

# しょうとつ



**THE ATOMIC COLLISION  
SOCIETY OF JAPAN**

## 原子衝突学会賛助会員(五十音順)

アイオーピー・パブリッシング・リミテッド (IOP英国物理学会出版局) <http://journals.iop.org/>

Institute *of* **Physics**

アステック株式会社

<http://www.astechcorp.co.jp/>

**ASTECH**  
CORPORATION

アドキャップバキュームテクノロジー株式会

<http://www.adcap-vacuum.com>

**ADCAP**

有限会社 イーオーアール

<http://www.eor.jp/>



**Electronics Optics Research Ltd.**

株式会社 オプティマ

<http://www.optimacorp.co.jp/>

Optima Corp.

カクタス・コミュニケーションズ株式会社

<http://www.editage.jp>  
<http://www.cactus.co.jp>

**ed|tage**

Helping you get published

キャンベラジャパン株式会社

<http://www.canberra.com/jp/>



**CANBERRA**

クリムゾンインタラクティブプライベートリミテッド

<http://www.enago.jp/>  
<http://ulatus.jp/>  
<http://www.voxtab.jp/>

**enago™**

株式会社 サイエンス ラボラトリーズ

<http://www.scilab.co.jp/>



**株式会社 サイエンス ラボラトリーズ**

真空光学株式会社

<http://www.shinku-kogaku.co.jp/>



スペクトラ・フィジックス株式会社

<http://www.spectra-physics.jp/>



ソーラボジャパン株式会社

<http://www.thorlabs.jp/>



ツジ電子株式会社

<http://www.tsujicon.jp/>



株式会社東京インスツルメンツ

<http://www.tokyoinst.co.jp/>



株式会社東和計測

<http://www.touwakeisoku.co.jp/>



株式会社トヤマ

<http://www.toyama-jp.com/>



株式会社 ナバテック

<http://www.navatec.co.jp/>



仁木工芸株式会社

<http://www.nikiglass.co.jp/>



伯東株式会社

<http://www.g5-hakuto.jp/>



丸善株式会社

<http://kw.maruzen.co.jp/>



丸菱実業株式会社

<http://www.ec-marubishi.co.jp/>

**丸菱実業株式会社**

MARUBISHI CORPORATION

株式会社 ラボラトリ・イクイップメント・コーポレーション

<http://www.labo-eq.co.jp/>



# しょうとつ

## 第10巻 第4号

### 目次

(シリーズ)	宇宙と原子 第八回	原子も歪む超強磁場 —地球磁場の強さが一兆倍になったら—	市川 行和	... 78
(シリーズ)	短波長自由電子レーザーによる原子分子光物理 極紫外 FEL 光による希ガスクラスターの多光子イオン化と脱励起		永谷 清信, 福澤 宏宣, 上田 潔, 八尾 誠	... 81
(解説)	炭素ナノ構造体の世界	—クラスターからフラーレン, ナノチューブへ—	鈴木 信三	... 90
(原子衝突のキーワード)	ミー散乱		神野 智史	... 99
(談話室)	福島原子力発電所事故に伴う放射能汚染調査に関わって		木野 康志	...100
	会長から細則変更についての提案		庶務幹事	...103
	2013年真空・表面科学合同講演会・第33回表面科学学術講演会・ 第54回真空に関する連合講演会 講演募集のお知らせ			...103
	2013年度日本物理学会科学セミナー「宇宙における物質の起源と進化」のお知らせ			...103
	国際会議発表奨励事業に関するお知らせ		庶務幹事	...104
	「しょうとつ」原稿募集		編集委員会事務局	...105
	ユーザー名とパスワード			...105

# 「宇宙と原子」

## 第八回 原子も歪む超強磁場

### —地球磁場の強さが一兆倍になったら—

市川行和

yukitikawa@nifty.com

平成 25 年 4 月 24 日原稿受付

宇宙にはいたるところに磁場がある。ただしその強度は平均的には弱い(太陽表面で  $10^4$  T , 銀河系全体で  $10^{-10}$  T 程度)。一方宇宙の大部分はプラズマ状態にある。このプラズマと磁場の絡み合いがさまざまな構造を作り出し、特異な現象(たとえば、太陽フレア)を引き起こす。

磁場を含んだプラズマは第ゼロ近似では理想的磁気流体力学に従う。すなわち磁場はプラズマに凍結しており、プラズマが動けば磁場も動き、その逆もある。プラズマ状態にあるガスが重力収縮すると磁場も収縮しその強さが増す。磁場をもつ星が収縮すると、磁束の保存からその磁場の強さは星の半径の二乗に逆比例して強くなる。軽い(太陽質量程度の)星は進化の最終段階で白色矮星になるが、その半径は地球( $6.38 \times 10^3$  km)程度である。重い星は超新星爆発を起こして中性子星となり、その半径は 10 km とされている。太陽(半径  $6.96 \times 10^5$  km)の平均磁場を  $10^4$  T 程度とすると、白色矮星、中性子星それぞれは 1 T,  $10^6$  T の平均磁場をもつことになる。太陽でも黒点では  $10^1$  T 程度の強い磁場が存在し、白色矮星では  $10^5$  T , 中性子星では  $10^8$  T の磁場が存在することがすでに確認されている。地球磁場は  $10^5$  T であるから、その 1-10 兆倍の磁場が宇宙には存在するのである。

以上のことからわかるように磁場中の原子の振る舞いを知ることは天体物理にとって重要なことである [1]。磁場が弱いときはいわゆるゼーマン効果でスペクトル線は分裂する。太陽黒点のスペクトルの詳しい観測からゼーマン効果を見つけ、太陽に磁場があるのがわかったのが 1908 年であり、これが宇宙に磁場があることが分かった

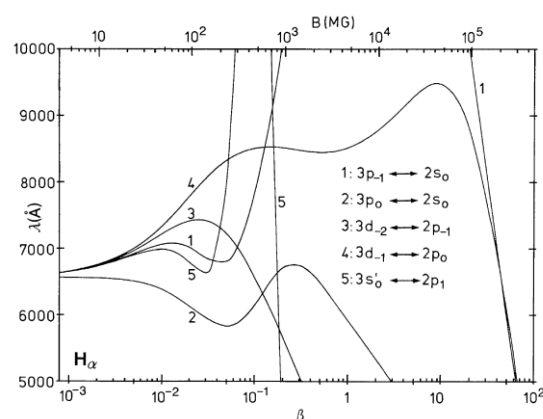


図 1: 水素  $H\alpha$  線の磁場による分裂の様子の一部。各線に対応する遷移は表中に示してある。横軸は磁場の強さで上部の目盛は絶対値 ( $1 \text{ MG} = 10^2 \text{ T}$ ) , 下部の目盛は  $2 B_{\text{au}}$  を単位とする相対値である。(文献 [3] より ESO の許可を得て転載)

最初である。

一般に磁場中の電子は磁力線に巻きついてサイクロトロン運動をする。その回転の振動数は

$$\omega_c = eB/m_e$$

で与えられる。ここで  $e$  および  $m_e$  はそれぞれ電子の電荷の絶対値および質量である。量子論では磁場に垂直な平面内の運動が量子化され離散的なエネルギーを持つようになり(ランダウ準位), その準位間のエネルギー差は

$$E_c = \hbar\omega_c$$

となる。これは磁場中の電子がもつエネルギーの目安をあたえる。原子内の電子に原子核がおよぼすクーロン相互作用のエネルギーは 1 原子単位(27.1 eV)である。そこで  $E_c$  が 1 原子単位程度になると磁場の力と核からの力とが同程度にな

り、それ以上に磁場が強くなると磁場の効果が勝る。  $E_c$  が 1 原子単位となるときの磁場の強さは

$$B_{\text{au}} = 2.3505 \times 10^5 \text{ T}$$

であり、磁場(磁束密度)の原子単位として知られている。そこでこの値よりも磁場が強ければ、原子内電子の運動は大きくゆがむ。

強い磁場の中での原子の構造については詳しい計算がある。磁場の効果は主に以下の 2 点である。

- (1) 原子内電子の束縛が強くなる
- (2) 原子は磁力線の方向に細長く伸びた構造をとる

水素原子についての Kravchenko ら [2] の計算によると  $B = B_{\text{au}}$  のときに、電子の束縛エネルギー(磁場は  $z$  方向にかかっている。また、下記のようにスピン依存性は無視する)は基底状態  $1s_0$  ( $n=1, l=0, m=0$ ) で 0.831 au ( $B=0$  では 0.5 au), 励起状態  $2s_0$  ( $n=2, l=0, m=0$ ),  $2p_0$  ( $n=2, l=1, m=0$ ),  $2p_{-1}$  ( $n=2, l=1, m=-1$ ) でそれぞれ 0.160 au, 0.260 au, 0.457 au (いずれも  $B=0$  では 0.125 au)である。なお、 $2p_1$  ( $n=2, l=1, m=1$ ) はこのような強磁場では束縛状態とならない。文献 [2] ではスピンを無視した計算を行っているが、磁場中の電子はスピンの  $z$  成分に比例した磁気モーメントをもちそれと磁場との相互作用からくるエネルギーをもつ。しかしスピンの  $z$  成分は(非相対論の範囲では)核のクーロン力では変化しないのでこのエネルギーはすべての準位に加わる定数となる。以下の議論では遷移の波長を問題にするのでこの定数は影響しない。

以上のようにエネルギー準位は磁気量子数に強く依存するので、スペクトル線は複雑に分裂する。たとえば  $H\alpha$  線( $n=3 \rightarrow 2$  に伴う発光。磁場がないときの波長は  $6565 \text{ \AA}$ )は 15 本に分かれる。そのうちの 5 本について磁場による波長の変化を示したのが図 1 である [3]。この 5 本は磁場の強さの関数として極値を持つ。その極値の近くでは磁場が変わっても発光線の波長はあまり変化しない。天体の磁場は決して一様ではなく、時間的にも変動している。それに対応して出てくる光のスペクトルも変動する。しかしこの極値の付近では磁場の変化に対して鈍感なので、観測にかかりやすい。なお文献 [3] には発光線の強度も

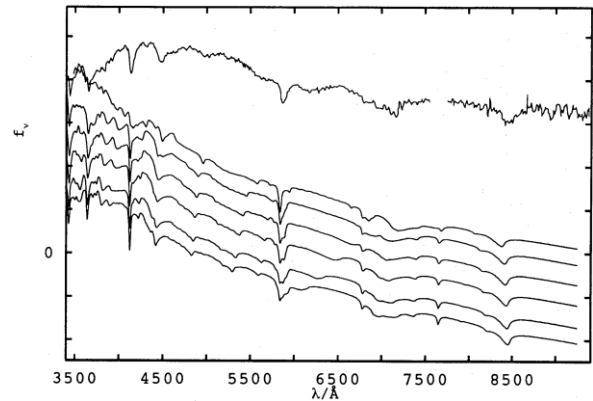


図2: 白色矮星 Grw+70° 8247 のスペクトル。1 番上の曲線は観測値、以下はモデル計算で上から 2.80, 3.10, 3.20, 3.30, 3.40, 3.50  $\times 10^4$  T の磁場がある場合である。縦軸は光の強度の相対値(線形目盛)で、0 は観測値に対応し、計算値は見やすいようにゼロ点をずらして描いてある。(文献 [5] より ESO の許可を得て転載)

計算してある。

白色矮星の分光観測は古くから行われている。Wickramasinghe と Ferrario [4] は 2000 年にそのまとめを報告しているが、その中には 65 個の白色矮星が記載されている。それらのもつ磁場は  $3 \times 10^0 - 1 \times 10^5 \text{ T}$  にわたっている。一例として図 2 に Grw+70° 8247 という番号がついている白色矮星のスペクトルをモデル計算と比較して示す [5]。モデルは水素大気を仮定し、磁場の強さをいろいろに変えて計算したものである。連続スペクトルで決まる全体の形はともかくとして、線スペクトル(大気による吸収に相当する)の構造はモデル計算で良く再現されている。たとえば、 $5900 \text{ \AA}$  付近の強い吸収線は図 1 の  $3p_0 - 2s_0$  に相当するものである。最も観測に合う計算から磁場の強さは  $3.20 \times 10^4 \text{ T}$  とされた。

図2でスペクトルの全体の形がモデルと合わないのは磁場中における水素原子の光電離の計算が困難なためとされている。強い磁場中に置かれた水素原子の連続状態の波動関数を決めるのは大変むずかしい。 $r \rightarrow \infty$  における電子は強い磁場の中の自由電子に近づく。すなわちそこでは磁場に巻きついた状態を表すいわゆる Landau 準位の影響を受ける。その影響は電子のエネルギーによって微妙に異なり、光電離断

面積は複雑になる。現在では詳しい計算がなされているが、白色矮星のスペクトル解析に応用された例は見当たらない [6].

中性子星の中には普通の星と組んで連星系をなしているものがある。相手の星の周囲にあるガスが中性子星の強い重力に引かれてはげしく落ち込み、ガス粒子同士の摩擦で高温になると X 線を発生する。強い X 線を出している星の多くはこれである。X 線のエネルギーが、中性子星の磁場に巻きついている電子のサイクロトロンエネルギーに一致すると、共鳴して X 線は吸収される。宇宙からやってくる X 線のスペクトルにそのような共鳴による吸収(サイクロトロン吸収)が観測されることがある [7]。共鳴が観測される波長は一つではなく高調波が観測されることもある。それはこの吸収がサイクロトロン共鳴によるものであることの証拠になる。なお、これまでにサイクロトロン共鳴の観測されている磁場の強さはおおむね  $10^8$  T の程度である。

## 参考文献

- [1] A.R.P. Rau, *Astronomy-Inspired Atomic and Molecular Physics* (Kluwer 2002) Chapter 4.
- [2] Yu.P. Kravchenko, M.A. Liberman and B. Johansson, *Phys. Rev. A* **54**, 287 (1996).
- [3] G. Wunner et al., *Astron. Astrophys.* **149**, 102 (1985).
- [4] D.T. Wickramasinghe and L. Ferrario, *Pub. Astron. Soc. Pacific* **112**, 873 (2000).
- [5] S. Jordan, *Astron. Astrophys.* **265**, 570 (1992).
- [6] L.B. Zhao and P.C. Stancil, *Phys. Rev. A* **74**, 055401 (2006).
- [7] 最近の例では T. Yamamoto et al., *Publ. Astron. Soc. Japan* **63**, S751 (2011).



