

氏 名	なが や きよ のぶ 永 谷 清 信
学位の種類	博 士 (理 学)
学位記番号	論 理 博 第 1432 号
学位授与の日付	平 成 15 年 11 月 25 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	EXAFS-PEPICO Synchronous Measurements for the Size-Selective Structure Analysis of Neutral Free Clusters (EXAFS-PEPICO 同期測定を用いた気相中性クラスターのサイズ選別構造解 析)
論文調査委員	(主 査) 教 授 八 尾 誠 教 授 藪 崎 努 教 授 水 崎 隆 雄

論 文 内 容 の 要 旨

本論文で取り上げたクラスターと呼ばれる原子数個から数千個程度からなる系では、構成原子数によってその性質が著しく変化するため、クラスターサイズ1個ごとの性質の違いを明らかにする事が可能なサイズ選別分光を行うことが重要である。最も基本的な性質である構造に関する従来の研究では、平均クラスターサイズの異なる様々な条件下で実験を行うことで、大幅なクラスターサイズの変化に伴う構造変化の傾向について議論が行われており、サイズ選別分光を用いて自由クラスターの構造を直接に観測した例はない。

本論文ではクラスターのサイズ選別構造解析を行うための新しい手法を提案すると同時に、構造解析を行うための実験装置を構築し、セレンクラスターを試料としてサイズ選別構造解析を行った。

本研究で用いられた手法ではX線吸収をしたクラスターが起こす脱励起過程の情報を用いる。すなわち、X線吸収によってクラスターは非常に高い励起状態となり、多段のオージェ過程などを経て多価イオンを形成する。この多価イオンは電荷間のクーロン反発力によって解離する、いわゆるクーロン爆発によって様々な価数を持つ子イオンとなり検出される。このとき親クラスターから子イオンに変化する割合である分岐比は親クラスターのサイズによって異なることや、EXAFSを行うエネルギー領域では分岐比は入射X線エネルギーに依存しない事が見いだされている。このことは、EXAFS領域において子イオン分布を測定することで、元の親クラスターによるX線吸収係数を知ることができることを示唆しており、これを用いてサイズ選別EXAFSにより各親クラスターの構造解析が可能であると申請者らは着想した。

本研究では以上の知見に基づき、X線吸収に伴って生成する子イオン分布を広いエネルギー領域で測定することでサイズ選別EXAFS分光による構造解析が可能なことを具体的に示し、これを実現するためにEXAFS-PEPICOシンクロナス測定法を開発した。EXAFS-PEPICOシンクロナス測定では全イオン収量(TIY)測定によるクラスタービームのX線吸収スペクトルと、光電子-光イオン同期(PEPICO)計測から得られる部分イオン収量(PIY)スペクトルの同時測定を広いエネルギー範囲で行っている。

TIY測定から得られたクラスタービームのX線吸収スペクトルは、セレンのK吸収端エネルギーである12658eV付近で吸収端に対応した跳びを持ち、その高エネルギー側で明瞭なEXAFS振動を示した。本研究で得られたスペクトルは、硬X線領域での自由クラスターのEXAFS測定では世界で初めて得られたEXAFS振動スペクトルである。この振動スペクトルから得られる平均結合長等のセレンクラスタービームの平均構造は、ビーム中のクラスター分布から予想される値とよく一致しており、通常の固体と比較して十桁以上数密度が希薄な系であるクラスタービームで、吸収断面積の非常に小さい硬X線を用いた実験であるにもかかわらず精度のよい実験ができていることを示している。

PEPICO測定から得られる部分イオン収量スペクトルからは以下の事が明らかになった。まず、PEPICOスペクトルの各子イオンのピークを積算して得られる各子イオンのPIYはそれぞれK吸収端で跳びを示し、吸収端より高エネルギー側でEXAFS振動が見られた。また得られたEXAFS振動は子イオンの価数 z によってその振る舞いに系統的な違いが見られ

