

散乱体透過後の超短パルス光の伝播特性と波面制御

¹神戸大分子フォト, ²神戸大院理

○太田 薫^{1,2}

Characterization of the Propagation and Wavefront Shaping of Ultrashort Optical Pulses through a Scattering Media

○Kaoru Ohta^{1,2}

¹ *Molecular Photoscience Research Center, Kobe University, Japan*

² *Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kobe University, Japan*

【Abstract】 When a coherent light propagates in a scattering media, the scattered light forms a destructive interference pattern, which is known as “speckle”. It was considered that this light scattering was a fundamental obstacle for molecular spectroscopy and optical microscopy. However, it was shown that one can focus the light at a desired target even in a scattering media by spatially shaping the wavefront of the incident light. This is based on the fact that the scattering process is linear and deterministic. In this study, we are developing the spatio-temporal pulse-shaping technique to control the amplitude and phase of ultrashort pulses both in space and time. For ultrashort pulses, it is important to control not only the wavefront of the pulse but also the spectral phase distortions caused by the transmission of the dispersive media. We used the pulse shaper to manipulate the optical properties of ultrashort pulses in time domain.

【序】 光学的に不透明で不均一な媒質をレーザーなどのコヒーレント光が透過する際には、光の散乱や拡散が起こり、ある特定の場所に光を効率よく集めることが非常に困難となる。このため、光散乱は分光法や微小領域のイメージングにおいて大きな障害となると考えられてきた。近年、空間領域での波形制御法を巧みに利用することにより、光散乱が起こる系においても特定の場所に光を集光させることが可能であることが示された [1]。図 1 に波形制御法の原理を示す。観測面のある 1 点に到達する光にはあらゆる方向から入射した拡散光が寄与する。波形制御法により、伝播する光の各波面の位相を制御し、観測点で位相を一致させることができれば、お互いが干渉することにより強め合い、ある特定の場所の光強度が大幅に増大する。空間領域での波形制御法を超短パルス光に適用する場合、散乱過程が波長に依存するため、必ずしも自明ではなく、時間特性を含めた制御が必要である。本研究では、空間領域と時間領域での波形制御法を組み合わせることにより、散乱体透過後の超短パルス光を空間上の任意の一点に集光し、時間方向に広がった超短パルス光の特性を操作、最適化することを目的としている。

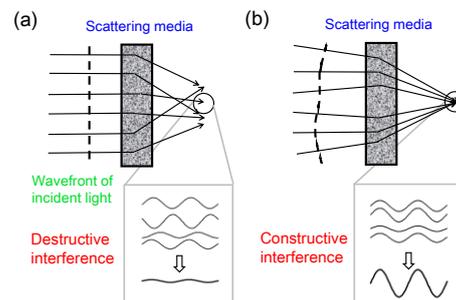


Fig. 1 Principle of wavefront shaping. (a) The scattered light forms a destructive interference pattern. The interference takes place randomly. (b) The wavefront of the incident light is shaped so that the light can be focused at a desired target. The shaped light interferes constructively to maximize the intensity at the target.

【実験】光源には非同軸光パラメトリック増幅器で発生させた可視領域の広帯域パルス光を用いた。このパルス光を時間領域でのパルスシェーパにより、スペクトルの位相を制御し、その特性は多光子パルス内干渉位相スキャン (Multiphoton Intrapulse Interference Phase Scan) 法により評価した。空間領域での光散乱の波形制御法や伝播特性の計測には、透過行列 (Transmission Matrix) をベースとした手法を用いた [2]。この手法では、まず空間領域の波形制御に用いる液晶空間光位相変調器の一部を 1024 (縦方向 32、横方向 32) 個の領域に分け、各要素の位相が 0 と π で構成されるアダマール行列を書き込む。この変調器に入射されたパルス光は散乱体を透過後、レンズによりピンホール ($25\ \mu\text{m}$ 径) に集光する。ピンホールを透過したパルス光は分光器に導入し、CCD 検出器によりそのスペクトルを測定した。アダマール行列の表示に使用した残りの表示部分を参照光用として使い、アダマール行列部分に対応した変調光と参照光の干渉を測定することで透過行列の位相を求めた。散乱体としては拡散角度 0.5 度のビーム整形ディフューザーを用いた。

