

|             |                                        |
|-------------|----------------------------------------|
| 氏 名         | しげ 重 おか 岡 のぶ 伸 ゆき 之                    |
| 学位(専攻分野)    | 博 士 (理 学)                              |
| 学 位 記 番 号   | 理 博 第 2969 号                           |
| 学位授与の日付     | 平成 18 年 3 月 23 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 | Fe および Ti の K 蛍光 X 線スペクトルに付随するサテライトの研究 |

(主 査)  
論文調査委員 助教授 伊 藤 嘉 昭 教 授 小 貫 明 教 授 田 中 耕 一 郎

### 論 文 内 容 の 要 旨

原子の内殻電子を X 線や電子線などによって励起または電離したとき、生成された内殻空孔に外殻から電子が遷移して X 線を輻射するという緩和過程が存在する。このとき輻射される X 線のエネルギーは原子の電子状態に依存するため、各元素に固有の値を持ち、特性 X 線と呼ばれる。一方、内殻電子が励起される際には、それに伴って外殻の別の電子と一緒に電離したり、別の電子殻に励起されるような現象も起こりうる。このような現象は多重電離現象と呼ばれ、電離の終状態では原子内に空孔が 2 つ以上存在することになる。多重空孔状態の緩和によって輻射される X 線は、ダイヤグラムラインと比べて弱い相対強度とその帰属の難しさのため、サテライトと呼ばれる。サテライトの観測は、多重電離現象を観測することのできる 1 つの手段である。このような多重電離現象が起きる原因としては、電子の遷移先が K 殻であるので、shake 過程が考えられる。

1998年に Deutsch らのグループが  $\text{CuK}\alpha_{3,4}$  サテライトの強度変化を励起エネルギーを閾値から変化させ、このサテライトが  $[1s2p]$  の shake 過程によるものであると結論した。申請者は、第 3 世代の挿入光源を持つ SPring-8 の放射光施設の完成に併せて、高分解能ヨハン型 1 結晶分光器を高輝度光源用に製作し、3d 遷移金属においてはこの  $\text{K}\alpha$  サテライトが  $[1snp](n=2, 3)$  の shake 過程によるものであるという一般的な結論を得るために、 $\text{FeK}\alpha_{3,4}$  サテライト、及び  $\text{TiK}\alpha'$  サテライトのそれぞれについて、励起エネルギーを変化させながらスペクトルの形状及び  $\text{K}\alpha$  線全体に対する相対強度の変化を調べた。

$\text{FeK}\alpha_{3,4}$  に関してはサテライト出現の励起エネルギー閾値が 7882eV であり、 $Z+1$  近似における  $[1s2p]$  の電離の閾値と良く一致する。この結果により、 $\text{FeK}\alpha_{3,4}$  サテライトの起源は、2p 準位に生じたスペクテーターホールであることを明かにした。励起エネルギーに対するサテライトの相対強度の変化については  $Z+1$  近似における  $[1s2s]$  の電離エネルギーに対応する 8040eV 付近に小さいピークを観測し、このピークの形状は shake-up 及び shake-off のいずれの性質とも異なり、共鳴によるものであるため、このエネルギー付近で 2s の準位に空孔が生じていることが考えられる。それゆえ、この共鳴によって 2s に生じた空孔は、強い 2s2p Coster-Kronig 遷移によってすぐに埋められ、2p のスペクテーターホールによるサテライトとして示唆される。この結論は、励起エネルギー 10000eV におけるサテライトの相対強度と、理論的に計算された  $[1s2s+1s2p]$  の shake-off の確率が良く一致していることから、有力であると考えられる。

$\text{TiK}\alpha'$  サテライトに関しては、 $\text{FeK}\alpha_{3,4}$  サテライトの場合と異なり、 $Z+1$  近似における  $[1s3p]$  の電離の閾値に対応する励起エネルギーである 5010eV 付近で、相対強度が 0 % から約 1 % に急激に増加する。相対強度は励起エネルギーが 5500eV 程度に上昇するまで増加し、その後飽和した。飽和した時点における相対強度は、約 2.5% であった。この結果から、Scott により予測されたとおり、 $\text{K}\alpha'$  サテライトの起源は、3p のスペクテーターホールによるものであることがこの実験により明かとなった。また、 $\text{K}\alpha'$  サテライトの相対強度のエネルギー依存性から、3p のスペクテーターホールの生成は、shake 過程によるものであり、実験によって得られたサテライトの相対強度は 2.5% で、計算によって得られた値である 6.5

%と比較して半分以下と小さい。しかしながら、サテライトの発光強度の約3分の1が $K\alpha_1$ 及び $K\alpha_2$ の間隙に隠れていると想定されることを考慮すれば、この乖離は小さくなる。さらにサテライトの相対強度のエネルギー依存性を、Thomasモデル及び階段関数を複合したフィッティング関数により解析した。その結果は、 $K\alpha''$ サテライトの47%はshake-upによるものであることを示している。Sudden近似による理論計算により、 $[1s3p]$ のshake-upの寄与はshake過程全体による寄与全体に対して42%程度であるという結果が得られたが、この値は実験で確認された47%と良く一致している。

