

3 dK α サテライトにおける複雑な量子効果 —フォトン・クッキング—

重岡 伸之^a, 大橋 浩史^a, 伊藤 嘉昭^a, Aurel M. Vlaicu^b,

ニ澤 宏司^b, 吉川 英樹^b, 福島 整^b

^a 京都大学化学研究所, ^b 物質・材料研究機構物質研究所 はりまオフィス

背景

X線回折法やX線分光法の研究分野では、材料物性などに関連した基礎および応用の研究がなされてきたが、資源の乏しいわが国にとっては環境にやさしい新機能性材料の創製の立場から、物質の電子状態を研究し解明することの重要性についての認識が高まりつつある。すなわち、新機能性材料の創製はもちろん、医薬品等をはじめエネルギー技術にいたるまで、際限無く続く新材料と技術革新への要求があり、これらの技術の創製にはその基礎となる物性研究が不可欠だからである。特に、ミクロなレベルでの研究、原子・分子レベルでの先見ある構造解明が必要で、そのための新しい手法、価値ある分析（ナノテクノロジー）が望まれている。

X線の原子による吸収において、入射光子のエネルギーが軌道電子の一つに与えられて、そして、この電子が放出されるいわゆる光電効果が生じ、吸収端より高エネルギー側に現れるXAFSが、構造解析の1手法として材料や医薬関係など多くの分野で用いられている。また、小さい確率ではあるが、一つの光子を吸収することによって2個またはそれ以上の電子が遷移する1光子・多電子遷移過程のあることが報告されている。このシェイク過程による吸収スペクトルへの寄与がXAFSの解析、例えば、配位数や温度因子に大きな影響を与える。しかしながら吸収スペクトルからでは、この過程による断面積を正確には測定できなく、これまでは主に希ガスが研究対象になっていた。

第3世代の放射光、挿入光源の出現によりX線スペクトルのエネルギー依存性が調べられるようになった。すなわち、このシェイク過程によるサテライト線についてX線発光分光法を用いて励起エネルギー依存性を調べ、この機構がシェイクオフ（電離）かシェイクアップ（励起）或は、コスター・クロニッヒ遷移（緩和）によるものかを研究する事ができる。このような複雑な量子効果、すなわち、原子・分子レベルでの電子相関の解明がナノテクノロジーにおける新しい手法あるいは価値ある分析を必要とするような分野に対して極めて重要である。

実験

測定は、BL15XU (WEBRAM) でヨハン型結晶分光器を用いて行った¹⁾。励起光はSi (111)2結晶モノクロメーターで、エネルギー幅 $\delta E/E$ が 10^{-4} 、フォトンフラックスが 10^{12} Photons/sec である。試料は厚さ $20 \mu\text{m}$ のFeフォイルと厚さ $5 \mu\text{m}$ のTiフォイルを使用した。試料にたいするX線の入射角は角度スキャンの場合 45° で、エネルギースキャンの時は 75° とした。ローランド半径 $R = 750\text{mm}$ をもつヨハン型分光器による測定では1次元的に湾曲したSi結晶を用いた。この分光器の角度範囲は 2θ で 67° から 95° である。分光器内はスクロールポンプで約 10^{-3} torr まで排気される。

検出器の 2θ 角度がFeK α 位置 (Si (400) で $2\theta \sim 91^\circ$)、そして、TiK α 位置 (Si (220) で $2\theta \sim 90^\circ$) で、それぞれ固定し入射X線のエネルギーを変化させた。

結果および考察

励起光を変化させてFe $K\alpha_{1,2}$ とTi $K\alpha_{1,2}$ 輻射スペクトルをそれぞれ測定した。励起光のエネルギーはTiに対しては、4980eV~5100eVの領域で、またFeに対しては、7100eV~8500eVの領域でZ+1近似でのM殻の結合エネルギーの付近で変化させた(図1)。測定された $K\alpha_{1,2}$ スペクトルに対して、2本の非対称Lorentziansを用いてフィティングを行い、半値幅を求めた。