【結果・考察】透過行列の位相共役を計算し、その値を液晶空間光位相変調器に書き込むことで、超短パルス光の強度を最適化することができる。スペクトル分解した透過行列の行は空間光位相変調器の 1024 個の領域に対応し、列は各波長に対応した位相成分を表す。実験結果から、透過行列の位相共役の計算において、どの波長領域の成分を取り入れるかで、最適化した超短パルス光のスペクトル分布が異なることがわかった。一例として $590\ \text{nm}$ から $610\ \text{nm}$ の波長領域の部分行列を取り出し、超短パルス光の強度を最適化した結果を図 2 に示す。図 2 より、 $600\ \text{nm}$ でのスペクトル強度は最適化前に比べて 10 倍程度に増大しているが、 $650\ \text{nm}$ よりも長波長側では強度増大の割合が小さいことがわかった。図 3 は最適化前と最適化後のビーム形状を CCD カメラで計測した結果を示している。最適化前では散乱によるスペckルパターンのみが観測されているが、最適化後には選択した空間領域の光強度が増大していることがわかる。散乱体透過後の超短パルス光のスペクトル特性は周波数領域でのスペクトル干渉法で評価した。講演では、時間領域でのパルスシェーパによる超短パルス光の時間特性の制御、最適化についても合わせて議論したい。

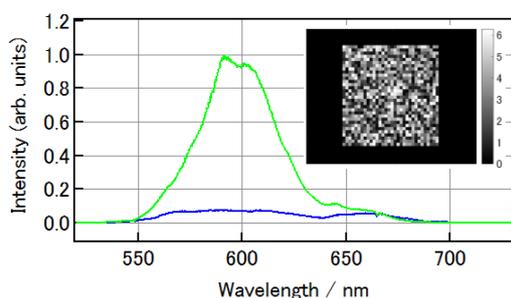


Fig. 2 Spectra of ultrashort pulses before (blue) and after (green) optimization of the wavefront of the input pulses. Inset shows the phase pattern of the spatial light modulator used to generate the optimized spectra.

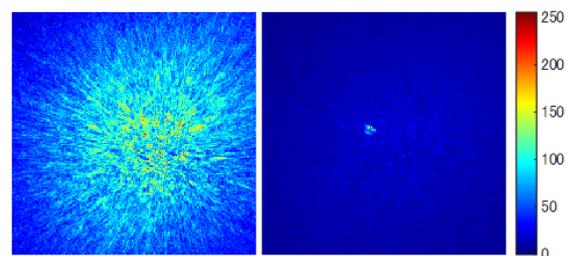


Fig. 3 Transmission images of ultrashort pulses before (left) and after (right) optimization of the wavefront of the input pulses.

【参考文献】

- [1] I. M. Vellekoop and A. P. Mosk *Opt. Lett.* **32**, 2309 (2007).
- [2] S. M. Popoff *et al. Phys. Rev. Lett.* **104**, 100601 (2010).

速度論的阻害剤による包接水和物生成阻害機構 ならびに不凍タンパク質との比較

岡山大基礎研

○矢ヶ崎琢磨, 松本正和, 田中秀樹

Mechanism of Kinetic Hydrate Inhibitors and Comparison with Antifreeze Proteins

○Takuma Yagasaki, Masakazu Matsumoto, Hideki Tanaka

Research Institute for Interdisciplinary Science, Okayama University, Japan

【 Abstract 】 The mechanism of a typical kinetic hydrate inhibitor (KHI), polyvinylcaprolactam (PVCap), is investigated using molecular dynamics simulations of crystal growth of clathrate hydrate. Water-soluble ethylene oxide is chosen as a guest species to avoid problems associated with the presence of the gas phase in the simulation cell such as slow crystal growth. A PVCap dodecamer adsorbs irreversibly on the hydrate surface when the hydrophobic part of two pendant groups are trapped in open cages at the surface. The amide hydrogen bonds make no contribution to the adsorption. PVCap can bind to various planes of sI hydrate. This is in contrast to antifreeze proteins, each of which usually prefers a specific plane of ice. The trapped PVCap gives rise to necessarily the concave surface of the hydrate. The crystal growth rate decreases with increasing the surface curvature, indicating that the inhibition by PVCap is explained by the Gibbs-Thomson effect.

