

内 98-6

早稲田大学大学院理工学研究科

# 博 士 論 文 概 要

## 論 文 題 目

二電子励起状態から発生する  
サテライト X 線の  
エネルギーと強度

申 請 者

山 本 知 之

Tomoyuki Yamamoto

資源及材料工学専攻・電子構造学研究

1998 年 6 月  
(西暦)

X線は、その発生機構の違いにより、連続X線と特性（固有）X線との二種類に分けることができる。このうち特性X線は、各元素に固有の波長（エネルギー）を持つ。この性質を利用したのが発光X線分光法で、試料から発生する特性X線を元素分析に利用している。この元素分析法は工業材料の評価に利用されるにとどまらず、環境汚染物質や生体試料、考古学試料などの分析にも広く応用されている。また価電子帯から、内殻空孔への電子遷移によって発生する特性X線スペクトル上には微細構造が観測され、その構造は化学結合に関する情報を多く含む。したがって、この特性X線スペクトルの測定は化学結合状態の分析にも利用されている。しかし、価電子帯から内殻空孔への電子遷移によって発生する特性X線は、しばしば大変複雑な形状になる。そのためこれらの形状を説明するためのいろいろなモデルが提案され、その有効性が検証されている。

特性X線は、ダイヤグラム線(diagram line)とサテライト線(satellite line)に分類することができる。一般に強度の大きい特性X線をダイヤグラム線と呼び、その近傍に現れる弱い線をサテライト線と呼ぶ。しかし、励起源の選び方によってはダイヤグラム線よりもサテライト線の強度の方が大きくなるという特殊な場合もある。このサテライト線は、1) 多重項分裂、2) 分子軌道分裂、3) 多電子励起、4) 内殻空孔の寿命変化、5) 放射的オージェなどによって発生するものと考えられている。価電子帯が関与する特性X線上には、ダイヤグラム線、サテライト線の両者に化学結合状態の違いが反映されるが、上記原因中多電子励起に起因するサテライト線の発生機構ならびにそのエネルギーと強度分布には、未だ明らかにされていない部分が多い。イオン照射による多重電離に起因するサテライトX線の測定は数多く報告されているが、それらのうちの多くは内殻間の電子遷移によって発生するサテライトX線である。化学結合効果がより強く反映される価電子帯から内殻空孔への電子遷移によって発生するサテライト線のうち代表的なものの一つが、多重電離に起因するフッ化物のF K $\alpha$ サテライト線の強度である。イオン励起とX線励起でそれらの測定が1970年代後半から1980年代にかけて盛んに行われた。当時、フッ化物のF K $\alpha$ サテライト線の強度は、その化合物のイオン結合性が強いほど大きく、共有結合性が強くなるにつれサテライト線の強度は小さくなると考えられていた。しかし、それに当てはまらない化合物（例えば、イオン性化合物のKFやSrF<sub>2</sub>のサテライト線の強度は小さい）に対しては、有効な解析法はなかった。その後の研究で、Benka と Uda によって Resonant Electron Transfer (RET) モデルが、そして Hartmann によって Pseudo-Crossing モデルなどが提案され、これらのサテライト線の強度解析が行われたが、十分な機構解明までは至らなかった。また、多重電離に起因するイオン励起第三周期元素K $\beta$ サテライト線の測定も1970年代に報告されたが、その強度分布やエネルギーの解析法の確立までには至っていない。

発光X線分光法は、その励起源の違いにより1) X線を励起源とする蛍光X線

分析(X-Ray Fluorescence : XRF)、2) 電子線を励起源とする電子線プローブマイクロアナライザー(Electron Probe Micro-Analyzer : EPMA)、3) 加速イオンを励起源とするイオン励起X線分光(Particle Induced X-ray Emission : PIXE)と大別される。これら3種の分析法は主として元素分析法として用いられているが、サテライト線の発生によって含有元素量の定量分析が妨げられる場合もある。また、サテライト線の強度とエネルギーの変化による発光X線スペクトルの形状変化から、価電子帯の電子構造を議論するためには、サテライト線の発生機構を解明し、ダイヤグラム線に対するサテライト線の発生断面積とエネルギー値を求めなければならない。一電子内殻電離機構はこれまで十分に理解されてはいるものの、サテライト線の発生機構中多電子励起に起因する機構は未だ明らかにされていない。そこで、まず多電子励起状態のうち最も単純な“二電子励起状態”の生成過程を整理することを本論文の目的とする。

