時間分解能をもつ NW14A ビームラインの建設に成功した。この装置は、時間分解測定のための専用装置としては現在でも世界で唯一のものである。

様々な共同研究を通じてプロジェクトが手がけた物質は、固体強相関電子系物質、固体および水溶液錯体、単純な化合物溶液、有機電荷移動型結晶、タンパク質配位子複合体結晶など多岐にわたる。この中には、当初のプロジェクトの主目的であった強相関電子系の枠組みに入っていないテーマで、柔軟に取り上げられたものが含まれる。これらテーマを実施する中で蓄積した時間分解 X 線解析技法は、構造解析、シングルショット・ラウエ構造解析法、XAFS、散乱法など、これも多岐にわたる。その結果、NW14A ビームラインの有効性が様々な分野の研究者に認識されるようになった。

このようなことができたのは、研究総括の腰原が早くから時間分解測定のための専用ビームラインの必要性に着目し、本プロジェクトによってそれを実際に建設して見せたことと、従来から共同研究という研究スタイルによって学際的な研究を行うことに意欲的であったことによると思われる。既存のシンクロトロンで僅かのビームタイムを得て行うのでは開発のスピード、および多くの研究者に認知されるスピードが大いに異なっていたと思われる。

NW14A ビームラインはプロジェクト終了後、KEK に寄贈された。このことによってこのビームラインは共用の施設となり、国内外の研究者に開放された。2009 年以降に採択された研究分野の件数を表 2-1 に示す。

表 2-1 NW14A ビームラインの利用状況

年度	触媒	強相関電子系	光誘起格子振動・変形破壊	光誘起相転移	有機金属錯体	タンパク質	溶液光反応	技術開発
2009	1		1	1	2	2		
2010	3				1	1		
2011	5	1	1	1		1		
2012	1					1	1	
2013	4	1	2	2		2		1
合計	14	2	4	4	3	7	1	1

国内のグループでは、東大の佐々木裕次教授、東工大の中村一隆教授のグループ、筑波大学の守友浩教授のグループなどと徐々に増えて現在 10 グループ程度が利用している。さらに、東工大の石谷治教授、首都大学東京の井上晴夫教授のグループなど、これまで放射光と接点のなかったグループが利用しようとしている。海外からもアメリカ、フランス、デンマーク、英国、韓国などが利用している。これらのグループが継続して利用する中で、FEL の実験でも一緒に参加するようになってきている。

海外からも実験に来るのは、海外の施設ではビームタイムが限られているためである。フランスの ESRF とアメリカのシカゴに Advanced Photon Source (APS) の 2 つが比較的定常的に実験が出来るところで、あとはヨーロッパの Swiss Light Source などいくつかあるが、定常的に実験が出来るという状況ではない。NW14A は通年シングルバンチモードで稼働し、来れば測れる状態にある。そこが海外の研究者に魅力になっている。

(2) X 線自由電子レーザーXFEL (SACLA) と NW14A

2012 年 3 月から、SPring-8 に隣接して建設された X 線自由電子レーザーXFEL・SACLA の利用が始まった。この施設はパルス長 10fs、繰り返し周期は 100Hz の設計で現在は 10Hz で運用されている。従って、時間分解測定にも支障なく利用できる。この装置によって、NW14A では不可能であったフェムト秒~ピコ秒領域の現象に挑戦する可能性が開けた。

プロジェクトのテーマにおいても、強相関電子系物質の光応答は極めて速く、最初期の反応はフェムト秒台に始まることが分かっている。このことを見越してプロジェクトは、シンクロトロン X 線のフェムト秒化のために LBNL に研究員を派遣してもいた。その意味で、XFEL の利用によって本来目指していた時間領域の研究が始まるのである。反面、NW14A の意義は失われたのではないかという疑問が生まれる。

現時点での NW14A ビームラインの存在意義は次の通りである。一つは、100 ピコ秒台の分解能がむしろ都合の良い重要な研究分野がたくさんあり、今後も共同利用装置としてさらに有効に利用される。例えば、光化学反応研究の多くのテーマ、生体高分子のテーマなどである。

もう一つは、SACLA に連動した予備実験施設としての意義である。2012 年度から、XFEL は重点戦略課題推進事業の 2 つのプログラムのもとに、基盤的な技術の確立と利用研究の成果で SACLA の有効性をアピールして、利用者と利用分野の拡大を図り、さらには産業への利用を推進するという段階になっている。

その中で時間分解測定も重点戦略分野の一つ（名称：ピコ・フェムト秒ダイナミックイメージング）になっていて、テーマ「凝縮系光反応フェムト秒分子動画観測技術の開発」が採択されている。ビームタイムは半年に 1 回、2~3 日の割合で与えられる。このビームタイムを有効に使って成果を出すのは、かなり困難である。装置の入れ替えやセットアップなどのために、最初の 1 日は準備に費やされ、実質測定に使えるのは一日余りである。このため、SACLA に持ち込む試料は予めかなり精査されたものである必要がある。NW14A ビー

ムラインは、その精査のための予備実験施設として運用するのに好適である。100ps 位の間に、少なくとも基底状態からある状態に変わって、その状態からまた変化するということが確認できれば、さらに速いところで何らかの変化が期待できるという見当が付く。すなわち、SACLA の時間分解測定の利用研究も NW14A があって始めて能率的に進展するのであり、今後この目的でも有効に利用されることが予想される。

NW14A ビームラインが現在サポートを受けている研究推進プログラムは2つある。一つは上述の「SACLA 重点戦略課題推進事業³⁹」で、もう一つは「光・量子融合連携研究開発プログラム⁴⁰」である。後者は XFEL ではなく、NW14A を使って、人工光合成に関わる光触媒を対象に、その反応機構を X 線の眼で追う。東工大・石谷治教授ら 4 つのグループとチームを組み、新規触媒の開発を視野に入れた研究を行っている。

(3)KEK の X 線源に関するその他の動向

KEK において、エネルギー回収型リニアック (Energy Recovery Linac: ERL) と呼ぶ新しい放射光源を作る 5 年のプロジェクトが動いている。ERL では、電子銃から入射された電子は超伝導加速空洞で加速され、放射光を出しながらリングを回るが、蓄積型と異なり、一周して戻った電子はエネルギーが回収された後に廃棄され、リングには常に新しく高品質の電子が周回する。特徴は、フェムト秒パルスを出し続けることが出来、輝度も現在の 2³ 桁高くなる。また、共振器型自由電子レーザー (XFEL-0) も付帯設備の一つとして設置され、さらに高い輝度とコヒーレンスを持つ放射光源となる。ERL のための試験加速器であるコンパクト ERL がほぼ完成していて、ビームが出始めているが、実験に使い始めるのは 2 年後くらいになる。

NW14A チームを率いる足立は、光量子融合の 4 チームに大阪大学の木村真一教授を加えた 5 つのチームを ERL 開発チームに組み入れている。また、テラヘルツ分光のビームラインを付加して光反応への分野拡大も図っている。ERL の完成によって、時間分解 X 線解析はさらに新しい発展の段階を迎えることが期待される。

KEK には 2 つの放射光施設がある。NW14A は、PF-AR に付属する施設で 6.5Gev の硬 X 線源なので重い元素の構造を決めるのに都合がよい。もう一つは、フォトンファクトリー (PF) で完成から 30 年の施設である。PF は軟 X 線が中心で、数 100eV の領域をカバーするので、炭素、窒素など軽い元素が得意である。両者は相補的なので、両方を使えるようにすることを構想している。ただし、PF はシングルバンチではなく、多数のバンチが回っている。そこである時期には運転モードを、孤立した一個のバンチと、リングの対向する側に多数の小さなバンチを入れて、トータルではリングの中に十分な数の電子が入っているように

³⁹ SACLA 重点戦略課題推進事業

http://www.mext.go.jp/b_menu/shingi/chousa/shinkou/022/shiryo/_icsFiles/afieldfile/2012/02/08/1315848_06.pdf

⁴⁰ 光・量子融合連携研究開発プログラム

http://www.mext.go.jp/b_menu/houdou/25/06/_icsFiles/afieldfile/2013/06/27/1336848_02.pdf

する。普通のユーザーは多数のバンチ側を使い、時間分解実験は孤立したバンチを使うという施設にすることで、PF-AR でやっていることの相補的な実験を PF で試みようとしている。

2.1.2 時間分解光電子回折への展開

時間分解光電子回折による (EDO-TTF)₂PF₆ 結晶の光誘起相転移の研究は、2005 年の *Science* の論文⁴¹の後、トロント大 (当時) の D・ミラー教授からの提案によって共同研究が始まった。(EDO-TTF)₂PF₆ の” hidden phase” の構造を、フェムト秒の時間分解光電子線回折で観測することが出来た。その結果は、2013 年の *Nature* の論文⁴²として発表された。(詳細は次項(5))

光電子線回折は、フェムト秒パルスレーザーを金属に照射して出る光電子パルスを成形した後⁴³、試料に当てて回折像を得る方法で、電子顕微鏡と同じ原理による。現状では 80fs までの短パルス化が可能だが大型になると、放射線の規制も厳しくなる。腰原は、先ずは大学の研究室規模で簡便に使える装置を製作することを目指している。光励起の応答において、100fs までは電子の動きが主で構造の変化はその後起きる。しかし分子内のフォノンと結合した高速の応答を捉えるのは 80fs でも難しく、20fs 位の超短パルス電子線が必要になると予想される。それを実現するには高額になるだけでなく、電子バンチの収束性が維持できない恐れもある。100~200fs の装置であれば短期間で実現できるので、研究対象としている有機物について、その先さらに短いパルスで測定すべきものを選び出すのに有効な装置となる。測定対象物質としては、無機でも有機でも良いが、チャージアップの問題が制約となる。(EDO-TTF)₂PF₆ も dmit も光励起で絶縁体が金属になる方向である。応答の初期では” hidden phase” が別の絶縁体になるものの、100ps 程度の時間が経ったところでは高温の金属相に近い相になるのでチャージアップの問題を逃れることができる。

この手法はシンクロトロンや FEL の大型施設でしか構造的情報が得られないものについて、小型で研究室規模に適合する装置として相補的または代替の手段になることが期待される。

⁴¹ Chollet M et al., *Science*, 307, 86, 2005 (参考文献 3)

⁴² Gao, M et al., *Nature*, 496, 343-346, 2013 (参考文献 12)

⁴³ Gao, M et al., *Optics Express*, 20, 12048-12058, 2012 (参考文献 13)

2.1.3 時間分解測定による各研究テーマの発展

(1) 遷移金属酸化物強相関電子系物質の光誘起相転移

① $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ (NSMO) の光誘起相転移

ERATO 最後の仕事となり、これが” hidden phase (隠れた相) ” 探しの最初のきっかけになった。” hidden phase ” の概念をめぐって論文レフリーとの間で異例の回数のやり取りがあり、その結果キーワードとして認められた。論文は、2011 年に掲載された⁴⁴。

NW14A ビームラインの時間分解能の制約から、光誘起後の数 100ps 以上の平衡状態に至るまでの緩和過程の解明に焦点を当てた。時間分解 X 線回折に適した薄膜形状の $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ (NSMO) 試料は、(011) 方位の SrTiO_3 基板上にパルスレーザー堆積法によりエピタキシャル成膜したもので、試料は東京大学先端科学技術研究センターの宮野健次郎教授 (当時) の研究室で作製された。NSMO 膜と STO 基板の厚さはそれぞれ 70nm と 0.5mm である。

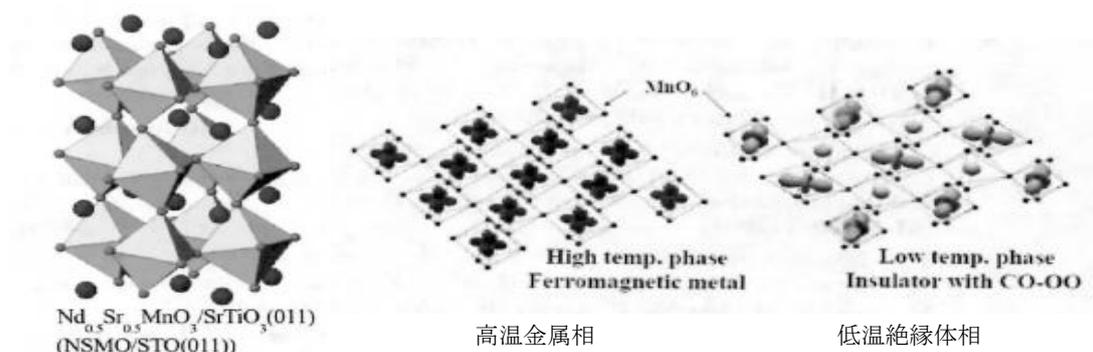


図 2-1 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ の結晶構造と高温相・低温相の軌道秩序⁴⁵

この結晶は軌道秩序 (Orbital Ordered) 状態の絶縁体 (I: 低温(LT)相) から金属 (M: 高温(HT)相) への相転移を $160\text{K}(=T_{\text{IM}})$ にて示す。X 線回折によって、 T_{IM} より低い温度で安定な $d_{3x^2-r^2}/d_{3y^2-r^2}$ 軌道のジグザグ型秩序を持つ電荷秩序相 (CO-OO) であり、高温では均一な $d_{x^2-y^2}$ 軌道秩序へと転移することが分かっている (図 2-1)。

⁴⁴ Ichikawa H et al., *Nature Materials*, 10, 101-105, 2011 (参考文献 14)

⁴⁵ Ichikawa H et al., *Nature Materials*, 10, 101-105, 2011 (参考文献 14)

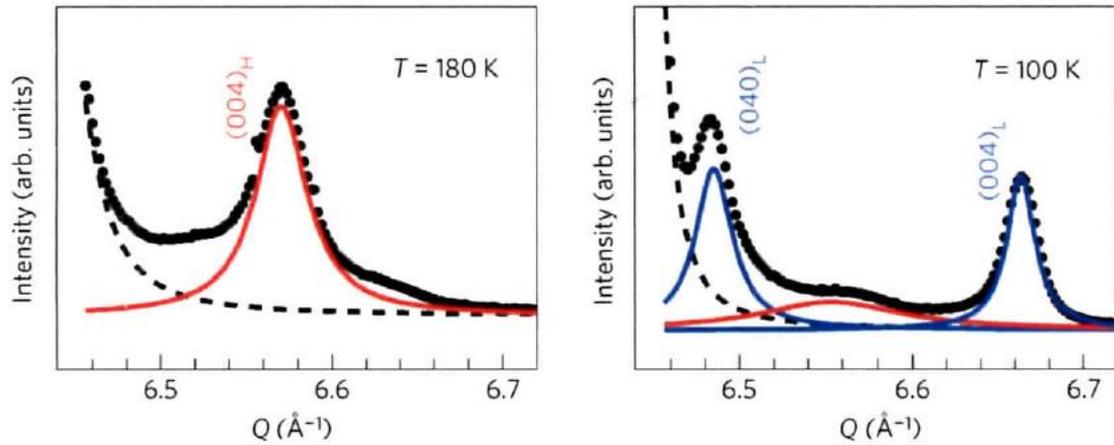


図 2-2 熱平衡状態の X 線回折。高温 (HT) 相の (004) 回折と低温 (LT) 相で分裂した (040)、(004) の回折ピーク⁴⁶

e_g 軌道の形は MnO_6 八面体の格子歪みに大きな影響を及ぼすので、NSMO/STO(011) の格子定数は e_g 軌道の変化を検出する敏感なプローブになる。実際、 T_M での構造変化を反映して、高温相のブラッグ反射の一つ (004) は低温では 2 つのピーク、(040)_L と (004)_L に分裂する (図 2-2)。b 軸と c 軸の格子定数、および (004)、(040) 回折の形状は MnO_6 八面体の格子歪みへの光照射効果を観察するプローブとなる。100K においても、I 相の中に少量の M ナノクラスターが共存している。

⁴⁶ Ichikawa, H et al., *Nature Materials*, 10, 101-105, 2011 (参考文献 14)