【序】天然ガスのパイプラインの中で包接水和物が生成してパイプを詰まらせてしまうという問題が古くから知られている。これを防ぐ手段の一つが速度論的阻害剤と呼ばれる水溶性のポリマーである[1]。実験により、微量の速度論的阻害剤が包接水和物の界面に吸着することで、結晶成長速度を大きく減少させることが示されている。しかしながら、阻害剤がどのように吸着するのか、そしてなぜ吸着により成長が遅くなるかはいまだ明らかとなっていない。本研究では、水溶液中で結晶成長する包接水和物に阻害剤が吸着する過程の分子動力学シミュレーションを行い、その機構を解析する。

寒冷地の生物の細胞内には、その細胞の氷化を防ぐ不凍タンパク質が含まれていることがある。不凍タンパク質は、包接水和物の速度論的阻害剤と同様に、氷の表面に吸着し、その成長を遅延させるという効果がある[2]。不凍タンパク質に関する既存の研究と、我々の包接水和物のシミュレーション結果を比較することで、水を主成分とした結晶への分子の吸着、ならびにそれによる結晶成長阻害についての包括的な理解を目指す。

【方法】初めに、水 35328 分子とゲスト 6144 分子からなる I 型の包接水和物の構造を用意する。セル長は約 $10 \times 10 \times 14$ nm である。系の 1/4 を拘束して 900 K の NVT MD を行うことで、包接水和物と水溶液の共存状態を作る。水溶液には包接水和物の {011} 面が露出している。この面は、実験により最も安定で成長が遅い面であることが知られている。水溶液の中に、典型的な速度論的阻害剤である PVCap の 12 量体を二つ挿入したものを初期構造とする。ゲスト分子には水溶性のエチレンオキシド(EO)を用いる。これにより、遅い結晶成長や、両親媒性である PVCap の気液界面への偏在とい

った、気相の存在に由来する計算上の問題を回避することが可能となる[3]。水の相互作用には TIP4P/Ice モデル、EO には OPLS-UA をもとに我々が改良したモデルを用いる。この組み合わせによる EO ハイドレートの融点は 279 K であり、実験値 284 K と非常に近い。PVCap の分子内相互作用と LJ 相互作用には OPLS-AA を用いる。OPLS の電荷をそのまま使うと、実験事実と異なり PVCap が水中で凝集してしまうことが明らかになったため、B3LYP/6-31G(d, p)レベルの ESP 電荷を用いることにした。溶媒効果は連続誘電体モデルで取り込んでいる。MD シミュレーションはすべて 1 bar、276 K で行われる。

【結果・考察】シミュレーションにより、多くの場合、阻害剤の二つのペンダント基の疎水部分が包接水和物の表面にある開いた籠構造に吸着することで、不可逆な吸着となることが明らかになった。一方、阻害剤の親水基は吸着には寄与しない。これは、疎水部のエントロピー的な安定性により吸着するという、我々の以前の自由エネルギー計算の結果と対応している[4]。包接水和物の{011}面に吸着した速度論的阻害剤の向きはばらばらである。これは、阻害剤が様々な結晶面に吸着ができるということを示しており、氷の特定の面にだけ吸着する不凍タンパク質とは対照的である。表面にトラップされた阻害剤のペンダント基の間隔に特定のパターンはなく、これも、吸着サイトに一定間隔で側鎖(Thr)が並んでいる不凍タンパク質とは対照的である。したがって、速度論的阻害剤の包接水和物への吸着は、不凍タンパク質の氷への吸着と比べると、非常に柔軟であるといえる。様々な水溶性分子やポリマーが包接水和物の生成を阻害することが知られている。本研究の結果は吸着過程の柔軟性がこの多様性の起源となっていることを示唆する。

阻害剤が表面に吸着した状態で結晶成長が進むと、吸着した部位だけが成長できないため、その部分がへこんだ曲面となる。面の曲率が高くなると固体の融点が下がるため、本来の分解温度よりも低くても、曲率がある程度大きくなった時点で結晶成長が止まる。この Gibbs-Thomson 効果による成長遅延効果は速度論的阻害剤と不凍タンパク質に共通のものであり、どちらの系でも低濃度の添加で大きな阻害効果が生じる原因となっている。

【参考文献】

- [1] M. A. Kelland, *Energy Fuels* **20**, 825 (2006).
- [2] H. Nada and Y. Furukawa, *Polym. J.* **44**, 690 (2012).
- [3] T. Yagasaki, M. Matsumoto, and H. Tanaka, *J. Phys. Chem. C* **120**, 21512 (2016).
- [4] T. Yagasaki, M. Matsumoto, and H. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 12079 (2015).