## 短波長自由電子レーザーによる原子分子光物理 極紫外 FEL 光による希ガスクラスターの多光子イオン化と脱励起

永谷清信<sup>1</sup>, 福澤宏宣<sup>2</sup>, 上田潔<sup>2</sup>, 八尾誠<sup>1</sup>

1 京都大学 大学院理学研究科 〒606-8502 京都市左京区北白川追分町

2 東北大学 多元物質科学研究所 〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

nagaya@scphys.kyoto-u.ac.jp

平成 25 年 5 月 25 日原稿受付

数個から数万個程度の原子が凝集したクラスターは、高強度自由電子レーザーとの相互作用で孤立原子と大きく異なる振る舞いが見られる。本稿では我々のグループで行ってきた、SPring-8 Compact SASE Source 試験加速器でのクラスター実験から得られた主な知見を紹介する。バルクとほぼ同じ原子数密度で構成原子が凝集しているクラスターでは、多光子吸収が容易に起こることに加えて、生成した多数の電子・イオンが相互作用することでナノプラズマの生成をはじめとした興味深い状態が実現されていることが実験から示唆されている。ここでは主に、極紫外自由電子レーザー照射によってクラスターがイオン化する過程と、生成した電荷の振る舞いについて議論する。

### 1. はじめに

X 線レーザーを目指して開発が進められてきた自由電子レーザー(Free electron laser 以下 FEL と略す)光源は、今世紀始めにドイツの FLASH [1] でユーザー利用が始まったことを皮切りに、SPring-8 Compact SASE Source (SCSS) 試験加速器 [2] (日本), Linac Coherent Light Source (LCLS) [3] (米国), SPring-8 Angstrom Compact free-electron LASer (SACLA) [4] (日本)と利用可能な施設の増加と共に波長領域の拡大が進み、今日では極紫外から X 線にいたる短波長のレーザー光が利用可能となっている。FEL はコヒーレンス、短パルス、高強度といった特徴を有しており、FEL 単一パルスによる生体分子やナノ粒子のシングルショット構造解析 [5-7] を可能とする光源として、基礎的な興味に留まらず工学、医学、薬学まで含む広い分野で注目を集めている。原子・分子・クラスターなどの気相試料を対象とした分野でも、その高光強度を用いた非線形光学現象の探索 [8-17] や、短パルスを活かした高速分光 [18,19] などといった研究が、紫外から X 線に及ぶ短波長領域で開拓されつつある。

一方で、FEL の供する高強度光は、吸収断面

積の小さな X 線領域においてさえも著しい多光子過程を誘起する事ができる。この事実は、従来光源では困難であった高エネルギー光子による非線形光学現象の観測を可能とする反面、FEL 照射によって深刻な損傷が起こることを示しており、目的とする実験によっては FEL による試料損傷が大きな影響を及ぼすことが容易に推測される。我々のグループでは、短波長 FEL と物質の相互作用の素過程を理解することが FEL 利用実験の高度化を進める上でも重要であるとの認識の下に、「クラスター」に着目して FEL と物質の相互作用の研究を進めてきた。数個から数万個程度の原子・分子が凝集したクラスターは原子・分子と凝縮系を橋渡しする系であり、サイズ依存性を詳細に検討することで、原子から凝縮系に至る物質と光の相互作用について包括的な理解が得られる。また、真空中に孤立したクラスターではエネルギー散逸の経路が限られており、FEL 照射によって放出される荷電粒子や光子を計測することで、光吸収から緩和に至る反応経路の詳細な検討が可能と期待される。

このようなクラスターは、FEL 利用研究の初期から重要な試料として研究が進められており、原子・分子とは異なる興味深い振る舞いが観測さ

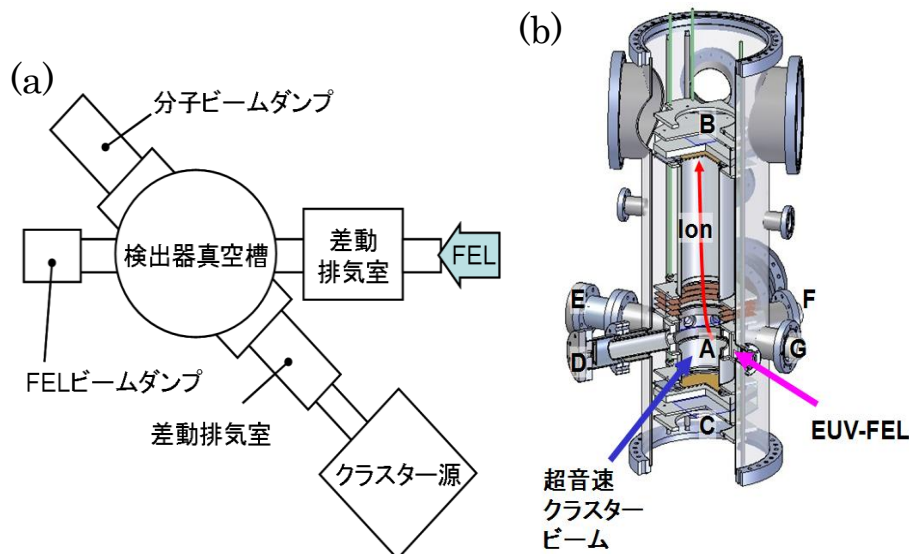


図 1: (a) 実験装置の配置模式図. (b) 検出器真空槽の断面図. A:イオン化領域, B,C:六角形型ディレイライン検出器, D~G:飛行時間型電子分光器. E および G は FEL の偏光方向に対して 54.7 度(magic angle), D と F は 0 度方向に設置した.

れている. 顕著な例として, FLASH の前身である DESY の TESLA test facility において波長 100 nm, 集光強度が最大で  $7 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$  の FEL パルスを用いて Xe クラスターを試料に実験が行われ, 非常に高い価数でかつ keV におよぶ高い運動エネルギーを有するイオンの生成が観測された [16]. レーザー電場中の電子が受け取るエネルギーの指標である ponderomotive energy は波長の自乗に比例し, 波長 800 nm の赤外波長領域では  $10^{14} \text{ W/cm}^2$  程度の光強度で数 eV を超え, レーザー電場によるトンネルイオン化や逆制動輻射などを経ることでクラスターが効率的なエネルギー吸収を起こすことが知られている [20]. 一方, 波長 100 nm での ponderomotive energy は, 同じく  $10^{14} \text{ W/cm}^2$  程度の光強度でも高々 100 meV 程度であり, 実験で見られた高エネルギー多価イオン生成は困難であると考えられていた. このような極紫外 FEL とクラスターの相互作用について理解するために, 原子数が数百から数万に及ぶクラスターを取り扱うことが可能な計算手法の開発が実験の進展と共に精力的に進められている [21-24]. これまでの研究から, クラスターへの FEL パルス照射によるナノプラズマ生成 [25] や, ナノプラズマ中での逆制動輻射過程 [26], 多体衝突によるエネルギー緩和過程 [27] などが提唱され, 短波長 FEL と物質の相互作用について理解が進められてきている.

日本の SCSS 試験加速器が供する波長 50~60 nm の極紫外光は, ほぼすべての物質で第一イオン化ポテンシャル近傍の吸収断面積の大きな波長領域に当たり, 多光子過程を研究する上で大きな利点を有している. 我々は, SCSS 試験加速器で FEL 利用技術の開発を進めると共に, クラスターと FEL の相互作用の理解を目指して, FEL 照射によって放出されるイオンや電子の分光実験を進めてきた. 本稿では SCSS 試験加速器での実験手法の概要を紹介した後, 興味深いいくつかの結果について紹介する. まず, クラスターで観測された「イオン化の抑制効果」について, イオンスペクトルと電子スペクトルの双方の結果を紹介する. また, 高強度 FEL を巨大なキセノン・クラスターに照射した際に顕著となる「電荷の分布の不均一性」について述べた後, 最後に「クラスター中での電荷移動」について, コアーシェルクラスターを用いて評価した試みについて紹介する.

## 2. 実験方法

図 1(a)に実験装置の模式図を示す. 装置は電子・イオン検出器を格納する検出器真空槽と, パルスクラスター源の為の生成真空槽に加えて, 検出器真空槽を極高真空( $< 10^{-8} \text{ Pa}$ )に保つための複数の差動排気真空槽から構成されている. FEL 側の差動排気真空槽には, 散

乱光の抑制のために複数のスキマーを設置している。SCSS 試験加速器の供する波長領域は大きなイオン化断面積を有するため、高強度の FEL によって僅かな残留ガスからも無視出来ないバックグラウンド信号が生じる。このために、実験時の検出器真空槽は  $10^{-8}$  Pa 以下の十分に低い圧力に保っている。検出器真空槽には、イオンの三次元運動量分光器、飛行時間型電子分光器を備え(図 1(b)), 原子・分子・クラスターの計測に対応している。それぞれの分光装置の特徴について簡単に記述する。

イオン検出に用いる三次元運動量分光器では、イオン化領域で生成されたイオンを電場によって加速し、六角形型ディレーライン検出器(RoentDek HEX80 または HEX120)により検出する [28]。ディレーライン検出器はイオンの飛行時間と検出面内の座標を同時に検出可能であり、これにより生成するイオンの三次元運動量を決定する。イオン検出時には、信号をパルス波形のまま高速デジタイザ(Acqiris DC282)で取り込み、保存した波形のソフトウェア処理によりパルス検出時間を求め、それぞれのイオンについての飛行時間と検出位置を得ることができる [29]。このようなアナログ信号処理によって、同一の FEL パルス照射で放出された百個程度のイオンについても三次元運動量の計測が可能となり、特に多数のイオンが同時に放出されるクラスター実験で強力な手段となっている。三次元運動量分光計とは独立に 4 本の飛行時間型電子分光器を備えており、field free 条件で電子スペクトルの計測も可能である。2 本は直線偏光 FEL 光の電気ベクトルの向きに対して  $0^\circ$  方向、残る 2 本は magic angle ( $54.7^\circ$ )に配置されている。いずれの計測でも、施設から供与されるタグ信号を用いて、FEL ショット毎の

強度情報を付加する。

クラスター源には、極低温で動作可能である Parker Instrum.社製の電磁バルブ(Series 99) [30] を使用し、パルスバルブを 4 本の銅製ロッドを介して液体ヘリウム冷却可能なコールドユニットに接続することで、常温から 10 K 程度までの間で温度制御が可能である [31]。クラスターサイズの制御は、ノズルの温度および噴出ガスの圧力で調整し、クラスター源側の差動排気室に設置した 4 象限のブレードスリットで、クラスタービームの成形およびイオン化領域の粒子数の制御を行っている。

FEL の集光には、球面多層膜鏡(東北大学多元研製あるいは LBNL 作製、集光径  $5 \mu\text{m}$ : 設計値)と焦点距離 1 m の斜入射鏡(ビームラインに常設、集光径  $13 \mu\text{m}$ )を実験によって使い分けている。集光径は異なるものの、FEL パルスのエネルギー、ミラーの反射率、集光径などを考慮して見積もられた集光点での光強度は、いずれも最大で  $10^{14} \text{ W/cm}^2$  程度である。

### 3. アルゴン・クラスターにおけるイオン化の抑制効果

既に述べたとおり波長 50~60 nm の光は、ほぼ全ての物質の第一イオン化エネルギーに相当し、大きなイオン化断面積を有するため、集光強度  $10^{13} \text{ W/cm}^2$  を超える高強度 FEL の照射により単一の原子でさえ多数の光子を吸収して多価イオンを生成する。一例として、Ar 原子に波長 60 nm、集光強度  $10^{14} \text{ W/cm}^2$  の FEL を照射した実験では、最大 6 価の多価イオンが観測されている [32]。逐次的な光子吸収を仮定した場合、 $\text{Ar}^{6+}$  の生成には一原子あたり 20 個以上の光子吸収が必要となる。

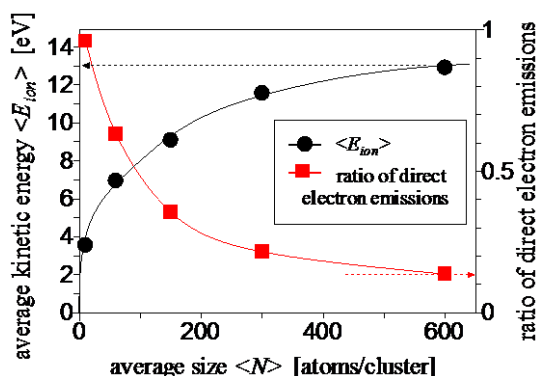


図2: アルゴン・クラスターに、波長 60 nm, 強度  $10^{11}$  W/cm<sup>2</sup> の FEL 光を照射して得られた Ar<sup>+</sup>イオンの平均運動エネルギー(実丸). クラスターで吸収された光子数に対して、直接イオン化により放出される電子数の割合(生成するイオンが一個のみの場合は、生成するイオンの割合に等しい)を四角で示す [33].

