

氏名・(本籍)	小 林 悌 二
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 1 7 4 号
学位授与年月日	昭和 4 4 年 3 月 2 5 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科専門課程	東北大学大学院理学研究科 (博士課程)物理学専攻
学位論文題目	銅の等色 X 線構造および軽金属の X 線準位幅 の理論的研究
論文審査委員	(主査) 教授 森 田 章 教授 小 川 四 郎 教授 佐 川 敬

## 論 文 目 次

第 I 部	銅の等色 X 線構造の理論的研究
第 1 章	序 論
第 2 章	電子の高エネルギー入射による原子間相関の乱れの効果
第 3 章	双極子輻射遷移行列要素部分 $ \hat{p}_{\mathbf{k}\mathbf{K}\mathbf{O}} ^2$ の $E_{\mathbf{k}}$ - 依存性
第 4 章	銅の空伝導帯状態密度
§ 4-1	計算の方針
§ 4-2	各 Brillouin 帯域構造
§ 4-3	自由電子状態密度の分解
§ 4-4	空伝導帯状態密度
第 5 章	銅の等色 X 線スペクトルと空伝導帯状態密度との比較
第 6 章	結 論
第 II 部	軽金属の X 線準位幅の理論的研究
第 1 章	序 論
第 2 章	Auger 過程による L 準位幅
§ 2-1	$L_i \rightarrow V$ Auger 過程の寄与
§ 2-2	Exchange Diagram に対する近似
§ 2-3	$L_2 \rightarrow L_3$ Auger 過程の寄与
§ 2-4	$L_1 \rightarrow L_{23}$ Auger 過程の寄与
§ 2-5	L 準位幅計算結果および実験との比較
第 3 章	L 発輝スペクトル間の相対強度
§ 3-1	積分強度比の準位幅による定式化
§ 3-2	X 線放出過程による L 準位幅
§ 3-3	積分強度比計算結果および実験との比較
第 4 章	結 論

# 論文内容要旨

## 第 I 部 銅の等色 X 線構造の理論的研究

### 第 1 章 序 論

X線管対陰極に照射された高エネルギー電子線が対陰極物質内部で制動を受け輻射する連続X線の強度を、等色X線の方法で観測すると等色X線スペクトルはその対陰極物質に特有な顕著な構造を示す。この構造の原因に対し Lindhard は対陰極金属の空伝導帯状態密度の構造による説明の可能性を、Nijboerは状態密度と入射電子の対陰極金属内でのエネルギー損失とが構造に関係する事を定性的に述べた。その後多くの実験結果がX線吸収スペクトル、固有エネルギー損失の実験や状態密度計算との比較により、基本的には上記二者の考えに基づいて定性的に解釈されてきた。しかし吸収スペクトルには特定対称性の状態密度しか反映されぬ事、固有エネルギー損失値は一つの物質に幾つかあり、かつ各々かなりの幅を持つ事、エネルギー損失後に放出するX線の強度が分っていない事、実験と比較されるべき Fermi 準位上数十 eV にわたるエネルギー領域での状態密度計算がない事等から、明確な等色X線構造の説明は定量的には与えられていない。ここで扱う主題は、銅に対し Fermi 準位上 30 eV にわたる領域で状態密度を求め、その等色X線構造への反映を調べる事である。その際、電子が結晶ポテンシャルによる制動で、直接X線を放出する過程でのX線輻射遷移行列要素に含まれる問題が、同時に定量的に扱われる。

### 第 2 章 電子の高エネルギー入射による原子間相関の乱れの効果

入射電子は数KV から数十KV の電圧で加速され高エネルギー状態にある。この事情が輻射強度の取扱いにどういう効果を持つかが、輻射遷移行列要素絶対値二乗を通して、先ず検討される。一つの原子の近傍での輻射現象が周囲の原子から影響される程度を示すパラメーターを与え、銅の他 f.c.c. 構造を持つ幾つかの金属でこれを計算し上記の様な高電圧加速では、原子間相関は事実上存在しない事、したがって結晶全体での移行列要素部分が、個々の原子近傍でのものの単なる和で表わされる事が確認される。計算は対陰極の温度によるフォノン分布を考慮して行なわれるが、この結論は温度によらぬ事が示される。