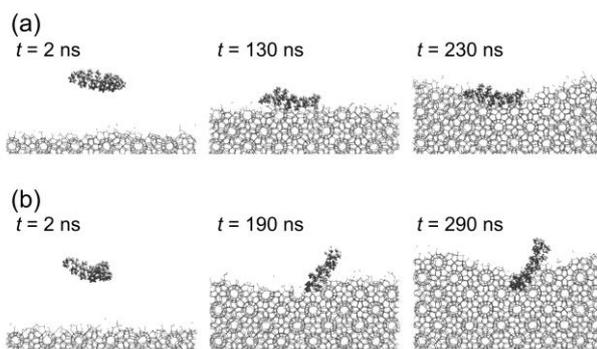


Fig. 1. Adsorption of PVCap on the growing hydrate surface. The polymer backbone is almost parallel to the hydrate surface in (a) while not in (b). The adsorbed PVCap concave the surface in both cases.

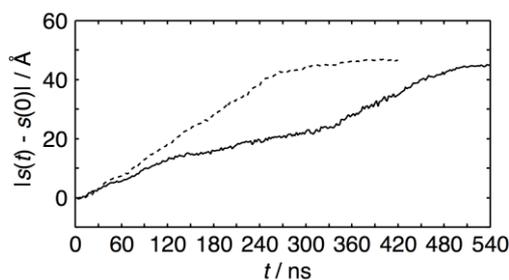


Fig. 2. Time evolution of the position of the surface with (solid) and without (dotted) PVCap.

液中レーザーアブレーションを用いた鉄錯体形成

¹阪大院工, ²東大院総合, ³青学院理工, ⁴阪大レーザー研
○本橋優香¹, 焼山佑美¹, 真船文隆², 岡島元³, 坂本章³, 清水俊彦⁴, 南佑輝⁴,
猿倉信彦⁴, 櫻井英博¹

Formation of iron complex using liquid-phase pulsed laser ablation

○Yuka Motohashi¹, Yumi Yakiyama¹, Fumitaka Mafune², Hajime Okajima³, Akira Sakamoto³, Toshihiko Shimizu⁴, Yuki Minami⁴, Nobuhiko Sarukura⁴, Hidehiro Sakurai¹
¹ Division of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Osaka University, Japan
² Department of Basic Science, School of Arts and Sciences, The University of Tokyo, Japan
³ Department of Chemistry and Biological Science, Aoyama Gakuin University, Japan
⁴ Institute of Laser Engineering, Osaka University, Japan

【Abstract】

Liquid-phase pulsed laser ablation has been recognized as a unique method to generate the corresponding nanoparticle through the rapid cool-down process. However, it is still difficult to control the precise composition. Here we report the liquid-phase pulsed laser ablation of pyrite (FeS₂). In the hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) solution, iron oxides were generated, indicating the metallic Fe particles as a primary product. In contrast, FeS₂ particles were detected when acetone was used as a solvent. The result prompted us to ablate in the presence of a series of coordinating ligand molecules to give the mixture of iron complexes. In particular, the ESI-MS analysis revealed the formation of an iron mononuclear-glutathione complex during the ablation in glutathione solution.

【序】

液中レーザーアブレーションでは、アブレートされた金属が溶液中で急冷されナノ粒子化する。金などの貴金属を用いた場合は、その金属のナノ粒子を与える[1]。一方、鉄などの卑金属を用いた場合、水中では水中もしくは空気中の酸素と結合して酸化物ナノ粒子を与え、有機溶媒中では溶媒が分解し、アブレートされた金属と結合することで炭化物を与えることが知られている[2]。このように、レーザーアブレーションによって生じるナノ粒子は非常に高い反応性を示すため、その組成や形状を制御する方法論が強く望まれる。我々はタンパク質中に含まれ、酸化還元能を有する鉄-硫黄クラスターの生成を目的に、黄鉄鉱 (FeS₂) のアブレーションに着目した。これまで金属硫化物をターゲットとした研究例はなく、アブレーションによってそのまま金属硫化物クラスターとして生成するのか、それとも金属クラスターが生成するのか、またその制御の可能性について研究を行った。

