

共同利用研究ハイライト

サブナノ秒レーザーを用いた
レーザー点火の基礎特性

赤松 史光 大阪大学大学院工学研究科 教授 林 潤 大阪大学大学院工学研究科 講師

2014年現在であっても、世界のエネルギー需要の8割以上は化石燃料の燃焼によって賄われている。多量の化石燃料の使用および燃焼に伴う二酸化炭素の排出量増加は世界的な問題として認識されており、今後の燃焼機関には、高い熱効率を達成しつつ二酸化炭素排出を抑えた燃焼方法が求められる。熱効率向上を目的として、希薄化や高圧縮条件となる燃焼法が検討されているが、これらの燃焼法は燃焼および点火の不安定性が問題となる。この燃焼および点火の不安定性を克服することを目的として、先進的な点火手法に注目が集まっている。レーザー点火は、可燃性混合気中においてブレイクダウンによるプラズマを形成して点火を実現する先進的な点火手法の一つである。著者らは可燃性混合気の物理条件（例えば、初期圧力や温度、燃料と空気の混合比）に対するレーザー点火の基礎特性に対して、これまで研究を行ってきた^[1, 2]。図1は8 nsのレーザーの時間プロファイルの半値幅（以下、パルス幅とする）、発振波長532 nmのレーザーを用いて得られた、初期圧力に対するレーザー点火に必要な最小の入射光エネルギー（以後、最小点火エネルギーとする）の関係を示している。凡例は、空気過剰率（燃料を過不足なく燃焼させるために必要な空気量に対する供給した空気量の比）である。図1は、空気過剰率1.9の条件でも点火が可能であることを示している。この空気過剰率の条件は、同一実験装置における従来の点火装置では点火が不可能な条件であり、レーザー点火によって従来

よりも燃料希薄な条件において点火が可能となる事を示している。

レーザー点火では、レーザーを用いて可燃性混合気中にプラズマを形成することで点火を行うため、可燃性混合気の物理条件だけでなく、点火源となるレーザーの光学的パラメータが影響を及ぼす。気相のブレイクダウンには、集光位置付近に存在する気体分子あるいは原子（以下、中性粒子とする）が同時に数個の光子を吸収することで多光子解離により電子を形成する「多光子吸収過程」と、電子が逆制動輻射によりレーザーエネルギーを吸収して加速されて周囲の中性粒子やイオンに衝突を繰り返すことによって電子が急増する「カスケード過程」の2つの過程が存在する^[3]。上記の多光子吸収過程とカスケード過程は、psからnsの時間で生じることが知られている（図2）。したがって、レーザーの時間プロファイルの半値幅（以下、パルス幅とする）は、

ブレイクダウンに影響を与えることが考えられる。貴研究所の平等准教授は、サブナノ秒のパルス幅可変（35 ps、50 ps、100 ps、200 ps）、波長532 nmのNd:YAGレーザーを使用して空気のブレイクダウン閾値の測定を行い、パルス幅の増加に伴ってブレイクダウン閾値が減少することを報告している^[4]。

本協力研究では、平等准教授とともに、レーザーのサブナノ秒のパルス幅が点火に及ぼす影響を明らかにすることを目的として、貴研究所所有のパルス幅可変レーザーを用いてメタン-空気予混合気に対する点火試験を行った。図3に示した初期圧力と点火に必要な最小の入射光エネルギーの関係から、レーザーのパルス幅が200 ps以下の条件では、パルス幅は最小点火エネルギーには大きな影響を及ぼさないことがわかる。ここで、パルス幅の減少はレーザー強度の増加に結びつく。本協力研究の条件である200 psと35 psのパル