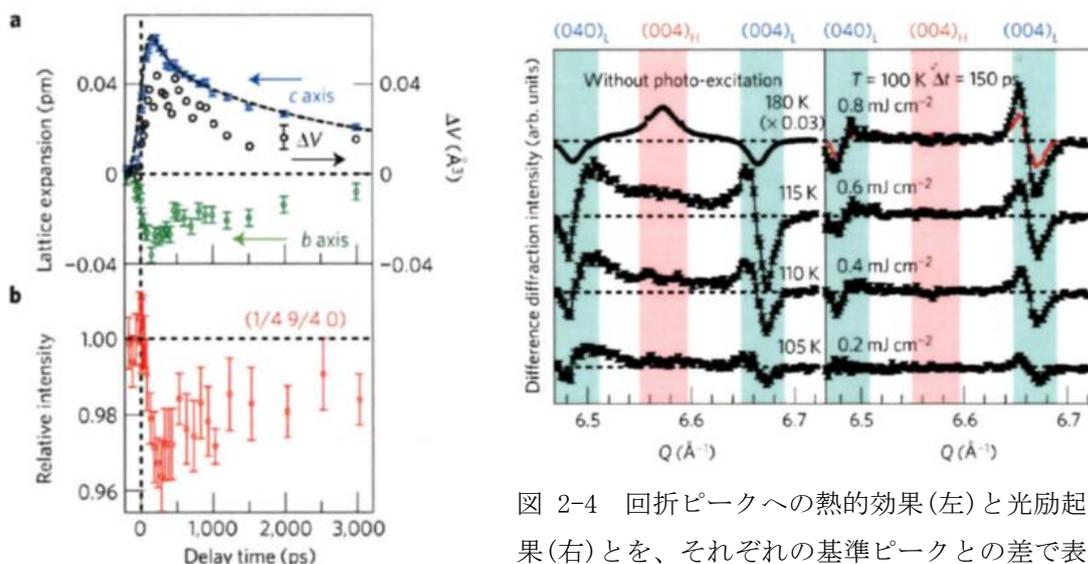


図 2-3 格子定数、セル体積と超格子回折強度の変化⁴⁷

図 2-3a は b 軸、c 軸の格子定数およびこれから見積もられるユニットセル体積の光励起後の時間変化、また、図 2-3b は (1/4 9/4 0) 超格子ピークの相対的強度の遅延時間変化を示す。これらのデータは、光誘起変化は格子を歪ませた後、3ns にはほぼ回復していることを示している。

図 2-4 の左図は測定温度をパラメータとして回折測定値から 100K での回折測定値を差し引いてプロットしたもの (Difference Diffraction Patterns: DDPs) で、光照射無しの熱的効果のみを現している。ただし最上部の曲線は 100K での C0-00 相の 3% が 180K の M 相に変化したとする仮想的な DDPs である。図 2-4 の右図は、100K での照射光強度をパラメータとして、光照射後の遅延時間 $\Delta t = 150\text{ps}$ での回折測定値から照射前の $\Delta t = -5\text{ps}$ での回折測定値を差し引いてプロットした DDPs で、光励起の効果のみを現している。

図 2-4 の右図の DDPs は、金属クラスターの共存を意味する赤色の帯の位置の散漫ピークが全く見られないこと、および青色の帯の位置の C0-00 ピークの幅広がりが少ないことである。光励起状態における構造相関長は 35nm で励起前と変わらず、光誘起相は単相であることを示す。

実験結果の示すところでは、最初の光励起状態の後、系は均一でよく秩序化された新規の絶縁性状態に落ち込む。この相への熱的効果は小さい。光励起によって I 相 (C0-00) から M 相への相転移が起きるのではなく、新規の相が生成される。この相は熱的な効果によっては得られないものである。この新規の相を、”hidden state” (隠れた相) と呼ぶのが妥当と考えられる。この「隠れた相」が均一で、協同的な格子の 10^{-12}m 以下の微少な規模の

図 2-4 回折ピークへの熱的効果(左)と光励起効果(右)とを、それぞれの基準ピークとの差で表したもの⁴⁸

⁴⁷ Ichikawa, H et al., *Nature Materials*, 10, 101-105, 2011 (参考文献 14)

⁴⁸ Ichikawa, H et al., *Nature Materials*, 10, 101-105, 2011 (参考文献 14)

変化と電子構造上の変化によって実現されることが注目される。

図 2-5 は、光誘起の「隠れた相」および熱誘起相の異なった特徴を描いている。電荷軌道結合系において「隠れた相」は熱的效果のない、また光励起後の構造変化による損傷を受けない光スイッチ材料を設計するための鍵となるコンセプトとなる。

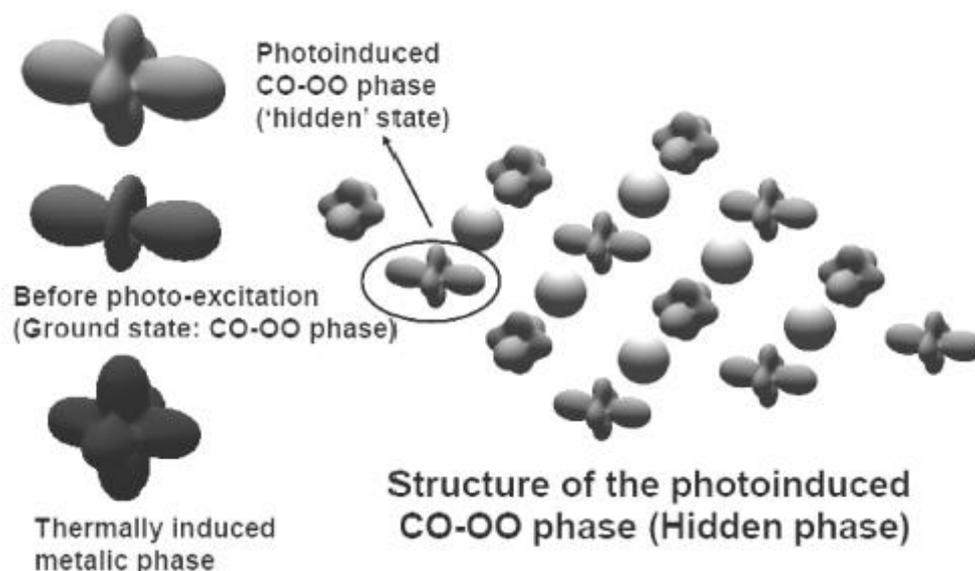


図 2-5 光誘起 CO-OO 相（隠れた相）と初期 CO-OO 相（基底状態）から転移した熱的転移相の対比⁴⁹

②R₂BaCo₂O_{6-δ} (R=Sm, Gd, and Tb)系における光誘起相転移

ペロブスカイト型コバルト酸化物が光誘起スピントロニクス相変態を起こすことが知られている。その一例が Pr_{0.5}Ca_{0.5}CoO₃ (PCCO) であり、Co³⁺サイトにおける絶縁体の LS 状態と遍歴中間スピン (IS) 状態 ($t_{2g}^5 e_g^1$) の間の相転移がフェムト秒光励起によって誘起される。この現象は鉄錯体に見られる単純な磁気的光誘起相転移とは対照的であり、Co³⁺を含むペロブスカイト型コバルト酸化物系は、強相関 SC 系の光誘起相転移を研究するのに好適な系となる。そこで、R₂BaCo₂O_{6-δ} の R を換えて (R=Sm, Gd, Tb) 相転移現象への効果を調べた⁵⁰。目的は、光励起および熱誘起で得られる金属相の電子構造を同定すること、および、RBCO 結晶の R サイトを取り替えることによって、光誘起相の出現に電子相関がどのような影響を及ぼすのかを系統的に調べることである。

⁴⁹ Koshihara, S et al., *Acta Physica Polonica A*, 121, 328-331, 2012 (参考文献 24)

⁵⁰ Okimoto, Y. et al. *Phys. Rev. B*, 84, 121102, 2011, 参考文献 (33)

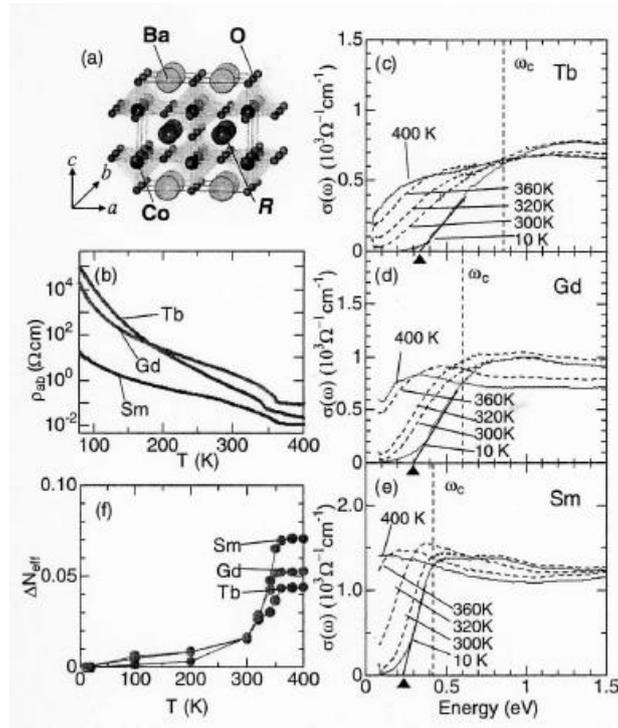


図 2-6 (a) $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ の結晶構造、(b) $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R}=\text{Sm}$, Gd , and Tb) 系の抵抗率 (ρ) の温度依存性。(c)~(e) 光伝導率 $\sigma(\omega)$ の温度依存性。(f) $\sigma(\omega)$ から計算した Drude 重み D の温度依存性。

図 2-6(a) は RBCO の結晶構造である。R-O および Ba-O 層が c 軸方向に交互に積層されて、擬 2 次元構造を形成する。通常のアニールによる酸素の欠損率 δ は 0.5 程度と見積もられていて、Co イオンは殆どが Co^{3+} である。Co には 8 面体位置とピラミッド位置の 2 つの異なったサイトがある。ピラミッド位置の Co^{3+} のスピン配置は異方性の配位子場の影響を受けて常に IS 状態 ($t_{2g}^5 e_g^1$) にあるのに対し、熱的に誘起される LS-HS スピン状態転移は常温より高い温度で 8 面体位置の Co^{3+} に起きる。

図 2-6(c)-(e) は、 $\text{R}=\text{Sm}$, Gd , および Tb の結晶に対して、光伝導率 $\sigma(\omega)$ の温度依存性を示す。10K において、全ての $\sigma(\omega)$ のスペクトル形状はギャップ状であり、絶縁性の基底状態を反映している。温度が高くなると、全ての試料で吸収の始まりのエネルギーは徐々に低くなり、 T_{IM} より上の 400K については Drude 的な金属状スペクトルが現れる。Drude 重みを定量的に評価するために、有効電子数 N_{eff} の温度による変化 ΔN_{eff} ($=D$) を 10K を基準にして $\sigma(\omega)$ 曲線の立ち上がり部分の変化から求めたのが図 2-6(f) である。D は T_{IM} を越えたところで突然増加するが、これは熱的に励起された e_g キャリアに駆動される I-M 転移を反映している。重要な点は、金属状態の D が R の種類に強く依存することである。R のイオン径を Sm から Tb へと小さくすると D は減少する。これは e_g キャリアによる Drude 重みが抑制

されることを示す。イオン径が小さくなると e_g 電子の飛び移り (t_A) が格子の歪みを通して抑制される故に、D が t_A の減少と共に減少すると考えられる。

そこで、コバルト系物質にフェムト秒分光学を適用して、R 元素を取り替えることによる効果から、超高速ダイナミクスの t_A 依存性を議論する。

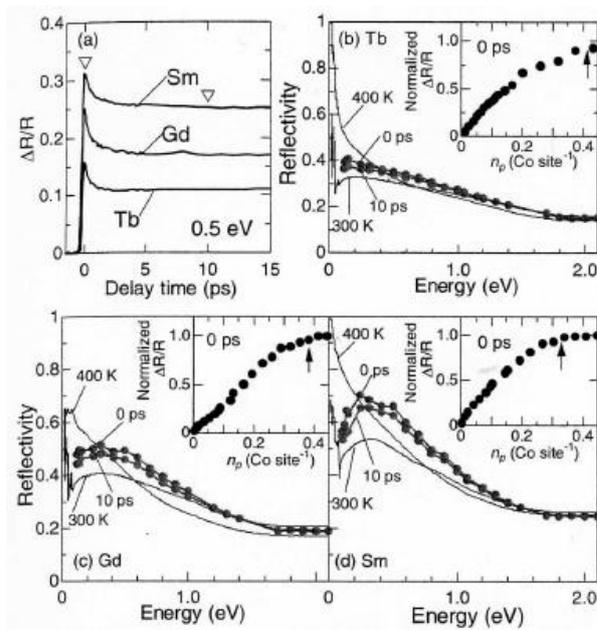


図 2-7 (a) ポンプ光エネルギー 0.5 eV のときの $\Delta R/R$ の遅延時間依存性。(b)~(d) ● は光励起直後 (0 ps) および励起後 10 ps の過渡的な反射率スペクトル。実線は 300 K と 400 K での平衡状態のスペクトル。

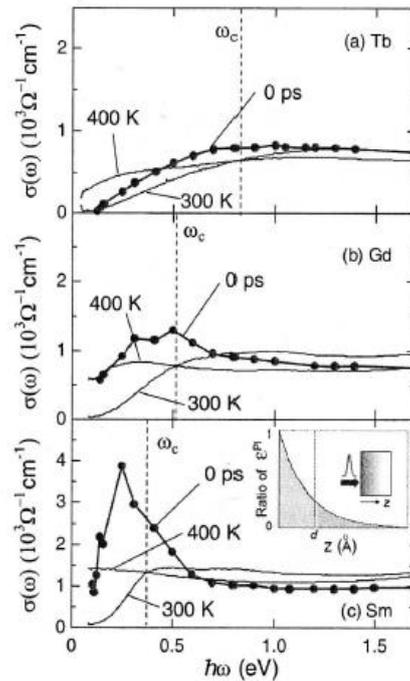


図 2-8 (a)~(c) ● は光照射直後の過渡的な光伝導度 $\sigma^{PI}(\omega)$ スペクトル。実線は 300 K と 400 K での平衡状態のスペクトル。

図 2-7(a) は $R=Sm, Gd, Tb$ に対して、ポンプ光エネルギー 0.5 eV、フラックスを I_0 の条件下での $\Delta R/R$ の時間変化を示す。全ての試料において、 $\Delta R/R$ は時間分解能の範囲内で突然の増加を示し、その大きさは R のイオン径が小さくなる (t_A が減少する) と徐々に減少する。光照射によって増加した反射率は 1 ns 程度までほぼ維持され、光誘起された状態が長寿命または安定であることを示す。これは次項の PCCO の場合とは対照的である。

図 2-8(b)~(d) は光励起直後 0 ps および 10 ps 後 (いずれも ● 点) での図 2-7(a) の ∇ の値から計算した過渡的な $R(\omega)$ スペクトル。比較のために、300 K と 400 K での平衡状態を実線で示してある。0.1 eV 以下のスパイク状の曲線は光学フォノンモードによる。0 ps での過渡的な $R(\omega)$ スペクトルは 400 K のスペクトル形状とは全く異なる。

スペクトルの t_A 依存性を明確にするために、0 ps での過渡的な光伝導率 $\sigma^{PI}(\omega)$ を、誘電

関数の試料深さ依存性を考慮にいれて、クラマース・クローニツヒ解析を用いて計算した。さらに、光励起直後の反射位相変化 $\theta(\omega)$ を $R(\omega)$ からクラマース・クローニツヒ解析を用いて求めた。

図 2-8(a)–(c)において、 $R=Sm, Gd,$ and Tb に対する $0ps$ での $\sigma^{PI}(\omega)$ ($=\omega \text{Im}[\epsilon^{PI}]/4\pi$) の計算値を●でプロットした。併せて $300K$ と $400K$ の $\sigma(\omega)$ も示した。全ての試料で、 $0ps$ では、中赤外領域での $\sigma^{PI}(\omega)$ のスペクトル重みは増加して幅広いピークを形成している。この過渡的なスペクトル形状は金属状態のものとは全く異なっている。このことは、光励起によって、熱的に誘起される I-M 転移 (スピン状態の転移) では見ることが出来ない相が誘起されたことを強く示すものである。

③ $Pr_{0.5}Ca_{0.5}CoO_3$ の光誘起相転移ドメイン壁の運動解析

ペロブスカイト型コバルト酸化物系において物理的に重要な点は、 CoO_6 面体に囲まれた 3 価のコバルトにおけるスピン状態の転移が通常と異なることである。結晶場エネルギーとフント結合則の間の微妙なバランスによって、 Co^{3+} におけるスピン配置は温度上昇に伴って、低スピン状態 (LS: $S=0, t_{2g}^6 e_g^0$) から高スピン状態 (HS: $S=2, t_{2g}^4 e_g^2$) あるいは中間的なスピン状態 (IS: $S=1, t_{2g}^5 e_g^1$) への熱的变化を示す。

