

令和 5 年度 防衛装備庁
安全保障技術研究推進制度

研究成果報告書

反応環境下にあるガスの 精密電子状態の研究

令和 6 年 5 月

物質・材料研究機構

本報告書は、防衛装備庁の安全保障技術研究推進制度による委託業務として、物質・材料研究機構が実施した令和5年度「反応環境下にあるガスの精密電子状態の研究」の成果をとりまとめたものです。

0. 研究背景

「2050年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略」が国家を挙げての主要課題として位置付けられ、高い燃焼効率とクリーンな燃焼を実現したエンジンやタービンの開発が注目されている。燃焼は熱と分子の間の複雑な相互作用であり、燃焼室内の燃焼過程の把握、つまり動作中のエンジンやタービン内を流れる燃焼ガスの温度分布、密度分布、圧力分布などの把握は設計上重要な情報である。ところが、燃焼室内は高温であり耐熱材料で覆われているために、一般に外部から燃焼室を測定することは容易ではない。さらに、温度計などの機器の挿入によって燃焼ガスの流れや温度分布に影響を与えてはならない難しさもある。このような状況を打破するコア技術が必要である。

1. 委託業務の目的

物質透過性の高い高エネルギーX線を用いれば堅固な燃焼室内のオペランド測定が可能である。そこで、X線コンプトン散乱法を用いることで、燃焼下にあるガス分子種の反応過程を可視化する技術を開発する。この技術によって、圧倒的に不足している燃焼室内の実測データを提供する道を切り拓き、クリーンな排ガスを実現するエンジンやタービンの設計に貢献することを目指す。本研究課題では、小型モデルエンジン内でのガス分子種の密度分布、温度分布、圧力分布を場所及び時間の関数として明らかにすることで、燃焼過程を可視化することを最終目標とする。

2. 研究開始時に設定した研究目標の達成度

要素課題1-1： コンプトン散乱データを解析するための理論的定式化 (R3-5年)

理論形式が実際に解ける形になっていることを確認すると共に、コンプトン散乱実験の専門家との議論を踏まえて理論構築の土台を固めた。その後、プロジェクトを進めて行く中で取得された実験データを見ながら、理論の汎用性や数学的妥当性を維持しつつも、実験誤差が入っても安定的に理論的解析が進められるよう、実用上有益な理論形式になるように改良を続けた。結果的に、本プロジェクトで得られたデータに関して、すべての数値的解析を実施出来たと共に妥当と思われる結果も得られた。

要素課題1-2： コンプトン散乱データの解析のためのコード開発 (R3-5年)

各分子に対する分子軌道関数は、GAMESSという第一原理計算ソフトを用いて計算した。特に、ソフトの「ブラックボックス」を解読し、得られた波動関数から、第一周期と第二周期の元素からなる任意の分子種に対するコンプトンプロファイルを、現実的な時間内で、かつ有効桁5桁以上の精度で計算するコードを開発した。一方、実験的に測定されたコンプトンプロファイルを解析し、含まれている分子種密度比を求めるコードを開発した。さらに、モデルエンジンで測定された規格化されていないコンプトンプロファイルに対して、燃焼室内の分子種密度、温度、分子種の分圧を決定するコードを開発した。

本プロジェクトの主要課題として、取得したコンプトン測定データから燃焼室でのガス分子種密度、温度、分圧を求める理論的枠組みを構築することであったが、要素課題1-1と合わせて、その目的を達成することができた。

これらの要素課題の実施には紆余曲折や多くの困難を伴ったが、専用の数値的解析装置の環境を用意できたことが功を要して、膨大な試行実験を実施する中で解析精度を徐々に高めると共に、コード開発の方向性を見出し実用に耐えうるものを開発できた。

要素課題2-1： 単一ガス分子種に対するコンプトン散乱実験 (22A期, 22B期, 23B期)

利用可能なコンプトン散乱実験のビームラインは、世界中でも我が国のSPring-8のBL08Wに限られる。そのため、本コンプトン散乱実験そのものは非常にユニークな位置付けである。ただし大型放射光施設を用いるために、実験の実施ごとに課題申請が必要であり、その審査を通過した課題のみに適当なビームタイムが与えられる。その機会は、最大でも年2回である。本プロジェクト期間中、4回の申請機会があり、4回のビームタイムを取得した：2022年7月18—21日(22A期と記す)、2023年1月19—24日(22B期)、2023年7月19—23日(23A期)、2023年11月28日—12月2日(23B期)。この限られたビームタイムの中で、本課題を含めて要素課題4までをすべて実施した。

