

氏名	はや かわ てついちろう 早 川 鉄 一 郎
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学位記番号	理 博 第 2263 号
学位授与の日付	平 成 12 年 11 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 物 理 学 ・ 宇 宙 物 理 学 専 攻
学位論文題目	自 由 空 間 中 に 作 成 し た セ レ ン ・ ク ラ ス タ ー ビ ー ム の X 線 吸 収 分 光

論文調査委員 (主査) 助教授 八尾 誠 教授 藪崎 努 教授 吉川 研一

論 文 内 容 の 要 旨

クラスターは、原子・分子と凝縮系を繋ぐ中間相であり、その物性のクラスター・サイズ依存性の研究が注目されている。申請論文では、自由空間中に作製したセレン・クラスターについて、X線吸収分光測定を通して、構造や電子状態、X線吸収後のクラスターの安定性などの問題について検討を加えている。このため申請者は、まず、超音速ジェット法を利用する小型クラスター装置を立ち上げ、クラスター源の温度やクラスタービームを出射するノズルの形状を変えることにより、生成されるクラスターのサイズ分布の制御に成功している。次に、この装置を物質構造科学研究所放射光実験施設に持ち込んで、X線吸収端近傍構造(XANES)測定および光電子・光イオン・コインシデンス(PEPICO)測定を行っている。試料密度が非常に小さいため、XANES測定には高感度・低バックグラウンドの方法である全イオン収量法を用いた。一方、PEPICO測定は光電子を検出してから光イオンを検出するまでの時間を測定する方法であり、この測定よりX線吸収後に生じるイオンの同定を行うことができる。XANES、PEPICOいずれの測定においても、セレンの2量体 Se_2 と、主としてセレン5量体から構成されるクラスター(以後、“ Se_5 ”と記す)について明瞭なスペクトルが得られている。

Se_2 と“ Se_5 ”に対するXANES測定の結果、特に第1ピークの形状に明瞭なサイズ依存性を見出した。すなわち、 Se_2 のXANESスペクトルの第1ピークは幅が広く背の低い形状をしているのに対して、“ Se_5 ”では幅が狭く背が高くなっている。 Se_2 では非占有軌道に π^* 軌道と σ^* 軌道があり、それぞれに対応する共鳴吸収が重なって幅広い第1ピークを形成するのにに対して、“ Se_5 ”は環状構造をとるため非占有軌道が σ^* 軌道のみであり、第1ピークが狭くなる考えて、このXANESスペクトルのサイズ依存性を説明している。

次に、PEPICOスペクトルには、検出イオンの価数と原子数の比 z/n が整数の所のみピークが出現することから、X線を吸収したクラスターは完全に分裂して、1原子からなる多価イオンとして検出されると結論している。さらに Se_2 のPEPICOスペクトルにはSeの7価まで、“ Se_5 ”のスペクトルには5価までの多価イオンが観測され、生じるイオンの価数分布には著しいサイズ依存性があることを見出している。

PEPICOスペクトルの形状やそのサイズ依存性から、共鳴吸収の起こらないエネルギー領域におけるX線吸収後の脱励起過程について考察を加え、X線吸収により内殻に空孔を生じたクラスターは、カスケード的なオージェ過程を通じて多価イオンクラスターに緩和した後、クラスター内に蓄えられたクーロンエネルギーにより解離する(クーロン爆発)ことを結論している。

さらにPEPICOスペクトルのエネルギー依存性を測定し、XANESの第1ピーク付近すなわち共鳴吸収の起こるエネルギー領域では生成されるイオン種に顕著な変化があることを見出している。 Se_2 では π^* 共鳴吸収、 σ^* 共鳴吸収それぞれに対応する構造が見られ、“ Se_5 ”では σ^* 共鳴吸収に対応した構造のみが見られた。すなわち、PEPICOスペクトルからは脱励起過程に関する豊富な情報が得られるため、それを利用すれば吸収スペクトルでは第1ピークとして重なってしまっていた共鳴吸収も分離できることが提唱している。

論文審査の結果の要旨

近年、自由空間にクラスターを作成し、その物性を調べる研究が精力的に進められている。しかし、実験技術上の困難もあり、今なお未解明の問題が山積されている。クラスターの構造解析という最も基本的な問題もその一つである。最近、構造研究として、シンクロトロン放射光を利用する X 線吸収分光法が注目されているが、これまでの研究は X 線吸収断面積の大きい軟 X 線領域での実験に限られていた。

本申請論文では、セレンクラスターの K 吸収端領域での XANES スペクトルおよび PEPICO スペクトルを得ており、これは世界で初めて、硬 X 線を利用して自由クラスターの研究に成功したものである。申請者は、クラスター装置の立ち上げから、放射光施設における X 線吸収測定に到るまで、研究の各段階において中心的な役割を果たし、緻密で周到な準備のもと、実験を成功に導いている。特筆すべきことは、セレン試料が高温で反応性に富み、また大きな粘性をもつという困難を克服して、長時間安定に動作するクラスター源を開発したことである。これにより、長時間にわたって信号を蓄積して統計精度を上げることができるようになり、試料密度が極めて小さいクラスターの X 線吸収分光が可能になった。

申請論文では、実験で得られた PEPICO スペクトルを定量的に説明している。まず、PEPICO スペクトルにおける各ピークが、大きな線幅をもち、同時に非対称に分裂していることに着目し、これを解析することにより、非共鳴吸収の場合には、 Se_2 は最大 8 価の多価イオンになった後に、クーロン爆発することを結論している。これは Se_2 の 8 価イオンのボンドオーダーがゼロであることを考え合わせると、極めて合理的な結論である。次に申請者は、PEPICO ピークの強度比についても考察を加えている。一般に、X 線吸収により 1s 内殻軌道に生成されたホールは、輻射遷移 (X 線蛍光放出) または非輻射遷移 (オージェ過程) のカスケードにより、次第にエネルギー的に緩和していき、やがては価電子軌道の複数のホールへと変化していく。このようなカスケード過程は、単原子気体である希ガスでは詳細に調べられているが、重元素の複数原子から構成される系については、殆ど研究されていない。申請者は、「カスケード過程は基本的には原子内過程であるが、価電子軌道に到達したホールはクラスター内にランダムに分布する」という仮定の下に、PEPICO ピーク強度の子イオンの価数に対する依存性および親クラスターのサイズに対する依存性を見事に説明している。

申請論文ではさらに、内殻電子を非占有 σ^* 軌道へ共鳴励起した場合には、電子的な緩和が終了する前にクラスターが解離していることを示唆する結果を得ている。このような現象は軽元素を含む分子では近年発見され、精力的に研究が行われているが、セレンのような重元素に対する報告は未だなされておらず、新しい問題を提起したと言える。

以上のように、本申請論文は、X 線分光法によるクラスターのパイオニア的研究であり、そこで開発された実験技術、解析方法および科学的知見は、他の重元素によって構成されるクラスターにも容易に適用できると期待される。

このような観点から本申請論文は、優れた内容を持つ論文であり、博士 (理学) の学位論文として価値あるものと認める。

なお、本論文に報告された研究業績を中心に、平成12年8月20日に論文内容に関する口頭試問を行った結果、合格と判断した。