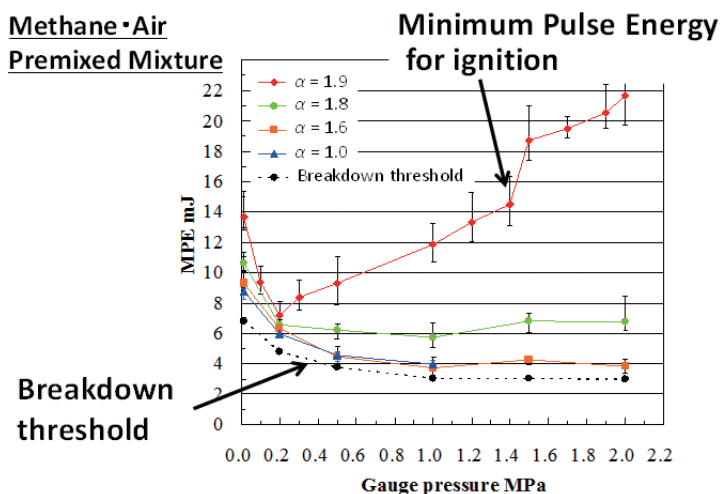


図1 Minimum pulse energy for ignition as a function of initial pressure (Methane/air premixed mixture, Nd:YAG, Wave length; 532 nm, Pulse Duration; 8 ns)

ス幅では、レーザー強度に5.7倍の相違が生じる。このように、レーザー強度に相違があるにも関わらず最小点火エネルギーが減少しないことから、点火を成功させるためにはレーザー強度だけでなく、火炎核が形成される時間

までプラズマを持続させる必要があることが明らかとなった。

貴研究所の協力研究は募集時期の自由度が高く、分子科学研究所における機器利用を含む実験および直接的なディスカッションによる研究推進が可

能である。協力研究の範囲で、実験を遂行できる日数を増やすことにより、加速的な研究の遂行が可能になると考えられる。

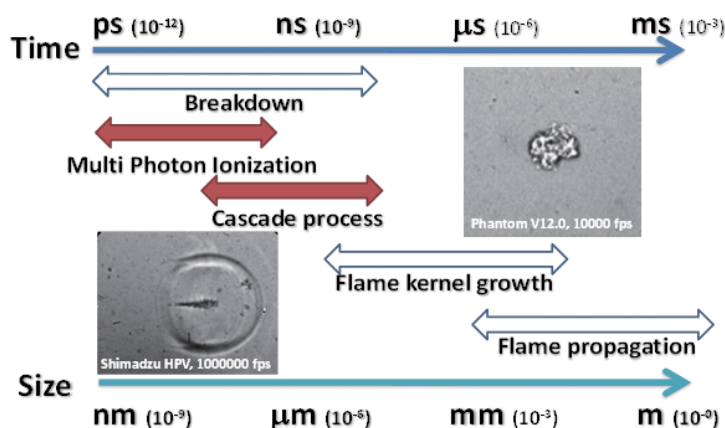


図2 Time and size scale of the laser induced breakdown and ignition

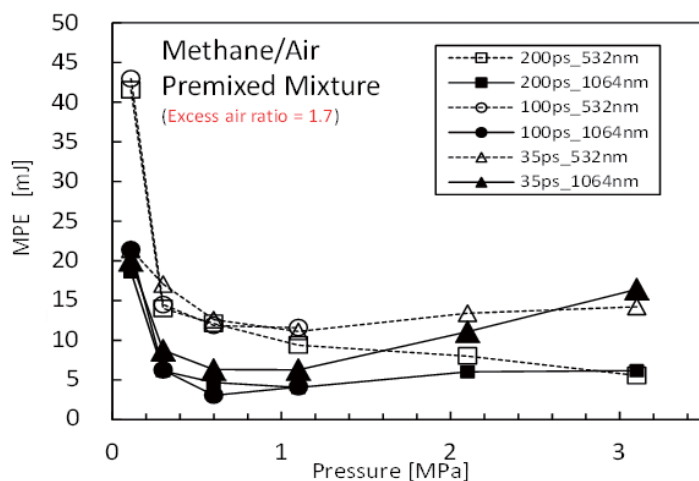


図3 Minimum pulse energy for ignition as a function of initial pressure (Methane/air premixed mixture, Excess air ratio; 1.7)

