

氏 名	むら かし ひとし 村 上 仁
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 3229 号
学位授与の日付	平 成 20 年 3 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	K 殻励起した希ガス・クラスターにおける電荷ダイナミクス

論文調査委員	(主 査) 教 授 八 尾 誠 教 授 田 中 耕 一 郎 教 授 前 野 悦 輝
--------	--

論 文 内 容 の 要 旨

数個から数千個の原子によって構成されるクラスターは、原子・分子と固体や液体などの凝縮系の中間相として注目されており、特に1980年代に自由空間中にクラスターを作製して、その物性をその場観察できる実験技術が開発されて以来、クラスター研究は長足の進歩を遂げている。本申請論文でも取り上げられている希ガス・クラスターは最も単純な系として多くの研究が為されており、例えば、構成原子数が13個、55個、147個等の場合にはマジックナンバーと呼ばれる、正20面体対称性をもつ安定な構造をもつことが知られている。

申請論文では、世界で初めて硬X線（＝通常X線と呼ばれているもの）を利用して、クラスターにおける電荷ダイナミクスの研究を行なっている。このため申請者は、まずクラスター・ビームを安定にかつ高強度で噴出できる装置を開発し、これを大型放射光施設Spring-8のアンジュラー・ビームラインに持ち込んで、クラスターにX線を照射した際の脱励起過程を、電子－イオン－同期計測法（EICO）と多重イオン同期運動量イメージング法（MICMI）の2通りの方法により計測している。

EICOは、X線吸収に伴って放出される光電子またはオージェ電子の検出を時間原点として、クラスター解離で生成される子イオンの検出時間のヒストグラムを得る方法で、これによって解離生成物を同定することができる。申請者はまず、数個から数千個までの希ガス・クラスター（Kr, Ar, Ne）のEICO測定を行い、孤立原子の場合でも検出される多価の単量体 R^{+z} （ $z=2\sim11$, R =希ガス原子）の他に、1価の単量体 R^{+1} 、2量体 R_2^{+1} 、3量体 R_3^{+1} などクラスター特有の子イオンが観測されることを見出した。次に、これら子イオンの相対頻度が特異なサイズ依存性を示すことと、希ガス・クラスターの基本構造が正20面体的であることから、 R^{+z} はクラスター表面で生成され、 R^{+1} はその内側、さらに R_2^{+1} や R_3^{+1} はクラスター中心部で生成されるのではないかという提案を行なった。これは、X線がクラスター表面で吸収されれば、生成される電荷はその原子に強く局在されるが、中心部で吸収された場合には、隣接原子へと電荷拡散が起こり、その結果検出される1原子当たりの電荷量が減少する可能性を意味している。

そこで、これを実験的に確かめるために、MICMI測定を行なった。この方法では、クラスター解離時に生成される多数のイオンを同時に検出でき、しかもそれぞれの3次元運動量まで測定できる。解離時の運動量より、解離直前の電荷分布を推測することができる。MICMI測定の結果、(1) 多価イオン R^{+z} と1価イオン（ R^{+1} 、 R_2^{+1} 、 R_3^{+1} ）とは同時には観測されないこと、即ち多価のまま保持されるか、複数の1価イオンに分かれるかのいずれかであること、(2) R^{+1} は同時検出されるイオンの個数、即ちX線吸収時に生成される電荷数が増えれば、クーロン相互作用の増大を反映して運動量が大きくなること、一方、(3) R_2^{+1} や R_3^{+1} は、生成電荷量とは逆に運動量が減少すること、即ちクラスターの中心で生成されるため、隣接原子にほぼ等方的に広がった電荷によりクーロン力が相殺されることが確認され、申請者の提案が裏付けられた。

論文審査の結果の要旨

クラスターは原子・分子と凝縮系を繋ぐ中間相という観点から、従来は、その構造や物性の構成原子数依存性、即ちサイズ依存性が中心課題であった。しかし最近では、クラスターの表面と内部における物性の差異など、サイト依存性にも注目されるようになってきた。その牽引車がX線吸収分光法である。X線は可視光等に比べ波長が短いことと、元素によって吸収端エネルギーが異なることから、クラスター内の特定原子を励起することが、原理的には可能であるからである。しかし現実的には、波長が短くなれば吸収断面積が激減するため、取り扱い易い系である希ガス・クラスターについてさえ、軟X線による研究は為されていたが、硬X線については手付かずの状態であった。申請者は、硬X線源として世界一の高輝度を誇るSpring-8（大型放射光施設）のアンジュラー・ビームラインを利用し、試料となるクラスター・ビームを高強度でかつ高安定に作製する実験技術を開発することにより、世界で初めてこれを克服している。

申請者はまた、計測方法の開発についても大きな成功を収めている。特に、多重イオン同期運動量イメージング法（MICMI）は、これまで2原子分子または3原子分子に適用されたことはあったが、4体以上の一般の系に用いられるのは、申請者らの研究が世界初である。このMICMI測定により、申請者らが提案した電荷ダイナミクスのサイト依存性を、見事に検証している。この成果により、希ガス・クラスターにおける電荷局在性に関する矛盾点が解消されるに到った。

申請者はさらに、クラスター解離の詳細についても、緻密な検討を加えている。X線吸収後の電荷拡散により、種々の1価イオンが同時生成されるが、その際に、例えば単量体のみが生成される、2量体が1個含まれる、2量体と3量体が1個ずつ含まれるなど、多くの解離チャンネルが存在する。申請者は、検出器の不感時間など実験装置の仔細にも留意することにより、クラスター解離のチャンネル毎の分岐比を精度良く見積もり、それを通して解離ダイナミクスにも言及している。

最近のナノ・テクノロジーのホットな話題の一つに、 π 電子系など分子デバイスの開発が挙げられるが、個々の分子の電気伝導特性を評価する際に、分子に取り付ける電極の影響を如何に低減するかという大問題がある。申請論文で開発したX線吸収分光法は非接触の測定方法であり、これを応用することにより電極問題を避けることも可能になる。このように、本申請論文は、基礎研究ではあるが、大きな発展の可能性も内在している。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。