$Pr_{0.5}Ca_{0.5}CoO_3$ (PCCO) は Co^{4+} と Co^{3+} を同数含む。 Co^{4+} サイトは常に $t_{2g}^5 e_g^0$ の配位の低スピン状態を取るが、 Co^{3+} の方は $T_c=89K$ において LS と HS 間の磁気転移を示す。重要なことは、 T_c 以上の温度で励起された e_g 電子はキャリアとして働くので、スピン状態の転移は必然的に絶縁体-金属転移を伴うことである。

沖本達は最近⁵¹、ペロブスカイト型コバルト酸化物に関する超高速時間分解測定によって、LS 絶縁体状態から IS 金属状態への光誘起相転移が起きること、および照射後の実空間に起きる変化のユニークな点として、光誘起ドメインが超音波の速度で連続的に伝播することを報告し、光誘起ドメインの伝播が次のようなモデルによって起きるとした。

照射が瞬間的に PCCO の表面に形成した IS 金属ドメインは、深さ方向 z に向けて伝播する。全誘電関数 $\epsilon(z)$ は d^{PI} を伝播ドメインの厚さとして、 $0 < z < d^{PI}$ と $d^{PI} < z$ の 2 つの領域に分けて表す。前者は ϵ^M のみで表され、後者の場合は深さに応じて光誘起されて PI 金属相になって ϵ^M に転移する部分と ϵ^I のまま変わらずにいる部分の和として表される。

一旦 $\epsilon(z)$ が決まると、 $\Delta R/R$ は d^{PI} の関数として数値計算で求まる。その結果、広い範囲の光エネルギー ($0.5-2.1eV$) に対して $\Delta R/R$ の時間プロファイルが決定される。 d^{PI} と t_d の比較によって、光誘起ドメインが超音波伝播すること (即ち、 $d^{PI}=v_s t_d$, v_s は音速、 t_d は遅延時間)、および $d^{PI} \approx 130nm$ の辺りで過減衰が起きることを示す。

PCCO の光誘起相転移について、フェムト秒反射率測定によって励起光強度依存性を詳細に調べ、励起強度を上げると突然ドメイン壁移動が加速される現象を明らかにした⁵²。この

⁵¹ Okimoto, Y. et al., *Phys. Rev. Lett.*, 103, 27402, 2009, 参考文献(34)

⁵² Okimoto, Y. et al., *Phys. Rev. B*, 83, 161101, 2011, 参考文献(35)

加速現象は励起光フラックスに関する閾值的な構造転移に起因するもので、光誘起領域の超音波的膨張を示すのみでなく、ドメイン壁のピコ秒領域での積極的制御の可能性をも示すものである。

試料は多結晶 PCCO を用いた。ポンプ光エネルギーは 1.58eV で、これは 0_{2p} バンドが混成する $Co\ t_{2g}$ 状態から空位の $Co\ e_g$ バンドへの電子遷移エネルギーに相当し、スピン状態転移を引き起こすことが出来る。プローブ光には、レーザー光の一部を取り OPA によって 2.0eV に変換した。

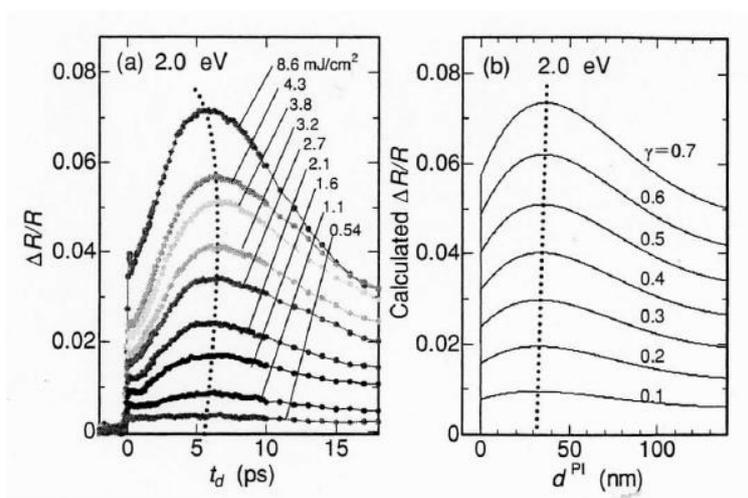


図 2-9 (a) 2.0eV 励起光強度を種々変えて測定した反射率変化 $\Delta R/R$ の遅延時間 (t_d) プロファイル。

(b) 2.0eV の励起光、 γ をパラメータとして d^{PI} の関数として数値計算で求めた $\Delta R/R$ 。 γ は表面での ϵ^{IS} の割合、 d^{PI} は金属相領域の伝播厚さ。点線は計算で求めた $\Delta R/R$ のピーク位置。

図 2-9(a) は $\Delta R/R$ の時間プロファイルで、2.0eV 励起光強度依存性を示す。強度が約 9mJcm^{-2} のとき $\Delta R/R$ は照射直後から増加し、5ps の辺りで最大となる幅広いピークを形成する。このピークは移動する光誘起領域でのプローブ光の干渉によって出来る。

励起光強度が減少すると、 $\Delta R/R$ の大きさは減少するが、幅広いピークの形態は維持される。図 2-9(b) は γ (光誘起転移の効率) の値をパラメータとして、数値計算により求めた $\Delta R/R(d^{PI})$ のプロットである。もし、単純に t_d を d^{PI} と同一と見なすと、計算結果は定性的に 2 つの特徴を再現している。すなわち、 $\Delta R/R$ は遅延時間と共に徐々に抑制されること、およびピークを形成することである。これから励起強度は γ と同一視できる。干渉ピークを形成することは低強度のポンプ光のときでも、光誘起ドメインはプローブ光の波長よりも小さい典型的なサイズを持っていることを意味する。

$\Delta R/R$ の時間プロファイルのピーク位置が励起光強度に依存することが注目される。図 2-9(a) において、ピーク時間 (t_{peak}) は強度が弱いときには徐々に増加するが、強度が高いと

ころでは減少する。図 2-9(b)では、計算で求めた $\Delta R/R(d_{\text{peak}}^{\text{PI}})$ は ν (ポンプ光強度) の増加と共に右側に一様にシフトする。光誘起ドメインが均一に動くとは仮定すると、 t_{peak} は $d_{\text{peak}}^{\text{PI}}/\nu$ に相当する (ν はドメイン速度)。従って、 t_{peak} が減少することは光誘起ドメインが均一に動くとする仮定では説明できない。

図 2-10 において、 t_{peak} の値を励起光強度に対してプロットした。 t_{peak} は $5\text{mJ}/\text{cm}^2$ において

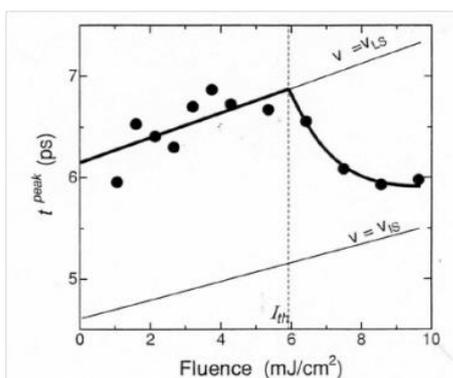


図 2-10 ●は $\Delta R/R$ の実験から得たピーク時間 t_{peak} の励起光強度依存性。実曲線は理論式を用いてフィッティングしたもの。実線は IS 金属状態 ($\nu = \nu_{\text{IS}}$) と LS 絶縁性状態 ($\nu = \nu_{\text{LS}}$) における $d_{\text{peak}}^{\text{PI}}$ との比較から、 ν が PIPT の収率が増えると突然変化することを示す。

幅広いピークを形成する。比較のために、IS ($\nu = \nu_{\text{IS}}$) および LS ($\nu = \nu_{\text{LS}}$) 状態のピーク時間の計算値 $d_{\text{peak}}^{\text{PI}}/\nu$ を励起光強度の関数としてプロットしてある。IS および LS 状態ともに計算値はリニアに増加する。 t_{peak} と $d_{\text{peak}}^{\text{PI}}/\nu$ との比較から、 ν が PIPT の収率が増えると突然変化することを示す。

図 2-10 において、太い実線は理論式を用いて t_{peak} の実験値を最小自乗法で合わせたもので、データの突然の t_{peak} の減少をよく再現している。このことは光誘起ドメインが閾值的に加速されるという上記考えを支持している。ドメイン速度の変化は構造変化によって駆動されると考えられる。SC 物質においては、電子-格子相互作用のために、IS 状態、HS 状態の結晶サイズは LS 状態のそれに比べると大きい。それ故、 ν の増加はマクロ的な格子の膨張を意味すると思われる。

(2) 有機分子錯体の光誘起相転移

① (EDO-TTF) 2PF₆ の光誘起相転移の時間分解光電子線回折

8 年前に数 μm の厚みの単結晶試料は作れるようになったが、光の浸入深さに比較すると厚すぎるという問題があつて、この試料に対する時間分解 X 線測定はさらに薄い結晶試料ができるまで中断した。そのような薄片試料は図らずもマイクロームで砕いた際の残渣の中に得られることが分かり、以下の時間分解光電子線回折につながった。

有機物質の光励起相転移の X 線回折測定については試料膜厚の問題の他に、散乱中心が弱いこと、熱安定性と熱伝導性が低いことが難問となる。このため、プローブの光源としては輝度が充分高く、レーザー励起による累積的な加熱によって、試料が劣化するか、構造のダイナミックスを覆い隠してしまうよりも速いタイミングで高品質の回折データを得ることが出来る必要がある。

トロント大学の D. ミラー教授のグループが開発した超高輝度のフェムト秒電子源⁵³を用

⁵³ Cao M et al., *Optics Express*, 20, 12048-12058, 2012 (参考文献 13)

いて、(EDO-TTF)₂PF₆ が光によって誘起される絶縁体-金属相変態の間の分子の運動をフェムト秒電子線回折測定 (FED) することに成功した⁵⁴。この手法は軽元素でも高品質の回折が得られること、それも 10Hz という低い繰り返しでできるので熱の累積効果を避けることができるという点で有利である。

(EDO-TTF)₂PF₆ は $T_c \approx 280\text{K}$ において絶縁体相 (LT)-金属相 (HT) 間の熱的転移を生じる。HT 相において、電子ドナー・EDO-TTF (D) はカチオンのカラムを形成するが、このカラムはシート状のアクセプター・PF₆ アニオンによって隔離されている。積層方向に沿って、EDO-TTF 分子 (=D) 間の正電荷の分配は $(D^{+0.5}D^{+0.5}D^{+0.5}D^{+0.5})$ と記述される。カチオンの積層方向への正電荷の高い移動度が、常温での金属特性をもたらす。

T_c 以下では、ホールが局在化して LT 相を絶縁性とする。EDO-TTF 分子のカラムは電荷秩序相 $(D^+D^0D^0D^+)$ として表されるが、中性分子が大きな曲がりを持つことがユニットセルの 2 量体化を進める。

相変態の間の構造変化を精査するために、最近開発された超高輝度の電子源を用いてフェムト秒電子線回折測定 (FED) を実施した。FED は、EDO-TTF の構成分子の積層面にほぼ垂直な方向から電子線を入射する透過法で行った。この実験配置によって、EDO-TTF と PF₆ 分子のダイナミクスに関する動きに対して最も高い感度の測定が可能になる。試料温度は LT 相が安定相である 230K、励起光は波長 800nm の 60fs パルス、またプローブは超高輝度のフェムト秒電子パルスによる。200 以上のブラッグ反射が得られ、高い S/N で時間変化を追跡できる。

図 2-11 に示すように LT 相の回折パターンには HT 相にはない一群のピークがあり、2 量体化の効果を示す。この結果、採用した方位は構造変化を見るのに適していることが分かる。

⁵⁴ Gao M et al., *Nature*, 496, 343-346, 2013 (参考文献 12)

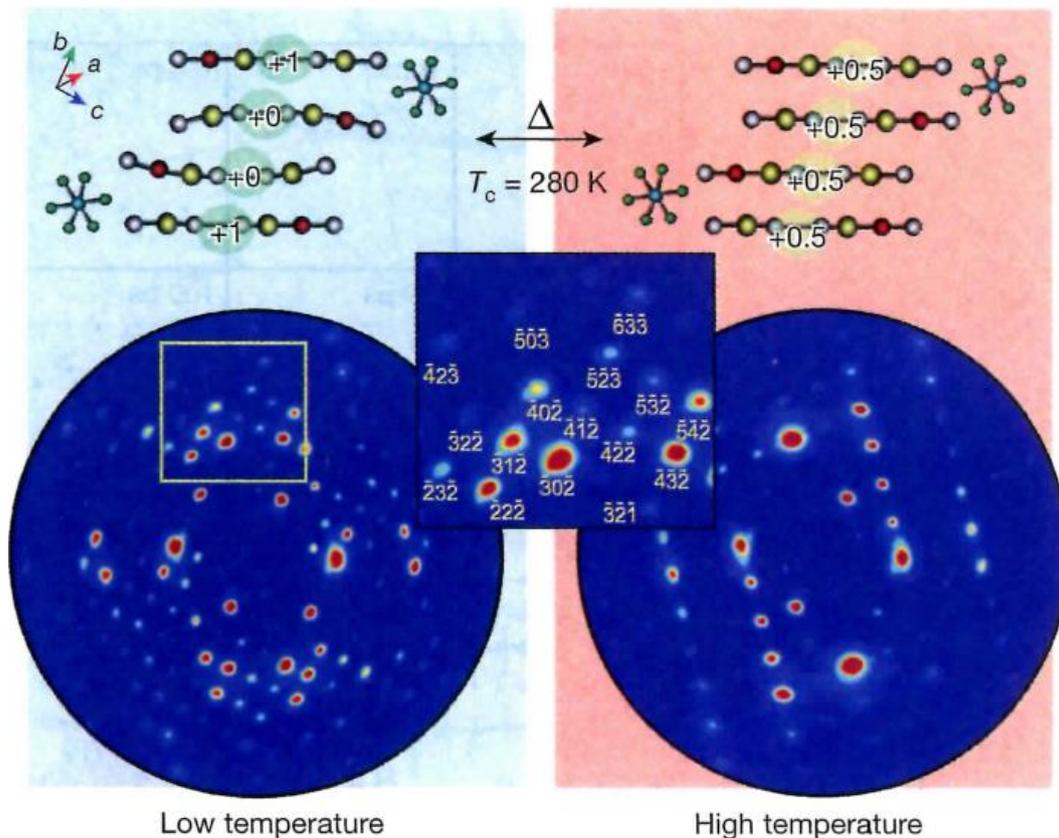


図 2-11 (EDO-TTF)₂PF₆における、絶縁体-金属の1次相転移。下の図は、230K, 295Kで得られたLT状態、HT状態の回折パターン。挿入図は決定したミラー指数。2量体化による対称性の破れはLT相における $k=2n+1$ の指数を持つ反射に相当する⁵⁵

図 2-12 の(a)はLT相の回折パターンを基準として、光励起の時点からのパターンの差の時間変化、(b)は図 2-11 のHT相とLT相の差を取ったもの、また(c)はブラッグ反射の幾つかを選び、その相対的な強度の時間変化をプロットしたもの。サブピコ秒~ピコ秒領域の速い変化成分と、100ピコ秒領域の遅い変化成分に分けられる。

「速い」成分はフェムト秒の光励起が電荷分布を変え、分子間および分子内に働く力に変化を及ぼして、分子のコヒーレントな動きを駆動することに対応すると説明できる。「遅い」成分は、構造変化の集団平均的かつ相関性のない動き、すなわち系を金属的高温相に導く熱的緩和過程に帰せられる。熱が格子に伝わると、歪みの波動を発生することを通して、回折のゆっくりした振動として現れると考えられる(図 2-12(c)の右部分)。

⁵⁵ Gao M et al., *Nature*, 496, 343-346, 2013 (参考文献 12)

