

論文内容の要旨

論文題目 低速多価イオンと金属表面の相互作用による 多重高励起状態の形成と崩壊過程の研究

Study of the formation and decay of multiply and highly excited states in the interaction of slow highly charged ions with metal surfaces

氏 名 岩井良夫

大きなポテンシャルエネルギーと強い反応性を持つ低速多価イオンが金属表面に近づくと、自分自身の鏡像電荷により表面に向かって加速される。Classical Over Barrier Model (COBM)によれば、金属表面と多価イオンの間のポテンシャルバリアーはイオンが表面に近づくとともに下がり、仕事関数と等しいところまで到達すると、伝導帯電子は多価イオンの励起状態に共鳴的に電子移行をはじめめる。この時、電子が捕獲される準位の主量子数 n_c はイオンの価数を q 、標的表面の仕事関数を W とすると、 $n_c \sim q(2W(1+(q/8)^{1/2}))^{-1/2}$ になると予測されている(全て原子単位)。本研究で扱った $q \sim 10$ とニッケル標的($W=0.18$)に対しては、 $n_c \sim q+1.5$ と近似できる。イオンがさらに表面に近づくと、電子の共鳴捕獲を続けて内殻空孔を残したまま高励起状態に多くの電子を持つ多重高励起状態が形成されることになる。このような大きな内部エネルギーをもつ多重高励起原子(イオン)は、中空原子(イオン)(Hollow Atom)と呼ばれる。本研究では、これまでその全貌が知られていなかった多重高励起状態の形成過程と、それに続く脱励起過程の理解を目的とした。

中空原子は表面上空で形成された段階で表面方向に有限の速度を持っており、短時間($\sim 10^{-13}$ 秒)で金属表面と衝突してしまうため、これよりも遅い脱励起過程を調べる事は困難であった(図 3 参照)。この困難を回避するために、本研究ではマイクロキャピラリー標的を採用した。これは内径約 100 nm の直線状細孔が開口率にして約 30% 存在し、大きさ約 10

mm²、厚さ約 1 μm の薄膜である(以下ニッケル製及び金製キャピラリーを標的とした場合それぞれ Ni 標的及び Au 標的と表記する)。細孔と平行に低速多価イオンを入射すると、細孔に入ったイオンの一部は内壁表面から電子を捕獲し、内壁と衝突する前に標的を通過するため、標的下流で中空原子の脱励起過程を観測できる(図 1)。キャピラリーを用いた実験は、半導体検出器による X 線測定と可視分光が行われているが、前者はエネルギー分解能が悪いため遷移を特定できず、後者は高励起準位間の遷移しか観測できない。そこで、脱励起過程で放出される X 線を高い分解能で測定するため、高分解能軟 X 線回折分光器(図 2)を設計製作した。ところで、この分光器では高励起状態にある spectator 電子を特定することは出来ないため、Si(Li)半導体検出器を用いて X 線とそれを放出したイオンの最終荷電状態の相関を同時計測法により調べた。本研究では、内殻空孔が 1 つのイオンとして N⁶⁺ と Ar⁹⁺、空孔が 2 つの N⁷⁺、更に多くの空孔を持つ Ar^{11, 13+}を用いた。

2.3 keV/u N^{q_i+} (q_i=6, 7)イオンを Ni 標的及び Au 標的に入射し、標的を通過してきたイオンから放出される K X 線を標的直下の t_a=0.0 ns から t_a=6.0 ns の範囲で分光器を用いて観測した(t_a はイオンが標的細孔を通過してからの時間)。観測された遷移は全て特定した。図 3 は q_i=7 のイオンを Ni 標的に入射した時の各遷移強度 I(t_a: mp – 1s, q_i=7)の時間依存性である。図 3 に示したように、I(t_a<1.5: mp – 1s, q_i=7)の半減時間は~0.1 ns であるのに対して、I(t_a>1.5: mp – 1s, q_i=7)の半減時間は~1 ns で、遷移強度の半減時間が t_a~1.5 ns を境に~10 倍長くなる傾向が見られた。同様の傾向は I(t_a: 1smp¹P₁ – 1s², q_i=6, 7)でも見られた。また、I(t_a>1.5: 1s2p¹P₁ – 1s², q_i=7)は I(t_a>1.5: 2p – 1s, q_i=7)よりゆっくり減衰した。

