

### 3d 金属元素の $K\alpha_{1,2}$ HRCXS スペクトルにおける多体効果の解析

極限計測ユニット 表面化学分析グループ 福島 整

#### 1. 背景・目的

表面分析や表層（表面近傍）の分析においては、定性（元素）分析や定量分析だけでなく着目する元素の化学状態分析も、その物質や機能性発現機構を理解する上で必要不可欠である。一般的に分析用いられる現象は、X線光電子分光法に代表される内殻電子準位変化の直接観察や、電子線プローブマイクロアナライザ（EPMA）のような内殻準位の関係するX線スペクトルの変化である。したがって、化学状態に対する内殻準位の変化を研究することが、確実な状態分析を行う上での重要な基礎となる。

しかし、通常の励起条件では特定の準位だけを単独で励起することはきわめて難しく、それより浅い他の準位も直接・間接的に励起してしまう多重イオン化プロセスによる多体効果を避けて通ることができない。また、たとえ特定の準位のみを励起できたとしても、緩和過程における最も大きな寄与を生ずる Coster-Kronig 過程も多体効果としては避けて通れない代表的な効果である。したがって、この多重イオン化プロセスや Coster-Kronig 過程の寄与を明確にすることが完全なスペクトル変化の理解につながり、より確実な実用分析を確立するための必要不可欠な基盤となる。

ここでは、内殻準位励起時の多体効果が顕著に表れる現象として、内殻間電子遷移による特性X線を扱った。特に 3d 遷移金属元素の  $2p \rightarrow 1s$  遷移による特性X線( $K\alpha_{1,2}$ )について、その高分解能測定による HRCXS スペクトル (High-Resolution Characteristic X-ray Spectroscopy) を解析することで多重イオン化の効果について定量的な評価を行った。

#### 2. 研究成果

すべての HRCXS の測定は、高分解能二結晶型蛍光X線分析装置（(株)リガク System 3580EKI：京都大学化学研究所）により行われた。測定条件の詳細は報告<sup>1,2)</sup>を参照されたい。測定されたスペクトルは、非対称 Lorentz 関数 2～3 本、もしくは対称 Lorentz 関数 4～5 本でカーブフィッティング解析を行った。一つのスペクトルに対して 3～5 回の繰り返し測定を行い、それぞれのスペクトルを