### 第 3 章 双極子輻射遷移行列要素部分 $|\widehat{p}_{k,k}|^2$ の $E_k$ -依存性

銅に対し原子近傍での双極子遷移行列要素部分の、電子終状態エネルギー依存性が、原子近傍での電子波動関数として single OPW を探って調べられ、Fermi 準位上数十 eV にあたり、この依存性は殆んど無い事が導かれる。この結果、状態密度構造が移行列要素による変調を殆んど受けず輻射強度に反映される。

## 第4章 銅の空伝導帯状態密度

銅の等色X線スペクトルと比較する為、Fermi準位上30 eVにわたるエネルギー領域での空伝導帯状態密度が求められる。

### § 4-1 計算の方針

Burdick が銅のバンド計算を対称性の高い $k$ 一点に対してはFermi準位上30 eV付近まで行っている事に着目し、自由電子状態密度から、現実に近い伝導帯状態密度を求める方法が述べられる。この方法は(1)立方格子内自由電子の状態密度を各Brillouin帯域の寄与に分解し、(2)各Brillouin帯域内の対称性の高い点からの寄与に当る自由電子状態密度曲線上の点を、バンド計算で求められているこれらの対称点でのエネルギーまでシフトさせ、かつ各帯域内の状態の総数が自由電子の場合と同一である様に補正し、再び各帯域の寄与の総和を作ることよりなる。

### § 4-2 各Brillouin帯域構造

上記(1)で必要な第七Brillouin帯域までの帯域構造が求められる。

### § 4-3 自由電子状態密度の分解

前記(1)の操作が、各Brillouin帯域に含まれる等エネルギー球表面の面積計算からなされる。

### § 4-4 空伝導帯状態密度

前記(2)の操作が実行され、各Brillouin帯域の寄与の和から空伝導帯状態密度が得られる。得られたものはFermi準位上7 eVから18 eVにかけての幅広い大きな山、これと同程度の高さの22 eV位置の山が特徴的である。

## 第5章 銅の等色X線スペクトルと空伝導帯状態密度との比較

前章の結果が、Ohlin, Bearden-Schwarz, Bearden, Fujimoto-Sugawara-Hayasiの銅の等色X線スペクトル実験結果と比較される。

## 第6章 結 論

等色X線構造に寄与する過程のうち、入射電子が結晶ポテンシャルによる制動で直接X線を放出する過程を定量的に扱い、

- (i) 入射電子の高エネルギー条件により、輻射現象に於いて、原子間相関が事実上無い事が確認された。数KV～数十KVの高電圧加速では、この事は対陰極温度によらず成立する事もチェックされた。
- (ii) 双極子輻射遷移行列要素部分の、電子終状態エネルギー依存性が、single OPWを用い銅で計算され、Fermi準位上数十eVの領域にわたり、行列要素部分は殆んど一定である事が定量的に確認された。これには伝導電子波動関数の、内殻電子帯波動関数との直交性が大きな役割もっている事が具体的に示される。
- (iii) (ii)の結果、銅の空伝導帯状態密度構造と輻射強度の構造が結びつけられ、Fermi準位上30

eV にわたり求めた状態密度の構造が観測される等色X線構造を定量的にかなりよく説明する事が結論される。

## 第 II 部 軽金属の X 線準位幅の理論的研究

### 第 1 章 序 論

Al, Mg, Na 等の軽金属の軟 X 線発輝現象は、電子線あるいは X 線でこれらの金属が照射される事により L 内殻電子帯に生じた正孔に、上の電子状態から電子が落ち込む際に、X 線形でエネルギーが放出される現象である。その際、内殻電子帯に正孔が存在している事によって起る多電子効果が重要な役割を演じ、その一つに Auger 効果がある。第 II 部で扱う問題は、Auger 過程の存在による X 線準位幅およびそれと密接に関係する発輝スペクトル間の相対強度比の問題であり、Al, Mg, Na の L-X 線準位に対しこれらを定量的に計算し、これらに関する実験事実を説明する事である。

実験事実と、可能な Auger 過程が整理され、X 線準位幅が Green 関数の方法で、X 線準位正孔が Auger 過程および X 線放出過程で持つセルフエネルギーの虚数部分を用いて定式化される。