我々はまず、FEL 集光強度としては比較的穏やかな  $10^{11}$  W/cm<sup>2</sup> 程度の光を用い、Ar クラスターから生成される子イオンの運動エネルギー分布を光強度やクラスターサイズの間数として計測を行った [33]. このような光強度では、Ar 原子は主に 1 価イオンとなるが、クラスターは容易に多価イオンクラスターとなり、Ar<sup>+</sup>や Ar<sub>2</sub><sup>+</sup>などの多数の 1 価イオンを生成することが確かめられた. また、クラスターから生成するイオンは最大 40 eV 程度までの高い運動エネルギーを持っており、FEL 照射によって多価イオン化したクラスターイオンがクーロン爆発を経て原子様イオンを含む多数の解離イオンを放出していることが示された. さらに、平均クラスターサイズを系統的に変えて実験を行い、それぞれのクラスターサイズで得られた解離イオンの運動エネルギー分布を用いて放出イオンの平均運動エネルギーを求めた. 図 2 の実丸で示すように、計測された放出イオンの平均運動エネルギーがクラスターサイズとともに増加する事、平均エネルギーの増加が平均クラスターサイズ 1,000 程度で飽和する振る舞いなどが見出された. 我々は FEL 照射による光子吸収によりクラスターが得るエネルギーと、生成するイオンの運動エネルギーの関係について考察を行い、1 価イオンのみが放出される場合の吸収光子数と運動エネルギーの関係式を導

いた [33]. 実験で得られた運動エネルギーを用いて 1 個の光子吸収当たり生成するイオン数の見積りをおこなった結果、1 光子あたりに生成するイオン数がクラスターサイズの増大と共に大きく減少すること、即ちクラスターでの光イオン化の抑制が実験から示唆された(図 2 の四角). このような振る舞いは、FEL 照射によって生成したクラスターイオンを更にイオン化する場合には、個々の原子からのイオン化(inner ionization)に加え、クラスター全体が作るクーロンポテンシャルから電子が逃れる(outer ionization)ためのエネルギーが必要となるため、見かけの平均光イオン化断面積が、孤立原子の 1 光子イオン化に比べ著しく減少することを示している. さらに、イオン化に際して、クラスターイオンに多数の電子が一時的に捕獲された状態(ナノプラズマ状態)が生成される事が示唆された. このようなイオン化の抑制に伴うナノプラズマの生成については、32 nm の Ar クラスターの光電子スペクトル計測 [17] からも提唱されているが、我々の結果はそれよりも長波長側である 60 nm の FEL 照射によっても類似の機構によるイオン化が起こっていることを示している. 平均サイズ 150 のキセノン・クラスターを試料とした光強度  $10^{11} \sim 10^{12}$  W/cm<sup>2</sup> の範囲での放出イオンの運動エネルギー計測でも、上記のイオン化抑制効果が明瞭に観測されている [34].

#### 4. 巨大キセノン・クラスターにおける電荷の不均一分布

光強度やクラスターサイズが増大するとイオンスペクトルには大きな変化が現れる. 図 3 に平均サイズ 1 万のキセノン・クラスターに 51 nm,  $10^{13}$  W/cm<sup>2</sup> の FEL を照射して得られた解離イオンの飛行時間スペクトルを示す. このような高い FEL 強度では、単一のキセノン原子さえも多光子吸収を起こして多価イオンを生成する. 飛行時間スペクトルにも、クラスタービーム中にわずかに含まれるキセノン原子に由来する 4 価までのシャープなキセノン多価イオンピークが見られる. 一方でクラスターに由来するブロードなピークは 1 価

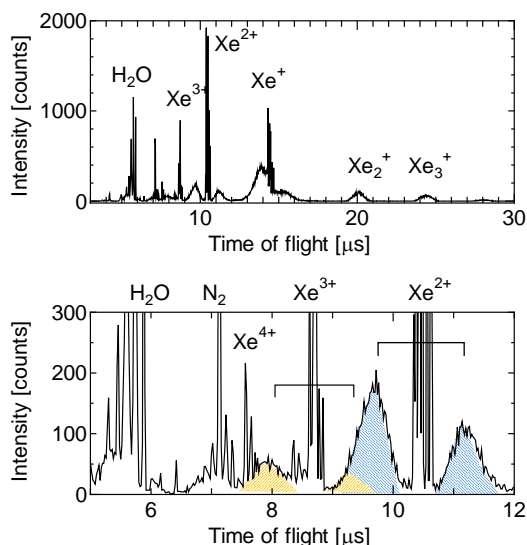


図3: 平均サイズ 10,000 のキセノン・クラスタービームに、波長 51 nm,  $10^{13}$  W/cm<sup>2</sup> の FEL 光を照射して得られた飛行時間スペクトル。(b)は飛行時間 5  $\mu$ s から 12  $\mu$ s の拡大図で、クラスターからの  $\text{Xe}^{2+}$ ,  $\text{Xe}^{3+}$  のピークをそれぞれハッチで示した。

Xe イオンに加えて、ピーク形状の大きく異なる 2 価, 3 価の多価 Xe イオンが見られる。すなわち、2 価と 3 価 Xe イオンのピークは完全に分離した 2 つのピークであるのに対して、1 価イオンピークは巾の広い 1 つのピークを形成している。このようなピーク形状をイオンの運動エネルギー分布に焼きなおすと、クラスターから生成する 2 価 Xe イオンは常に数十 eV 以上の高い運動エネルギーで放出されるのに対して、1 価 Xe イオンは 0 eV から数十 eV にわたる広い分布をもって放出されていることに対応している。クーロン爆発後のイオンの運動エネルギー分布が爆発直前の電荷分布を反映していることを考慮すると、このような運動エネルギー分布の違いは、1 価イオンがクラスター中に一様に分布しているのに対して、多価イオンがクラスター表面に局在しているためであると結論される。このような不均一な電荷分布は、クラスター中の静電エネルギーを考慮すると、クラスターイオン中でのクーロン相互作用エネルギーを最小化するような自己組織的な電荷再配分により生成する結果と考えられる。クラスター中の不均一電荷分布を考えることで、実験で得られた解離イオンの運動エネルギーを定量的にも理解できることが明らかになっている [35]。

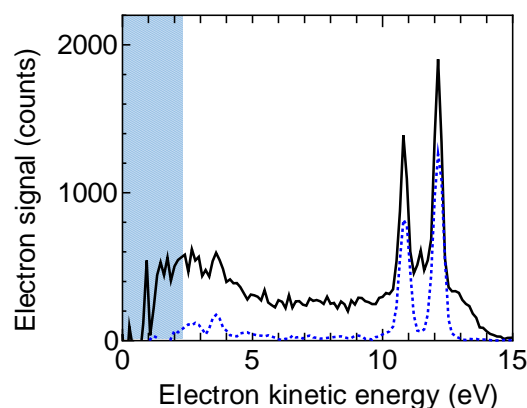


図4: 波長 51 nm, 集光強度  $10^{13}$  W/cm<sup>2</sup> の FEL を用いて得られた電子スペクトル。黒実線は平均サイズ 10,000 のキセノン・クラスター、青点線はキセノン原子のスペクトルを示す。斜線部分は検出器の捕集効率などの原因により、信頼できないデータ区間を示す。いずれも、FEL 偏光方向に対して 0 度に設置した電子分光器を用いて計測した。

## 5.イオン化の抑制効果とクラスターの電子スペクトル

クラスターと FEL の相互作用についてさらに詳細に検討するため、イオン分光と同一のクラスター生成条件で電子スペクトル計測を行った。図 4 に波長 51 nm, 集光強度  $10^{13}$  W/cm<sup>2</sup> の FEL を用いて、平均サイズ 1 万のキセノン・クラスターで得られた電子スペクトルを示す。比較のため、同じ実験条件で得られたキセノン原子の電子スペクトルを点線で示す。イオンの飛行時間スペクトルでも見られたように、実験に使用したクラスタービーム中にはキセノン原子が混じっているため、電子スペクトルにも原子由来の鋭いピークが 11 eV と 12 eV 付近に見られる。一方で、クラスターに由来する電子は 14 eV から 0 eV にわたって広く分布している。10 eV から 14 eV の間に見られる幅の広いピークは、クラスターの 1 光子イオン化の光電子ピークに相当する。クラスターでは構成原子がクラスター中で属するサイト(頂点・辺・面等の表面サイト、クラスター内部など)によって電子束縛エネルギーが異なるため、原子と比べてピーク幅は広がっている [36,37]。これに加えて、FEL 照射により得られた電子スペクトルには、10 eV



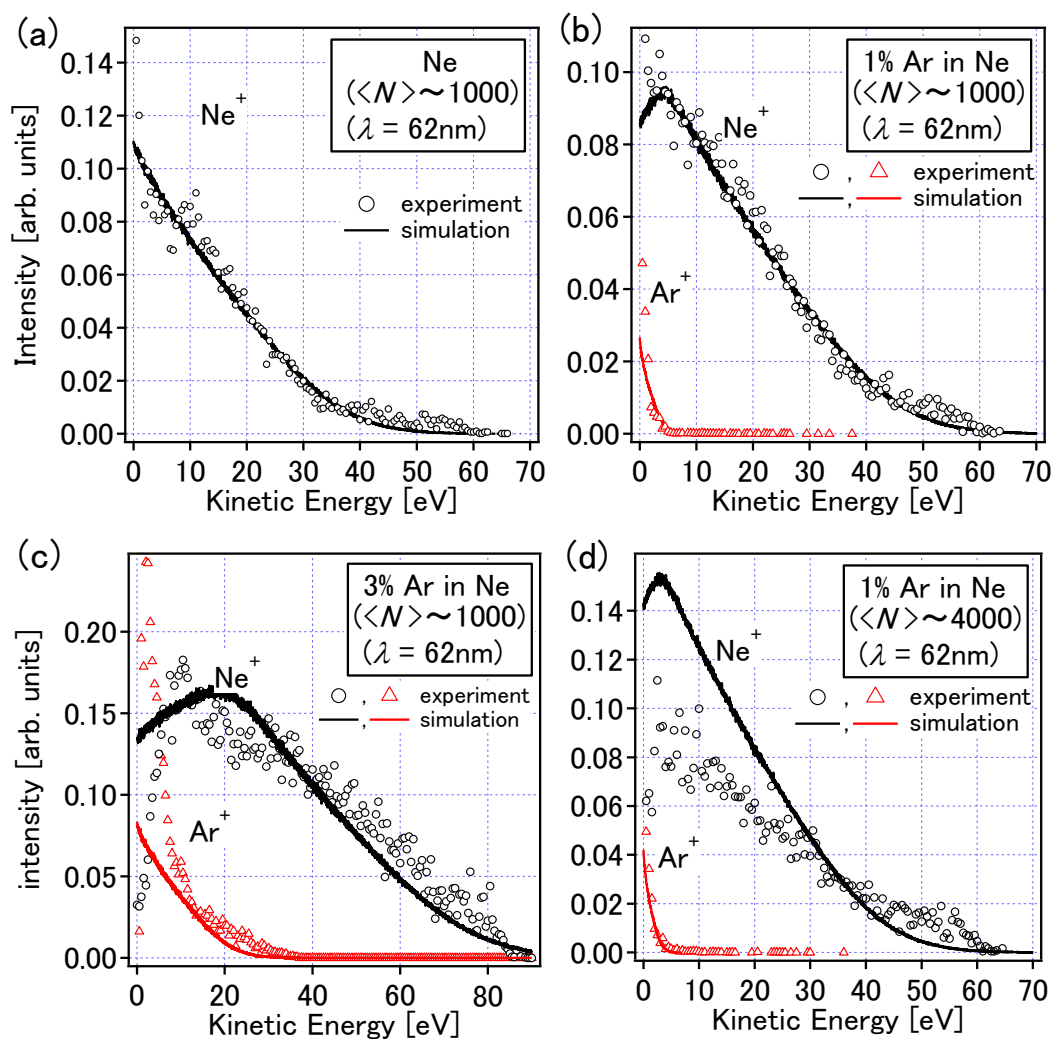


図 5: Ne クラスターおよび Ar-Ne クラスターに波長 62 nm,  $10^{13}$  W/cm<sup>2</sup> の FEL パルスを照射して得られた解離イオン Ar<sup>+</sup> および Ne<sup>+</sup> の運動エネルギー分布. それぞれの図は下記の試料ガス中 Ar 濃度と平均クラスターサイズ ( $\langle N \rangle$ ) での実験結果を示す. (a): Ar 0 %,  $\langle N \rangle = 1,000$ . (b): Ar 1 %,  $\langle N \rangle = 1,000$ . (c): Ar 3 %,  $\langle N \rangle = 1,000$ . (d): Ar 1 %,  $\langle N \rangle = 4,000$ . 図中の実線は帯電球モデル計算から得られた運動エネルギー分布を示す [38].

以下に強度が一様な成分が観測されている. これらは逐次イオン化で放出される電子が, クラスターイオンの作るクーロン引力により低エネルギー化しているためと考えられ, イオン分光から推測される逐次イオン化の描像と矛盾しない. 同様なスペクトルは Bostedt らによる, 波長 32 nm の FEL を用いた Ar クラスターの電子スペクトル計測 [17] でも観測されており, やはりクラスターの逐次イオン化を示すスペクトルとして解釈されている. 電子分光の結果はイオン分光の結果と矛盾なく理解することが可能であり, 波長 50 nm から 60 nm, FEL 強度  $10^{13}$  W/cm<sup>2</sup> 程度までは, クラスターのイオン化機構が逐次イオン化によることを強く示唆している.

## 6. コア-シェル型クラスターにおける電荷およびエネルギー移動

最後に, クラスター中での局所的なエネルギー注入を起こした際のエネルギーや電荷の移動機構の検討を目的とした, Ar と Ne の二成分クラスターの実験 [38] について紹介する. 異なる希ガスを含む混合ガスを適当な混合比で噴出することで, 二成分クラスターを生成することが可能である事は良く知られている. この時, 希ガス元素の組み合わせやサイズによっては, 生成するクラスターはコア-シェル構造や均一混合などの異なる構造をとる [39]. 我々はコア-シェル構造を取るこ

表 1: Ar-Ne クラスターの実験で得られたイオン運動エネルギー分布を, 帯電球モデルを用いた計算値でフィットすることで得られた蓄積電荷量と蓄積エネルギーを, ArコアとNeシェルのそれぞれについて示す. Ar コアから移動した電荷量, エネルギー量は, Ne クラスターとの差から評価できる.