【方法 (実験・理論)】

液中レーザーアブレーションは以下のように実施した。1064 nm Nd:YAG レーザー 30 mJ/cm², 10Hz をフォーカスレンズで集光し、室温空气中で反応溶液 25 mL 中に沈めた黄鉄鉱に対して 1.5-2 mm のスポット径で 10-15 分間照射した。なお、局所的なレーザー照射を避けるためターゲットは溶液中で常に回転させた。また、反応溶液と

しては、1 mM 臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム (CTAB)水溶液、および配位性の有機溶媒としてエタノール、アセトン、その比較にヘキサン、トルエンを使用した。さらに、Fig. 1 に示した各種配位性有機化合物の 200 mM 水溶液についても検討した。その際、pH をそれぞれ示した pKa に合わせた。生成物の同定は、各種分光学的測定及び質量スペクトルを用いて行った。

【結果・考察】

CTAB 溶液中でのアブレーションでは、ヘマタイト型酸化鉄が得られた。これは鉄をターゲットとした時とほぼ同様の結果であることから、この場合はアブレーションによって鉄微粒子が生成し、これが速やかに酸化されることによってヘマタイトが生成したものと考えられる[3]。また、用いたいずれの有機溶媒においても、ヘマタイトが主生成物として生成した一方、配位性有機溶媒であるアセトンを溶媒として用いた場合には、ヘマタイト型酸化鉄ナノ粒子に加え、わずかではあるが硫化鉄ナノ粒子の生成が確認された。従って、配位性分子共存下では、金属鉄粒子ではなく、硫化鉄ナノ粒子が直接生成する可能性があることが示唆された。

そこで次に、種々の配位性有機分子を溶解した水溶液中で検討したところ、グルタチオン(1)、システイン(3)、ジメルカプトこはく酸(5)、メルカプトこはく酸(6)、などの含硫黄有機分子存在下では、酸化鉄ナノ粒子の生成は確認されず、UV-vis スペクトル (Fig. 2)などの結果より、様々な鉄錯体の混合物が得られることがわかった。特に、1

水溶液中でのレーザーアブレーションでは、ESI-MS 測定により、鉄-硫黄結合を有する鉄単核錯体 8 が生成物に含まれていることが確認できた (Fig. 3)。

【参考文献】

- [1] F. Mafune, J. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 12589 (2003).
 [2] V. Amendola, P. Riello, M. Meneghetti, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 5140 (2011).
 [3] 本橋, 焼山, 真船, 岡島, 坂本, 清水, 南, 猿倉, 櫻井, 日本化学会第98春季年会, 4E4-06 (2018).

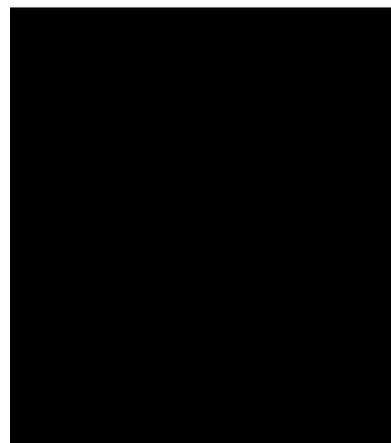


Fig. 1. List of the molecules used in this experiment.

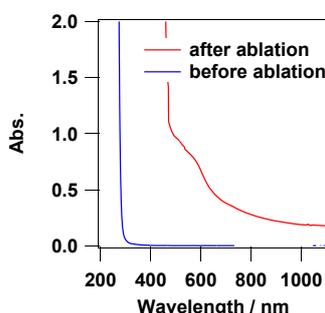


Fig. 2. UV-vis spectrum obtained before and after the ablation in 1.

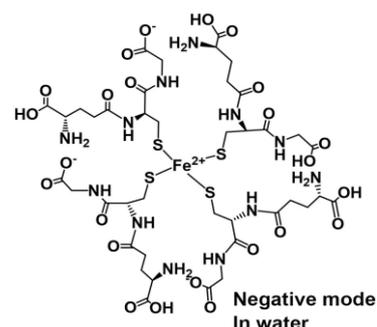


Fig. 3. Plausible molecular structure of the iron complex 8 detected by ESI-MS.