### 第 2 章 Auger 過程による L 準位幅

$L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$  準位に対する各 Auger 過程による準位幅が計算され、実験との比較が行われる。

#### § 2-1 $L_i \rightarrow V$ Auger 過程の寄与

$L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$  準位と伝導帯間の Auger 過程による準位幅の表式が得られる。この Auger 過程により伝導帯内に電子-正孔対を励起する際の、励起エネルギーが、プラズマエネルギーに比し十分大きい事から、伝導電子により dynamical に遮蔽された Coulomb 相互作用が、Random Phase Approximation での電子-プラズモン結合項で近似される。

#### § 2-2 Exchange Diagram に対する近似

$L_i \rightarrow V$  Auger 過程 ( $i = 1, 2, 3$ ) に於ける伝導帯内正孔間の exchange 効果の寄与が、Hubbard 近似を使って評価される。

#### § 2-3 $L_2 \rightarrow L_3$ Auger 過程の寄与

Spin-orbit splitting により  $L_3$  準位と分離している  $L_2$  準位に対し存在する  $L_3$  準位との間の Auger 過程による  $L_2$  準位幅への寄与の表式が得られる。励起エネルギーが非常に小さい事から、Coulomb 相互作用としては § 2-1 の場合と異なり、exact な RPA での表式が用いられる。

#### § 2-4 $L_1 \rightarrow L_{23}$ Auger 過程の寄与

Coulomb 相互作用を、§ 2-1 の場合と同様に扱い、 $L_1 \rightarrow L_{23}$  Auger 過程による  $L_1$  準位幅への寄与の表式が得られる。

#### § 2-5 L 準位幅計算結果および実験との比較

Al, Mg, Na に対し, § 2-1 ~ § 2-4 で得られた表式を数値計算し, Skinner, Tombouliau, Fomichev の実験より得られている準位幅と比較される。

### 第3章 L 発輝スペクトル間の相対強度

L 準位正孔は, X 線放出過程で消滅する他に, Auger 過程の存在により, 非輻射的に消滅し, したがってその X 線放出過程への実効寄与が減少し, スペクトル強度が減少する。本章ではこの問題を,  $L_1 \rightarrow L_{23}$  線スペクトル対  $L_{23}$  帯スペクトル,  $L_1$  帯スペクトル対  $L_{23}$  帯スペクトルおよび  $L_3$  帯スペクトル対  $L_2$  帯スペクトル積分強度比を理論的に扱う事によって考察する。

#### § 3-1 積分強度比の準位幅による定式化

Auger 過程および X 線放出過程による L 準位幅を用いて, 上記積分強度比 ( $I_{1,23}/I_{23}$ ,  $I_1/I_{23}$ ,  $I_3/I_2$ ) の定式化が行われる。

#### § 3-2 X 線放出過程による L 準位幅

積分強度比計算に必要な, X 線放出過程で L 準位が持つ準位幅が, この過程で L 準位正孔の持つセルフエネルギーの虚数部分を, Green 関数法で計算する事によって求められる。

#### § 3-3 積分強度比計算結果および実験との比較

§ 2-5, § 3-2 で求められた各過程による準位幅を用い, 前記積分強度比が計算され, 実験事実がそれを用いて説明される。

## 第4章 結 論

(i) 得られた Auger 過程による準位幅は次のとおりである。

	Al	Mg	Na
$L_3$ [ $10^{-2}$ eV ]	2.01 (~1)	1.18 (<2)	0.29
$L_2$ [ " ]	2.09	1.23 (<5)	0.32
$L_1$ [ eV ]	1.64 { $\left\{ \frac{2}{1.2} \right\}_+$	0.97 (~2)	0.40 (~0.5) <sup>++</sup>

( ) 実験値 (Skinner) + Fomichev, ++ Tombouliau

X 線放出過程による準位幅は  $10^{-5} \sim 10^{-7}$  eV (§ 3-2 の結果) で, Auger 過程によるものに比し十分小さく, 準位幅は事実上 Auger 過程によるものであり, 計算値は実験値とほぼ consistent である。