	Stored charges /e		Stored energies (in keV)	
	Ar core	Ne shell	Ar core	Ne shell
Pure Ne	0	48	0	2.1
3% Ar premixed	13	87	0.4	6.5

とが知られている Ar-Ne クラスター [40] を試料として取り上げ, コアにあたる Ar での光吸収で生成した電荷について, Ar から Ne への電荷移動について検討した. FEL 波長としては, 光子エネルギーが Ar 原子のイオン化ポテンシャルよりも高く, Ne 原子のイオン化ポテンシャルよりも低い 62 nm (20 eV)を用い, 集光強度は  $10^{13}$  W/cm<sup>2</sup>程度であった.

実験では, まず平均クラスターサイズを一定の 1,000 原子程度に保ったままで, Ar の濃度を変えて, 生成するイオンの収量と運動エネルギー分布を計測した. 図 5 の(a)~(c)に Ar 組成を系統的に変えた際の Ar<sup>+</sup>イオンと Ne<sup>+</sup>イオンの運動エネルギー分布を示す. Ar 組成の増加と共に, Ar<sup>+</sup>イオンの収量や運動エネルギーの増加に加えて, Ne イオンの収量や平均運動エネルギーに明瞭な増加が観測された. Ar 組成の増加による Ne イオンの増加は, Ar で生成した電荷が Ne に移動していることを直接示している. また, 得られた Ar イオンの平均運動エネルギーは Ne イオンよりも 1 桁近く小さくなっており, Ar-Ne クラスター中の Ar は, 周囲からのクーロン斥力が打ち消されるクラスター中心に位置していることも示唆される.

我々は, クラスター中に生成している電荷量を見積もるために, Ar コア-Ne シェルのクラスター構造を仮定し, コアとシェルがそれぞれ一様に帯電したコア-シェル型の帯電球モデルを用いて実験から得られた運動エネルギー分布の再現を試みた. 図中の実線が計算から得られたイオンの運動エネルギー分布であり, サイズ 1,000 のクラスターについては実験をよく再現していることがわかる. サイ

ズ 4,000 のクラスター(図 5(d))で実験と計算の一致が悪い理由については, サイズ増大によってクラスター中に生じる総電荷量が増加したことにより, キセノン・クラスターで見られたような電荷分布の不均一性が無視出来ない状態になっている可能性が考えられる. このような電荷不均一性が生じると, Ne イオンの平均運動エネルギーは一様帯電の場合よりも高くなると予想され, 実験と計算のずれが定性的に説明できる.

表 1 に Ar 組成 3 %の場合で得られた, Ar コアと Ne シェルそれぞれの蓄積電荷量と蓄積エネルギーを示した. Ar-Ne クラスターで, Ar から Ne に移動した電荷量は Ne クラスターの Ne が有する電荷量との差の 39 (= 87-48)であり, Ar コアに残った電荷量 13 とあわせると, Ar で生成した電荷の大半に当たる 3/4 が Ne シェルに移動していると考えられる. これに伴い, Ar コアのクーロンエネルギーの大半 (9 割以上)が Ne シェルへ移動したと見積もられる. ここで Ar コアを試料とみなすと, 電荷やエネルギーの散逸経路が存在することで FEL 照射によって起こる試料損傷を著しく低減できることが実験結果から示唆される. このような試料損傷の抑制を目的とした付加物は "tamper" と呼ばれ, XFEL を利用したタンパク試料実験などで試料保護のために利用が提案されている [41]. 本実験の結果は "tamper" による効果的な試料損傷の低減が可能なことを示している.

最後に, FEL 照射によって Ar コアで生成した総電荷量について考察する. 表 1 の結果から, Ar コアで生成した総電荷量は Ar コアに残った電荷数 13 と Ne シェルに移動した電荷

数 39 の和の 52 と見積もられる。クラスターサイズ(1,000)と Ar の濃度(3%)から Ar の原子数は 30 程度なので、Ar コアで生成する電荷数は 1 原子あたり平均 2 価程度となり、3 節で述べた「イオン化の抑制」が強くは働いていないように見える。その原因としては、Ar-Ne クラスターでは Ar コアで生成した電荷が FEL パルス照射中に順次 Ne シェルへ移動することで、Ar コアでのイオン化の抑制が働きにくくなっている事が推測されるが、詳細な議論にはポンプ-プローブ計測等による、FEL パルス中での電荷生成とクラスター中の電荷移動に関する実時間観測が必要だろう。

## 7.まとめと展望

本稿では、イオン分光や電子分光の結果に基づき、FEL 照射によるクラスターの多光子イオン化過程と、その際に顕著に見られるイオン化の抑制やクラスターのナノプラズマ化、クラスター中での電荷分布や移動について見てきた。FEL とクラスターの相互作用において、クラスター構成原子からいったん電離した電子がクラスターイオンにより再捕獲されて形成されるナノプラズマが重要な役割を果たしていることが強く示唆されている。このようなナノプラズマの生成・消滅のダイナミクスについては、最近、極紫外 FEL と赤外レーザーの二色レーザーを用いたピコ秒時間スケールでのポンプ-プローブ計測に成功しており、さらに詳細が明らかになると期待される。機会があれば稿を改めて紹介したい。また、LCLS や SACLA の稼動により XFEL 利用実験が開始され、すでにクラスターと FEL の相互作用において X 線領域でもナノプラズマ形成が重要な役割を果たしている事を示唆する結果も報告され始めている [42]。一方で、価電子を励起する極紫外 FEL と内殻電子を励起可能な XFEL とでは、内殻励起の局所性、元素選択性や、オージェ過程などによる内殻空孔の緩和など、単一原子のレベルでも光との相互作用や電子緩和過程が大きく異なっ

ている。このような違いは多体系であるクラスターでも XFEL 特有の興味深い現象を引き起こすと考えており、今後の研究の進展を期待している。

## 謝辞

本研究は理研 SCSS 試験加速器運転グループのご協力を受けました。全員のお名前を記す紙面がありませんが、本研究の遂行に当たっては岩山洋士博士(現分子研)や本村幸治博士を初めとする京都大学と東北大学の多くの共同研究者の協力を頂きました。実験では産総研の齋藤則生研究科長、東北大学の山本正樹教授、LBNL の A. Belkacem 博士、MPI の J. Ullrich 教授、フランクフルト大の R. Döner 教授、ミラノ大の P. Piseri 博士らのグループのご協力を受けました。本研究は科研費および X 線自由電子レーザー利用推進研究課題として文部科学省から援助を受けました。ここに感謝を申し上げます。

## 参考文献

- [1] W. Ackermann et al., *Nat. Photonics* **1** 336 (2007).
- [2] T. Shintake et al., *Nat. Photonics* **2** 555 (2008).
- [3] P. Emma et al., *Nat. Photonics* **4** 641 (2010).
- [4] T. Ishikawa et al., *Nat. Photonics* **6** 540 (2012).
- [5] H. N. Chapman et al., *Nature (London)* **470** 73 (2011).
- [6] L. Redecke et al., *Science* **339** 227 (2013).
- [7] Y. Nishino et al., *Phys. Rev. Lett.* **102** 018101 (2009).
- [8] A.A. Sorokin et al., *Phys. Rev. Lett.* **99** 213002 (2007).
- [9] M. Nagasono et al., *Phys. Rev. A* **75** 051406(R) (2007).
- [10] A. Rudenko et al., *Phys. Rev. Lett.* **101** 073003 (2008).
- [11] A. Fröhlich et al., *Phys. Rev. A* **76** 013411



- (2007).
- [12] T. Sato et al., *Appl. Phys. Lett.* **92** 154103 (2008).
- [13] T. Sato et al., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **44** 161001 (2011).
- [14] Y. Hikosaka et al., *Phys. Rev. Lett.* **105** 133001 (2010).
- [15] A. Hishikawa et al., *Phys. Rev. Lett.* **107** 243003 (2011).
- [16] H. Wabnitz et al., *Nature (London)* **420** 482 (2002).
- [17] C. Bostedt et al., *Phys. Rev. Lett.* **100** 133401 (2008).
- [18] S.Y. Liu et al., *Phys. Rev. A* **81** 031403(R) (2010).
- [19] M. Krikunova, et al., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **45** 105101 (2012).
- [20] T. Ditmire, T. Donnelly, A. M. Rubenchik, R. W. Falcone and M. D. Perry, *Phys. Rev. A* **53** 3379 (1996).
- [21] U. Saalmann, Ch. Siedschlag and J. M. Rost, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **39** R39 (2006).
- [22] I. Georgescu, U. Saalmann and J. M. Rost, *Phys. Rev. A* **76** 043203 (2007).
- [23] Th. Fennel, K.-H. Meiwes-Broer, J. Tiggesbäumker, P.-G. Reinhard, P. M. Dinh and E. Suraud, *Rev. Modern Phys.* **82** 1793 (2010).
- [24] B. Ziaja, H. Wabnitz, E. Weckert and T. Möller, *New J. Phys.* **10** 043003 (2008).
- [25] U. Saalmann and J.-M. Rost, *Phys. Rev. Lett.* **91** 223401 (2003).
- [26] R. Santra and C. H. Greene, *Phys. Rev. Lett.* **91** 233401 (2003).
- [27] C. Jungreuthmayer, J. Ramunno, J. Zhanghellini and T. Brabec, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **38** 3029 (2005).
- [28] X.-J. Liu et al., *Rev. Sci. Instrum.* **80** 053105 (2009).
- [29] K. Motomura et al., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **606** 770 (2009).
- [30] M. N. Slipchenko et al., *Rev. Sci. Instrum.* **73** 3600 (2002).
- [31] K. Nagaya et al., *J. Electron spectroscopy Related Phenom.* **181** 125 (2010).
- [32] K. Motomura et al., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **42** 221003 (2009).
- [33] H. Iwayama et al., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **42** 134019 (2009).
- [34] H. Fukuzawa et al., *Phys. Rev. A* **79** 031201(R) (2009).
- [35] H. Iwayama et al., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **43** 161001 (2010).
- [36] D. Rolles, H. Zhang, Z.D. Pešić, J.D. Bozek and N. Berrah, *Chem. Phys. Lett.* **468** 148 (2009).
- [37] F. Carnovale, J.B. Peel, and R.G. Rothwell, *J. Chem. Phys.* **95** 1473 (1991).
- [38] A. Sugishima et al., *Phys. Rev. A* **86** 033203 (2012).
- [39] A. S. Clarke, R. Kapel and G. N. Patey, *J. Chem. Phys.* **101** 2432 (1994).
- [40] M. Lundwall et al., *J. Chem. Phys.* **126** 214706 (2007).
- [41] S. P. Hau-Riege, R. A. London, H. N. Chapman, A. Szoke and N. Timneanu, *Phys. Rev. Lett.* **98** 198302 (2007).
- [42] H. Thomas et al., *Phys. Rev. Lett.* **108** 133401 (2012).

## 炭素ナノ構造体の世界 — クラスタからフラーレン, ナノチューブへ —

鈴木信三

京都産業大学理学部物理科学科 〒 603-8555 京都市北区上賀茂本山

suzukish@cc.kyoto-su.ac.jp

平成 25 年 6 月 3 日原稿受付

1985 年に Kroto らによりサッカーボール型構造をもつ  $C_{60}$  の存在が実験的に示唆されて以来, 既に 25 年以上が経過した. その間, 炭素原子だけからなる物質群として, 数個~数十個の炭素原子からなる鎖状, 環状構造をもつもの(クラスタ), 球殻状構造をもつもの(フラーレン), 筒状構造をもつもの(ナノチューブ), 単層~数層のグラファイトシート構造をもつもの(グラフェン)など, 様々な炭素ナノ構造体が実際に作製され, 多くの新しい実験的知見が得られてきた. また比較的最近, 宇宙空間に  $C_{60}$  が実際に存在することが分光学的に確認された. 本稿ではこうした炭素ナノ構造体の研究の過去から現状に至る流れについて, 主として分光学に携わる立場から, また個人的感想も一部交えながら御紹介したい.

### 1. はじめに

最初に, 著者が本内容での解説を引き受けるに至った背景(のようなもの)について手短かに述べたい. 今から 20 年以上も前のこと(1990 年), 著者は 5 年間勤めた分子科学研究所を退職し, 東京都立大学理学部化学科の阿知波洋次先生(現在, 首都大学東京名誉教授), 城丸春夫先生(現在, 首都大学東京教授)の研究室に助手として加わった. 当時レーザー蒸発法により作製された炭素クラスタの研究が複数の場所で進められており, 阿知波・城丸研究室でもちょうどレーザー蒸発法による炭素クラスタ作製装置が稼働し始めて, 阿知波・城丸両先生を中心に複数の研究テーマが進行していた. またこの年は東京都立大学の八王子への全学移転が 1 年後に迫っており, 心機一転して新しいことを始められそうな雰囲気が研究室に漂っていたことを懐かしく思い出す.