ケイ素セラミックスの摩擦界面で自己形成する 潤滑膜の分子動力学計算解析

¹東北大金研, ²東北大院・工

○大谷優介¹, 許競翔¹, 高橋直己¹, 足立幸志², 久保百司¹

Molecular Dynamics Study on Self-Organized Lubrication Layers Formed at Sliding Interfaces of Silicon-Based Ceramics

○Yusuke Ootani¹, Jingxiang Xu¹, Naoki Takahashi¹, Koshi Adachi², Momoji Kubo¹
¹Institute for Materials Research, Tohoku University, Japan
²Department of Mechanical Systems Engineering, Graduate School of Engineering,
Tohoku University, Japan

【Abstract】 It is known that silicon-based ceramics show low friction coefficient in water. The low friction coefficient has been ascribed to the formation of lubrication layers at sliding interfaces; however, detailed mechanism is still unclear. Thus, we conducted reactive molecular dynamics (MD) simulation and friction experiments. The MD simulations showed that a double lubrication layer consisting of colloidal silica and hydrate layers was self-organized at the sliding interface by hydrolysis reaction. The colloidal silica layer prevents the contact of the surfaces and reduces a friction force, whereas the hydrate layer holds the colloidal silica layer at the sliding interface. The friction experiments also showed that the self-organized double lubrication layer enables silicon-based ceramics to show super low friction coefficient in water.

【序】 水潤滑は油を使用しないため、環境負荷の小さい潤滑手法として注目されている。摺動材料として用いられる炭化ケイ素(SiC)や窒化ケイ素などのケイ素セラミックスは摩擦界面で水と化学反応し、その生成物が潤滑膜となって低摩擦を発現すると考えられている^[1]。しかし、詳細なメカニズムは不明で、より低摩擦な摺動材料設計のためにメカニズムの解明が求められている。

我々はこれまで、第一原理分子動力学法(第一原理 MD)を用い、ケイ素セラミックスの摩擦界面において、酸化膜(SiO₂)の加水分解反応が誘起されることを示した^[2]。これは、潤滑膜形成の初期過程と考えられるが、計算規模の制約から、加水分解反応がどのように潤滑膜の形成に繋がり、摩擦力を低減するかは明らかになっていない。そこで、本研究では反応分子動力学法(反応 MD)を用いた、より大規模な計算と、摩擦実験を行い潤滑膜形成メカニズムと構造の解析を行った。

【方法 (理論・実験)】ケイ素セラミックスの酸化膜を SiO₂ でモデル化し、反応 MD による摩擦シミュレーションを行った。2つの SiO₂ スラブに水を挟み、一方のスラブを摺動させることで、水中での摩擦界面をモデル化した(Fig. 1)。力場には ReaxFF を用いた。摩擦実験はボール・オン・ディスク試験機を用い、水中で行った。試験片にはケイ素セラミックスとして SiC を用いた。

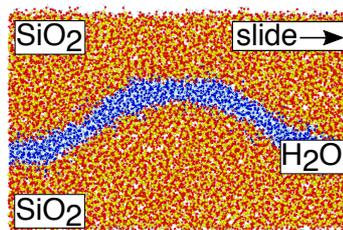


Fig. 1. Simulation model.

【結果・考察】 反応 MD 計算の結果、摩擦の進行とともに、SiO₂ 摩耗粉が水に溶ける様子が見られ(Fig. 2(a))、摩擦力は約 70 nN (0 ps)から約 55 nN (1000 ps)へと減少した。水の数と SiO₂ 中の Si-O-Si 構造を解析した結果、いずれも減少していることがわかった。これは、我々の第一原理 MD で見られた、SiO₂ 表面の加水分解反応、 $\text{Si-O-Si} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si-OH} + \text{Si-OH}$ が起こったことに起因する^[2]。加水分解反応は Si-O 結合を切断し、SiO₂ の化学摩耗を促進する。摩擦後の界面構造を解析するために、Si と水の割合(R)を $R = N_{\text{water}} / (N_{\text{Si}} + N_{\text{water}})$ のように定義した。ここで、 N_{water} と N_{Si} はそれぞれ、H₂O と Si の数である。水の割合(R)のマップ(Fig. 2(b))において、摩擦前(0 ps)の黒($R \sim 0.0$)と黄($R \sim 1.0$)、紫($R \sim 0.2$)の領域はそれぞれ、SiO₂ スラブと水、SiO₂ 表面の吸着水である。摩擦後(1000 ps)、界面の黄($R \sim 1.0$)の領域は橙($R \sim 0.6$)へ変化している。これは、加水分解反応による、表面の Si-O 結合の切断で生じる SiO₂ 摩耗粉が水に溶け、コロイダルシリカを形成していることを示す。また、SiO₂ 内部には紫($R \sim 0.2$)の領域が広がっている。これは、Si-O 結合の切断で疎になった SiO₂ に水が浸透し、水和層を形成したことを示している。以上のことから、摩擦界面ではコロイダルシリカと水和層で構成される二重の潤滑膜が自己形成することで、摩擦力が低減することがわかった。コロイダルシリカ層は表面の接触を防ぐことで摩擦を低減し、水和層は親水性が高いため、コロイダルシリカを摩擦界面に保持する役割があると考えられる。