参考文献

- [1] Atsushi Nishiyama, Ahsa Moon, Yuji Ikeda, Jun Hayashi and Fumiteru Akamatsu, Ignition characteristics of methane/air premixed mixture by microwave-enhanced laser-induced breakdown plasma, Optical Express, 21-S6(2013), A1094-1101.
- [2] 古井憲治, 林 潤, 岡田朝貴, 中塚記章, 平等拓範, 堀 輝成, 赤松史光, メタン-空気予混合気に対するピコ秒レーザーのレーザー着火特性, 日本機械学会論文集B編, 79-795(2012), 2004-2014.
- [3] T. X. Phuoc, Laser-induced spark ignition fundamental and applications, Optics and Laser in Engineering, 44(2006), 351-397.
- [4] 平等拓範, 高輝度マイクロチップレーザとエンジン点火, レーザー研究, 38(2010), 576-584.



あかまつ・ふみてる

1991年 大阪大学大学院工学研究科 助手、1996年博士(工学)取得。1997年より1年間カリフォルニア大学アーバイン校客員研究員、2000年大阪大学大学院工学研究科講師、2003年同助教授、2008年より現職。専門は燃焼流に対する光学計測および数値解析、バイオマス燃焼など。



はやし・じゅん

2009年博士(工学)取得、同年 大阪大学大学院工学研究科 助教。2014年より現職。2014年9月より1年間Ecole Centrale Parisに招聘教授として滞在中。専門は混相燃焼場におけるすす計測およびプラズマ支援点火・燃焼など。

硫化サマリウム (SmS) における Black-Golden 相転移の起源に電子構造の直接観測から迫る

伊藤 孝寛 名古屋大学大学院工学研究科 准教授

1. はじめに

硫化サマリウム (SmS) は、650MPa 以上の圧力をかけるとその色が黒色から金色へと変化し、伝導特性が絶縁体から金属へと変化する化合物であり、2価と3価の Sm が交じり合った価数揺動系の典型例として知られています。このような、特異な絶縁体－金属相転移は「Black－Golden相転移」とも呼ばれ、その起源に Sm 4f 電子がどのように関わっているのかに興味を持たれて来ました。

この相転移において Sm 4f 電子が「遍歴的」な電子として伝導に直接関与している場合は、Sm 4f 電子が結晶中で周期性をもちフェルミ面を形成するようなバンドを形成するのに対して、「局在的」な電子として伝導に寄与しない場合は、フェルミ準位から離れて局在した状態を形成すると考えられます。そのため、Sm 4f の電子状態、すなわちバンド構造の情報を得ることが Black－Golden 相転移の起源を明らかにする上で最も直接的な方法と言えます。しかしながら、実験的にバンド構造を決定する上で最も強力な手法である角度分解光電子分光法 (ARPES) は圧力下で行うことが困難であることなどがこの問題の解決においてネックとなっていました。

そこで我々は、結晶における化学圧力を変化させた硫化サマリウム－イットリウム置換系 ($\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$) に注目して、電子状態の系統的な研究を行ってきました。この系は、図1に示すように、イットリウム置換に伴い、2価の Black 絶縁体相 SmS から Black 金属相 ($x <$

0.17) を経て Golden 金属相 ($x > 0.17$)、3価局在参照系 YS ($x = 0$) へと推移します。さらに、Black－Golden 相転移境界では SmS と類似した格子収縮が観測されることから、Black－Golden 相転移と電子状態の関係を ARPES を用いて研究する上で理想的な系と考えられます^[1]。本稿では、私が分子研時代に力を注いで整備した、思い入れのある UVSOR の BL5U (今は現スタッフが全面的に再構築中) における ARPES 装置を共同利用して得られた $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ の電子構造の系統的变化から明らかにした、この系における Black－Golden 相転移の起源について紹介させていただきます。

2. 硫化サマリウム－イットリウム置換系における電子状態の Black－Golden 相転移^[2]