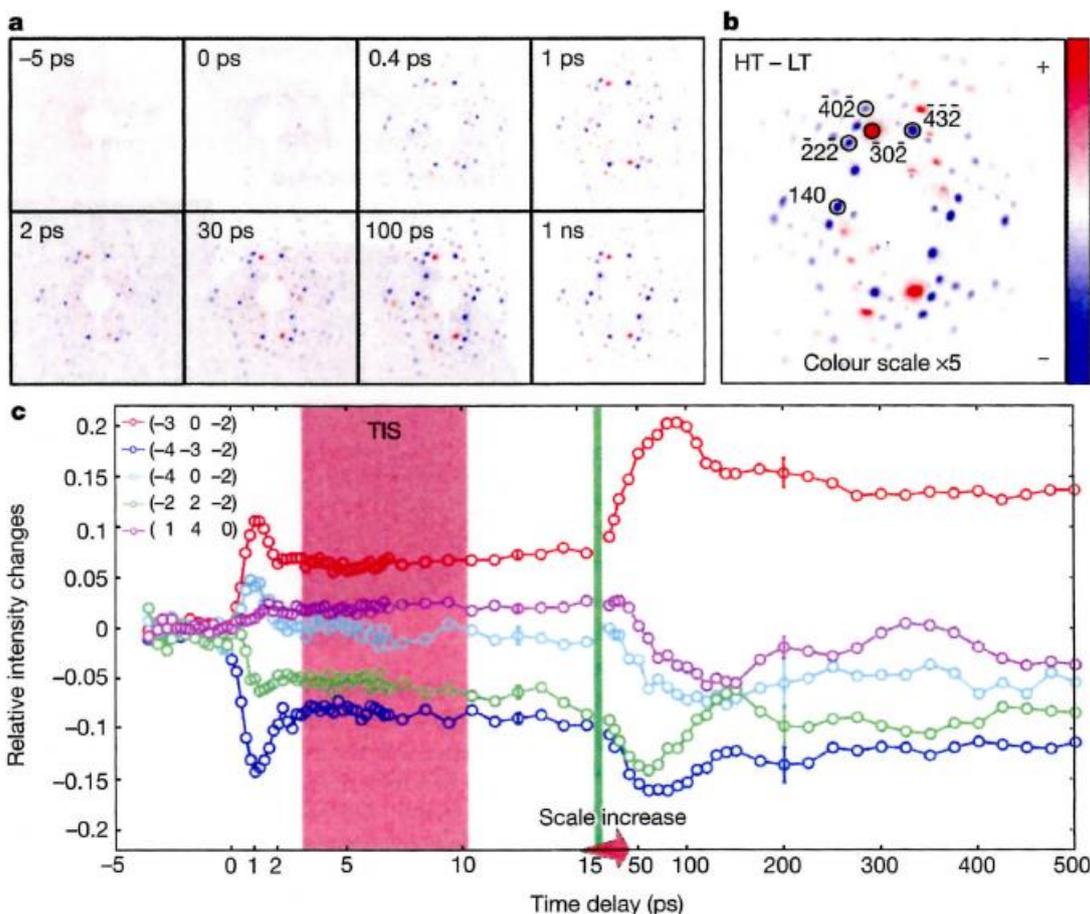


図 2-12 FED で観察した、光誘起 構造変化の時間依存性。(a)~(c) の説明は本文中参照のこと⁵⁶

最も注目すべき点は3~10psの遅延時間間のプラトーで、これは過渡的な中間状態 (TIS) を反映していることである。光学測定では、この時間領域では大きな電荷揺らぎが支配的であることを示していることを考えると、実効的な分子間力が遮蔽されて構造が一時的に固定されるということが考えられる。

絶縁体-金属相変態を推進し、TISを生成することに関係する分子の動きを経時的なマップにするために、パラメータ化分子モデルに基づいた構造精緻化アルゴリズムを開発した。このモデルは、すでにX線で決定されたLTとHTの構造を用い、約40のブラッグ反射を考慮して精緻化の計算を行う。ブラッグ反射の選び方は、ブラッグ反射条件であるエバルト球に近いこと、および重複ピークを除去することである。

図2-13は、LT相の3つのユニットセルである。中央のセルにおいて、(EDO-TTF)₂PF₆分子の構成部分について、異なった運動をするグループを背景の色で区別してある。緑の背景は直線上のEDO-TTF、ピンク色は曲がったEDO-TTF、シアン色はPF₆分子である。左側のセルと右側のセルはそれぞれTIS相とHT相であり、それぞれの構成部分のLT相に対する相対変位の二乗平均の平方根を緑色の棒の長さで示してある。

⁵⁶ Gao M et al., *Nature*, 496, 343-346, 2013 (参考文献 12)

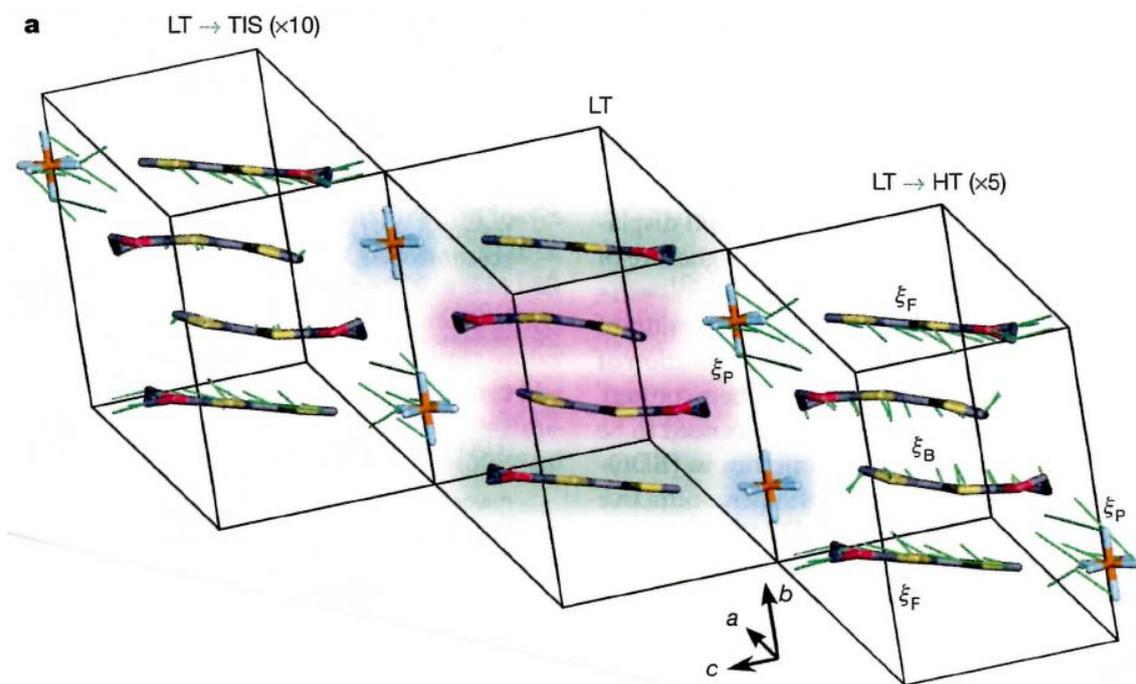


図 2-13 LT 相に対する TIS 相および HT 相の相対的変位⁵⁷

最近接原子間のクーロン反発と電子-格子相互作用を付加すると、これらはアニオンの変位を通して位置エネルギーを変えるので、拡張パイエルス・ホルスタイン・ハバードモデルによって $(D^+D^0D^+D^0)$ 励起状態のスペクトルの特徴を再現するのに重要であることが分かった。それに対応して、この結果は、 PF_6 の対イオンの運動が励起電子状態と TIS の生成の構造変化の関連成分であることを示すものである。

②TTF-CA

光のポンプ・プローブ測定以来 30 年間、腰原が研究の対象とした物質だが、基本問題に立ち返る時のモデル物質として使っている。時間分解 X 線回折を最初に適用したのもこの物質であるが、測定をさらに精細化して「隠れた相 : hidden phase」を発見した。論文は 2013 年の 8 月に RSC Advances に掲載された⁵⁸。

TTF-CA 結晶は典型的な 1 次元有機物質で、温度を下げると $T_c=81K$ で、準中性相 (N 相、電荷移動度 $\rho \approx 0.3$) から準イオン性相 (I 相、 $\rho=0.7$) への相転移を起こす。TTF-CA の光誘起相転移は双方向性で、 $T>T_c$ では N から I (NI) 転移を、また $T<T_c$ では I から N (IN) 転移を起こす。これまでの研究は主として光誘起相転移過程に焦点を当てている。光誘起 NI 転移の後のスペクトル強度変化についての最近の報告⁵⁹によれば、光誘起 NI 転移の後 TTF-CA

⁵⁷ Gao M et al., *Nature*, 496, 343-346, 2013 (参考文献 12)

⁵⁸ Hoshino, M et al., *RSC Advances*, 3, 16313-16317, 2013 (参考文献 15)

⁵⁹ Matsubara, Y, et al., *J. Phys. Soc. Jpn*, 80, 124711 2011 (参考文献 16)

は最初の相よりさらに中性化が進むとされている。「過中性化」の実体として、光励起によって第3の相（隠れた相）が誘起されている可能性がある。

光誘起 NI 相転移は、弱い励起条件の下では光照射後 20ps 以内に不活性化される。過中性化現象は相転移の後に起き、光照射の後少なくとも 200ps の間持続する。そこで、100ps パルス X 線による時間分解 X 線結晶構造解析法によって NI 相転移の後の過中性化の構造ダイナミクスについて原子レベルで解明する実験を行った。

液体窒素流の中で冷やして N 状態にした試料に、波長 800nm の励起光を照射した。回折データは、光照射(光 ON)後の $\Delta t=150\text{ps}$ 、500ps、800ps の遅延時間において測定した。全結晶構造を Pn 空間群の基に解析した。その理由は、この結晶には 2 回らせん軸 $P2_1/n$ による対称性があり、測定した回折データの統計処理によれば、電荷移動相互作用の有無にかかわらず、TTF と CA は 1 次元コラムの中に同じ積層条件に束縛されていると示唆されることである。

全ての回折強度の変化を用いると、光誘起 3 次元構造変化が光差 $[F_o(\text{光 on}) - F_o(\text{光 off})]$ フーリエ・マップ⁶⁰の上に観察される(図 2-14)。光 off 条件の下での 2 セットのデータを用いる差フーリエ・マップによって信頼性のある電子密度レベルが決定できる。レーザー照射による試料温度変化は、無視できることを確認した。

図 2-14a は TTF-CA 分子の光励起後 150ps、500ps、800ps および 1ns の遅延時間における光差フーリエ・マップである。CA および TTF 分子を構成する原子位置の電子密度の変化を、時系列で示している。CA 分子の原子 (C1 と O) に付いている紫色と赤色の領域は、電子密度変化のそれぞれ正・負の領域に対応する。正負が対になった領域は、原子位置が微細に変化したことを意味する。負だけの電子密度領域の原因は原子位置の揺らぎに帰せられる。

⁶⁰ García, P et al., *Faraday Discuss.*, 135, 217-235, 2007, (参考文献 17)

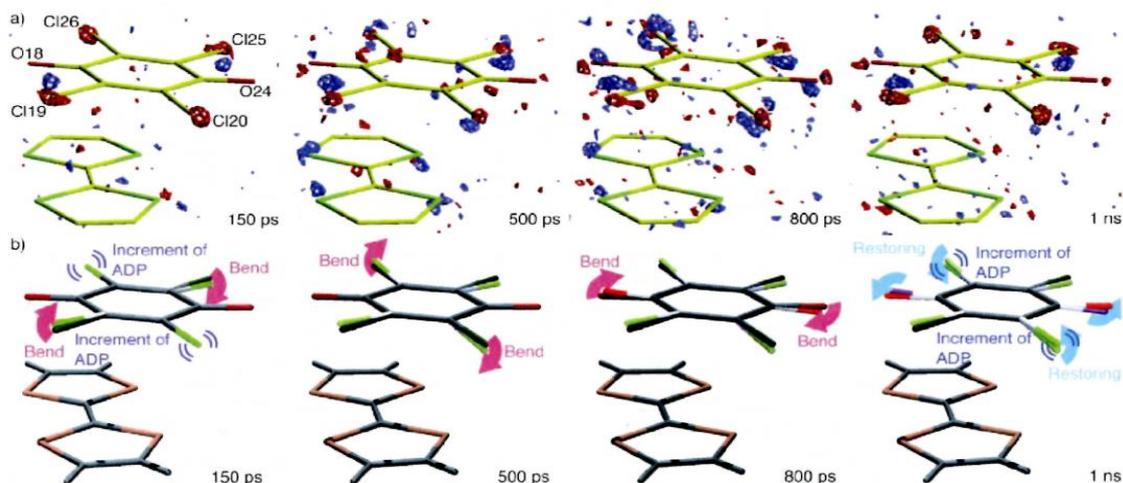


図 2-14 (a) 光誘起構造変化を表す差フーリエ・マップ (b) 原子変位の図式化⁶¹

対照的に、TTF 分子には重要な電子密度変化は見られない。3次元構造のダイナミクスの観察結果の模式図を、図 2-14b に示す。繰り返し測定を行っても同じマップが得られることから、観察された光誘起構造ダイナミクスの信頼性が保障される。

時間分解 X 線結晶構造解析によって、光励起 N 相の、電荷移動度 ρ の低下を伴う分子間相互作用の緩和に対する、原子分解能でのナノ秒以下の構造ダイナミクスを明らかにするのに成功した。この緩和は、TTF-CA 内部の圧力が減少することを示唆する。N 相における ρ は、圧力印加によって増加することが報告されている。分子間相互作用が緩和すると圧力を減らす効果につながり、それが TTF-CA の ρ を減少させる。図 2-14b は、光誘起後の時間変化を図式化したものである。構造の時間変化は、N 相における分子間相互作用の段階的な緩和に相当する。

$\Delta t=800\text{ps}$ から 1ns までのゆっくりした構造の回復は過中性化した相は準安定相であり、その寿命は数 100ps であることを示唆する。C=O ボンドの加熱による重要な短縮は見られない。このことは、圧力の減少効果によって ρ が減少することは光誘起の特徴であることを示唆する。この現象は分光学的研究では温度上昇に帰せられたものであるが、3次元構造のダイナミクス、すなわち実空間の分子動画によって始めて TTF-CA の緩和した相（以前は隠れていた）の存在を明らかにすることが出来た。これらの結果を、図 2-15 に図解した。

⁶¹ Hoshino, M et al., *RSC Advances*, 3, 16313-16317, 2013 (参考文献 15)

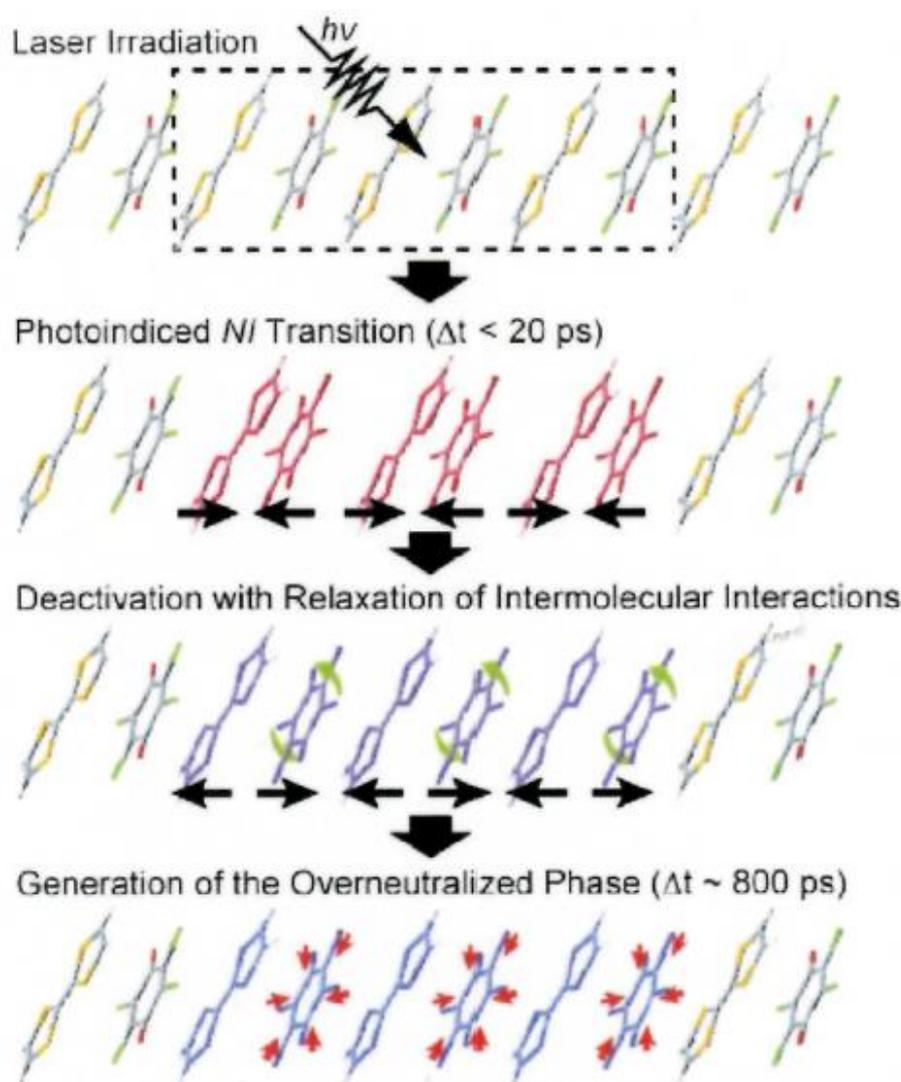


図 2-15 TTF-CA の過中性化相の生成⁶²

③電荷分離錯体 $(C_2H_5)_2(CH_3)_2Sb[Pt(dmit)_2]_2$ の光誘起相転移

$(C_2H_5)_2(CH_3)_2Sb[Pd(dmit)_2]_2$ における Pd を Pt に替えた錯体で、光誘起電荷秩序の融解に関する研究を続けている。薄膜結晶を作製しているのは加藤礼三・理化学研究所主任研究員のグループで、薄膜トランジスタ(TFT)にするためのモデル物質としていたものである。Pd 錯体は転移温度が低い、Pt 錯体では転移温度が室温近くになるという利点があり、また高品質の薄膜が得られる。2013 年、腰原研究室の石川忠彦助教がドイツの電子線回折の共同研究先において、この試料のフェムト秒の時間分解光電子線構造解析を行ったところ、光励起の後の数ピコ秒の間、高温相とは違う状態 (hidden phase) になっていることを確認した⁶³。