3d遷移金属元素の特性X線スペクトルには、主線(ダイアグラム)と呼ばれる比較的強度の高

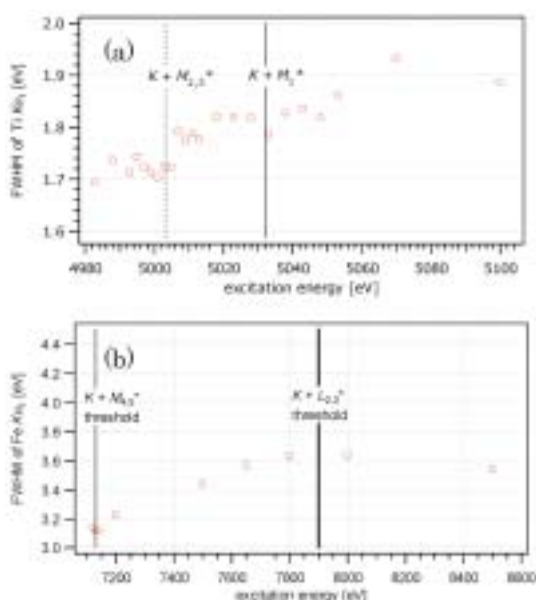


図1 (a) Ti $K\alpha_1$ FWHMの励起光のエネルギー依存性
(b) Fe $K\alpha_1$ FWHMの励起光のエネルギー依存性

い発光線とサテライト線と呼ばれるより強度の低い発光線が存在する。両者の違いは、主線がK線ならば、L線ならば2pもしくは2sに電子線もしくはX線などの励起により生成された単一空孔状態の緩和過程(空孔に対する外殻からの電子の遷移)による発光であるのに対し、サテライト線は空孔の生成時におけるShake過程やもしくは、生成後のCoster-Kronig遷移などにより生じた多重空孔状態の緩和過程によるものである。K輻射スペクトルの場合、Coster-Kronig遷移は多重空

孔状態の生成に寄与しないのでShake過程が主になる。

図1において、励起エネルギーにともない $K\alpha_1$ のFWHM値が徐々に増加している。すなわち、図1(a)のTiでは、 $K + M_{2,3}^*$ (*はZ+1を意味する)近傍で、 $K\alpha_1$ の幅が急激に増加し、その後単調な傾向を示している。このことはShake-upによるスペクテーター・ホールがこの閾値付近で形成され、その後、Shake-offの電離過程が主となりエネルギー依存性を示している。また、Feについても $K + M_{4,5}^*$ 近傍ではShake-up過程が主で励起エネルギーの増加にともないShake-offが主要なメカニズムとして現れてくることを示している²⁾。今回の実験事実は、Deutschら³⁾によるCu $K\alpha_{1,2}$ 輻射スペクトルのShake過程によるスペクテーター・ホールの自然幅への寄与に関する結果と比較される。我々はこの複雑な量子効果、すなわち電子相関を、より簡単なモデルで説明するために電離(Shake-off)のモデル、ここではThomasモデルとShake-up過程に基づいてこのメカニズムの解析を行っている。

今後の課題

このような高分解能X線分光器を用いた多波長同時計測により、3d元素における2p、3pあるいは3dスペクテーター・ホールによるサテライト線の複雑な電子相関の究明が期待される。

参考文献

- 1) 特開2002-214165、伊藤、江村、ブライク、朽尾、重岡、大橋、近藤
- 2) Y. Ito, N. Shigeoka, H. Ohashi, A. Vlaicu, A. Nisawa, H. Yoshikawa, S. Fukushima, 17th International Conference on the Application of Accelerators in Research and Industry CAARI 2002 (invited)
- 3) M. Deutsch et al. Phys. Rev. **A51**(1995),283