反応 MD 計算で示された二重の潤滑膜構造の存在を確かめるため、SiC の摩擦実験を水中で行った。摩擦初期では 0.4 程度であった摩擦係数は、時間経過につれて低下し、最終的には 0.01 以下となり、摩擦が極低摩擦状態へ移行した。これは、摩擦中に、潤滑膜が摩擦界面に自己形成したことを示す。摩擦前後の表面の性質を水の接触角(θ)を用いて評価した(Fig. 3)。摩擦前に $\theta \sim 80^\circ$ であった接触角は摩擦後に $\theta \sim 40^\circ$ まで減少した。これは、親水性の潤滑膜が摩擦によって自己形成したことを示す。表面をアセトンで洗浄すると、接触角は $\theta \sim 50^\circ$ まで増加した。これは潤滑膜が除去されたためと考えられる。しかし、接触角は摩擦前($\theta \sim 80^\circ$)よりも低いことから、洗浄で除去されなかった第二の潤滑膜が存在していることが確認できる。その後、試験片を 60~180 分間、大気中におくと、接触角は $\theta \sim 60^\circ$ まで増加した。これは第二の潤滑膜は、大気中において親水性が低下することを示している。以上のことから、極低摩擦を実現する潤滑膜は、除去可能な第一の潤滑膜と、除去不可能で、大気中において親水性が低下する第二の潤滑膜で構成されることが示された。

反応 MD と摩擦実験の結果を比較すると、除去可能な第一の潤滑膜はコロイダルシリカであると考えられる。流体状のコロイダルシリカは容易に除去可能である。一方の除去不可能で、大気中において親水性が低下する第二の潤滑膜は水和層であると考えられる。表面に水が染み込んだ水和層は除去できないが、時間の経過とともに、水和水が揮発し、表面の親水性が低下していく。

以上のことから、ケイ素セラミックスが水中で極低摩擦を示すのは、加水分解によって自己形成される二重の潤滑膜が原因であることがわかった。

【参考文献】

- [1] M. Chen, K. Kato, K. Adachi *Tribol. Lett.* **11**, 23 (2001).
 [2] Y. Ootani, J. Xu, T. Hatano, M. Kubo *J. Phys. Chem. C* **122**, 10459 (2018).

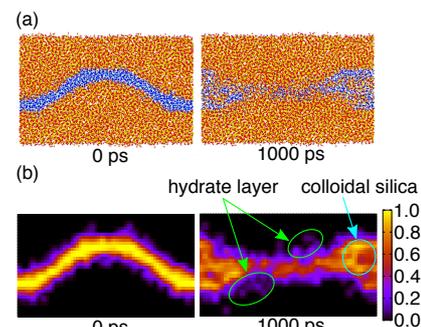


Fig. 2. Snapshot of molecular dynamics trajectory (a) and map of water ratio (R) (b).

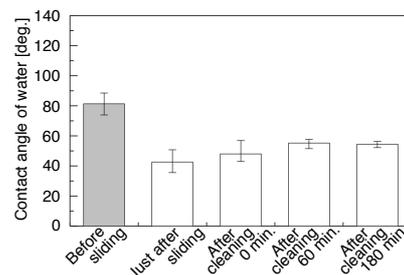


Fig. 3. Contact angle of water dropped on SiC ball surface before and after friction experiments.