⁶² Hoshino, M et al., *RSC Advances*, 3, 16313-16317, 2013 (参考文献 15)

⁶³ 石川ほか, 日本物理学会 第 69 回年次大会 (2014 年 3 月)

(3) 化合物の光化学反応の直接観察

太陽光を利用する太陽電池、光触媒などを高効率化、長寿命化する開発は喫緊の課題になっている。その鍵を担っているのが、光-エネルギー変換に用いる物質内の電子移動のメカニズムである。しかし、従来の研究手法では、光照射直後に起こる高速の反応メカニズムについて、原子レベルでの分子構造の変化から明らかにすることは不可能であった。ここに、時間分解構造解析法の特徴を發揮できる分野が開けつつある。

① 光合成機能を持つ有機分子

植物の光合成中心が行っている、太陽光エネルギーの変換メカニズムを模倣して、人工のより効率的なシステムを構築する開発が進められている。その中で、単純な電子ドナー・アクセプター対である 9-Mesityl-10methylacridium カチオン ($\text{Acr}^+\text{-Mes}$ と略称) が有望視されている。

図 2-16 において、 $\text{Acr}^+\text{-Mes}$ に可視光を照射し、アクリジウムイオンの 1 重項励起状態を生成させると、ドナーであるメシチレンから電子受容体であるアクリジウムへの光誘起電子の移動が起き、電子移動状態(ET)になる。この ET 状態は高い光触媒能力と、光誘起の電子移動状態を低温で長期に(77K ではほぼ無限に) 保存できるという特徴を持つ。この物質の光物性を従来の分光主体の研究を超えて原子構造レベルで理解することは、さらなる高性能化への足がかりとなる。そこで、時間分解 X 線構造解析を適用する研究が行われた⁶⁴。

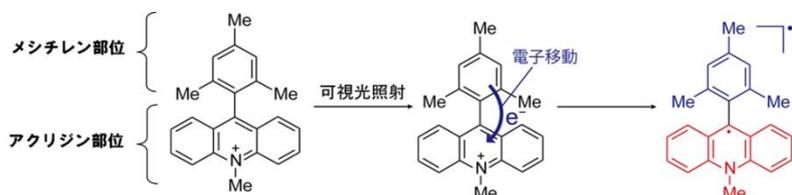


図 2-16 9-Mesityl-10methylacridium ($\text{Acr}^+\text{-Mes}$) イオン⁶⁵

$\text{Acr}^+\text{-Mes}$ に ClO_4^- アニオンが結合した、 $[\text{Acr}^+\text{-Mes}]\text{ClO}_4$ の結晶を試料とした。ポンプ光には 475nm のパルス光を用い、励起強度は 1 パルス当たり結晶内の分子の 2~3% を励起する程度とした。系統誤差を避けるために、励起光照射 (ON) と非照射 (OFF) を連続して測定し、ON と OFF の実測構造因子の差を係数とする差フーリエ・マップの描画によって電子密度分布を得た。この方法は光励起による微小な構造変化を捉えるのに有利である。

$[\text{Acr}^+\text{-Mes}]\text{ClO}_4$ 分子の差フーリエ・マップ(図 2-17) から、N に結合しているメチル基がアクリジニウムイオン平面に対し折れ曲がる一方、結晶中に共存する ClO_4^- が回転を伴って移動していることが観察された。

⁶⁴ Hoshino, M et al., *JACS*, 134, 4569-4572, 2012(参考文献 18)

⁶⁵ 「Pump-Probe 単結晶 X 線構造解析による光誘起電子移動した有機光触媒の観察」
http://pfwww.kek.jp/publications/pfnews/30_2/saikin4.pdf (参考文献 25)

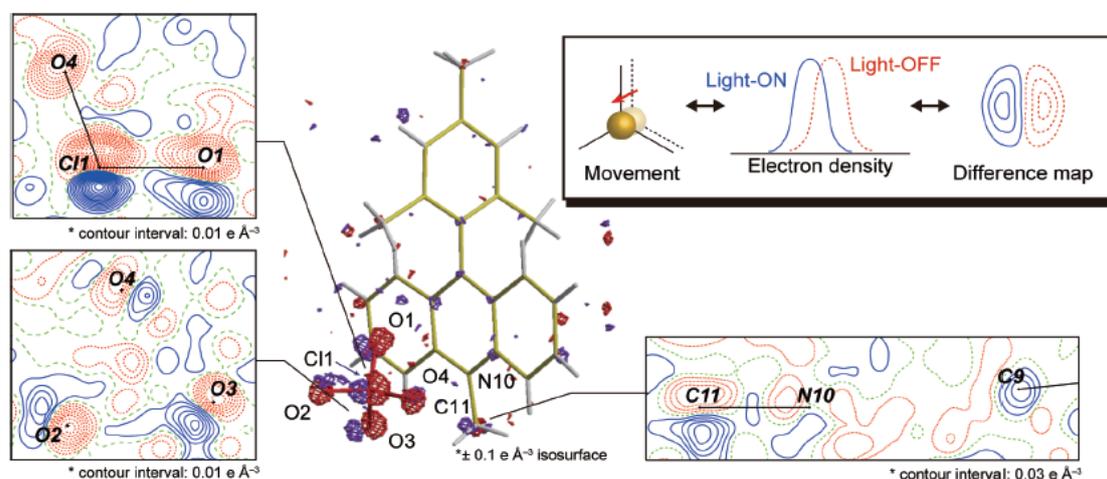


図 2-17 [Acr⁺-Mes]C104 の差フーリエ・マップ描画による光誘起電子密度変化。赤と青の等高線は ON 状態と OFF 状態の電子密度を比べ、それぞれ負と正であること、および原子位置の変位も示す⁶⁶

結晶中での原子や官能基のこのような移動が可能になる隙間の存在を調べたところ、メチル基の折れ曲がりには結晶中の空いた空間に向かって起きていることが分かった。一方、C10₄⁻の O 原子の移動には本来 N 位のメチル基が立体障害となる場所であるが、メチル基が折れ曲がることでその障害がなくなることが分かった。さらに、C10₄⁻の移動は結晶中で最近接するメシチレンの方向であり、そのメシチレンが光励起電子移動によって正電荷を帯び C10₄⁻との静電的な引力が作用することで、メチル基が折れ曲がることによって、生まれる隙間に O 原子が入るように C10₄⁻の回転および移動が起きる。

すなわち、C10₄⁻の構造変化が起きるには、メチル基の折れ曲がりによる立体障害の低下と、電子供与したメシチレンからの静電的相互作用の 2 つの影響を受ける必要がある。このことは、C10₄⁻1 分子の周辺で少なくとも 2 分子の Acr⁺-Mes が光誘起電子移動状態に達していることを意味し、電子移動状態が長寿命であるためにはそのようなドメインが形成されていることが条件となることが明らかになった。

②ルテニウム錯体

太陽電池などで使用されるルテニウムの化合物、ルテニウム(II)トリスビピリジン錯体 [Ru²⁺(bpy)₃]²⁺を研究対象とした。この物質は太陽光の中で強度の高い波長領域の(400~500nm)を吸収し、電子を放出する特徴を持つことから、光化学反応のモデル物質とされてきた。

⁶⁶ 「Pump-Probe 単結晶 X 線構造解析による光誘起電子移動した有機光触媒の観察」
http://pfwww.kek.jp/publications/pfnews/30_2/saikin4.pdf (参考文献 25)

基底状態ルテニウムの K 吸収端および水溶液中の $[\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の励起状態について、400nm と 267nm の超短パルスレーザーで励起後の 50ps~数 100ns の間の変化を時間分解 XAFS 観測した⁶⁷。

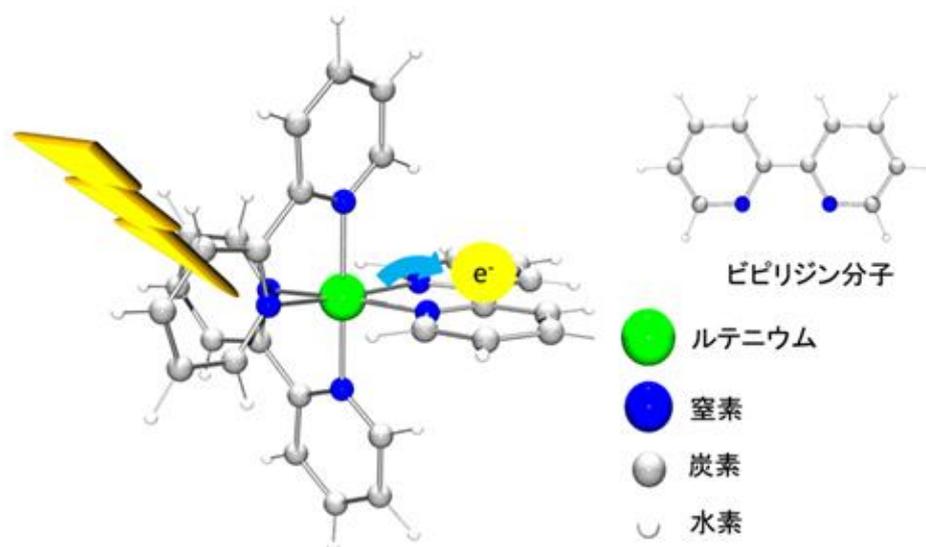


図 2-18 電子移動に伴う錯体分子の構造変化;図の中心にあるルテニウム(緑)から電子がビピリジン配位子に移り、その後電子がビピリジン間をホッピングする⁶⁸。

光照射後と照射前の電子状態の変化を調べた結果、光を照射することによって、100ps 以内にルテニウムからビピリジン分子へ電子が移動し、ルテニウムが II 価から III 価へと変化する様子を観測した。また、この高速の電子移動に伴いビピリジン分子がルテニウム原子に 0.04 Å 近づき、ルテニウム-ビピリジン間の分子構造に乱れが生じることも判明した(図 2-18)。

(4) 単純な化合物溶液の光反応

ERATO プロジェクトは、溶液散乱測定法で光反応を調べる研究について韓国の KAIST チームと共同研究契約を結んだ。当初 CH_2I_2 のようなシンプルで重い元素を含む化合物の結合が切れる反応を観測していたが、S/N が悪かった。その後、装置的な改良を重ねて良いデータが得られるようになった。現在は、半年に 1~2 週間滞在して 24 時間態勢で実験している。

最近、次のような仕事が PRL の論文になった⁶⁹： I_3^- は水に溶けている状態と有機溶媒に溶けているときとで微妙に構造が違っていると云われていたが、溶液の中の化合物の構造

⁶⁷ Sato, T, et al., *Journal of Physical Chemistry C*, 116, 14232-14236, 2012, (参考文献 19)

⁶⁸ 高エネルギー加速器研究機構 プレスリリース (2012/6/29)

「100 億分の 1 秒で光増感分子の動きを観測」 <http://www.kek.jp/ja/NewsRoom/Release/20120629140000/> (参考文献 26)

⁶⁹ K.H. Kim et al., *Phys. Rev. Lett*, 110, 165505 2013 (参考文献 20)

を決定するのは難しい。I₃⁻の溶媒を水、エタノールまたはアセトニトリルに変えて系統的に測ることによって、水のように極性が高くなると I₃⁻の分子の曲がりが大きくなり、ボンドの長さも不均一になって対称性が崩れる傾向が明らかになった。それが光照射によって、消えていくのを精密に観測することが出来た。アセトニトリルの場合は極性がないので、I₃⁻が等間隔に真っ直ぐに並んでいる。それが切れると、また別の散乱カーブが出てくる。散乱法の測定で得られる、なめらかな散乱曲線をフィッティングして分子の構造を決める。I₃⁻イオンの対称性の崩れは、34 の水分子を用いる密度汎関数理論の計算で再現できて、この現象が溶質と溶媒分子間の水素結合の相互作用によることが確認された。こうして、10⁻¹⁰m 以下の精度の話が出来るようになった。

SACLA での溶液実験も、韓国チームと一緒にやっている。曲がった分子が、光を当てると真っ直ぐになり、ボンドの長さも短くなる。徐々に構造を変えていくというような基本的な反応について、ピコ秒程度の短い時間の変化を観察出来るようになった。

(5) タンパク質・配位子複合体の光解離ダイナミクス

① ミオグロビン配位子複合体の光解離

2012 年の論文⁷⁰において、時間分解 X 線結晶解析実験と分子動力学シミュレーションとを組み合わせることによって、解析を精緻化することに成功した。分子動力学シミュレーションの手法によって配位子の移動する経路沿いに位置するタンパク質の形態変化について、熱平均の周りで取り得る形態の統計的な集合を得ることができる。その計算のための新しいソフトを開発し、配位子が結合したタンパク質から、配位子が分離したタンパク質の形態の集合を作り出した。熱的に平均化された配位子-タンパク質間の相互作用は、平均的な力のポテンシャルで表される。僅かな構造変化であるにもかかわらず、配位子がタンパク質マトリクスに存在することは、平均的な力のポテンシャルの 3 次元スカラー場に重大な影響を及ぼすことが明らかになった。この知見は、前の論文で提案した” self-opening model” を支持するものである。

② ヘモグロビンの光解離

プロジェクト当時学生であった富田文菜が、ミオグロビン配位子複合体の光解離のテーマをヘモグロビンに拡張して研究を続けている。病理変形（先天異常のある）ヘモグロビンと健常のヘモグロビンとで、ガスの動き方、タンパクの動き方について比較した論文を執筆中である。

タンパク質の構造変化を、結晶化した状態でなく水溶液の自然の状態で捉えるのは難しい。生理学的な機能を含めた検討のために溶液散乱法を適用するに当たって、単純化のた

⁷⁰ Tsuduki, T et al., *J Chem Phys*, 136, 165101, 2012 (参考文献 21)

めに 2 枚貝 (*scapharca inaequalvis*) のヘモグロビンを試料とした。人間のヘモグロビンはミオグロビンに似たタンパク質の 4 量体であるのに対し、貝のヘモグロビンは 2 量体である。ヘムの自然種のものの変異体 (Phe97 残基を Tyr に置き換えたもの) とで動きがどう違うかを溶液散乱法で調べた実験で、2 つの分子が雑巾を絞るようにして協同的に動いて、中から CO ガスが出てくるのが観察できた⁷¹。