以上の結果、3d遷移金属の1sの電離に伴うスペクテーターホールの生成において、2pスペクテーターホールの生成にはshake-offが支配的な役割を果たしているのに対し、3pスペクテーターホールの生成には、shake-upがより大きな役割を果たしていることを明らかにした。

## 論文審査の結果の要旨

内殻電離に伴う多重電離現象に起因するサテライトの物理的な解明には、第3世代の高輝度光源を用いたX線スペクトル計測が非常に有効な手段である。一般に精密なX線スペクトル測定には分解能の良い波長分散型の分光装置が用いられる。

申請論文では、第3世代の高輝度放射光施設の稼動により励起光の強度の増大で現実的な時間内での測定が可能となる高分解能ヨハン型結晶分光器を製作している。このX線分光装置の検出器にはCCDカメラを採用し、正接位置において高分解能で多波長同時計測が行える工夫が見られる。

1998年にDeutschらのグループが $CuK\alpha_{3,4}$ サテライトの強度変化を励起エネルギーを閾値から変化させ、このサテライトが $[1s2p]$ のshake過程によるものであると結論したが、実験的な困難さのためにその後報告例が無く今なお興味ある問題である。本申請論文では、3d遷移金属においてはこの $K\alpha$ サテライトが $[1snp]$ ( $n=2, 3$ )のshake過程によるものであるという一般的な結論を得るために、高分解能ヨハン型結晶分光器を用いて $FeK\alpha_{3,4}$ サテライト、及び $TiK\alpha''$ サテライトのそれぞれについて、励起エネルギーを変化させながらスペクトルの形状及び $K\alpha$ 線全体に対する相対強度の変化を詳細に調べている。

$FeK\alpha_{3,4}$ に関してはサテライト出現の励起エネルギー閾値が7882eVであり、 $Z+1$ 近似における $[1s2p]$ の電離の閾値と良く一致しており、この結果により、 $FeK\alpha_{3,4}$ サテライトの起源は、2p準位に生じたスペクテーターホールであることを明かにしている。励起エネルギーに対するサテライトの相対強度の変化については $Z+1$ 近似における $[1s2s]$ の電離エネルギーに対応する8040eV付近に小さいピークを観測し、このピークの形状はshake-up及びshake-offのいずれの性質とも異なり、共鳴によるものであるため、このエネルギー付近で2sの準位に空孔が生じていることが考えられる。それゆえ、この共鳴によって2sに生じた空孔は、強い2s2p Coster-Kronig 遷移によってすぐに埋められ、2pのスペクテーターホールによるサテライトとしてのみ観測されると示唆している。この結論は、励起エネルギー10000eVにおけるサテライトの相対強度と、理論的に計算された $[1s2s+1s2p]$ のshake-offの確率が良く一致していることから、有力であると考えられる。

$TiK\alpha''$ サテライトに関しては、 $FeK\alpha_{3,4}$ サテライトの場合と異なり、 $Z+1$ 近似における $[1s3p]$ の電離の閾値に対応する励起エネルギーである5010eV付近で、相対強度が0%から約1%に急激に増加する。相対強度は励起エネルギーが5500eV程度に上昇するまで増加し、その後飽和した。飽和した時点における相対強度は、約2.5%であった。この結果から、Scottらによる予測や配置間相互作用を考慮した計算（GRASP）などから、 $K\alpha''$ サテライトの起源は、3pのスペクテーターホールによるものであることをこの実験により検討している。また、 $K\alpha''$ サテライトの相対強度のエネルギー依存性から、3pのスペクテーターホールの生成は、shake過程によるものであり、実験によって得られたサテライトの相対強度は2.5%で、計算によって得られた値である6.5%と比較して半分以下と小さいが、サテライトの発光強度の約3分の1が $K\alpha_1$ 及び $K\alpha_2$ の間隙に隠れていると想定されることを考慮すれば、この乖離は小さく指摘している。さらにサテライトの相対強度のエネルギー依存性を、Thomasモデル及び階段関数を複合したフィッティング関数により解析を行い、 $K\alpha''$ サテライトの47%はshake-upによるものであることを示している。Sudden近似による理論計算から、 $[1s3p]$ のshake-upの寄与はshake過程全体による寄与全体に対して42%程度であるという結果が得られたが、この値は実験で確認された47%と良く一致している。

以上、申請論文は、3d 遷移金属の 1s の電離に伴うスペクテーターホールの生成において、2p スペクテーターホールの生成には shake-off が支配的な役割を果たしているのに対し、3p スペクテーターホールの生成には、shake-up がより大きな役割を果たしていることを明らかにしている。

本研究は、Fe および Ti の K 蛍光 X 線スペクトルに付随するサテライトの生成機構について新しい知見を得ており、X 線分光学の分野に重要な貢献を与えるものである。

よって本申請論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認めた。また主論文および参考論文に報告されている研究業績を中心にして、これに関連した研究分野について口頭試問した結果、合格と認めた。