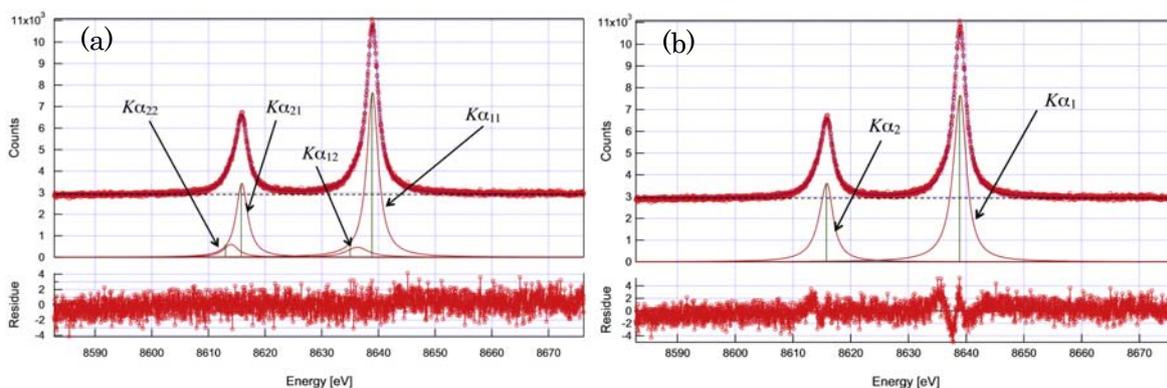


図 1 金属 Zn の  $Zn K\alpha_{1,2}$  HRCXS スペクトルとそのカーブフィッティング解析結果

(a) 4本の対称 Lorentz 関数を用いた結果 (b) 2本の非対称 Lorentz 関数を用いた結果

同一条件で処理することで結果の精度を評価した。

図 1 (a)および(b)に、金属 Zn の  $K\alpha_{1,2}$  HRCXS スペクトルと 4 本の対称 Lorentz 関数、および 2 本の非対称 Lorentz 関数によるカーブフィッティング解析例を示す。 $K\alpha_{11}$  および  $K\alpha_{21}$  と表示された成分が本来の  $2p \rightarrow 1s$  電子遷移によるピークであり、 $K\alpha_{12}$  および  $K\alpha_{22}$  と示された成分は、 $1s$  励起時に他の準位にもスペクテータ・ホールが励起（多重イオン化過程）されたために生じたサテライトピークであると考えられる。スペクトル全体に対する  $K\alpha_{12} + K\alpha_{22}$  の割合は、スペクテータ・ホールが生ずる確立に相当する。本測定から得られた値は 13.2%であり、本研究の連携先であるリスボン大学の Taborda らによってなされた理論計算から、理論的に求めた  $1s$  励起時の  $3s$  の shake 確率値の 12.04% と大変近い結果が得られた。このことはピーク近傍に検出される成分が、 $1s$  励起時に生成した  $3s$  のホールによるもので、従来の定説

と違い  $3d$  のホールではないことを示している。模式図を図 2 に示す。また、非対称 Lorentz 関数から求めた  $K\alpha_{22}/K\alpha_{11}$  は  $0.50717 \pm 0.0018$  であり、やはり  $3s$  の shake 過程を考慮した理論値 0.513 とよい対応がとれている。ただし、わずかではあるが  $3d$  および  $4s$  の shake 過程の寄与もあるはずであり、これらのマイナーな過程の評価が今後の課題の一つである。

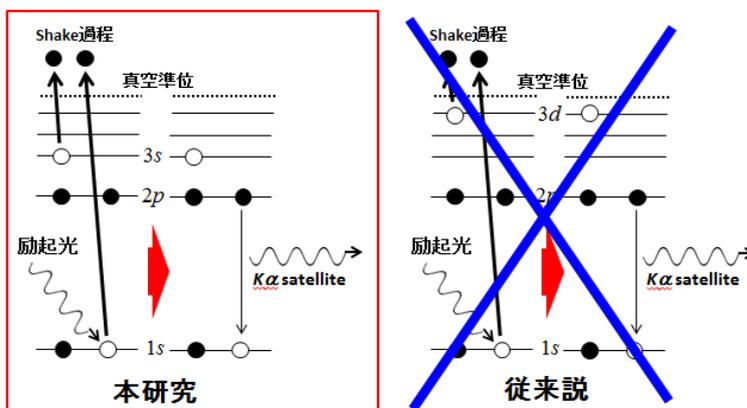


図 2 本研究の結論と従来説の違い。 $1s$  が励起された時に同時に生ずる shake 過程は、従来は  $3d$  電子が主と考えられていたが、本研究では  $3s$  電子が主と結論された。

次に、Ca から Ge までの金属試料 (Ga を除く。また、Ca のみ  $\text{CaF}_2$ ) の  $K\alpha_{1,2}$  HRCXS スペクトルを測定し、同じく 4 ~ 5 本の対称 Lorentz 関数によるカーブフィッティング解析を行った。

先の Zn の議論から、 $1s$  励起時の Shake 過程は  $3s$  ( $M_I$ ) が支配的であることがわかった。したがって、終状態の life time には  $3s$  を始状態とした Coster-Kronig 過程の寄与を考慮しなければならない。この寄与は、当然  $K\alpha_{11}$  ( $L_{III} \rightarrow K$  の電子遷移) および  $K\alpha_{21}$  ( $L_{II} \rightarrow K$ ) の終状態にも影響を与えるはずであり、両者の線幅の増加となって観測されるはずである。また、先の Zn の議論が誤りであり従来のとおり  $3d$  ( $M_{IV,V}$ ) の shake 過程が支配的なのであれば、終状態における Coster-Kronig 過程は  $M_{IV}$  を始状態とした過程だけであり、その寄与は  $3s$  ( $M_I$ ) に比べて大変小さいはずである。

この議論を検証するため、 $L \rightarrow M$  への shake 過程の影響が目立たない  $K\alpha_{21}$  ( $L_{II} \rightarrow K$ ) の幅について  $3s$  の shake 過程の影響を評価することを試みた。 $M$  殻の Coster-Kronig 過程による life time すなわち準位幅への寄与の大きさはすでに報告された計算値があるため (Campbell et al. (2001))、その値を実測とカーブフィッティングで求めた  $K\alpha_{21}$  の半値幅の値から差し引いた。