この手法では、溶液に単色の X 線を当てると、円状の回折パターンが分子の変形に応じて徐々に変わってくる。局所で起きていた変形が、時間と共に大きな変形になるのに対応して、逆空間(q)では q が原点近傍に集中してくる。モンテカルロ法を援用した構造解析法により、実空間の動きを得る。そのような手法で、3 つの中間状態 (I_1, I_2, I_3) の同定、ヘムの構造変化について自然種と変異種間での相違 (2 量体の間隔、サブユニットの 4 元回転角、界面の水の増減についてなど) を明らかにした (図 2-19)。この論文が JACS に載り⁷¹、新聞に取り上げられて大きな反響があった⁷²。

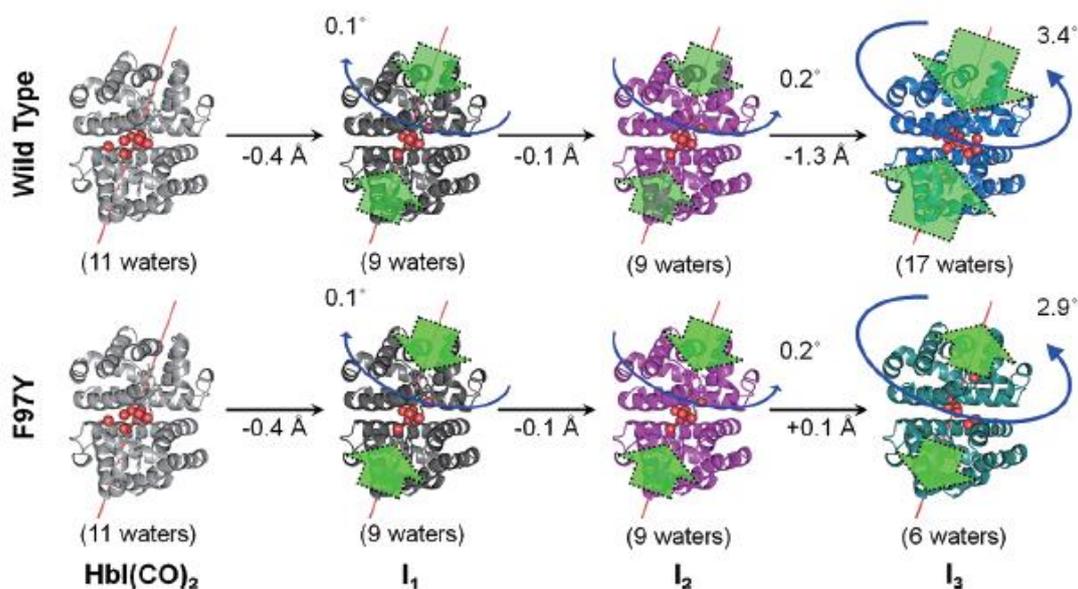


図 2-19 9 野生種のへム(上) と変異体へム (下) の運動の比較⁷³

(6) 単結晶のレーザー圧縮・破壊過程の解析

足立と一柳が、地球物理分野の研究者とチームを組んで進めている。地球物理との接点は超高压である。レーザーでアブレーションを使って衝撃波を発生させ、超高压を結晶に与え結晶が破壊される過程を観察する。NW14A は、この分野の研究者にも多く使われている。同様のテーマは、「SACLA」でも阪大の児玉了祐教授によってそれまでの自身のテーマの幅を広げる形で実施されている。

⁷¹ Kim, KH et al., *JACS*, 134, 7001-7008, 2012, (参考文献 22)

⁷² 日本経済新聞 2012. 6. 24 「100 億分の 1 秒で物質見ると? - 激しく多様に構造変化 (ナゾ謎かがく)」 (参考文献 27)

⁷³ Kim, KH et al., *JACS*, 134, 7001-7008, 2012, (参考文献 22)

2.1.4 物質開発

(1) 誘電材料 (BaCa)TiO₃

結晶を作製していた符徳勝氏が 2008 年に静岡大に准教授として転出したので、テーマは静岡大学で継続している。

(BaCa)TiO₃ 系材料は優れた強誘電性を持ち、周波数依存性が非常にフラットな誘電体であること、PZT に代替できる鉛の入らない電気誘起歪み材料が可能になるという観点で、符氏は材料の普及を図っている。一般的には無添加の BaTiO₃ は実用にならず、レアアースなどを添加して強誘電転移を下げて使っているが、転移温度に近くなると誘電率が小さくなる。また、高周波用途の誘電体としては使えない。テラヘルツに使いたいという要望が出ているが、そこに本研究発の量子ゆらぎ誘電体の用途が生まれる可能性がある。単結晶だとコスト高になるので、多結晶の特性を調べている。

静岡大学の符研究室は今、色々な誘電体の開発を行っている。プロジェクト期間中に手がけた銀系ペロブスカイト酸化物 AgNbO₃ とその類縁物質も巨大な誘電率を示す材料として開発している。一方、地方大学としては地方の産業を活性化できるような材料も開発する必要がある。燃料電池用の電極材料への応用や、特に超イオン伝導体への応用を探索している。AgNbO₃ も燃料電池のセパレーター候補材料としての検討を行っている。

特許化については、企業が網羅的に出したものの中に組成についての先願があり、物質特許は取り下げになった。

2.1.5 各研究テーマの現在の状況のまとめ

ペロブスカイト型強相関電子系物質については、マンガン酸化物 NSMO の論文が 2011 年に公開され、光誘起相が熱平衡相と異なる状態であることを証明でき、“hidden phase”

(隠れた相) の実体を明かすと共に、時間分解 X 線回折手法の意義をアピールすることが出来た。コバルト酸化物では、RBaCo₂O_{6-δ} の R サイトを 3 種の元素 (R=Sm, Gd, Tb) に取り替えて反射率の時間プロファイルを系統的に調べた結果、光誘起によって現れる相が熱的平衡相でない隠れた相であることを突き止めた。また、Pr_{0.5}Ca_{0.5}CoO₃ のフェムト秒反射分光測定を解析した結果、光誘起ドメイン壁の伝播速度が励起強度に依存して加速される極めて特異な現象を発見した。

有機分子錯体のうち、(EDO-TTF)₂PF₆ については、プロジェクト期間中の 2008 年の論文で光誘起相が熱平衡相とは一致しないことを結論していたが、トロント大学との共同研究による時間分解光電子回折法によって結晶構造解析の点からさらに明確に隠れた相についての確証をつかむことが出来た。

TTF-CA についても、再度精度の高い測定と差フーリエ・マップの手法によって、原子レベルの分解能で光誘起現象を解析することが出来た。その結果、この物質の光誘起中性・イオン性転移に関して現れる過中性化状態のダイナミクスを明らかにし、隠れ相の存在を確

認することが出来た。

また、電荷分離錯体 $(C_2H_5)_2(CH_3)_2Sb[Pt(dmit)_2]_2$ についても共同研究によって光電子線回折によって、隠れ相の存在を確認した。

光合成機能を持つ有機分子として注目されている $Acr^+-MesC_{10}O_4$ の結晶についての時間分解 X 線構造解析を行い、差フーリエ・マップの手法で解析した。光誘起相における分子の変形を、原子レベルの分解能で明らかにすることができた。

太陽電池で使用されるルテニウム錯体の光誘起反応を XAFS 観測し、原子レベルでの分子の変形を捉えることが出来た。

韓国 KAIST との共同研究によって単純な化学物質として I_3^- イオンの溶媒に依存して分子の形態が異なり、光と反応する様子を溶液散乱法で捉えた。

ミオグロビンの光解離反応のダイナミクスは、対象をヘモグロビンへとシフトした。溶液散乱法を使って、精度の高い解析が出来ることを示した。

2.1.6 CREST 研究課題について

2009 年 10 月からの 5 年間の予定で、JST の CREST 研究領域「先端光源を駆使した光科学・光技術の融合展開（研究総括：伊藤 正）」の研究課題「光技術が先導する臨界的非平衡物質の開拓」を実施している。

この CREST の研究課題では、これまでプロジェクトで実施した「非平衡ダイナミクス」の研究をさらに推し進めるために、光励起後における電子と格子が一体化した量子的（ナノ）ドメイン形成過程を観測する光技術の開発を課題に掲げた。その候補としてフェムト秒時間分解光電子顕微鏡（fs-PEEM）と、動的共鳴散乱等の X 線新測定法を取り上げた。前者には高繰り返し (>100kHz) と短波長 fs レーザー光源が必要であり、また後者には、パルス X 線光源と同期を取るために、低繰り返しかつ広波長可変域 fs レーザー光源が必要である。この矛盾する要請に応え、かつ相転移のコヒーレンス制御なども可能とするパルス位相特性と実用性を併せ持つ、従来には無い小形高出力のフェムト秒小型光源の自作開発を目指している。具体的には、Yb:KGW レーザーをベースに開発を行い、fs-PEEM 等に組み合わせて物質開発への有用性を実証することを目標としている。

本研究課題は次の 3 つのグループからなる。

①新コンパクト fs 光源開発とそれを利用した時間分解光電子顕微鏡の開発、並びにそれを利用した新物質・物性の開拓（東京工業大学教授 腰原伸也）

②光誘起協同現象の理論的研究、並びに新 X 線測定技法開拓の基盤となる理論的枠組みの構築（分子科学研究所 米満賢治、東北大学 石原純夫）

③既存の 100～サブピコ秒 X 線光源を活用した新 X 線測定技法開発と新奇・超高速構造変化のダイナミクスの追究（東京工業大学 腰原伸也、LBNL ロバート・ショーンライン）

光電子顕微鏡は、光電子が電子の密度に比例して放出される性質を利用して二次元のコントラストを得る方法である。レーザー光による励起の後、固体表面で起きる電子分布の

変化を観察するのに、外からもう一つのレーザーによるプローブ光を照射して放出される光電子を電子顕微鏡で見る。光でキャリアを入れて相転移を起こしているので、キャリア密度とドメインの変化を実空間で見るシステムを作ることを本研究課題の大きなテーマとした。

これに関連して、本研究課題の期間中に判明した重大な問題がある。サンプルをレーザーで照射するとキャリアが注入されてチャージアップし易く、ダメージを受ける。絶縁体から金属に相変態するようなものは、この問題を自動的にクリア出来る。それ以外の場合でもこの問題を回避するために、レーザーの繰り返し周期を自由に調節したい。しかし、従来のレーザーは $1\text{kHz}\sim 100\text{MHz}$ でほとんど固定になっているので、光電子顕微鏡ではレーザー強度を上げると像がぼけてしまうため実用にならない。

タイミング良く、繰り返しを $100\text{Hz}\sim 1\text{MHz}$ まで変えられるレーザーが出来たという情報を得たので、この新しい光源を手に入れて組み合わせ、フォトキャリアの密度分布を観察するというアイデアがまとまり、本研究課題で提案した。物質固有の電子密度は X 線で観測すればよいが、光励起で生成するフォトキャリアについて、相転移が起こるときにどのような挙動と役割をするかについて誰も観察してない。それは、今まで検出する手法がなかったからである。

問題のレーザーはリトアニアのファロスというメーカーの製品で、2号機であったが非常に安定した動作をした。特徴は、レーザーのロットがイットリビウムを添加した KGW で熱膨張性がないガラスからなり、温度による屈折率の変化もほとんどないことである。通常、レーザービームを繰り返し使うと温度変化するので、固定繰り返し周期のものしかないが、この装置は繰り返し周期を $3\sim 4$ 桁変えられる。さらに、ファイバーレーザー励起なのでパワーも安定している。パルス幅は 180fs である。

光電子顕微鏡は光で励起して、第 2 の波長を変えた光で光電子を放出させる。総合的な時間分解能は、 240fs 程度である。 40nm の空間分解能で、2次元電子分布の動きを一度にリアルタイムで見ることが出来る。視野は、 40nm の最高分解能の時には $2\sim 300\text{nm}$ 角位から $1\mu\text{m}$ 角までである。これまでチャージアップが障害になって絶縁体や半導体を見ることが出来なかったが、高性能レーザーの使用でそれをクリアできた。

光電子顕微鏡の強みは、働いているデバイスの中で生成したフォトキャリアの密度分布がリアルタイムで見えることである。物理学会で発表した瞬間に、太陽電池の開発には欠かせない装置だと評価され次々と測定依頼が来たため、光誘起相転移よりも優先度が高くなっている。

太陽電池でも PN 接合のデバイスを横切りして、表面品質が良ければフォトキャリアが移動する様子を観察できる。また、東工大・電気電子の小田俊理教授が作っているシリコンのナノドット・ナノワイヤーにおいても同様に、光キャリアがどのように移動するか、寿命がどれ位かを観察できた。

GaAs に電場を掛けておいてフォトキャリアを注入すると、バリステックに動くのが観

察された。移動度を評価すると、バルクのそれに近い値が得られた。また、GaAs 基板の表面にはトラップがあって、トラップの付近と離れたところではキャリアの寿命が 2 桁異なった。光相転移の観察を目指していたが、出来上がってみると基本物質の観察に大いに役に立つことが分かった。このような測定は実用半導体基板でも行われていないことが分かったので、APL に投稿した⁷⁴。

一方、光相転移の物質については本格的な観測までは行っていない。その結果が出るには、あと暫く時間が掛かる。

2.2 プロジェクトメンバーの活動状況

腰原教授は 2013 年フンボルト賞の受賞が決定した。授与は、2014 年初頭に予定されている。この賞はドイツで最も荣誉ある賞とされ、基本的な発見もしくは新しい理論によって後世に残る重要な業績を挙げ、今後も学問の最先端で活躍すると期待される国際的に著名な研究者に対して授与される。授与の理由には、光誘起相転移という新しい成長分野のパイオニアとして、また、積極的に学際的研究の先頭に立ち、世界の研究者たちに刺激を与え続けてきたことを挙げている。特に、最近の成果の中に、時間分解 X 線測定を用いて、平衡状態図にない新しい相（隠れた相）が光励起によってもたらされ、巨大な光誘起変化の原因となることを発見したことを挙げている。

プロジェクトの終了後は、2009 年 10 月からの 5 年間の予定で JST の CREST 研究領域「先端光源を駆使した光科学・光技術の融合展開（研究総括：伊藤 正）」の課題「光技術が先導する臨界的非平衡物質開拓」を実施している。

プロジェクトのグループリーダーであった足立は現在、高エネルギー加速器研究機構 (KEK) の物質構造科学研究所の研究主幹・教授である。NW14A を舞台に展開される多くのテーマの共同研究のリーダーとして活躍している。KEK 内部のプロジェクトである ERL への取り組み、さらに FEL の重点戦略分野の一つ（名称：ピコ・フェムト秒ダイナミックイメージング）への取り組みなどで多忙である。

2010 年 10 月より 5 年間の JST さきがけ研究領域「光エネルギーと物質変換」領域(研究総括：井上晴夫)に採択された。「時間分解 X 線構造解析法による光エネルギー変換機構の分子動画観測」の研究課題で、時間分解 X 線解析を用いて光によるエネルギー変換反応を分子構造の時間変化として直接観測することに取り組んでいる。

プロジェクトのグループリーダーであった板谷は、派遣先の LBNL から 2008 年 4 月に戻った後プロジェクトを離れ、東京大学に奉職、現在は物性研究所の准教授である。

プロジェクトの遷移金属錯体溶液のテーマの中心者はポスドクだった野澤、サブリーダーが准教授の足立であった。野澤は今 KEK の准教授であり、足立と野澤 2 人を当時院生でいた佐藤や富田がポスドクや特任助教になって支えている。彼らの主要なテーマは、遷移金属錯体による光・エネルギー変換（人工光合成）である。

⁷⁴ Fukumoto et al., *Applied Physics Letters*, 104, 053117, 2014(参考文献 37)

ミオグロビンの CO 分子の光解離のダイナミクスに取り組んだ富田は現在、ヘモグロビンにテーマを移して病理研究までを視野に入れている。2009 年のロレアル-ユネスコ日本特別賞を受賞した。

(EDO-TTF)₂PF₆ の X 線散漫散乱解析をテーマにした、ロラン・ゲランは母校のレンヌ大学に准教授として奉職。プロジェクト期間中の 2007 年に” Young Scientist Award of the Brittany region” を受賞した。