$L_1$  準位の大きな準位幅は殆んど  $L_1 \rightarrow L_{23}$  Auger 過程によっている。

$L_2$ ,  $L_3$  準位幅の差は  $L_2 \rightarrow L_3$  Auger 過程によるものであり, これが小さいのはこの過程での励起エネルギーが非常に小さい事による。

(ii) 積分強度比の計算結果は次の通りである。

	Al	Mg	Na
$I_{1, 23} / I_{23}$ (%)	2.3	6.3	16
$I_1 / I_{23}$ (%)	0.08	0.07	0.04
$I_3 / I_2$	2.1	2.1	2.4

$I_{1, 23} / I_{23}$  は Auger 過程がないと仮定した場合には Al 16% ~ Na 28% であるが、Auger 過程の為に、大きく減少している。実験結果とは factor 4 程度で一致する (Fomichev の実験では Al 0.5%)。

$L_1$  帯スペクトルが、実験的には測定にかからぬ事実が  $I_1 / I_{23}$  の値から良く説明される。

これは  $L_1$  準位が Auger 過程による大きな準位幅を持つことと、 $L_1 \rightarrow L_{23}$  X線放出遷移が存在する事の結果である。

$I_3 / I_2$  は、 $L_2 \rightarrow L_3$  Auger 過程により、 $L_3$ ,  $L_2$  準位内の単純な正孔統計比から期待される値 2 からずれている。 $L_2 \rightarrow L_3$  Auger 過程の  $L_2$  準位幅への寄与が小さい事からこのずれは小さい。 $I_3 / I_2$  の実験値は、例えば Al では約 6 であり、2 からのずれが大きい。 $I_3 / I_2$  を大きくする効果には  $L_2 \rightarrow L_3$  Auger 過程の存在の他に、 $L_2$  帯スペクトルに対する自己吸収の効果があり、この問題があわせて論じられる。

## 論文審査結果の要旨

本論文の内容は2部よりなる。

### 第1部 銅の等色X線構造の理論的研究

等色X線構造についてはOhlinによる発見はいり多くの人達によってその定性的説明が与えられてきた。しかし定量的説明についてはほとんどなされていない。そこで著者は銅の等色X線構造の定量的説明を行った。著者はまず高エネルギー入射電子の制動輻射による遷移行列要素に原子間の相関が効かないことを確め、さらにこの行列要素の電子の終状態の波数に対する依存性を調べ、これが波数にはほとんど依存しないことを示した。このことは制動輻射強度の構造が電子の終状態の状態密度によって定まることを意味する。次に空格子模型(empty lattice test)の結果にBurdickのバンド計算の結果を加味することによってフェルミ準位の上約30 eVぐらいまでの銅の状態密度を求め、等色線構造と比較を行った。その結果 thresholdから30 eV程度までの銅の等色線構造は固体内の電子帯の状態密度によってほぼ説明されることが明らかにされた。

### 第2部 軽金属のX線準位中の理論的研究

Na, Mg, Alとうの軽金属のL準位については、実験的に $L_{2,3}$ 準位の中が $\sim 0.01$  eVの程度、 $L_1$ 準位の中が $\sim 1$  eVの程度であることが知られている。また $L_1 \rightarrow L_{2,3}$ が許容遷移であるのにその強度が非常に弱いこと、 $L_1$ 発輝帯が観測されないくらい弱いこと、 $L_3$ 発輝帯と $L_2$ 発輝帯の強度比が2よりもかなり大きいことが実験的に知られている。これらの事実は適当な非輻射型のAuger過程を考えることによって説明されるものと考えられていたが、定量的な計算はこれまでなされていなかった。著者はグリーン関数法でこれらのX線準位の正孔の自己エネルギーを計算し、その複素部分からこれらのL準位の中と発輝スペクトルの相対強度を求めた。その結果、 $L_3$ 発輝帯と $L_2$ 発輝帯の強度比の問題以外は定量的に説明することができた。 $L_3$ 発輝帯と $L_2$ 発輝帯の強度比実測値は2よりもかなり大きい計算値は2に近い結果を与える。

この点については著者は $L_2$ 発輝帯に自己吸収の可能性があり実験値に問題があることを指摘している。

以上の研究結果は金属のX線分光の分野に重要な貢献をしたものである。よって小林梯二提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認めた。