遷移強度の時間変化から多重高励起状態の初期分布を求めるために、1 電子(水素様)イオンのカスケードシミュレーション計算を行った。q_i=7 の場合、標的から 1 電子を捕獲した 1 電子励起状態の初期分布 P^I(n, ℓ: q_i=7)を各遷移強度の時間変化から求めた。低速多価イオンが金属表面から共鳴電子捕獲する準位のうち角運動量の大きい準位(ℓ~n-1)については、Ar^{q_i+} (q_i~7)イオンと Ni 標的を用いた可視分光により特定されており、主量子数分布(n 分布)は n~q_i+1.5 を中心に幅~2(FWHM)である。本研究で得た P^I(n, ℓ: q_i=7)の n 分布の傾向は可視分光の報告と一致し、その結果から角運動量 ℓ の広い範囲で n 分布の中心値が COBM の予測とほぼ一致することが分かった。P^I(n, ℓ: q_i=7)によって I(t_a>1.5: mp – 1s, q_i=7)は再現したが、I(t_a<1.5: mp – 1s, q_i=7)は再現しなかった。そこで、2 番目に捕獲される電子が感じる有効電荷を q_e~6 とし、2 電子を捕獲して形成した 2 重励起状態を概算し、エネルギー保存則から Auger 脱励起後の分布 P^A(n, ℓ: q_i=7)を求めた。算出した P^A(n, ℓ: q_i=7)によって I(t_a<1.5: mp – 1s, q_i=7)を再現した(図 3)。このことから、t_a<1.5 ns では Auger 過程を経たイオンが支配的で、mp – 1s 遷移するイオンは、標的から 1 電子捕獲したイオンの割合が~50%である事が分かった。I(t_a>1.5: 1s2p¹P₁ – 1s², q_i=7)は、I(t_a>1.5: 2p – 1s, q_i=7)よりゆっくりと減衰しているため、P^I(n, ℓ: q_i=7)を初期分布として計算結果の時間軸を 74/64=1.9 倍引き延ばしたところ、I(t_a>1.5: 1s2p¹P₁ – 1s², q_i=7)をほぼ再現した(図 3)。1

電子励起状態の電子の遷移確率は有効電荷 q_e の 4 乗 (q_e^4) に比例するため、上記の操作は q_e を $7 \rightarrow 6$ と変換したことに相当する。このような 1 電子捕獲の遷移よりも 2 電子捕獲後の遷移の減衰が遅くなる現象は、2.8 keV/u Ar¹³⁺ イオンと Ni 標的を用いた L X 線の高分解能分光でも確認した。以上のことから、高励起状態の電子が脱励起を始める前に他の電子が速やかに内殻を埋めた事によって、残った高励起状態の電子が感じる有効電荷が小さくなり、内殻空孔が長寿命化する事が分かった。速やかに内殻を埋める脱励起過程は、その遷移確率の大きさから Auger 過程が支配的だと考えられるので、1s2p ¹P₁ - 1s² ¹S₀ 遷移するイオンの多くが標的から 3 電子以上捕獲したイオンだと分かった。 $q_i=6$ の場合は、COBM の予測 $n_e \sim q+1.5$ に従って 1 電子を捕獲した 1 電子励起状態の初期分布を $P^I(n, \ell: q_i=6) \sim P^I(n-1, \ell: q_i=7)$ として求め、 $q_i=7$ の場合と同様に $P^A(n, \ell: q_i=6)$ を求めた。 $q_e=6$ の時の遷移確率を用いてシミュレーション計算を行い、 $P^I(n, \ell: q_i=6)$ と $P^A(n, \ell: q_i=6)$ で $I(ta: 1smp \ ^1P_1 - 1s^2, q_i=6)$ を再現した。

分光器では特定することが出来ない高励起状態にある spectator 電子を調べるために、2.1 keV/u の N^{q_i+} ($q_i=6, 7$) イオンと Ni 標的を使って K X 線と最終荷電状態 N^{q_f+} ($q_f=3 \sim 6$) の同時計測をした。イオンビームと半導体検出器の間に設置した遮蔽板を、ビーム下流方向へ引き出すことによって、入射価数 (q_i) 及び最終荷電状態 (q_f) で特定される条件 (q_i, q_f) 毎の X 線強度及びエネルギーの時間変化を測定した。図 4 は N^{q_f+} ($q_f=6, 5$) と同時計測されたスペクトルで、実線は高分解能分光で特定された遷移エネルギーを用いた解析結果である。図 4 に示したように、X 線のエネルギーは遮蔽板の位置に依存しなかった。図 5 は、解析によって求めた (q_i, q_f) 及び内殻電子数別の X 線強度の時間依存性である。図 5 に示したとおり、(1) (q_i, q_f) = (7, 6) は (7, 5) 及び (7, 4) に比べて X 線の減衰が速かった、(2) 遮蔽板の位置が 0 mm の場合の (7, 6) と (7, 5) の X 線強度はほぼ等しく、複数の空孔を持った入射イオンでも X 線強度が捕獲電子数 ($q_i - q_f$) に依存しなかった。N イオンで見られた(1)は、2.8 keV/u Ar^{q_i+} ($q_i=13, 11, 9$) イオンと Ni 標的を用いた L X 線と最終荷電状態 Ar^{q_f+} ($q_f=7 \sim 12$) の同時計測でも見られ、「複数の空孔をもつ入射イオンが最終的に 1 電子捕獲した場合は、複数の電子を捕獲した場合に比べて X 線の減衰が速い。」と一般化された。これは、電子が速やかに内殻を埋めたことによって、残った励起電子が感じる有効電荷が小さくなり、内殻空孔が長寿命化するためだと理解できる。一方、Ar イオンの (q_i, q_f) = (13, 9~12) の場合、遮蔽板の位置が 0 mm の時の X 線強度は捕獲電子数 ($q_i - q_f$) にほぼ比例して大きくなり、N イオンの(2)と異なる結果となった。これは、N イオンの K 殻を埋める脱励起過程は Auger 過程が支配的であるのに対し、Ar イオンの L 殻を埋める脱励起過程は N イオンの K 殻ほど Auger 過程が支配的ではないことを示唆しており、光子放出過程の遷移確率が有効電荷の 4 乗 (q_e^4) に比例するのに対し、Auger 過程が比例 (q_e^{-1}) するためだと理解できる。表 1 は N イオンの条件 (q_i, q_f) 及び内殻電子数別のイオンあたりの X 線収量である。表 1 に示したとおり、(7, 6) の X 線収量は ~0.4 であった。