SmS は NaCl 型構造をもち、電子状

態の化学圧力 (元素置換) 依存性を直接比較するためには、格子定数の異なるそれぞれの置換量 (x) における電子状態を、3次元的なブリルアンゾーン中の特定の対称点において抜き出す必要があります。具体的には、試料表面から光電効果で放出される光電子の運動エネルギーを、放出角度および放射光励起エネルギーの関係でプロットすることにより、固体中における電子の結合エネルギーと試料表面水平方向および垂直方向の波数の分散関係 (バンド構造) を得ることで、このようなピンポイント解析が可能になります。このような手法は、3次元角度分解光電子分光法 (3D-ARPES) と呼ばれ、ブリルアンゾーン中における電子状態のピンポイント解析のみならず、高温超伝導体に代表される強相関電子系の機能性発現メカニズムの解明において重要な、電子軌道－スピン間の相互作用の詳細

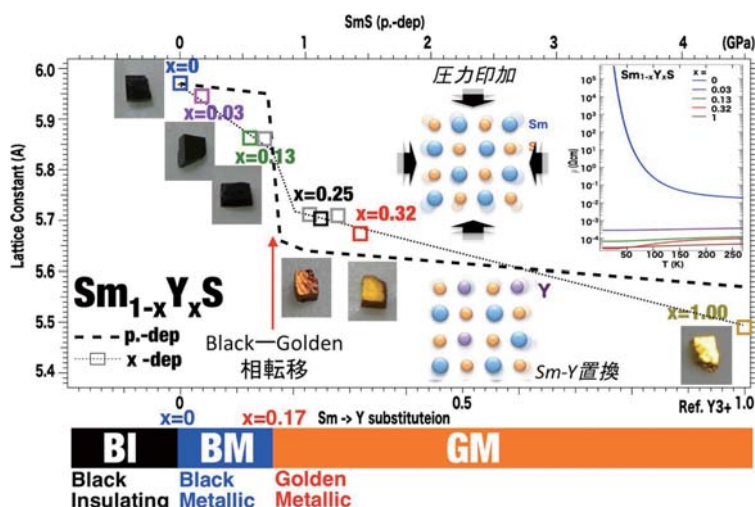


図1 $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ (SmS) における格子定数の置換量 x (圧力) 依存性 (細点線 (太点線)). $x = 0.17$ 近傍で SmS の Black－Golden 相転移と同様に、格子収縮を伴い試料表面の色が黒色から金色へと変化していることが分かる。(挿入図) $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ における電気抵抗の置換量 x 依存性。

解析においても威力を発揮します。

図2に、3D-ARPESにより得られた $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ の X 点近傍におけるフェルミ準位 (E_F) 近傍のバンド構造を示します。 $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ の E_F 近傍の電子状態は、 $\text{Sm}^{2+} 4f$ 多重項構造と金属相において X 点に現れる Sm (Y) d 電子に起因する電子ポケットにより形成されていることが分かります。ここで、置換量 x が増加するに従って $\text{Sm}^{2+} 4f$ 多重項構造は低結合エネルギー側へと連続的にシフトしています。さらに、Black 相においては多重項構造が有限のエネルギー分散を示すのに対して、Golden 相においてはそのような分散が観測されないことが明らかになりました。電子ポケットが E_F を切る点に注目すると、Black 金属相においては E_F 直下において急

激にバンド幅が狭くなる様子が観測されるのに対して、Golden 金属相においては、自由電子的な放物線状の分散を示していることが分かります。ここで前者は、重い電子系化合物において観測例が報告されている伝導電子と空間的に局在した $4f$ 電子による混成バンドに帰結されるものと理解できます。一方、後者については、3価局在系参照物質である YS におけるものと類似した分散形状をもつと考えることができます。以上の結果に高結合エネルギー側で大きな分散を示す $S 3p$ バンドの混成効果を合わせて得られた、 $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ の各相における電子状態の模式図を図3に示します。これらの結果は、 $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ における Black — Golden 相転移が、 $\text{Sm} 4f$ 電子の性質の「遍歴」から「局