実はこの 1990 年という年は, 炭素クラスタ研究者にとっては大きな節目, いわゆる「 $C_{60}$  大量合成法発見」の年にあたる. 参考までに, 1985 年以降の炭素ナノ構造体の実験的手法による研究の主な流れを時系列で表 1 にまとめてみた. こう

表 1: 炭素ナノ構造体を対象とした, 実験的手法を用いて得られた主な研究成果(1985 年以降)

1985	・魔法数としての $C_{60}$ の発見 [1]
1988	・直鎖状・環状炭素クラスタ 負イオンの光電子分光 [2]
1990	・抵抗加熱法による $C_{60}$ 大量合成 [3]
1991	・金属内包フラーレン $La@C_{82}$ の作製 [4] ・ $K_3C_{60}$ の超伝導 [5] ・カーボンナノチューブ(多層)の発見 [6]
1993	・炭素クラスタイオンの気相中における イオンクロマトグラフィー [7] ・炭素クラスタ負イオンの吸収 スペクトル(希ガスマトリックス中)[8] ・カーボンナノチューブ(単層)の発見[9]
1996	・レーザーオープン法による単層 カーボンナノチューブの作製 [10]
1997	・単層カーボンナノチューブのラマン散乱 スペクトル [11]
1998	・ $C_{60}$ を内包したカーボンナノチューブ (ビーボッド)の作製 [12]
1999	・単層カーボンナノチューブの光吸収 (片浦プロット) [13]
2002	・溶液中に分散された単層カーボン ナノチューブの近赤外蛍光分光 [14]
2004	・グラフェンの発見 [15]
2008	・金属/半導体単層カーボンナノチューブ の分離精製 [16]
2010	・星雲中での $C_{60}$ の発見 [17]
2011	・溶液中に分散された単層カーボンナノ チューブの単一キラリティ分離 [18]

して時系列にしてみると、1990年にC<sub>60</sub>の大量合成法(抵抗加熱法)が発見されたことが、小さなサイズの炭素クラスターの研究にも刺激を与えているのを再認識させられる。

もともとヘリウム中で黒鉛を抵抗加熱法で蒸発させてC<sub>60</sub>のような炭素だけでできた物質を作ろうとした理由の一つに、宇宙空間においてC<sub>60</sub>のような物質が存在するかどうか確認したかった、という点があげられる(例えば、DIB(diffuse interstellar band)の候補として [19].)。1990年以降、地上でC<sub>60</sub>が大量合成できるようになったおかげで、その分光学的情報を得ることが可能になった(例えばC<sub>60</sub>の<sup>13</sup>C-NMRが1本になることや、赤外吸収スペクトルの特徴から、その分子構造がサッカーボール型であることがはっきりした)。こうした成果は比較的最近(2010年)の「若い惑星状星雲中でのC<sub>60</sub>発見」にまでつながっている。この関係は基礎的なクラスター研究の結果(特に分光学的情報)が、天文観測や他分野の研究に役立つ好例として捉えられるだろう。

東京都立大学に私が着任した1990年は、後から考えるとちょうどクラスター、フラーレン、ナノチューブ等の炭素ナノ構造体の研究が爆発的に展開していく時期の初めにあたっていた。クラスター、或いは少数多体系と呼ばれる研究対象にこれから取り組もうとする、当時の私のような駆け出し研究者にとっては、同時進行で研究しながら教科書的な話を学ぶことができたのは、振り返れば幸せな時期だったと思う。今回、解説を依頼されたことを契機として、これまでの炭素ナノ構造体の研究の流れをここで一度まとめておこうと考えた次第である。以下では“生成過程”と“分光”というキーワードを手掛かりに、著者が多少関わった炭素ナノ構造体の研究に関する成果を中心に、いくつかの話題について触れる。最後に「若い惑星状星雲中でのC<sub>60</sub>発見」の話題についても、簡単に御紹介したい。

## 2. 直鎖状、環状炭素クラスターの世界

C<sub>60</sub>がサッカーボール型構造をもつという考え方が、最初はレーザー蒸発によって得られる炭素クラスターの質量スペクトルの変化から示唆されたように、直鎖状、環状炭素クラスターについても、質量スペクトルのサイズ分布変化が研究初

期の頃、重要な手掛かりを与えてくれた。数個～十数個の炭素原子からなる小さなサイズの中性炭素クラスターに電子が1個付着した炭素クラスター負イオンC<sub>n</sub><sup>-</sup>の質量スペクトルについて、例えばレーザー蒸発に使用するレーザーの出力を上げたり、生成したC<sub>n</sub><sup>-</sup>を高電圧パルスで引き出すタイミングを変えたりすると、その質量スペクトルのパターンが大きく変化することが、実験を行っている現場(阿知波研究室)では早くから経験的に知られていた。この実験事実からC<sub>n</sub><sup>-</sup>には構造異性体が存在すること、またその存在比が生成条件の変化により変化するだろう、との予想がされていた。

一方1988年にSmalleyのグループにより、負イオン光電子スペクトルにみられるサイズ依存性から、サイズn=10前後で、C<sub>n</sub><sup>-</sup>の構造が直鎖状から環状へと変化することが報告されていた [2]。阿知波研究室では光電子スペクトルを測定する装置はなかったものの、上述のC<sub>n</sub><sup>-</sup>質量スペクトル変化に加えて photodetachment の挙動の違いから、n≥10でも直鎖状炭素クラスター負イオンが存在する、ということをも主張する論文を1991年に発表していた [20]。

サイズがn≥10の直鎖状炭素クラスター負イオンが実際に存在するかどうかを確認するためには、作製状況を変化させてその光電子スペクトルに違いが見られれば有力な証拠となるだろう。その検証実験を行うためには、(1)大きな electron binding energy を持つ電子を叩き出すために適したレーザー、(2)効率の良い光電子捕集能力を持った装置、の2つが必要となる。(1)については、小型で細いビーム径を持つ ArF エキシマーレーザーを導入することにより解決し、(2)については磁気ボトル型光電子分光装置(原理は1983年にReadら[21]が発表したものだが、後にNeumarkらが炭素クラスター負イオンの光電子分光に用いた [22])を、城丸先生と河野君(博士課程(当時))が立ち上げて既存のレーザー蒸発装置と組み合わせることにより解決した。

得られた典型的な光電子スペクトルを図1に示す [23]。10-12パターンと呼ばれるC<sub>n</sub><sup>-</sup>の質量分布を示すスペクトルが得られる条件では、C<sub>12</sub><sup>-</sup>の光電子スペクトルには環状構造のものしか見当たらない。一方、5-8-11パターンと呼ばれるC<sub>n</sub><sup>-</sup>の質量分布を示すスペクトルが得られる条件では、\*で示す直鎖状の炭素クラスター負イオンに

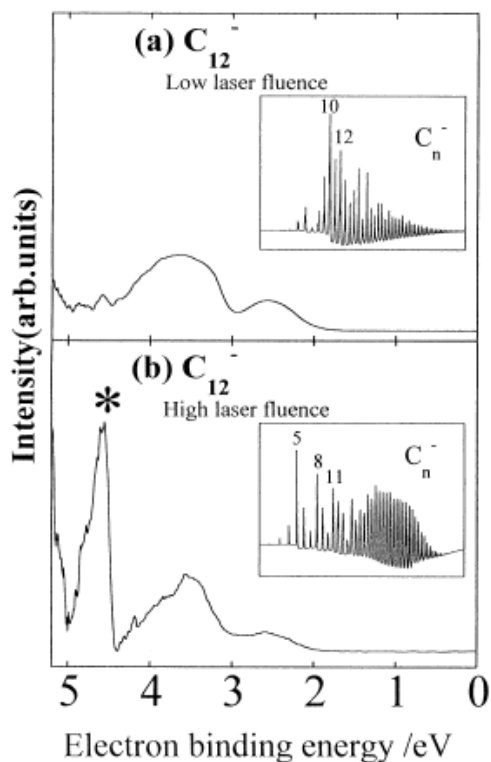


図 1:  $C_{12}^-$  の光電子スペクトル [23]. (a) 10-12 パターンの質量分布の場合(環状クラスター負イオンのみ生成). (b) 5-8-11 パターンの質量分布の場合(環状と直鎖状クラスター負イオンの両方が生成).

よる光電子スペクトルのスペクトル構造が明確に出現した.  $n=16$  までの  $C_n^-$  の直鎖状負イオン炭素クラスターの光電子スペクトルから得られた垂直電子親和力 (vertical electron affinity) は, Smalley らの結果と(偶奇性まで含めて)きれいに繋がっていることがわかる(図 2 参照). この磁気ボトル型光電子分光装置はその後にもよく働き,  $n=41$  までの  $C_n^-$  の光電子スペクトル [24], 直鎖状炭素クラスター  $C_{2n+1}$  ( $n=2-7$ ) の最低三重項状態の検出等で成果をまとめることができた [25].

炭素クラスターイオンの構造異性体の存在を調べる方法としては, 気相中イオンクロマトグラフィーと呼ばれる, 別の実験方法も存在する. これは炭素クラスターイオンを不活性希ガス中で移動させることにより, 同じサイズでもその幾何学的な形が違えば, ガス中の移動度が異なるため結果として飛行時間が変わることを利用して, 同じサイズの炭素クラスターイオンの 1 本の質量ピークが何本かに分かれる様子を調べ, その結果から構造異性体の存在比をを推定する方法である.

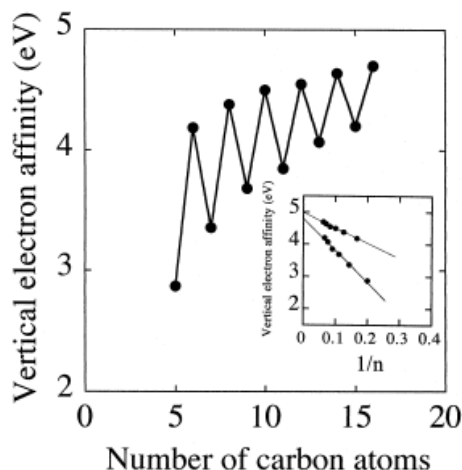


図 2:  $n=16$  までの直鎖状炭素クラスターの垂直電子親和力 [23]. 挿入図はサイズ  $1/n$  に対して垂直電子親和力をプロットしたものの.

この方法に関しては Bowers ら [7, 26], Jarrold ら [27] のグループが精力的に研究を進めて, 正イオン, 負イオン炭素クラスターのそれぞれにつき, 直鎖状, 環状, 球殻状構造をもつものの存在比をサイズごとに調べた. この方法はその後, 構造異性体を区別した光分解挙動を調べる研究にも応用されている(例えば美齊津らは, あらかじめ構造異性体(環状, 直鎖状)を分けた炭素クラスター正イオン  $C_n^+$  にレーザー光を照射して, それぞれの光分解過程を区別した実験結果について報告している [28]).

電荷をもつ炭素クラスターについては, サイズ選別を行いやすいことから, 早い段階から研究が進められてきたが, 実際にレーザー蒸発法により生成したクラスターのサイズ分布を考える場合には, 中性炭素クラスターの寄与を無視するわけにはいかない. そのサイズ分布がどうなっているかを検討するためには, 多光子イオン化を起こさないような, エネルギーの高い光子を必要とする. 阿知波研究室では, この観点から真空紫外レーザー光を発生させて中性炭素クラスターのサイズ分布を調べる研究を進めてきた.

図 3 に, Nd:YAG レーザーの 9 倍波 (10.5 eV) によってイオン化された中性炭素クラスターのサイズ分布を, 負イオン炭素クラスターのサイズ分布, Nd:YAG レーザーの 3 倍波によって多光子イオン化された正イオン炭素クラスターの分布とともに示す [29]. 図から分かる通り, 1 光子イオン化によって得られた中性炭素クラスターのサイズ

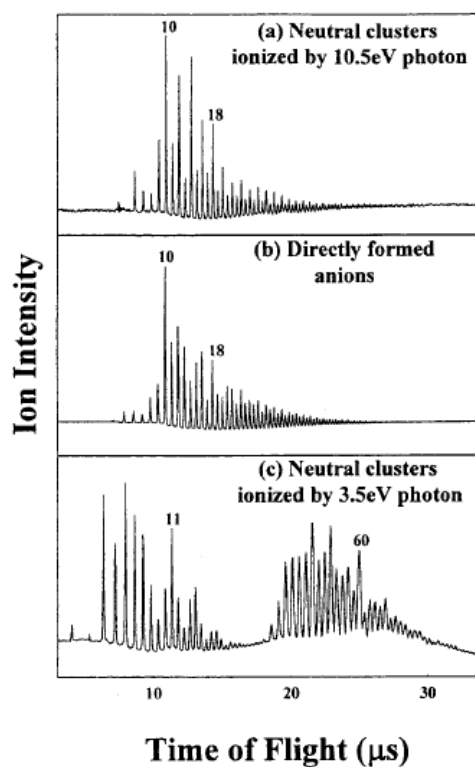


図 3: 炭素クラスタのサイズ分布の比較 [29]. (a) 真空紫外レーザー光(10.5 eV)を用いて一光子イオン化した中性炭素クラスタのサイズ分布 (b) 負イオン炭素クラスタのサイズ分布 (c) Nd: YAG レーザーの 3 倍波(3.5 eV)を用いて多光子イオン化した炭素クラスタのサイズ分布

分布(図 3(a))は、多光子イオン化された正イオン炭素クラスタの分布(図 3(c))とは異なり、むしろ負イオン炭素クラスタのサイズ分布(図 3(b))に似ていることが分かった。このことから負イオン炭素クラスタのサイズ分布が得られれば、概ねその場における中性炭素クラスタのサイズ分布を推定することができることが分かった(この図は後に、Saykally らによってまとめられた炭素クラスタの Review の中で参考図として取り上げられた [30]).