最大圧力0.98MPa、最大温度300度まで可変なチャンバーの製作をプレテック株式会社に依頼し、ガスを対象としたコンプトン散乱実験を実施できる環境を整えた。最終的なモデルエンジンでの燃焼実験を念頭に、N₂, O₂, CO₂のコンプトンプロファイルを取得した。CH₃OHとH₂Oに対しては、ビームタイムの都合上、実施出来なかった、その代わりに、それらは液体状態でコンプトン散乱実験を行い、プロファイルを測定した。

コンプトン散乱強度は、散乱に寄与するガス分子に含まれる総電子数に比例する、ということが大前提である。それを確認するための実験も行ったが、結果はこの大前提と相容れないように見られた。委託先に何度か確認を依頼したが、納得できるデータの提示はなかった。

要素課題2-2：単一ガス分子種に対するコンプトンプロファイルの検討

要素課題2-1で測定されたコンプトンプロファイルを要素課題1で開発した計算コードで検証した。その結果、十分な一致が得られなかった。理論や計算コードの再検証は無論のこと、文献との比較検討を行った結果、理論や計算コードそのものは正しいと判断して良いと考えられた。むしろ、測定精度とは別の測定系固有の問題（ここでは「分解能」として解析した）が測定データに含まれている可能性が浮かび上がった。今後、委託先での原因究明が望まれる。

要素課題3-1：均一な混合ガス分子種に対するコンプトン散乱実験（22B期）

本要素課題「均一混合ガス分子種に対するコンプトン散乱実験」は、要素課題1で構築した理論が要素課題4で実際に有効に働くかを見極める上で重要な試金石である、と位置付けられる。そのため、要素課題2で製作したチャンバーを活用して、ガスの密度や圧力、温度を制御し、燃焼を伴わない範囲で、CH₃OH+O₂+CO₂およびH₂O+CO₂+N₂の混合ガスに対する実験を実施する予定であった。ところで、ビームタイムの都合上、より制御が行い易かったN₂+CO₂の均一な混合ガスに対する実験に切り替えた。

要素課題3-2：均一な混合ガス分子種に対するコンプトン散乱実験の理論解析

要素課題1で開発した理論的枠組みと計算コードを活用して、要素課題3-1で測定したN₂+CO₂の均一な混合ガスのコンプトンプロファイルを解析した結果、それらの成分比が正確に求められることが分かった。要素課題1で構築した解析手法の妥当性の実験的裏付けを得ると共に、要素課題4を実施するために基礎固めにもなった。

要素課題4-1：小型モデルエンジンに対するコンプトン散乱実験（23A期, 23B期）

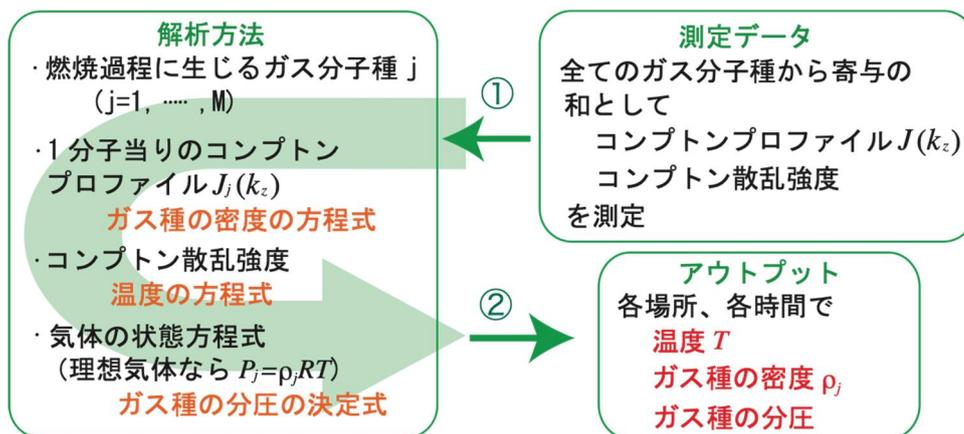
本コンプトン散乱実験に適切と思われる小型モデルエンジンを、塩谷製作所に製作依頼をした。テクノエビー社のX線用デジタルプロセッサ計測装置を用いて、クランク角に分割したコンプトンプロファイルを測定した。モデルエンジンの燃焼室領域を1mm分割でコンプトン散乱強度を測定したところ、場所依存性は小さかった。そこで、燃焼室の中央に着目して、そこでのコンプトンプロファイルをクランク角の関数として測定した。ただし、プロファイルの規格化はされていない。測定データの精度は荒いものの、燃焼前と燃焼後でプロファイルの変化を十分に確認できる精度でデータを取得することに成功した。