た。すなわち価数 $z = 1, 2$ の子イオンは非常に似通った EXAFS 振動を示すのに対して、 $z = 3$ の子イオンでは、 $z = 1, 2$ のスペクトルには見られなかった新しい振動が出現し、 $z = 4$ 以上ではこの新しい振動が優勢となり、 $z = 1, 2$ で見られていた振動は消失するという傾向が見られた。実験結果は子イオンの価数によって由来する親クラスターの大きさが異なることを示している。すなわち、価数 z の大きな子イオンはサイズの小さなクラスターから生成するのに対して、価数の小さな子イオンは主にサイズが小さいクラスターから生成することを示している。

得られた実験事実、本研究で提案されているサイズ選別 EXAFS 法の条件を満たしており、実験で得られた PIY にサイズ選別 EXAFS 法を適用して Se_2 と $\text{Se}_{n>5}$ の 1 配位共有結合、 $\text{Se}_{n>5}$ の 2 配位共有結合の特徴をよく反映したスペクトルであった。また、これらのスペクトルを EXAFS 解析することで結合長、配位数、Debye-Waller (DW) 因子といった構造パラメータを導出した。特に本研究で得られた DW 因子を理論計算等から得られた値と比較することで、理論計算の精度に関して実験側から検証できることを具体的に示した。

論文審査の結果の要旨

本論文で取り上げた自由クラスターのサイズ選別構造解析は、近年注目を集めている新しい研究分野であるクラスター物理において、新たな実験的知見を与える物であり、これまでに研究例がない独創的な研究である。

本論文では、このような新しい研究を行うに当たって、実験装置を一から考案・設計し、実験装置を立ち上げることから始め、第一線の実験結果を得るに至っている。クラスター研究では実験に際して真空技術、高温技術、分光測定技術、高電圧技術、高速パルス計測技術、回路技術といった様々な実験技術が必要とされ、このような実験を完遂できたことは学位申請者が高い実験遂行能力をもつ事を示している。

また、本論文では、従来の研究で用いられてきた実験手法に加えて、実験時に見いだした新たな着想から、これまでになかった全く新しい測定手法を考案・実現することで、従来の手法では実験的な研究が困難であった中性クラスターのサイズ選別構造解析について、広く汎用に適用できる可能性のある手法を開発するに至っている。

特に本測定で用いるサイズ選別 EXAFS を発案するに当たっては、当初 X 線吸収によってクラスターが著しい解離を引き起こすことから、サイズ選別分光を行うことが困難であると考えられたが、その解離パターンの詳細な検討から、解離の結果得られる子イオンの分布に親クラスターの X 線吸収に関する情報が反映される事を見だし、これを用いてサイズ選別 EXAFS が可能であると着想したことが卓抜であった。これは申請者が X 線及び脱励起過程について、極めて深い理解を示していることの現われである。

本論文において申請者らは実験原理を提案しただけでなく、新たな測定手段としてシンクロナス測定法を開発することで、実際に提案した原理に基づくサイズ選別 EXAFS 分光が可能であることを実証しており、実験物理における重要な仕事であるといえる。

また本研究では外部施設である SPring-8 を利用するため、実験の際の準備および現地での施設の利用に関して、実験を遂行する上で多数の共同研究者との緊密な協調が必要であったが、学位申請者は実験に際して主導的な役割を果たしており、高い実験遂行能力がある。

得られた実験結果の解釈に関しても、特に部分イオン収量スペクトルの変化を見逃さず、これを用いてサイズ選別 EXAFS スペクトルが得られる事を見いだした事は重要である。また本実験で得られる膨大なデータを効率よく解析する上で学位申請者は高い能力を発揮している。

以上、実験技術および得られた結果に関する物理的解釈の双方について本論文は高い水準にあるといえる。また、本論文で得られた知見はナノ・サイエンスにおける重要な成果である。

よって本論文は博士（理学）の学位論文として価値ある物と認める。論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。