### 3. フラーレンの生成過程

ここで話題を  $C_{60}$  その他の球殻状炭素クラスタ、いわゆるフラーレンに移すことにしよう。 $C_{60}$  の大量合成法が発見された 1990 年以降、阿知波・城丸研究室もその研究対象の大部分を  $C_{60}$  その他の高次フラーレン( $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{82}$ ,  $C_{84}$ ...) [31]や、金属原子がフラーレン内の空間に閉じ込められた金属内包フラーレン( $La@C_{82}$ ,

$Y@C_{82}$ ,  $SC@C_{82}$ ...)へと移していった [32, 33]. ただし他の研究室と大きく異なる点の一つだけあった。それは、「なぜこのような球殻状の炭素クラスタが生成するのか?」という点を最初からしつこく考えていた点である。

$C_{60}$  その他のフラーレンを作製する代表的な方法としては抵抗加熱法(及びその進化型としてのアーク放電法)の他に、Smalley らのグループが開発した高温電気炉を利用したレーザー蒸発法(以下 LV 法と略す)がある。この方法では、アーク放電法ほど一度に多量の試料が作製できない代わりに、レーザー蒸発時の雰囲気ガス温度、雰囲気ガスの種類や圧力、ガスの流速、といった作製条件を個別に変化させることができるため、フラーレンの生成過程を調べる上で条件を細かく変化させる実験に適している。

例えば、それまでに分かっていた事実として、アーク放電を行う際ヘリウムガスの圧力を変化させると、結果として高次フラーレンの生成効率や、同じサイズでもある特定の構造異性体の生成効率が上がるという実験結果があった [34]. その結果を LV 法で再検討したところ、 $C_{60}$  や高次フラーレンの生成には、作製雰囲気温度が一番大きな影響を与えていることが分かった [35, 36].

ある時、阿知波先生が受けた取材で LV 法によるフラーレン作製の最中にレーザー蒸発中の様子を撮影しよう、ということになり、実験中の管状電気炉を開けたことがあった。その時初めて、蒸発用のパルスレーザーが照射された瞬間に飛び出た炭素微粒子が強い発光を放っていることに気がついた。一体この発光の正体は何なのか? フラーレンの生成過程と何か関係があるのか? という疑問が阿知波先生から研究室の学生、スタッフに投げかけられ、その疑問に対する答えを探していくうちに、以下に述べる高速ビデオカメラを用いたいわゆる“火の玉”観察につながっていった訳である。

真空中にレーザー蒸発してできた炭素クラスタが、レーザー蒸発後の比較的初期の状態を反映しているとするならば、大気圧の数%~数十%程度不活性ガスが入った状況では、レーザー蒸発直後のクラスタはそのまま拡散するよりも前に、多数の衝突を繰り返してより大きなサイズのクラスタや微粒子に成長していくだろう。その時の状況が“火の玉”発光に反映されているのではないかと、というイメージが、この“火の玉”

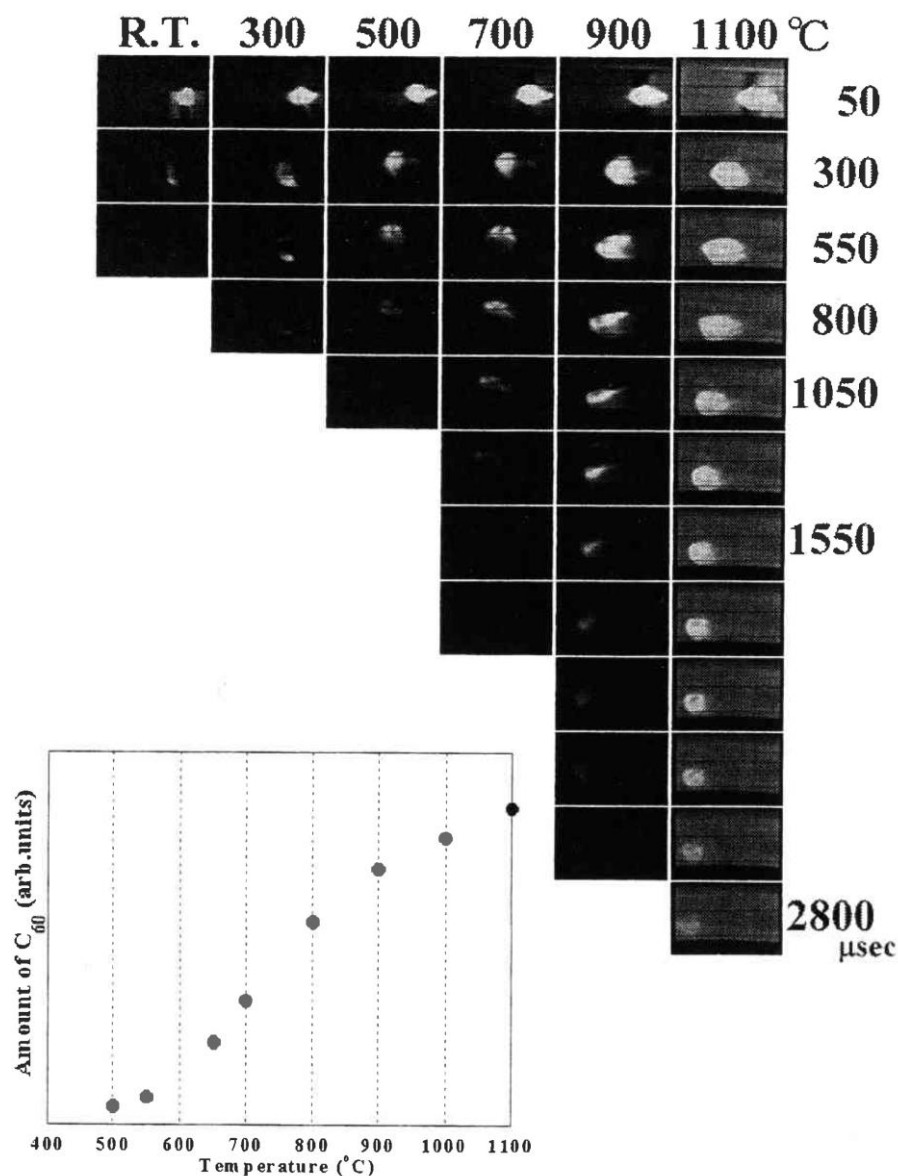


図 4: 雰囲気温度を変化させて撮影した, 炭素微粒子発光の時間変化 [37]. 挿入図は同じ条件で得られたスス中における C<sub>60</sub> 収率変化.

観察実験を行う中で, 徐々に形成されていった. 図 4 に電気炉の雰囲気温度を変化させて, 高速ビデオカメラで撮影した典型的な“火の玉”発光の様子(経時変化)と, それぞれの条件における C<sub>60</sub> の生成効率変化(挿入図)を示す [37]. この雰囲気温度範囲では, 1100 °C の時に発光がいちばん長く続くことが分かった.

この“火の玉”発光の正体は実は炭素微粒子による黒体輻射であり, その解析から反応場での雰囲気温度がどの程度の温度範囲になるのか, また時間とともにどのように温度が下がっていくか(冷却されていくか)という情報を得ることができる. 図 5 にその典型的な結果を示す [37]. レーザー蒸発後 200 μ 秒後で 5200 K の雰囲気温度

が 1 ミリ秒後には 2000 K まで冷却されていることが分かる. この図には示されていないが, C<sub>60</sub> が生成する条件では, 数百 μ 秒~1 ミリ秒程度の範囲で, 発光強度の増加も観測された. これらの事実から, 現時点では(1)C<sub>60</sub> が生成する際には, 小さなサイズの炭素クラスターが衝突により(あるいはクラスター内で)結合を作るときに熱を発生する, (2)その熱をまわりの不活性ガスとの衝突や, 余分な炭素(具体的には C<sub>2</sub> 分子)の脱離によりうまく逃がしてやることができれば, C<sub>60</sub> が生成する, (3)フラーレン類の生成に要する時間は約数ミリ秒程度, という生成過程のモデルが提案されている.

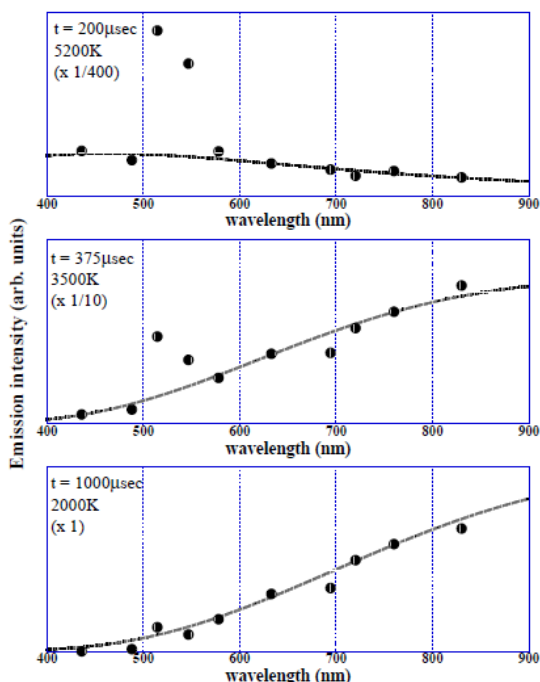


図 5: 炭素微粒子発光(黒体輻射)の時間変化 [37]. 時間の経過とともに、輻射温度が低下していることが分かる。

#### 4. 単層カーボンナノチューブの生成過程

カーボンナノチューブの発見は、アーク放電法によって黒鉛から  $C_{60}$  を作製する際に、副産物として飯島により陰極堆積物の中に見出されたものが最初だと考えられるが [6], それは主に多層カーボンナノチューブの作製に関する話であり、ここで紹介する単層カーボンナノチューブの作製には、触媒としての金属微粒子の存在が欠かせない(単層カーボンナノチューブの存在については、飯島らが 1993 年に報告している [9]).

この単層カーボンナノチューブの生成過程を調べる研究においても LV 法は大きく貢献した。簡単にまとめておくと、(1)生成する単層カーボンナノチューブの直径分布は、炭素試料中に仕込む金属の種類の違い(Ni/Co, Rh/Pd 等)や、作製雰囲気温度により異なる [13]. (2)単層カーボンナノチューブの前駆体を作る温度しきい値が存在する [38]. (3)雰囲気ガスの種類や圧力を変えると、作製する単層カーボンナノチューブと同時に生成する無定形炭素等の不純物の割合が変わる [39]. 等の事実が分かった。

ここでは、フラーレンの生成過程との関連で得られた実験事実を 1 つだけ紹介する [40]. 図 6

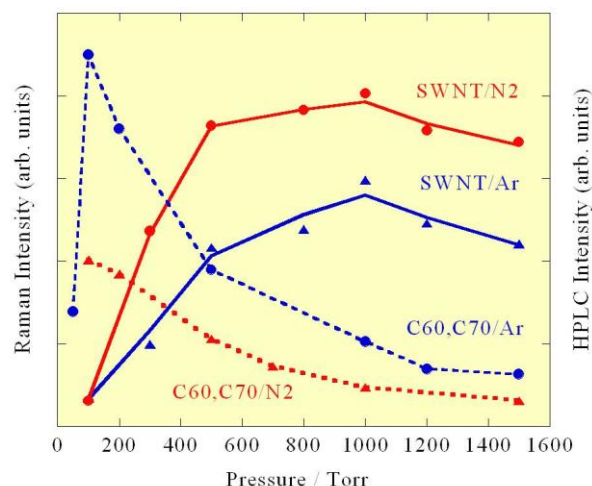


図 6: 雰囲気ガスの種類や圧力を変化させた場合の、スス中における  $C_{60}$  や  $C_{70}$  の収率と単層カーボンナノチューブの相対的な収率変化 [40].

は、Ni/Co を含む棒状の炭素試料を LV 法によりレーザー蒸発させる際に、雰囲気ガスの種類(Ar,  $N_2$ )と圧力(100 ~ 1600 torr)を変化させ、そこで得られた  $C_{60}/C_{70}$  等のフラーレン類のスス中における相対収率変化と、単層カーボンナノチューブの相対収率変化をグラフにしたものである。この図から、主に高圧側で単層カーボンナノチューブの収率が増加していること、低圧側の単層カーボンナノチューブが生成しない条件で逆にフラーレン類の生成効率が增加すること、またアルゴン雰囲気と窒素雰囲気を比べると、窒素雰囲気の方がアルゴン雰囲気よりも単層カーボンナノチューブ生成に適していることが分かった。

これらの実験結果を作製法にフィードバックさせる形で、アーク放電法や LV 法において雰囲気ガスを希ガスから窒素に変えて単層カーボンナノチューブ作製条件の再検討を行ったところ、ある圧力範囲の窒素ガス雰囲気中では、アーク放電法における単層カーボンナノチューブの相対収率が高くなることも実験的に示された [41].