在」への急激な変化に起因することを示したものであると期待しています。

3. おわりに

本研究は、固体中の電子の性質が急激に変化することで引き起こされる相転移のメカニズムに、電子構造の直接観測から迫ることに成功した例として紹介させていただきました。近々公開される新BL5Uの装置では、放射光のエネルギー連続性を利用したピンポイント観測のみならず、偏光依存性を利用した電子軌道対称性の分離からスピン分解、時間分解、マイクロイメージングまで、多様なARPES研究が実現できると期待しています。今後、多様なARPES研究を強相関電子系からエレクトロニクス、スピントロニクス材料など様々な機能性材料に対して進めることで、機能性の発現メカニズムに電子構造の立場からさらに迫っていきたいと考えています。

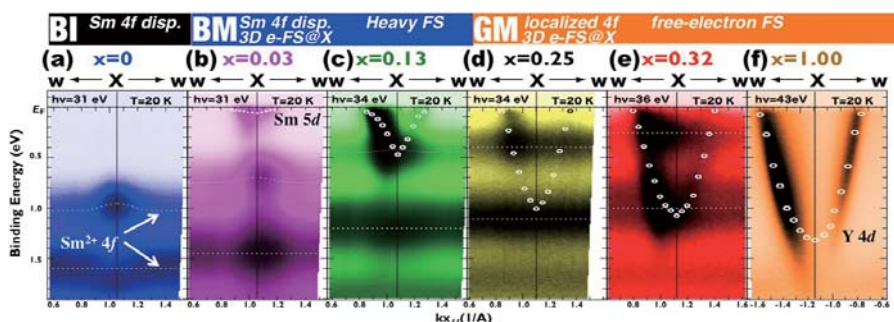


図2 3D-ARPESによるピンポイント観測で得られた、 $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ の X 点近傍におけるバンド構造の置換量 x 依存性 (Black 絶縁体相: $x = 0$ (a)、Black 金属相: $x = 0.03$ (b)、 $x = 0.13$ 、Golden 金属相: $x = 0.25$ (d)、 $x = 0.32$ 、局在3価参照系: $x = 1.0$ (e))。濃い部分がエネルギーバンドに対応する。点線および○で $\text{Sm}^{2+} 4f$ 多重項構造および Sm $5d$ 電子ポケットをそれぞれ示してある。

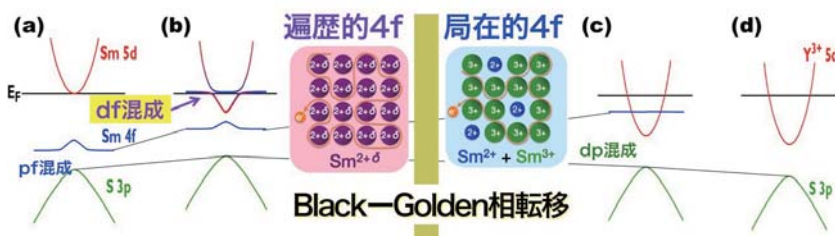


図3 $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ の Black — Golden 相転移に伴う電子状態の変化の模式図 (Black 絶縁体相 (a)、Black 金属相 (b)、Golden 金属相 (d)、局在3価参照系 (e))。

参考文献

- [1] K. Imura, T. Hajiri, M. Matsunami, S. Kimura, M. Kaneko, T. Ito, Y. Nishi, N. K. Sato, H. S. Suzuki, J. Korean, Phys. Soc. **62**, 2028 (2013).
- [2] M. Kaneko, M. Saito, T. Ito, K. Imura, T. Hajiri, M. Matsunami, S. Kimura, H. S. Suzuki, N. K. Sato, JPS Conference Proceedings **3**, 011080 (2014).