京都大学に派遣され、有機物質の開発に取り組んだシャオ・シャーハンはランツォー大学の教授になっている。

(BaCa)TiO₃ の開発を行った符は現在、静岡大学大学院教授として、今も誘電材料の開発を、継続している。

プロジェクトでレーザー誘起衝撃圧縮のテーマの中心者であった一柳は現在、東京大学大学院新領域創成科学研究科佐々木裕次研究室の助教である。

プロジェクトで (EDO-TTF)₂PF₆ の光誘起相転移にレーザープローブ法で解析した恩田は、東工大の流動研究員として研究に取り組んでいる。

表 2-2 と表 2-3 に、元プロジェクトメンバーの活動状況のデータとして研究助成金のリスト、および獲得した競争的研究資金の研究年度を掲げる。

表 2-2 プロジェクトメンバーの得た研究助成金

No	課題名	期間	代表者	助成金名
1	「先端光源を駆使した光科学・光技術の融合展開」領域(研究総括 伊藤正) 光技術が先導する臨界的非平衡物質開拓	2009-2013 年度	腰原伸也	JST CREST
2	「光エネルギーと物質変換」領域(研究総括 井上晴夫) 時間分解 X 線構造解析法による光エネルギー変換機構の分子動画観測	2009-2014 年度	足立伸一	JST さきがけ
3	凝縮系光反応のフェムト秒 X 線分子動画観測技術の開発			文部科学省「X 線自由電子レーザー重点戦略研究課題」
4	蛋白質結晶構造解析に必要なデータセットを 1 秒以内に完全測定するシステムの開発	2008 年度	足立 伸一	科研費 萌芽研究
5	タンパク質の光誘起ピコ秒ダイナミクスのオンゲストロームオーダー分子動画撮影	2005-2006 年度	足立 伸一	科研費 基盤研究(A)

表 2-3 獲得した競争的研究資金の研究年度

競争的研究資金	研究課題名	研究代表者	研究年度														
			2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	
ERATO	腰原非平衡ダイナミクス	腰原伸也															
1 JST CREST	光技術が先導する臨界的非平衡物質開拓	腰原伸也															
2 JST さきがけ	時間分解 X 線構造解析法による光エネルギー変換機構の分子動画観測	足立伸一															
3 文部科学省「X 線自由電子レーザー重点戦略研究課題」	凝縮系光反応のフェムト秒 X 線分子動画観測技術の開発	足立伸一															
4 科研費 萌芽研究	蛋白質結晶構造解析に必要なデータセットを 1 秒以内に完全測定するシステムの開発	足立伸一															
5 科研費 萌芽研究	タンパク質の光誘起ピコ秒ダイナミクスのオンゲストロームオーダー分子動画撮影	足立伸一															

2.3 第2章まとめ

NW14A ビームラインは、プロジェクト後 KEK における共用の装置になり、多くの研究者に使われている。時間分解測定のための専用の装置として海外の研究者にも多く利用されている。また、今後ますます重要になる光エネルギー変換のテーマ、タンパク質ダイナミクス解析のテーマには格好の装置である。また、XFEL-SACLA と研究者を結ぶ装置としての意義も増しつつある。

時間分解 X 線解析による $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ (NSMO) の光誘起相転移のテーマは、光励起の準安定相の実体として” hidden phase” (隠れた相) の存在を始めて明らかにした。この後、「隠れた相」の形を求めることが研究の重要な動機になっている。Co の酸化物でも、2011 年「隠れた相」が見出された。

プロジェクトのもう一つの柱である有機分子錯体の光誘起相変態でも、腰原が 30 年来研究の対象としてきた TTF-CA や (EDO-TTF) $_2$ PF $_6$ においても 2013 年に「隠れた相」の存在が明確にされた。また、電荷分離錯体 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)_2\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ のプロジェクト期間中の仕事では、光誘起相は高温相に似ているが同じではないという控えめな表現にとどまったが、Pd を Pt に変えた錯体において、2013 年になって光電子線回折の手法を使うことによって、「隠れた相」を明確に捉えたとされた。このように、「隠れた相」の存在が光誘起相転移において普遍的様相を帯びてきているのも、プロジェクト開始から 10 年経って超高速時間分解測定、特に X 線解析法に関する技術の精細度が成熟してきていることが背景にある。

タンパク質のダイナミクス解明は、グループライダーの足立がプロジェクト開始以前から持っていた構想であった。プロジェクト期間中はミオグロビン-CO 複合体結晶の光解離のテーマが興味深い結果を出したが、その後人間のヘモグロビンへと焦点が移ってきている。結晶はどうしても分子のダイナミクスに制約を与えるので、生のまま溶液を測定対象に出来る溶液散乱法でも測定技術の進歩で精細な動画を構成できるようになった。

それぞれの研究者はその後いろいろな研究機関に場所を移したが、プロジェクトの核であったテーマは継続して発展を続けている。

第 3 章 プロジェクトの成果の波及と展望

3.1 科学技術への波及と展望

3.1.1 学術的な新発見や発明による科学技術の波及

(1) 「隠れた相 (hidden phase)」の構造解析による同定

(EDO-TTF)₂PF₆ を例にとると、この物質は時間分解 X 線構造解析に適する薄膜結晶が出来なかつたので、プロジェクトは従来法であるレーザー光によるポンプ・プローブを用いて光誘起現象に取り組んだ。2005 年に出た *Science* 論文⁷⁵では、光誘起相転移は低温絶縁相と高温金属相の間の相転移と解釈している。しかし、続く 2008 年の PRL 論文⁷⁶では、プローブ光のエネルギー範囲を特に低エネルギー側で拡げて測定した結果、光誘起準安定相は高温・低温のいずれの平衡相でもないことが明らかになっている。そして、偶然の発見から薄膜結晶が得られるようになって、時間分解光電子回折手法開発者との共同研究が実施された結果、超格子反射の挙動から光誘起に特有の結晶相であることが誰の目にも明らかになった。

これこそ、腰原が長年光によるポンプ・プローブ法を手がけた結果、超高速・動的構造解析が必須と認めた理由である。プローブ（探針）の種類と質が変われば、別のものが見える可能性が出てくる。腰原は、当時日本でそれが出来る環境でなかつたので、フランスやアメリカの研究グループに共同研究を持ちかけている。これらの国においても、シンクロトロン of 運転モードは自由に時間分解測定ができる環境にはなかつたので、ERATO プロジェクトに提案したところ、幸い採択されて専用のビームラインを立ち上げることになった。こうして、光誘起現象のための専用の施設において存分に新しいプローブ法を試す環境が整った。

(2) 時間分解 X 線解析の諸技法の確立と普及

本プロジェクトが立ち上げた 100ps の時間分解能をもつ NW14A ビームラインは、時間分解測定のための専用装置としては現在でも世界で唯一のものである。

研究総括の腰原は共同研究というスタイルによって学際的研究を行うことに積極的であったので、本来中心テーマに掲げていた強相関電子系物質という枠組みに入らない系も柔軟にテーマの中に取り入れた。その結果、ほとんど全ての X 線解析技法について時間分解測定を行うことが可能となった。このようにすることで、プロジェクトは成功体験を重ね、強相関系物質についても良い結果が出るようになった。

NW14A ビームラインの建設によって、それまでビームタイムが十分に得られないために

⁷⁵ Chollet, M et al., *Science*, 307, 86, 2005 (参考文献 3)

⁷⁶ Onda, K et al., *Phys Rev Lett*, 101, 67403, 2008 (参考文献 4),

「特殊な人の特殊な実験」に留まっていた時間分解 X 線解析法が研究者にとって身近なものとなり、同時にこの研究手法の持つ実力について認知の度合いが進んだ。ビームラインはプロジェクト終了後 KEK に寄贈され共用施設になって以降、ますます利用者は増える傾向にある。

その使われ方には2つある。一つは、100ps の分解能が適している分野で、化学系、生物系の多くがこれに入る。中でも、光・エネルギー変換（人工光合成）の触媒またはキャリアの研究は今後特に重要になるとと思われる分野である。

もう一つは、2012 年度に X 線自由電子レーザー-SACLA の利用研究が開始されたが、それと連動する施設としての利用である。SACLA のみではビームタイムが限られて、最良の実験条件にたどり着くのに能率が悪いが、準備のための施設として NW14A が関わることによって、研究の能率を高めることが可能になる。SACLA の4つの重点戦略課題の一つに、時間分解測定が「ピコ・フェムト秒ダイナミックイメージング」という名称で選ばれているのは、ERATO プロジェクトがこの分野でパイオニアとして果たした意義が大きいと思われるが、NW14A が SACLA と研究者を結ぶ装置としての意義を担っている。

(3) 分子動画の波及性

NW14A は時間分解能 100ps である。いま XFEL が使えるようになって、100fs の分解能が研究者の手に届くところに来た。こうして、光誘起反応の超高速現象が遅延時間の関数として画像が得られることになった。プロジェクトのグループ名が「分子動画」の名前を冠していたのは正にこの理由からである。

静止画よりも動画は、情報量だけでなく説得性にも勝る。フェムト秒~ピコ秒の物質の高速現象も市民の科学としても使えることになった。研究者のためだけでなく、研究者のアウトリーチ活動によって市民の最先端の科学への興味を深めることにも役立つと思われる。

3.1.2 新たな研究領域や研究の潮流の形成

非平衡ダイナミクスを生み出す素材と考えられているのは、電子・格子あるいは電子・電子間で強い相互作用をする強相関物質であり、固有の不安定性を内在している物質系である。そのため、光励起など外部からの刺激によって起きる協同現象が、既存の電子材料にはないダイナミックな物性を与える可能性がある。プロジェクトは高温超伝導を初め、多様でエキゾチックな物性の宝庫である遷移金属酸化物や様々な有機分子錯体に焦点を定めた。

従来、超高速動的構造解析を実施することは困難であったので、強相関物質の「隠れた相」という言葉こそはあったが、その実体に迫る研究の成功例はなかった。すなわち、それまでの研究手法が物性の影というべき「スペクトル」主体であり、結晶の実空間構造の超高速・動的変化に迫る手法が研究者の使える範囲になかったためである。実際、本プロジェクトが NSMO に始めて「隠れた相」の実体を同定した 2011 年の論文において、“hidden phase” をキーワードとすることについて特例と云うべき回数のレフリーとのやり取りを

経て認められたという経緯がある。この経緯は「隠れた相」の概念が実際上初出であると認められたことを裏書きしている。これ以来、「隠れた相」は(EDO-TTF)₂PF₆やTTF-CA、さらには(C₂H₅)₂(CH₃)₂Sb[Pt(dmit)₂]₂などの有機分子錯体とCoの酸化物でも発見された。世界的にも、“hidden phase”（隠れた相）の実体解明を目指す研究者は増えている。

3.1.3 科学技術への波及のまとめ

プロジェクトは、非平衡ダイナミクスの目的を達成する上で超高速・時間分解結晶構造解析手法の重要性にいち早く注目し、それをKEKのNW14Aビームラインの上に立ち上げることに成功した。そして、色々な分野の研究者のテーマを取り上げる中で、解析手法を洗練させ、多様な測定手法に対応できる体制を作り上げた。

これによって、従来「特殊な人がやる特殊な研究」であったこの研究手法が普通の研究者の手の届く範囲に来ることになった。このことは、科学技術への大きな波及があったことを意味する。

一方、プロジェクトが立てた目標に対しても、プロジェクトの最後に手がけた仕事として、マンガン酸化物NSMOにおいて始めて「隠れた相」の実体を明らかにしたのを皮切りに、手法の成熟と共に解析精度が上がり、他の物質にも隠れた相が存在することを発見している。この事実は、X線プローブによる動的構造解析の手法が当初の見込み通り有効性を発揮したと云うことが出来、それを世界の研究者に知らせることが出来たことは波及があったと云うことが出来る。

3.2 社会経済への波及と展望

(1) 人工光合成触媒の開発とエネルギー変換への取り組み

プロジェクトで培った手法は、光エネルギー変換に関する研究、特に人工光合成という切り口での研究に非常に馴染みが良いということが分かった。植物が行う光合成は光エネルギーを使って水を分解し、酸素を出し、電子を取り出す。最終的には電子を巧妙に使って二酸化炭素を固定し炭水化物を作る。

このプロセスを人工的にもっとシンプルにするには、触媒を使って光エネルギーを化学エネルギーに変える。その触媒の研究が、化学の分野で活発になっている。酸化チタンの光触媒もそのような例であるが、プロジェクト発のアプローチでは、金属錯体はその対象である。光を金属錯体に当てて金属を励起すると、その励起状態から電子が別のところに移動する。その結果、電子欠乏の部分と過剰の部分が出来る。電子欠乏の部分は水から電子を引き抜いて水を分解する働きをする。電子過剰の部分は電子を水素に渡して、水素を発生させる。すなわち、電気分解でなくて光のエネルギーで水を分解して、水素と酸素を発生させる。

そのような光触媒を時間分解測定すると、触媒の金属錯体が非常に短い間に励起されて

形を変化させて、そこからある時間を掛けて電子が動いていくのが観測される。そのような測定を、実際に反応している系にリアルタイムで行うことによって、光励起のプロセスと反応のメカニズムが見えてくるはずである。それによって、触媒の高性能化と反応の高効率化に寄与できる。ERATOを引き継いだKEKのチームは、そのような切り口で研究を進めている。

東工大の石谷治教授は人工光合成に関して、レニウム錯体を使って二酸化炭素を固定化（還元）してCOにするという研究を行っている。石谷教授との緊密な共同研究によって、レニウム錯体が光励起を受けてどのように構造が変わり、電子がどのように流れるか、それを解明する研究を進めている。

溶液の系という化学の領域で、プロジェクトの原点である固体物性・光誘起相転移から少し離れるが、実はこれもプロジェクトのなかで技術を育てたものである。実用的な物質開発、特にエネルギー問題に結びつくところで寄与できると期待される。この仕事は現在、文科省の「光・量子融合連携研究開発プログラム」の支援を受けている。

さらに、将来を見越してFELでも溶液実験を進めている。一番最近のデータでは、NW14Aで100psでは明らかに構造が変わっていると分かっている試料を持って行って、1psくらいのところで既に中間的な状態に移り、それが100psで見た状態に変わっていくことが確認できた。これは、FELでないと出来ない実験である。このように、課題に合わせて手法を選べるようになってきている。

時間分解構造解析の手法は、再生可能エネルギーを真に人類の手中にするための重要な評価手法になると期待される。

(2) 抗がん剤の機構解明と創薬評価手法

現在、光と薬剤を併用する治療法の試みがいろいろ行われている。また、実際に治療に使われているものも少なくない。

がんに対する光化学（光動力学的）療法を例に挙げる。ヘマトフィリン重合体フォトフリンをがん患者に投与し、フォトフリンががん細胞に特異的に集積しやすい性質を利用して、腫瘍部位に生体細胞の熱変成が起きない程度の低出力の色素レーザー（波長630nm）を照射する。フォトフリンがフォトンを受取り活性酸素を発生し、がん細胞を死滅させる効果が確認されている。肺がん、胃がん、子宮頸部がんなどで認可されている⁷⁷。

他に、アトピー性皮膚炎のPUV療法（アトピー患者に、8-メトキシソラレン(8-MOP)を投与し、紫外線UVA(320-400nm)を照射する療法）や、眼の加齢黄斑変性症における光照射療法として光感受性物質としてベルテポルフィンを静脈内注射し、半導体レーザー(690nm)を用いて、活性酸素を発生させて新生血管を破壊しようとする療法があげられる。また、薬物代謝酵素として重要なP-450は、通常、NADPHのようなco-factorから水素をもらって還

⁷⁷ 腫瘍に対する光化学療法の基礎的検討(日消外会誌)
<http://journal.jsgs.or.jp/pdf/028051020.pdf> (参考文献 28)

元反応をするが、代わりに光増感剤ルテニウム (Ru) 誘導体を用い、その複合体を光照射することによって P-450 を活性化するという試みが行われている。

これら薬剤投与と光照射を併用する治療法はいずれも、患部に光を照射することによってその近傍に限って薬剤を活性化し、副作用の極めて小さな治療を意図するものである。このような療法の開発には薬剤の光感受性の評価と設計の手法が欠かせないが、錯体分子や溶液のダイナミクス解析で培った技術が生きてくると思われる。

(3) 超高速光スイッチ

半導体の世界では、情報化の進む社会に（すなわち現代社会のさらにその先に）光のみで情報処理をする時代が来るということを前提として、素材的にも光を扱える化合物半導体を初めナノサイズ化され高機能化された半導体材料、さらには微細な加工で作られるフォトニック結晶や光処理システムを組み込まれたガラスなど様々な提案がなされている。その背景には、現在のシリコン LSI の超微細化技術の行き着く先に、発熱と熱揺らぎによる処理速度の原理的な限界が見えているからである。