測定された各元素の結果を、図3に示す。L<sub>II</sub>とKの準位幅については、L<sub>II</sub>のCoster-Kronig過程の影響まで考慮した理論値がすでに報告されているため (Krause et al. (1979))、その値と比較した。図3を見ると、M<sub>I</sub>を起点とした全 Coster-Kronig 過程のより準位幅を実測値から差し引いた値は、L<sub>II</sub>とKの準位幅から理論的に求められる K $\alpha_{21}$  の自然幅とよく一致していることがわかる。

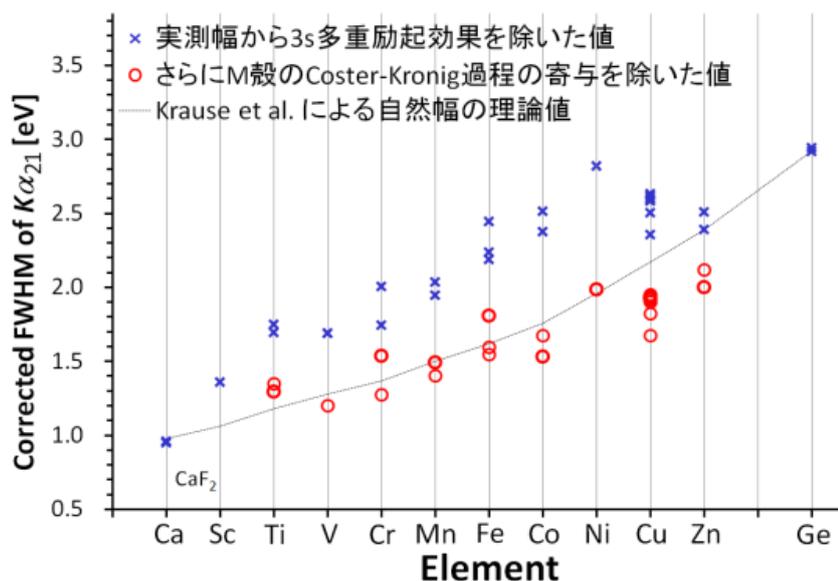


図3 実測より求めた K $\alpha_{21}$  の幅と、そこから M 殻の全 Coster-Kronig 過程の幅を差し引いた結果。理論から予想される値と良い一致を示している事がわかる。

この結果は、二つのことを意味している。すなわち、一つは先の Zn の議論は妥当であり、1s が励起された時の支配的な shake 過程は 3s の寄与である事である。もし 3d (M<sub>IV,V</sub>) の shake 過程が支配的なのであれば Coster-Kronig 過程の起点となり得るのは M<sub>IV</sub> だけであり、その寄与は M<sub>I</sub> を起点とした場合よりも遙かに小さい。またもう一つは、このような測定と注意深いデータ処理によって、自然幅をほぼ直接に測定することが可能である事である。すなわちここで使用した二結晶型分光器のエネルギー分解能は、3d 遷移金属元素の内殻間電子遷移の詳細な議論をするのに十分である事が、本結果によって示されたと言える。

本結果は、European Conference on X-Ray Spectrometry (EXRS2016 : Gothenburg, Sweden, June 2016)にて2件に分けて発表された。

また本研究は、国際プロジェクトである The International Fundamental Parameter Initiative の研究実行部門である REXDAB の活動の一環として行われたものである。

### 3. 展望

本研究での測定はすべて京都大学化学研究所で行われたものであり、NIMS 内に本測定の可能な機器は存在しない。また、REXDAB の活動の一環として、二結晶分光系の装置関数の裾を落とすことによりさらに高エネルギー分解能を目指した四結晶型分光器の試作を、報告者と京都大学との共同で進めており、すでに試験データが得られ始めている。四結晶分光系は SI トレサブルな X 線の絶対エネルギー計測が可能であり、この装置の実用化によって本研究は原子構造論の基礎だけでなく実用分析の

基礎を確立できるような成果が上げられるものと確信している。

#### 参考文献

- 1) Y. Ito, T. Tochio, S. Fukushima, A. Taborda, J.M.Sampaio, J. P. Marques, F. Parente P. Indelicato and J. P. Santos, *J. Quantitat. Spect. & Radiative Transfer* **151** 295–299 (2015)
- 2) Y. Ito, T. Tochio, H. Ohashi, M. Yamashita, S. Fukushima, M. Polasik, K. Slabkowska, L. Syrocki, E. Szymanska, J. Rzadkiewicz, P. Indelicato, J. P. Marques, M. C. Martins, J. P. Santos and F. Parente, *Phys. Rev. A*, in printing (2016)