いとう・たかひろ

1975年秋田生まれ。1997年3月東北大学理学部卒、2002年3月東北大学大学院理学研究科物理学専攻博士課程修了(博士(理学))。理化学研究所播磨研究所連携研究員、2003年4月より分子科学研究所極端紫外光研究施設助教(助手)を経て、2009年4月より現職。同じく、名古屋大学シンクロトロン光研究センター准教授(兼任)。専門: 光物性科学、シンクロトロン応用工学。趣味: 読書、ジャズ鑑賞、演奏。

金薄膜上に化学吸着させた金属イオン包接クラウンエーテル錯体の表面増強赤外分光

井口 佳哉 広島大学大学院理学研究科 准教授

クラウンエーテルは、溶液中で他の分子やイオンを選択的に取り込む。例えば、18-crown-6 (18C6) はアルカリ金属イオンのうち K^+ に選択性を示す。有機化学の教科書では、このイオン選択性はキャビティとイオンの大きさの一致によるとされているが^[1]、物事はそう単純ではない。気相中の18C6-アルカリ金属イオンの結合エネルギーは小さなイオンほど大きく、この結果は溶液中のイオン選択性に対する溶媒分子の関与を示唆している。我々はこの問題に対し、極低温イオントラップを用いた極低温気相分光により、アルカリ金属イオン-ベンゾクラウンエーテル錯体について研究を行い、微視的溶媒和がイオンの包接に与える影響を明らかにしてきた^[2]。一方で我々は、より直接的に、凝縮相で溶媒効果の研究を行いたいと考えていた。そんな折、ある研究会で分子研の古谷祐詞准教授が金薄膜上に膜タンパク質を吸着させ、その赤外スペクトルを表面増強赤外分

光で測定された結果を見て^[3]、この手法は我々の系にも適用できるのでは、と考えたのが本共同利用研究を申請したきっかけであった。

実験にあたり、我々はまず広島大学にて、クラウンエーテルのチオール誘導体を合成した。そのサンプルを古谷グループに持参し、金薄膜上への化学吸着、アルカリ金属イオンの包接、およびその表面増強赤外分光による検出を試みた。実験の詳細については発表した論文を参照されたい^[4]。図1に金薄膜上のクラウンエーテルの模式図を示す。キャビティの大きさ、鎖の長さの異なる3種類のサンプルを作成した。クラウンエーテルは金-硫黄結合で吸着しているため、溶媒で洗浄することにより再利用できる。よって、様々な溶媒、イオンを用いての測定を迅速に(関与するクラウンエーテルの個数を一定に保ったまま)進めることができる。

図2に、得られた赤外差スペクトルを示す。塩の水溶液は $10^{-6}M \sim 1M$ の

濃度で変化させた。 Li^+ では目立った信号は観測されないが、 Na^+ になると正負にシグナルが観測され、 K^+ ではさらに顕著となる。 K^+ のスペクトル中 1100 cm^{-1} 付近のバンドはC-O伸縮振動と归属されるが、このバンド形状より、 K^+ イオンを包接することで低波数シフトすることがわかる。

さらに、このバンド強度の濃度依存性より、錯形成の平衡定数を得た。図2cの $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ のバンド強度を K^+ 濃度に対してプロットしたものを図3aに、またこのプロットにより決定した各アルカリ金属イオンの錯形成の平衡定数を図3bに示す。18C6_C6では K^+ で、15C5_C6では Na^+ において極大を示している。一方、鎖の短い18C6_C1では18C6_C6ほど K^+ 選択性が顕著に現れておらず、金薄膜上でのイオン包接には「足」の長さも関与していることがわかる。

この方法は、溶媒、イオンの種類に対する包接現象の影響の研究を迅速に、

包括的に進めるのに最適な系といえる。一方で、ゲスト包接現象に鎖の長さに関与していることから、その結果の解釈には注意が必要である。今後は、シクロデキストリンやカリックスアレンなど、数あるホスト分子についてこの実験を進め、ゲスト包接、選択性などに対する溶媒効果について統一的理解をめざしたい。