単層カーボンナノチューブの生成過程については、フラーレンの生成過程との関連も含めて実はまだ完全な結論は得られていない(最近、阿知波先生による詳細な解説が出ているのでそちらも参照されたい [42])が、こうした実験結果をながめていると、単層カーボンナノチューブと  $C_{60}$  その他のフラーレン類の生成過程との間には、密接な関係があることが強く示唆される。生成過程に関して残された“宿題”の一つである。



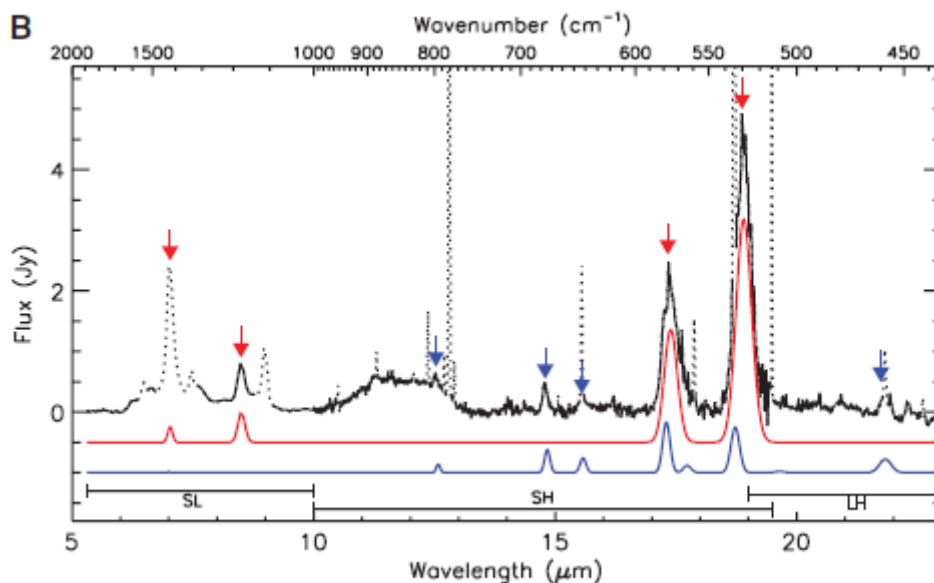


図 7: 惑星状星雲 TC1 で観測された赤外領域の発光スペクトル(黒線) [43]. 比較のために出ている  $C_{60}$  の赤外発光(赤線)や  $C_{70}$  の赤外発光(青線)と、ピーク位置(矢印で示す)が良く対応している。

単層カーボンナノチューブについては、最近では分離精製法の進歩により、金属・半導体性質をもつ単層カーボンナノチューブの分離精製だけでなく、半導体ナノチューブに関しては、その直径やねじれ方(キラリティ)まで区別した分離精製法が、現在も日進月歩で開発されている状況である [18]。ねじれ方(キラリティ)を区別したそれぞれの単層カーボンナノチューブに対する分光学的研究は、今後さらに進むと期待される。

## 5. 惑星状星雲中における $C_{60}$ の発見

最後に、比較的最近宇宙空間で発見された、 $C_{60}$  の話題について簡単に触れておこう。 $C_{60}$  の分子構造は、いわゆるサッカーボール型構造であるため、非常に高い空間対称性( $I_h$  対称)を持つ。その結果、 $C_{60}$  分子の振動自由度は 174 個もあるにも関わらず、独立した振動モードはたかだか 46 個しか存在しない。更に赤外活性な振動モードとなると、たった 4 つの振動モードしか存在しない。実際 1990 年に得られた  $C_{60}$  分子の赤外吸収スペクトルは、4 本のピーク(1429, 1183, 577, 528  $\text{cm}^{-1}$ )だけからなっていた [19]。

この 4 本の赤外スペクトル線が宇宙空間で実際に見つければ、宇宙空間における  $C_{60}$  存在の極めて有力な証拠となるだろう。比較的最近になって(2010 年), Spitzer Space Telescope に搭載された赤外分光装置(Spitzer IRS)を用いて, TC1 という若い惑星状星雲中に  $C_{60}$  や  $C_{70}$  由来の赤

外発光スペクトルを確認したとの報告が Cami らによりなされた [43]。図 7 に彼らが観測したスペクトルを示す。実測のスペクトル(黒線)が、 $C_{60}$  の赤外発光スペクトル(赤線)や  $C_{70}$  の赤外発光スペクトル(青線)と良く対応していることが分かる。彼らの見積もりでは、この領域の炭素成分の数%が  $C_{60}$  および  $C_{70}$  からなっているとのことである。

また今年(2013 年)に入ってから、やはり若い惑星状星雲である M1-11 の中に  $C_{60}$  が存在している、という報告が大塚らによりなされた [44]。宇宙空間で光イオン化もせずに、中性の状態で多数の  $C_{60}$  が存在しているという結果は、観測の専門家でない立場からすると少し不思議な気もするが、光分解するような光が何らかのしくみで遮蔽された形で  $C_{60}$  が存在しているのだと思われる。実際、歴史的には  $C_{60}^+$  の存在の方が先に報告されている(例えば三澤ら(2009 年) [45])。この報告の場合にも実験室で得られた  $C_{60}^+$  の吸収スペクトルデータ(例えば Maier らによる低温希ガスマトリックス中における可視紫外吸収スペクトル [46])が役立っていることを、ここでつけ加えておきたい。

## 6. 謝辞

本解説を書くために引用した研究結果のうち、著者が多少とも関わっている部分については、実際には多くの先生、学生の方々の協力のもとで得られたものである。阿知波洋次先生(現在首



都大学東京名誉教授), 城丸春夫先生(現在, 首都大学東京教授)はもちろんのこと, 炭素クラスターの光電子スペクトル測定では河野正道博士(現在, 九州大学工学研究科准教授)に, 炭素微粒子の発光測定では石垣敏信博士に, 特にお世話になった. 他にも多くの方々(東京都立大学(首都大学東京), 京都産業大学)のスタッフ, 学生諸子の協力を得ている. ここに記し感謝の意を表したい.

## 参考文献

- [1] H.W. Kroto et al., *Nature*, **318**, 162 (1985).
- [2] S.H. Yang et al., *Chem. Phys. Lett.*, **144**, 431 (1988).
- [3] W. Krätschmer et al., *Chem. Phys. Lett.*, **170**, 167 (1990).
- [4] Y. Chai et al., *J. Phys. Chem.*, **95**, 7564 (1991).
- [5] R.C. Haddon et al., *Nature*, **350**, 320 (1991).
- [6] S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991).
- [7] G.von Helden et al., *Nature*, **363**, 60 (1993).
- [8] J. Fulara et al., *Chem. Phys. Lett.*, **211**, 227 (1993).
- [9] S. Iijima et al., *Nature*, **363**, 603 (1993).
- [10] A. Thess et al., *Science*, **273**, 483 (1996).
- [11] A.M. Rao et al., *Science*, **275**, 187 (1997).
- [12] B.W.Smith et al., *Nature*, **396**, 323 (1998).
- [13] H. Kataura et al., *Synth. Met.*, **103**, 2555 (1999).
- [14] S.M. Bachilo et al., *Science*, **298**, 2361 (2002).
- [15] K.S. Novoselov et al., *Science*, **306**, 666 (2004).
- [16] T. Tanaka et al., *Appl. Phys.*, **1**, 114001 (2008).
- [17] J. Cami et al., *Science*, **329**, 1180 (2010).
- [18] H. Liu et al., *Nature Commun.*, **2**, 309-1 (2011).
- [19] W. Krätschmer et al., *Nature*, **327**, 354 (1990).
- [20] Y. Achiba et al., *Z. Phys. D*, **19**, 427 (1991).
- [21] P. Kruit et al., *J. Phys. E*, **16**, 313 (1983).
- [22] C. Xu et al., *J. Chem. Phys.*, **107**, 3428 (1997).
- [23] M. Kohno et al., *Chem. Phys. Lett.*, **282**, 330 (1998).
- [24] Y. Achiba et al., *J. Electron Spectro. and Rel. Phen.*, **142**, 231 (2005).
- [25] M. Kohno et al., *J. Chem. Phys.*, **110**, 3781 (1999).
- [26] N.G. Gotts et al., *Int. J. Mass Spectro. and Ion Proc.*, **149/150**, 217 (1995).
- [27] Ph. Dugourd et al., *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 4197 (1998).
- [28] R. Moriyama et al., *Eur. Phys. J. D*, **67**, 13 (2013).
- [29] K. Kaizu et al., *J. Chem. Phys.*, **106**, 9954 (1997).
- [30] A.van Orden et al., *Chem. Rev.*, **98**, 2313 (1998).
- [31] K. Kikuchi et al., *Nature*, **357**, 142(1992).
- [32] S. Suzuki et al., *J. Phys. Chem.*, **96**, 7159 (1992).
- [33] Y. Miyake et al., *J. Phys. Chem.*, **100**, 9579 (1997).
- [34] T. Wakabayashi et al., *J. Phys. Chem.*, **98**, 3090 (1994).
- [35] T. Wakabayashi et al., *Z. Phys D***40**, 414 (1997).
- [36] D. Kasuya et al., *Eur. Phys. J. D***9**, 355 (1999).
- [37] S. Suzuki et al., *Eur. Phys. J. D***16**, 369 (2001).
- [38] R. Sen et al., *Chem. Phys. Lett.*, **349**, 383 (2001).
- [39] D. Nishide et al., *Chem. Phys. Lett.*, **372**, 45 (2003).
- [40] S. Suzuki, 京都産業大学先端科学技術研究所所報, **6**, 27 (2007).
- [41] Y. Makita et al., *Eur. Phys. J. D***34**, 287

- (2005).
- [42] Y. Achiba, *Mol. Sci.* **6**, A0055 (2012).
- [43] J. Cami et al., *Science*, **329**, 1180 (2010).
- [44] M. Ohtsuka et al., *Astrophys. J.*, **764**, 77 (2013).
- [45] T. Misawa et al., *Astrophys. J.*, **700**, 1988 (2009).
- [46] J. Fulara et al., *Chem. Phys. Lett.*, **211**, 227 (1993).

## 「原子衝突のキーワード」

### ミー散乱(Mie scattering)

誘電体に平面波の電磁波が入射したとき、初期に生じる誘導分極は電子の運動によるもので、その固有周波数は  $10^{16}$  Hz のオーダーである。そのため、その周波数にはほぼ等しい可視光の領域まで分極が追従でき、一様な電場中の誘電体として扱える。均一媒質(例えばガラスの内部)においては、双極子放射は入射光の順方向以外ですべて打ち消しあうが、不均一媒質のとき双極子放射は散乱となって現れる。

例えば、波長より十分小さい誘電体粒子がランダムに存在しているような場合での散乱はレイリー散乱としてよく知られている。レイリー散乱の散乱強度は波長の4乗に反比例する。つまり、赤色光の波長は青色光の波長の約1.2~2倍なので、青色光は最大で赤色光の16倍強く散乱される。大気を通過する太陽光は、空気中の分子によるレイリー散乱を起こし、日中の上空はあらゆる方向が青く見え、朝方や夕方では、太陽光は大気を長距離通過することになるので、青色光の減衰により赤く見える。双極子放射であることから分かるように、地上に届く青空の光は、太陽方向と観測方向が作る平面に垂直な方向に偏光している。

グスタフ・ミーは任意のサイズの誘電体球に平面波の電磁波を入射したときの電磁波の散乱の角度分布をマクスウェル方程式から厳密に解いた [1]。ミー散乱の式は特殊関数の多項式で表され、これを解くためのアルゴリズム及びプログラムは公開されている [2]。

図1は様々なサイズの水滴に対する無偏光赤色光の散乱角度分布を計算した結果である。粒子径が波長に近いとき強い前方散乱を起こす。また、ここには示していないが、波長依存性は小さくなる。例えば、数  $\mu\text{m}$  ~ 数  $10 \mu\text{m}$  の大きさの水滴で構成される雲に対してはミー散乱の領域となり、可視域の太陽光の散乱強度は波長に依存しなくなることから、白く見える。ちなみに粒子の半径を波長に対して十分小さい極限にとると、ミー散乱はレイリー散乱と一致する。ミー散乱とレイリー散乱は厳密に区別されているわけではないが、波長

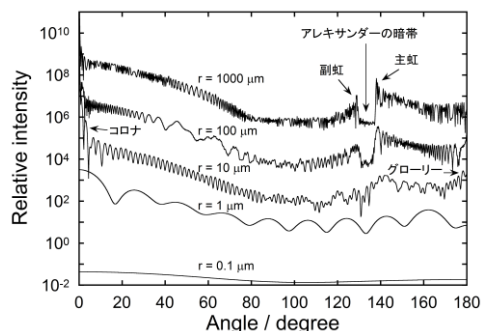


図1: 水滴(屈折率 1.33, 半径 0.1, 1, 10, 100, 1000  $\mu\text{m}$ )に対する無偏光赤色光(波長 0.65  $\mu\text{m}$ )の散乱角度分布の計算結果。

の約10分の1以下でレイリー散乱の領域になる。10  $\mu\text{m}$ において170度から180度に現れる増大はグローリー(光輪)散乱と呼ばれる。これはブロッケン現象、すなわち、太陽を背にしたとき前方の霧中に伸びた影を中心に虹色の輪が現れる現象として知られている。また、10度以下の領域に現れる強い振幅はコロナと呼ばれるが、月に薄い雲が覆ったときこのコロナが現れると、リングの形に見える。さらにサイズが数100  $\mu\text{m}$ にもなると、主虹と副虹の散乱ピークがはっきりと現れる。ちなみに、主虹と副虹の間の放射の低い領域を、アレキサンダーの暗帯と呼ぶ。以上のような様々な散乱現象はミー散乱により説明できる。

このように、ミー散乱は散乱体の粒径により散乱の角度分布が異なるので、散乱角度分布測定から粒径を見積もることが出来る。粒径の計算は逆問題となり一般的に難しいが、粒径分布を適切な関数(典型的には対数正規分布)で仮定して導くことができる。筆者らは超音速ジェット中に生成されるサブミクロンサイズのクラスターの粒径分布をミー散乱法から求めることに成功した [3]。

ミー散乱は1個の粒子による散乱を想定しているが、粒子がたくさんある場合でも、粒子間の距離が十分離れていて(多重散乱が起きていない)、ランダムに並んでいる(散乱光が互いに干渉しない)場合、粒径分布測定に適用できる。

(原子力機構 神野智史)

### 参考文献

- [1] G. Mie, Ann. Phys. **25**, 377 (1908).
- [2] W. J. Wiscombe, NCAR Technical Note 140+STR, (1979, 改訂版 1996).
- [3] S. Jinno, et al., Appl. Phys. Lett. **102**, 164103 (2013).