本プロジェクトの出発となったアイデアである非平衡ダイナミクスは、従来光プローブで研究された超高速相転移現象であるので、光スイッチングへの応用を考えることは自然な流れである。その目的にとって、1次元有機分子結晶や遷移金属酸化物が特に魅力的であるのは、電子-格子および電子-電子相互作用の故に不安定性を内在し、温度変化、圧力印加や光照射などによって、誘電性、磁性、輸送特性の変化を伴う個性的な相転移を示すからである。光誘起相転移 (PIPT) が特に良く研究されたのも、現象そのものの基礎科学的な面白さとともに、速くて高感度なスイッチングを可能にし、光・電子デバイスへの潜在的応用を期待するからである。

最新の超高速分光技術と本プロジェクトがパイオニアとなった超高速構造解析とによって、小さなドメイン状態の PIPT 初期過程のダイナミクスの実体が次々と明らかになっている。熱揺らぎのない理想的なスイッチングを実現するために、光誘起の過渡状態（熱の効果では実現できない故に「隠れた相」と呼ばれる）を利用するというのは魅力的なアイデアである。

光誘起相転移によってもたらされる準安定相には、過渡的な中間状態である可能性と、永続的な状態である可能性が考えられる。本プロジェクトで見出された準安定相の多くの実体は” hidden phase (隠れた相)” であることが判明しているが、現在のところ極めて短寿命の中間状態であって、永続する中間相ではない。

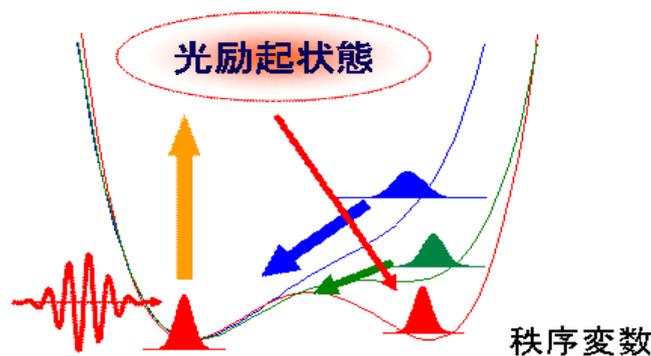


図 3-1 光誘起相転移の概念図⁷⁸

図 3-1 の概念図において、光励起状態から緩和して現れる準安定相が安定相に戻る際のダイナミクスはポテンシャル障壁の高さで表される。もし準安定状態がポテンシャル障壁に守られて熱的に維持されるようであれば、超高速に応答する双方向光スイッチとして使うことができる。図 3-2 は光励起で透過率を変える光スイッチの概念図である。光励起によって、透明材料が鏡に変化したり、反射する光の波長が変化したりするデバイスである。

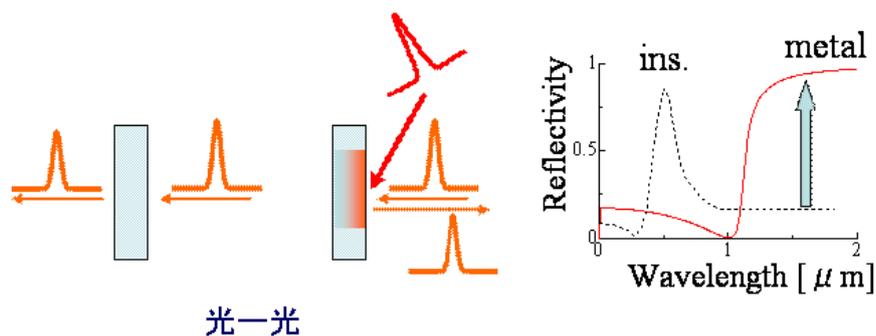


図 3-2 光励起で透過率を変える光スイッチの概念図⁷⁹

光スイッチは、相変化に伴う物性変化の種類によって、半導体材料を磁性材料に変えたり、絶縁体を金属や超伝導に変えたりすることもあり得る。また、強相関係物質にはマルチフェロイックや負の膨張率など不思議な物性を示すものが多いので、今後の探索が重要であるのは云うまでもない。

(EDO-TTF)₂PF₆ は超高速光応答が可能な材料として新聞報道などで注目を集めたが、材料の作製が困難であることと、昇華性があることに難点がある。実用化するためには、変化する物性の種類や大きさとともに、使いやすい材料である必要がある。その条件は、室温で使えること、材料の安定性、薄膜形成を含めた加工容易性などである。実用化には常に

⁷⁸ <http://sspp.phys.tohoku.ac.jp/iwai/hajimeni-index.htm>

⁷⁹ <http://sspp.phys.tohoku.ac.jp/iwai/hajimeni-index.htm>

既存デバイスとの競合を迫られるので、期待されながら使われないままになった例は数多い。今は、基礎的研究の幅広さが問われる時であると考えられる。

【参考文献】

- (1) Ichikawa, H; Nozawa, S; Sato, T; Tomita, A; Ichiyangi, K; Chollet, M; Guerin, L; Dean, N; Cavalleri, A; Adachi, S; Arima, T; Sawa, H; Ogimoto, Y; Nakamura, M; Tamaki, R; Miyano, K; Koshihara, S, "Transient photoinduced 'hidden' phase in a manganite", NATURE MATERIALS, 10, 101-105, 2011,
- (2) Rini, M; Tobey, R; Dean, N; Itatani, J; Tomioka, Y; Tokura, Y; Schoenlein, RW; Cavalleri, A, "Control of the electronic phase of a manganite by mode-selective vibrational excitation", Nature, 449, 72-74, 2007
- (3) Chollet, M; Guerin, L; Uchida, N; Fukaya, S; Shimoda, H; Ishikawa, T; Matsuda, K; Hasegawa, T; Ota, A; Yamochi, H; Saito, G; Tazaki, R; Adachi, S; Koshihara, S, "Gigantic photoresponse in 1/4-filled-band organic salt (EDO-TTF)₂PF₆", SCIENCE, 307, 86, 2005
- (4) Onda, K; Ogihara, S; Yonemitsu, K; Maeshima, N; Ishikawa, T; Okimoto, Y; Shao, XF; Nakano, Y; Yamochi, H; Saito, G; Koshihara, S, "Photoinduced change in the charge order pattern in the quarter-filled organic conductor (EDO-TTF)₂PF₆ with a strong electron-phonon interaction", PHYSICAL REVIEW LETTERS, 101, 67403, 2008,
- (5) Itatani, J; Rini, M; Cavalleri, A; Onda, K; Ishikawa, T; Ogihara, S; Koshihara, S; Shao, XF; Nakano, Y; Yamochi, H; Saito, G; Schoenlein, RW, "Ultrafast Gigantic Photo-Response in Charge-Ordered Organic Salt (EDO-TTF)₂PF₆ on 10-fs time scales", Ultrafast Phenomena XVI, 92, 185-187, 2009
- (6) Ishikawa, T; Fukazawa, N; Matsubara, Y; Nakajima, R; Onda, K; Okimoto, Y; Koshihara, S; Lorenc, M; Collet, E; Tamura, M; Kato, R, "Large and ultrafast photoinduced reflectivity change in the charge separated phase of Et₂Me₂Sb[Pd(1,3-dithiol-2-thione-4,5-dithiolate)₂]₂", PHYSICAL REVIEW B, 80, 115108, 2009
- (7) 野澤俊介、腰原伸也、「時間分解 X 線吸収微細構造法による過渡的な分子磁性と分子構造変化の動的解析」、光学、40, 222-228, 2011
- (8) Nozawa, S; Sato, T; Chollet, M; Ichiyangi, K; Tomita, A; Fujii, H; Adachi, S; Koshihara, S, "Direct Probing of Spin State Dynamics Coupled with Electronic and Structural Modification by Picosecond Time-Resolved XAFS", J. American Chemical Society, 132, 61, 2010
- (9) Tomita, A; Sato, T; Ichiyangi, K; Nozawa, S; Ichikawa, H; Chollet, M; Kawai, F; Park, SY; Tsuduki, T; Yamato, T; Koshihara, S; Adachi, S, "Visualizing breathing motion of internal cavities in concert with ligand migration in myoglobin", PNAS, 106, 2612-2616, 2009
- (10) Ichiyangi, K; Adachi, SI; Nozawa, S; Hironaka, Y; Nakamura, KG; Sato, T; Tomita, A;

- Koshihara, SY, "Shock-induced lattice deformation of CdS single crystal by nanosecond time-resolved Laue diffraction", *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 91, 231918, 2007
- (11) 符徳勝, 伊藤満, 腰原伸也, 「巨大電気誘起歪みと量子臨界現象を示す今日誘電体結晶(Ba,Ca)TiO₃の開発」 *固体物理*, 43, 581-589, 2008
- (12) Gao, M; Lu, C; Jean-Ruel, H; Liu, LC; Marx, A; Onda, K; Koshihara, S; Nakano, Y; Shao, XF; Hiramatsu, T; Saito, G; Yamochi, H; Cooney, RR; Moriena, G; Sciaini, G; Miller, RJD, "Mapping molecular motions leading to charge delocalization with ultrabright electrons", *NATURE*, 496, 343-346, 2013
- (13) Gao, M; Jean-Ruel, H; Cooney, RR; Stampe, J; de Jong, M; Harb, M; Sciaini, G; Moriena, G ;Miller, RJD, "Full characterization of RF compressed femtosecond electron pulses using ponderomotive scattering", *OPTICS EXPRESS*, 20, 12048-12058, 2012
- (14) Ichikawa, H; Nozawa, S; Sato, T; Tomita, A; Ichiyangi, K; Chollet, M; Guerin, L; Dean, N; Cavalleri, A; Adachi, S; Arima, T; Sawa, H; Ogimoto, Y; Nakamura, M; Tamaki, R; Miyano, K; Koshihara, S, "Transient photoinduced 'hidden' phase in a manganite", *NATURE MATERIALS*, 10, 101-105, 2011
- (15) Hoshino, M; Nozawa, S; Sato, T; Tomita, A; Adachi, S; Koshihara, S, "Time-resolved X-ray crystal analysis for elucidating the hidden 'over-neutralized' phase of TTF-CA", *RSC Advances*, 3, 16313-16317, 2013
- (16) Matsubara, Y; Okimoto, Y; Yoshida, T; Ishikawa, T; Koshihara, S; Onda, K, "Photoinduced Neutral-to-Ionic Phase Transition in Tetrathiafulvalene-p-chloranil Studied by Time-Resolved Vibrational Spectroscopy", *J.Phys. Soc.Jpn*, 80, 124711, 2011
- (17) García, P; Dahaoui, S; Katan, C; Souhassou, M; Lecomte, C, "On the accurate estimation of intermolecular interactions and charge transfer: the case of TTF-CA", *Faraday Discuss.*, **135**, 217-235, 2007,
- (18) Hoshino, M; Uekusa, H; Tomita, A; Koshihara, S; Sato, T; Nozawa, S; Adachi, S; Ohkubo, K; Kotani, H; Fukuzumi, S, "Determination of the Structural Features of a Long-Lived Electron-Transfer State of 9-Mesityl-10-methylacridinium Ion", *JACS*, 134, 4569-4572, 2012
- (19) Sato, T; Nozawa, S; Tomita, A; Hoshino, M; Koshihara, SY; Fujii, H; Adachi, S, "Coordination and Electronic Structure of Ruthenium(II)-tris-2,2'-bipyridine in the Triplet Metal-to-Ligand Charge-Transfer Excited State Observed by Picosecond Time-Resolved Ru K-Edge XAFS" *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C*, 116, 14232-14236, 2012,
- (20) K.H. Kim, J.H. Lee, J. Kim, S. Nozawa, T. Sato, A. Tomita, K. Ichiyangi, H. Ki, J. Kim, S. Adachi, and H. Ihee, "Solvent-Dependent Molecular Structure of Ionic Species Directly Measured by Ultrafast X-Ray Solution Scattering", *Phys. Rev. Lett.* 110, 165505

2013

- (21) Tsuduki, T; Tomita, A; Koshihara, S; Adachi, S; Yamato, T, "Ligand migration in myoglobin: A combined study of computer simulation and x-ray crystallography", *J. Chemical Physics*, 136, 165101, 2012
- (22) Kim, KH; Muniyappan, S; Oang, KY; Kim, JG; Nozawa, S; Sato, T; Koshihara, SY; Henning, R; Kosheleva, I; Ki, H; Kim, Y; Kim, TW; Kim, J; Adachi, S; Ihee, H, "Direct Observation of Cooperative Protein Structural Dynamics of Homodimeric Hemoglobin from 100 ps to 10 ms with Pump-Probe X-ray Solution Scattering", *JACS*, 134, 7001-7008, 2012
- (23) Ishikawa T; Onda K; Koshihara S, "Photoinduced Phase Transition in Strongly Electron-Lattice and Electron-Electron Correlated Molecular Crystals", *Crystals*, 2, 1067-1083, 2012
- (24) Koshihara, S; Onda, K; Okimoto, Y; Ishikawa, T, "Search for the Photo-Induced Hidden Phase in Inorganic and Organic Systems", *ACTA PHYSICA POLONICA A*, 121,328-331, 2012
- (25) 「Pump-Probe 単結晶 X 線構造解析による光誘起電子移動した有機光触媒の観察」 http://pfwww.kek.jp/publications/pfnews/30_2/saikin4.pdf
- (26) 高エネルギー加速器研究機構 プレスリリース(2012/6/29)
「100 億分の 1 秒で光増感分子の動きを観測」
<http://www.kek.jp/ja/NewsRoom/Release/20120629140000/>
- (27) 日本経済新聞 2012.6.24 「100 億分の 1 秒で物質見ると？ - 激しく多様に構造変化 (ナゾ謎かがく)」
- (28) 腫瘍にする光化学療法の基礎的検討(日消外会誌)
<http://journal.jsjgs.or.jp/pdf/028051020.pdf>
- (29) Collet, E; Lemée-Cailleau, MH; Cointe, MBL; Cailleau, H; Wulff, M; Luty, T; Koshihara, S; Meyer, M; Toupet, L; Rabiller, P; Simone Techert, S., "Laser-induced ferroelectric structural order in an organic charge-transfer crystal", *Science*, 300,612-615, 2003
- (30) 足立伸一, 河田洋, 腰原伸也, 大門正博, Cailleau, H., Collet, E., 「パルス X 線とフェムト秒レーザーによる動的構造解析」, *応用物理*, 73, 725-731, 2004
- (31) Guerin, L; , Collet, E; Lemee-Caileau, MH; Cointe, MBL; Cailleau, H; Plech, A; Wulff, M; Koshihara, S; Luty, T, " Probing photoinduced phase transition in a charge-transfer molecular crystal by 100 picosecond X-ray diffraction ", *Chem. Phys.*, 299, 163-170, 2004
- (32) Guerin, L; Hebert, J; Cointe, MBL; Adachi, S; Koshihara, S; Cailleau, H; Collet, E, "Capturing One-Dimensional Precursors of a Photoinduced Transformation in a

- Material”, *Phys. Rev. Lett.*, 105, 246101, 2010
- (33) Okimoto, Y; Miyata, T; Endo, MS; Kurashima, M; Onda, K; Ishikawa, T; Koshihara, S; Lorenc, M; Collet, E; Cailleau, H; Arima, T, “Ultrafast spectral weight transfer in $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (R = Sm, Gd, and Tb): Role of electronic correlation in a photoinduced phase transition”, *Phys. Rev. B*, 84, 121102, 2011”
- (34) Okimoto, Y; Peng, X; Tamura, M; Morita, T; Onda, K; Ishikawa, T; Koshihara, S; Todoroki, N; Kyomen, T; Itoh, M, “Ultrasonic Propagation of a Metallic Domain in $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_3$ Undergoing a Photoinduced Insulator-Metal Transition”, *Phys. Rev. Lett.*, 103, 27402, 2009
- (35) Okimoto, Y; Kurashima, M; Seko, K; Ishikawa, T; Onda, K; Koshihara, S; Kyomen, T; Itoh, M, “Acceleration of domain wall movement by photoirradiation in perovskite-type cobaltite”, *Phys. Rev. B*, 83, 161101, 2011
- (36) 佐藤篤志, 野澤俊介, 足立伸一, 一柳光平, 富田文菜, 腰原伸也, 「100ps 時間分解 XAS 装置の開発と溶液中でのスピנקロスオーバーダイナミクスの観測」, *日本結晶学会誌*, 51, 258, 2009
- (37) Fukumoto, K; Yamada, Y; Onda, K; Koshihara, S, “Direct imaging of electron recombination and transport on a semiconductor surface by femtosecond time-resolved photoemission electron microscopy”, *Applied Physics Letters*, 104, 053117, 2014