本共同利用研究では、まだ何も結果がないアイディ

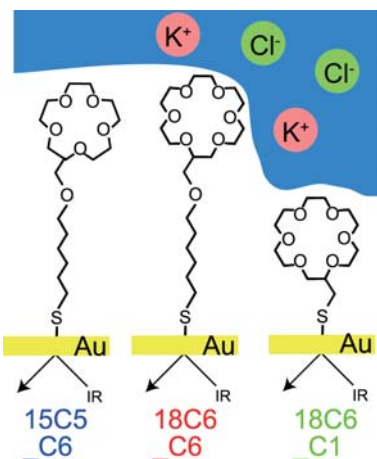


図1 金薄膜上に作成したサンプルの模式図

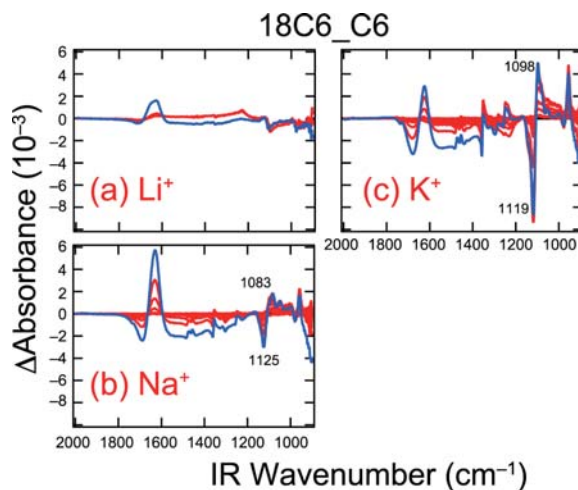


図2 赤外差スペクトル

アのみの段階でのサポートを決断して頂き、大変感謝しております。これを足がかりに、大きく研究を発展させたいと考えております。実際の測定では分子研の古谷祐詞准教授、木村哲就博士、Hao Guo 博士に大変お世話になりました。また、サンプル合成をご指導頂いた、広島大学の灰野岳晴教授、池田俊明博士にお礼申し上げます。最後に、本研究において物心両面でサポート頂きました、広島大学の江幡孝之教授に感謝いたします。

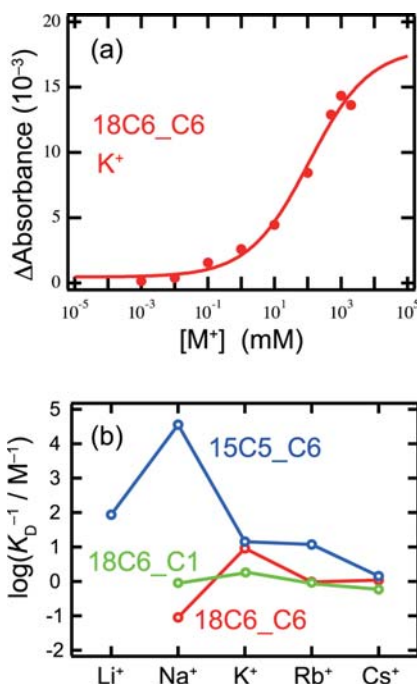


図3 赤外吸収強度の濃度変化と、錯形成の平衡定数



いのくち・よしや

1993年東北大学理学部化学科卒業、1998年九州大学大学院理学研究科化学専攻修了、1998年分子科学研究所助手、2004年東京大学大学院総合文化研究科助手、2006年より広島大学大学院理学研究科准教授。2010年、2012～2014年スイス連邦工科大学ローザンヌ校客員研究員。専門は物理化学、分子分光。趣味は音楽（ジャズ）。

参考文献

- [1] マクマリー有機化学 第7版
- [2] Inokuchi et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 1815; Inokuchi et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 12256.
- [3] Guo et al., *Chem. Phys.*, **2013**, 419, 8.
- [4] Inokuchi et al., *Chem. Phys. Lett.*, **2014**, 592, 90.