## 福島原子力発電所事故に伴う放射能汚染調査に関わって

木野康志

東北大学大学院理学研究科化学専攻 〒 980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3

y. k@m. tohoku. ac. jp

平成 25 年 6 月 15 日原稿受付

東日本震災以来、福島原子力発電所警戒区域内および宮城県内の環境試料と被災動物の放射能測定を行っている。全く専門外の研究であったが、震災の被害の大きさを目の当たりにし、未知の分野に踏み込む事にした。本稿では、この研究がスタートした経緯について述べる。

東日本大震災に引き続き、福島第一原子力発電所事故が起き、多量の放射性物質が東日本一帯に放出された。「東京電力福島原子力発電所における事故調査・検証委員会」最終報告書 [1] によれば、この事故で放出されたヨウ素 131(I-131, 半減期 8 日)の放射エネルギーは 15 万テラベクレル、セシウム 137(Cs-137, 半減期 30 年)は 8,200 テラベクレルに上った(原子力保安院による推定値)。

東北、関東の幅広い地域に深刻な放射能汚染が起こり、事故以来、放射線の健康影響に国民的関心が集まっている。新聞には天気図と並んで各地の放射線量マップが掲載され、放射線計測器がホームセンターで売られ、それまでほとんど知られていなかった「シーベルト」「ベクレル」「内部被ばく」等の専門用語が日常会話に上るようになった。

2011 年 4 月 6 日以降、文部科学省と米国エネルギー省は共同で福島原発から半径 80 km 圏内の航空機による地上 1 m における空間線量分布の計測を行った。また、6 月 6 日から 14 日および 6 月 27 日から 29 日に、原子核物理学、放射化学等の学会が呼びかけた全国 70 を超える大学等の研究機関により、地表面に沈着した放射性物質を 2 km メッシュで測定する土壌モニタリングが行われた。これらの結果は文部科学省のホームページ(<http://ramap.jaea.go.jp/>)に掲載されている。しかし、これらのデータはあくまでも空間線量であって、外部被ばくの算定では貴

重なデータとなるが、内部被ばくの算出には使えない。内部被爆には、体内に摂取された放射性物質の濃度を知る必要がある。すなわち、放射能に汚染された水、空気、食物という媒体と通じて、生体のどの臓器にどれだけ放射性物質が沈着しているかを評価することである。

事故後、福島原発から半径 20 km 圏内の住人に対し 3 月 12 日に避難指示が出され、4 月 22 日には警戒区域として設定され、民間人の立ち入りが禁止となった。住民が避難した後、圏内には牛 3,400 頭、ブタ 31,500 頭、そして鶏 630,000 羽が取り残された。5 月 12 日、政府は福島県に対して残留家畜の安楽死処分を指示した。この残留家畜の安楽死処分の報を受けて、東北大学加齢医学研究所の福本学教授は、処分される家畜の各臓器を部分的に摘出し、保存するとともに沈着核種の同定と各部別の放射能を計測する「被災動物の包括的線量評価」プロジェクトを計画し、学内外に賛同者を募った。学内からは農学研究科、歯学研究科、高等教育開発センター、そして理学研究科から私と研究室の院生が参加した。

震災直後、研究室は人的な被害はなかったが、コンピュータや測定装置に被害を受け、電気、水道、ガスが全てストップした。仙台市は、陸路、空路、海路の全てが断たれ、完全に孤立していた。市内からあつという間に物がなくなった。14 日の理学研究科の教員会議では、仙台への物流がストップし物不足の深刻化が予想されるため、消

費者である学生・院生は帰省させるようにとの話があった。福島第一原子力発電所の正門前で放射性セシウムが検出されたという話もあった。原子炉が損傷し大量の放射性物質が漏洩していると考えられた。ガソリンがまだ車の中に残っているうちに子供を逃がそうと考え、山形空港に向かった。山形空港は開港以来の大混雑であったが、一晩並んで子供を送り出す事ができた。仙台から山を一つ越えた山形県では、普通の食事があり、風呂にも入れたことに感激した。ここで震災後初めてネットに繋ぐ事ができ、多くの方々からの安否確認に答える事ができた。当時、協会の衝突セミナーの講師を引き受けていて、テキストの原稿を送る必要があったが、やっと担当の高口さん(広島大)に連絡を取る事ができた。また、上村先生(九大・理研)から福島原発の危機的状況についての情報を頂いた。山形で食料・雑貨を仕入れ、仙台に戻った。

仙台に戻ると、サーベイメータによる空間線量率の値が跳ね上がっていた。宮城県では、女川原子力発電所のある女川町に県の原子力センターがあり、ここで宮城県内の環境放射能の測定が行われてきていたが、今回の津波で壊滅的な被害を受け、宮城県は環境放射能測定の空白地帯となっていた。東北大学内では、県の依頼を受けた工学研究科の石井グループのほか、理学研究科の田村グループなどゲルマニウム半導体検出器をもつグループが自主的に環境放射能の測定に入っていた。私の研究室では、陽電子消滅実験、放射化分析に使うためゲルマニウム半導体検出器を所有していた。薬学研究科の吉田博士と共同で、青葉山キャンパス内の薬学研究科薬草園、県南の海岸や阿武隈川に海水や河川水を採取にいった。原子炉建屋の汚染水が海洋に流出し、阿武隈川は福島市など空間線量率が高い地域を流域にもつため、水流による放射性物質の拡散を監視するためだった。

震災後の余震が続く中での海水採取は緊張の連続だった。それにも増して、津波の被害を受けた地区の光景は、壮絶なものだった。何トンもある堤防のコンクリートの固まりが引き剥がされ大きく移動していた。家、車、船が押し流され、一面砂と泥だらけだった。どんな重機を使っても一日でこれだけの作業は不可能である。我々大学人の無力さが痛感された。1978年の宮城県沖地震

では津波の被害がなかったため、海岸線が松林で遮られた地区では津波の襲来が見えなかった事が、特に大きな人的な被害をもたらした。

実験室内はまだ電気が復旧していなかったため、延長コードを何本も繋いで何とか電源を確保した。当時は、仙台市内にも放射性物質が飛び交い、空間線量率が増大し、様々なものに放射性物質が付着した。鉛の遮蔽体を運搬するため30分外に出してただけで、その表面が汚染され使い物にならなくなった。実験室の中も人間が持ち込む埃等に付着した放射性物質により、検出器まわりが汚染することがあり、その度に遮蔽体の鉛ブロックをばらして洗浄する必要があった。実験室の全ての排気口と吸気口はシートで封鎖し、入り口には、ビニールシートのカーテンを何重にも張り、床と壁は毎日ぞうきがけをした。検出器のエンドキャップもサンドペーパーで汚染を削り取った。これらの汚染はサーベイメータで検出できるレベルではないが、試料なしでの測定によるバックグラウンドのスペクトルには、くっきりと汚染物由来のピークが現れた。このため、1日試料を測定しては、次の日丸一日はバックグラウンドの測定となった。

目に見えない大量の放射性物質が押し寄せる中、放射線を検知できる者として、どんな被害が生じるかを予測するためにも、データを監視し続けた。昼間はサンプリングに出かけ、夜はデータ解析の日々が続いた。

上述のプロジェクトへの参加の打診が来たのは、宮城県南部の海水・河川水の放射能濃度も下降し、測定が一段落しかけた6月初めだった。このプロジェクトで解明を目指す内部被ばくは、特定臓器での長期間の局所多量被ばくが主となり、体内挙動は放射性核種により異なり放射線種によりダメージも異なるので、問題が複雑である。また、体内の放射性核種は、物理的半減期の他に代謝や排泄による生物学的半減期で減衰するが、後者の詳細は不明な点が多い。つまり内部被ばくの線量評価は、各臓器への放射性核種の沈着量を正確に決める必要がある。このためには、人体に匹敵する大型動物について直接調査する必要があり、様々な環境要因の影響を打ち消すため多くの検体数も必要である。チェルノブイリ原発事故の際にもこのような試みはあったが、系統だっで行われることはなかった。今回の調査は、福島第一原発事故による放射能汚

染が今後人体にどのように影響を及ぼすのかを検証するうえで必要不可欠な研究である [2]. 福島の事例がこの種の研究の最初で最後の機会になるであろう. 事故後から, 1秒間あたりの崩壊数としてよく定義されているベクレルから, 内部被ばく量を表すシーベルトへの変換に物理屋として戸惑いを感じていた. このプロジェクトの目的に共鳴し, 思い切って参加する事を決めた.

プロジェクトの方はその後, 各機関との交渉に時間が空費され, 採材のため警戒区域内に入ったのは8月末だった. この間, 多くの短半減期核種が消滅してしまったのは非常に残念であった. 警戒区域に院生を入れる事に学内でのルール作りが間に合わなかったため, 初めのうちは, 教員だけで採材を行った. 私も最初の1年間は, ほぼ毎回参加した. 現場では, ウシの確保, 安楽死, 採血, 解剖, 臓器の切り分けが行われた. テレビでお馴染みの白いツナギのタイベック・スーツを着込み, 防塵マスクをかぶるため, 夏の野原での作業はサウナ状態だった. 一方, 冬は寒風の中雪が舞い, 取り出された臓器が暖かだった. 私は, 本来, テレビの出血シーンすら凝視できなかったのが, 現場の鬼気迫る雰囲気にも飲まれ, 血みどろになりながら, 臓器の切り分けを担当した. プロジェクトも順風満帆とは行かず, 最初の5ヶ月間は手弁当であったが, グループ内の結束は強く, 困難を乗り越え軌道に乗せる事ができた. 福島までの道中5時間, 異分野交流に花を咲かせた.

採材から戻ると, 研究室では更に大きな仕事が待っていた. 採取した臓器試料を放射能測定のために加工する必要がある. 100 mLの容器に入れ測定試料とするが, 測定試料中の放射能濃度に偏りがあると検出効率が変化し, 放射能の値に誤差が生じる. このため各臓器を均一にする必要がある. また, 臓器間の交差汚染にも注意する必要がある. この均一化と容器詰めは, 使い捨ての紙皿とナイフによる手作業となった. 一回の採材で200個程度の臓器試料が採取された. 研究室の全員を動員して, 測定試料作りとなったが, 夕方から始めて夜中まで掛かった. ビニールシートを敷いてはいるが, 血が飛び散り, 匂いが充満した. 国産黒毛和牛は, 獣の匂いというよりも, 若干甘い香りがしたが, 大変きつい作業だった. それにも拘らず, 私の意図を理解し, 協力してくれた院生や学生全員に大変感謝している.

我々の宮城県南部での調査活動を縁に, 一般の方々から放射能測定の依頼を受けたり, 市民の前で話す機会を持つようにもなった. これまでは, 自分の発信するデータや考察の受け手は同じ研究者で, また競争相手でもあり, お互いに結果をチェックする事ができた. しかし社会に向けて直接発信する場合は, 自分の出したデータや説明がそのままが世に定着する可能性がある. 様々な要因が関与する環境試料の場合, 他者による検証が困難な事が多い. これまで以上に発表には慎重を期す事になった.

「被災動物の包括的線量評価」プロジェクトの研究は大きく進み, チェルノブイリ事故では得られなかった事が色々と分かってきた [3]. 多くのメディアにも取り上げられ, テレビ, 新聞の取材が研究室にも来た. また研究費の助成も受けられるようになった. 現在, 採材したウシは300頭近くへのぼり, ブタ, イノブタ, ダチョウ, サル, タヌキ, ニホンアナグマなど多種にわたり, 土壌, 草本, キノコなどの環境試料の分析も行っている. また, 畜産試験場と共同で汚染稲藁の給与による代謝実験も開始した. さらに, 放射性セシウムの他に放射性ストロンチウムの分析にも着手している. キノコに関しては, 研究内容が広がり, さらには除染について地元企業との共同研究も行っている. このように思わぬ方向にも研究が進み, 期間限定だったはずの放射能測定が今後も暫く続きそうである.

## 参考文献

- [1] 東京電力福島原子力発電所における事故調査・検証委員会最終報告(平成24年7月23日).
- [2] E. Calabrese, Proc. Natl. Acad. Sci. **108**, 19447 (2011).
- [3] T. Fukuda, Y. Kino, Y. Abe, H. Yamashiro, Y. Kuwahara, H. Nihei, Y. Sano, A. Irisawa, T. Shimura, M. Fukumoto, H. Shinoda, Y. Obata, S. Saigusa, T. Sekine, E. Isogai, M. Fukumoto, PLoS ONE **8**, e54312 (2012).

---

## 2013 年度 役員・委員会等

### 会長

高橋正彦（東北大学）

### 幹事

渡部直樹（北海道大学）（副会長）                      森下 亨（電気通信大学）

足立純一（高エネルギー加速器研究機構）              星野正光（上智大学）

### 運営委員

足立純一（高エネルギー加速器研究機構）              岸本直樹（東北大学）

小島隆夫（理化学研究所）                                  富田成夫（筑波大学）

日高 宏（北海道大学）                                      渡部直樹（北海道大学）

渡辺 昇（東北大学）                                        東 俊行（理化学研究所）

岡田邦宏（上智大学）                                      小田切丈（上智大学）

佐甲徳栄（日本大学）                                      城丸春夫（首都大学東京）

星野正光（上智大学）                                      中村信行（電気通信大学）

森下 亨（電気通信大学）

### 常置委員会等

編集委員会                                                      委員長： 渡部直樹（北海道大学）

行事委員会                                                      委員長： 森下 亨（電気通信大学）

広報渉外委員会                                                委員長： 足立純一（高エネルギー加速器研究機構）

若手奨励賞選考委員会                                        委員長： 大野公一（豊田理化学研究所）

国際会議発表奨励者選考委員会                              委員長： 高橋正彦（東北大学）

学会事務局                                                      担当幹事：星野正光（上智大学）

### 編集委員会

足立純一，岸本直樹，長嶋泰之，中井陽一，羽馬哲也，早川滋雄，日高 宏

森林健悟，渡部直樹

---

しょうとつ 第10巻 第4号 （通巻 53号）

Journal of Atomic Collision Research

©原子衝突学会 2013

<http://www.atomiccollision.jp/>

発行: 2013年7月15日

配信: 原子衝突学会 事務局

<acr-post@bunken.co.jp>