また、クランク角の関数としてエンジン筒内の全圧を得るべく、小山ガレージに測定を外注した。その際に、燃焼過程がエンジンの回転数に依存することが判明し、特に9000rpm以上での回転に対してはエンジンの安定的な動作が認められた。

要素課題4-2：小型モデルエンジン内のガス分子種の密度分布、温度分布、圧力分布の可視化

燃焼室中央部で得られたコンプトンプロファイルを要素課題1で開発した計算コードで解析を行った。コンプトンプロファイルの「規格化」は計算コードの安定化によって重要な役割を果たすことが判明し、規格化されていない実験データを安定的に解析することが難しいことが判明した。しかし、いくつかの化学反応パターンを調べる中で、安定的な解が得られるプロセスを見出すことに成功した。その結果は、エンジン内でメタノールの完全燃焼が生じていることを示していた。規格化されていないコンプトンプロファイルの強度、全圧データ、コンプトン散乱強度は散乱に寄与する全電子数に比例する、という3つの情報を用いて、クランク角の関数としてエンジン筒内の温度、密度を求めることに成功した。当初は「分布」を求めることを念頭においていたが、要素課題4-1で分布はほぼ均一であることが判明したために、クランク角依存性として可視化（実際にはグラフ化）することに成功し、本プロジェクトの到達点に達することが出来た。

3. 委託業務における研究の方法及び成果



上図に示したように、コンプトン散乱データからガスの温度、ガス種密度、ガス種分圧を求めるためには、測定されたコンプトンプロファイル $J(k_z)$ やコンプトン散乱強度 I を解析する理論的枠組みが必要になる。上図の①から②のプロセスを可能にする、つまり図中の「緑の矢印を通す」ための理論構築を行うことが、要素課題1である。その結果に基づき、コンプトン散乱によって燃焼室内の温度、ガス分子種の密度、分圧を求めることを要素課題2と3との基礎的実験を踏まえ、要素課題4で実現する。

「2. 研究開始時に設定した研究目標の達成度」に記したような研究成果がえられたが、それらの成果の論文投稿を終えていない。そのため、要素課題1-1から要素課題4-2までの詳細な内容は、別冊に記した。

4. 委託業務全体の成果

4. 1 計画時に想定していなかった成果（副次的成果）や、目標を超える成果

ビームタイムの都合上、要素課題2-1においてチャンバーを用いて CH_3OH や H_2O を気体の状態でコンプトンプロファイルを測定することが出来なかった。そこで、より短時間にデータが取得できる液体状態でプロファイルの測定を行なった。気体に比べて液体では分子密度が大きくなることから、統計精度が非常に良いデータを取得できた。要素課題2-2で理論的に計算したコンプトンプロファイルと測定データとの相違が見られた。理論との相違が、気体だけでなく液体状態で取得したコンプトンプロファイルでも認められることから、実験精度が理論との相違の原因でないと確信する上で多いに役立った。

モデルエンジンの全圧測定を外注した際に、時々、大きなエネルギー放出により、膨張過程での圧力増加と回転数の大きな増加が生じることが報告された。このような異常燃焼はエンジンの不安定化現象の一つであるものの、逆にこれらの異常燃焼に着目してコンプトン散乱の解析を行うことで、エンジンの安定化に向けて電子論的知見が得られる可能性がある。今後の研究の発展の方向性の一つが示唆された。