共同利用研究ハイライト

「第54回分子科学若手の会 夏の学校 講義内容検討会」の開催報告

福田 将大 京都大学工学研究科 博士後期課程2年

1. はじめに

「分子科学若手の会」は、実験・理論を問わず分子科学に関心を持つ若手研究者の交流の機会を設け、分子科学全体の研究活動の推進と発展に寄与することを目的として活動する団体であり、毎年、分子科学若手の会 夏の学校（以下、夏の学校）の運営を行ってきた。1961年から続き、今年で54回目を迎える夏の学校は、先駆的な研究を推進されている研究者を講師として招き、全国から分子科学に関心を持つ学生が集まり、最先端の研究課題につい

て基礎から応用までの幅広い知識を体系的に学び、互いの研究分野について議論・意見交換を行い、理解を深めることを目的とする場である。

2014年度も、分子科学研究所（分子研）の平成26年度共同利用研究（前期）「若手研究会等」の支援のもと、「第54回分子科学若手の会 夏の学校 講義内容検討会」を行い、そこでの議論・意見交換の成果を反映して「第54回分子科学若手の会 夏の学校」を開催した。

本稿では、「第54回分子科学若手の会 夏の学校 講義内容検討会」と「第

54回分子科学若手の会 夏の学校」についての活動を報告する。

2. 第54回分子科学若手の会夏の学校 講義内容検討会

夏の学校に先駆けて分子研の場で行われた「第54回分子科学若手の会 夏の学校 講義内容検討会」では、5つのテーマに関して先鋭的な研究を行っている講師の方々と学生により、夏の学校で行われる講義内容の検討し、夏の学校で使用するテキスト内容の詳細を議論し、意見交換を行った。また、分

子科学若手の会の役員会を同時に開催し、夏の学校当日のスケジュール打ち合わせ、若手の会の現在の運営状況や今後の方針についての議論を行った。

3. 第54回分子科学若手の会夏の学校

2014年8月18日～22日に「いこいの村能登半島」で行われた「第54回分子科学若手の会 夏の学校」には、75名の参加があった。

〔分科会・全体講演〕

夏の学校では、5つの分科会に分かれて、以下に示すテーマで各講師の先生方による講義が行われ、さらに、各分科会講師の5名の先生方が取り組まれている先端研究について全体講演をしていただいた。

1. 井田 朋智 准教授（金沢大学理工学域物質化学類）

「電子相関入門 ―第二量子化による多体問題の取り扱い―」

2. 中山 哲 准教授（北海道大学 触媒化学研究センター 触媒理論化学研究部門）

「複雑分子系に対しての量子シミュレーション」

3. 迫田 憲治 助教（九州大学 大学院理学院 化学部門）

「気相クラスター科学の基礎と応用―分光法の基礎から生体分子への応用まで―」

4. 高屋 智久 助教（学習院大学 自然科学研究科 化学専攻）

「液相中の高速現象：基礎理論と分光実験によるアプローチ」

5. 石川 春人 講師（大阪大学 大学院理学院 化学専攻）

「生命科学研究における分子科学の役割」

〔ポスター発表〕

参加学生によるポスターセッションでは、2日にわたり48件の発表が行われた。全国から集まったさまざまな分野の学生による活発な議論が行われ、理論・実験の垣根を越えた学術交流の場となった。

4. まとめ

本稿では「第54回分子科学若手の会夏の学校 講義内容検討会」及び「第54回分子科学若手の会 夏の学校」の活動報告を行った。来年度の夏の学校については、京都大学理学研究科化学専攻分子分光学研究室（松本研究室）の学生（若手の会事務局代表：博士後期課程1年 田中 駿介）を中心に鋭意準備

を進めている。「第55回分子科学若手の会 夏の学校 講義内容検討会」の開催についても分子研及び諸先生方のご支援をよろしくお願いします。



写真1 分科会の様子（第1分科会）



写真2 分科会の様子（第3分科会）



写真3 ポスターセッションの様子



写真4 全体講演の様子
（第4分科会：高屋 智久 先生）



写真5 全体集合写真