本論文は、第1章「緒言」、第2章「一電子内殻電離」、第3章「二電子励起状態の生成過程」、第4章「第三周期元素の二電子励起状態から発生するK $\beta$ サテライト線のエネルギー」、第5章「二電子励起状態から発生するアルカリ金属フッ化物F K $\alpha$ サテライト線の強度」、第6章「総括」の各章から構成されている。第2章以下、順を追って概要を以下に述べる。

第2章では、多電子励起を取り扱う前に、まず一電子内殻電離機構を説明する。発光X線分光法には、励起源としてX線、電子線、加速イオンが用いられる。そこで、X線、電子線、加速イオンを標的原子に照射した際に起こる内殻電離断面積の計算法を三節に分けてそれぞれ説明する。また、イオンによる内殻電離機構は、軽イオンと重イオン衝撃の場合で大きく異なるので、両者を更に分けて説明する。

第3章では、二電子励起状態の生成過程を4節に分けて説明する。第1節では、原子に荷電粒子（イオン）を照射した際におこる多重電離状態の生成過程ならびに孤立原子に対する多重電離状態の生成確率（多重電離断面積）の求め方を記す。この計算で必要となる一電子電離断面積は、入射粒子の軌跡を古典論で表し、標的原子中の電子の電離を時間依存の摂動近似を用いた量子論で扱ういわゆる半古典近似(Semi-Classical Approximation : SCA)で求める。そして、このSCA近似を分子軌道電子にまで拡張し、分子軌道電子の電離を含む多重電離断面積の計算に利用する。そして、この方法を用いたルチル型構造フッ化物F K $\alpha$ サテライト線の強度解析結果を記す。第2節では、Shake過程を説明する。この節では、Shake過程の起こる確率すなわちShake確率を瞬間近似を用いて求める計算法ならびにこれまで行われたShake確率の計算結果を記す。第3節では、Coster-Kronig(C-K)過程を説明する。C-K過程が起こる条件ならびにC-K過程とオージェ過程との違いを記す。第4節では、Resonant Orbital Rearrangement(ROR)過程を説明する。ROR過程とShake-up過程との違いならびにBreit-Wignerの共鳴公

式を用いた ROR 確率の計算法について記す。また、我々が ROR 過程を考慮することによって初めて成功した、アルカリ金属のフッ化物 F KVV オージェ電子スペクトル中に現れるサテライト線の強度解析結果も記す。

第 4 章では、我々が開発した第三周期元素の二電子励起状態から発生する K $\beta$  サテライト線のエネルギー計算法を説明する。第三周期元素の K $\beta$  線は、価電子帯から内殻空孔への遷移によって発生するので、その微細構造には化学結合の情報が多く反映されている。しかし、固体中の第三周期元素の二電子励起状態から発生する K $\beta$  サテライト線のエネルギーを求めるためには、これまで結晶の対称性を考慮した複雑な多重項の計算が必要不可欠であった。そこで、我々は KLV オージェ電子スペクトルのエネルギー実測値と非相対論的原子軌道計算を組み合わせ、K $\beta$  サテライト線のエネルギーを求めるという半経験的な計算法を開発した。この計算法は、二電子励起状態から K $\beta$  サテライト線を発生させる場合と KLV オージェ遷移が起きる場合とで、終状態の電子配置が同じになることを利用し、従来のような複雑な計算を省略する。この計算法の応用例として Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si, SiO<sub>2</sub> の K $\beta$  サテライト線のエネルギー計算結果を記す。

第 5 章では、二電子励起状態から発生するアルカリ金属フッ化物の F K $\alpha$  サテライト線の強度解析結果を記す。アルカリ金属フッ化物はすべて強いイオン結合性の化合物であるにもかかわらず、これらのサテライト線の強度上に非常に強い化学結合効果が現れる。今までいろいろなモデルを用いてこれらのサテライト線の強度変化を説明することが試みられてきたが成功を収めていない。そこで、指導教官である宇田応之教授の提案した Resonant Orbital Rearrangement (ROR) 過程を二電子励起状態の生成過程に加え、実測の X 線励起アルカリ金属フッ化物 F K $\alpha$  線と KVV オージェ電子スペクトルを各励起状態ごとに分類し、各励起状態に対する蛍光収率を定義する。そして最後に、X 線励起アルカリ金属フッ化物の F K $\alpha$  サテライト線の強度変化は、ROR 過程によって生成する二電子励起状態中の蛍光収率変化に起因することを導く。また、イオン励起アルカリ金属フッ化物の F K $\alpha$  サテライト線の強度変化も、この蛍光収率の変化から説明する。

最後に、第 6 章で本論文をまとめる。