4. 2 研究課題の発展性（間接的成果を含む）

コンプトンプロファイルの温度依存性が非常に小さいことから、温度を自己無撞着に決定することは不可能であったが、全圧のデータと参照温度を用いることで、燃焼室内の温度、ガス分子種の密度を決定することが出来た。全圧のデータや参照温度は、通常、既知の情報であることから、これらは特殊な要請ではなく十分に汎用性のある方法論であると言える。ただし、モデルエンジンに対するコンプトンプロファイルの解析において、散乱強度を理論的に決定しないといけなかったが、解析が非常に不安定になる症状に見舞われた。燃焼過程を数学的物理的な観点ではなく化学的に考察することで、この不安定性を克服し安定した解析をやり遂げた。しかし、この処方箋が、本プロジェクトを超えてどの程度汎用性があるのか不明である。燃焼反応に対するコンプトン散乱の解析を行う堅固な安定な理論的枠組みを確立するためにも、より汎用性のある理論的枠組みへと発展させる必要がある。

実際のモデルエンジンにおけるオペランド測定を実現し、実際の燃焼反応を同定したと同時に、クランク角の関数として燃焼室での温度、密度、圧力をコンプトン散乱実験によって決定で

きたことは、大きな成果であると考えている。本プロジェクトの目標でもあったが、本成果によって、圧倒的に不足している燃焼室内の実測データを提供する道を切り拓けたと考えている。クリーンな排ガスを実現するエンジンやタービンの設計に貢献する一步になったと言えると思う。しかし、広く社会に普及させるには、解析の安定性を担保するべく更なる研究を行うことが望ましい。その結果、本プロジェクトで開発した理論的枠組み、計算コード、解析コードが「2050年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略」を支える基幹技術の一つとして社会的に広く利用されると考えている。

4. 3 研究成果の発表・発信に関する活動

本研究プロジェクトは、燃焼室での燃焼過程の可視化という大きな目標に向かって、コンプトン散乱技術による解析を可能にする理論的土台の構築を行うものであった。また、コンプトン散乱実験は、本プロジェクト期間中、最大でも4回しか実施出来ない、かつ一回の実験でのビームタイムが3-5日程度に制限される厳しい制約の中で行われた。さらにコンプトン散乱実験は、SPRING-8でのみ実施可能であり、海外を含めた他の施設におけるビームタイム申請も行って多くのデータを短期間に取得することも、原理的に不可能であった。このような性格上、本プロジェクト期間中に、多くの研究成果を発表・発信することを期待できる課題ではなかった。むしろ、本プロジェクトの到達点に達した今、まさにこれから研究成果の発信を行う段階である。環境問題への世界的な関心が高い現状において、本研究成果は多くの人の興味関心を惹くものであると期待している。まずは、多くの科学者の関心を惹くような雑誌に、本研究成果を発表することに努めたい。

5. プロジェクトの総合的推進

5. 1 研究実施体制とマネジメント

本成果報告書に記したように、本プロジェクトをほぼ完遂するに足る状態に仕上げる事が出来たことは、本研究の実施体制が適切であったこと、マネジメントがうまく機能した証拠である。特に、委託先では限られたビームタイムの中、本プロジェクトに必要なデータを取得して頂き、その努力に多いに敬意を表したい。ただし、マシンタイムの都合などによる円滑なデータのやり取りが出来ない場面が生じることがあった。この点は、マネジメントの改善の余地があったと言える。

5. 2 経費の効率的執行

実質2年半という短期間で本プロジェクトを実施するために、経費は適切にかつ効果的に使われたからこそ、本研究成果が得られたと考えている。また、委託先にて3年目の経費の一部を、全圧測定の外注経費に回した点は、時間的にも懸命な判断であったと考えている。この判断を行ったために、モデルエンジンの解析結果を示すことが出来た。

6. まとめ、今後の予定

本プロジェクトでは、予定したすべての計画を実施し、モデルエンジンでの燃焼過程の可視化に成功した。解析はすべて終了し、かつ解析結果も得られている。一方で、委託先で取得したデータに関して、コンプトン散乱強度の比例係数の実験的確認、要素課題2-2で判明した「分解能」が大きい点の理解、モデルエンジンの燃焼室内の他の場所での数値データの提供を委託先に求め、より完全な形にして論文投稿を行いたい。

7. 研究発表、知的財産権等の状況

(1) 研究発表等の状況

種別	件数
学術論文	該当なし
学会発表	1件
展示・講演	該当なし
雑誌・図書	該当なし
プレス	該当なし
その他	該当なし

(2) 知的財産権等の状況

「該当なし」

(3) その他特記事項

「該当なし」