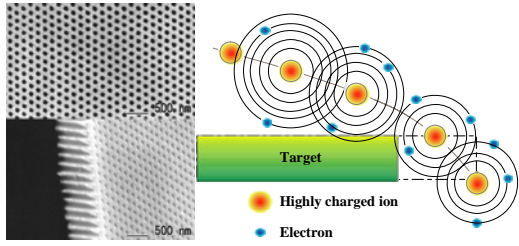


図 1 マイクロキャピラリー標的の電子顕微鏡写真と左から入射した多価イオンが標的の細孔終端で電子を捕獲して衝突せずに下流に抜け出ていく様子の模式図。

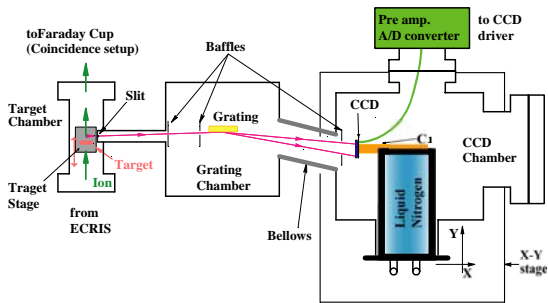


図 2 回折格子と CCD を使った高分解能軟 X 線分光器の概略図。

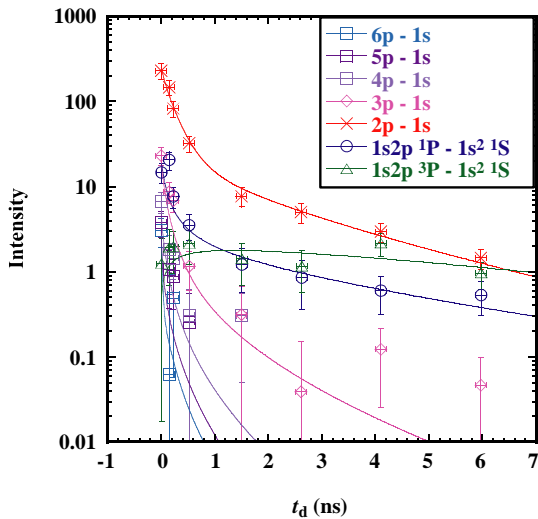


図 3 N^{7+} イオンを Ni 標的に入射した時に観測された各遷移強度の時間変化。図中の線はカスケードシミュレーション計算。

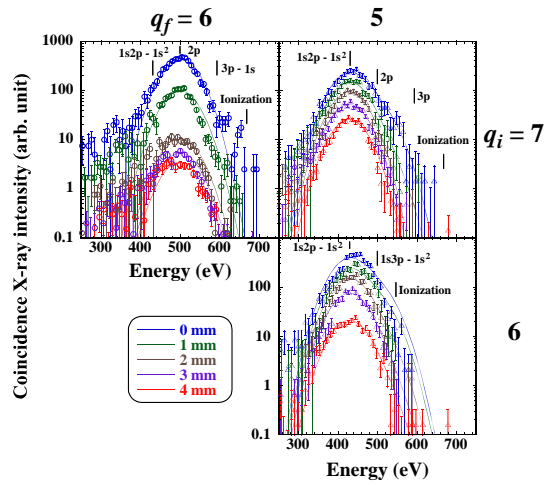


図 4 2.1 keV/u N^{q_i+} ($q_i=6, 7$)イオン入射時に N^{q_f+} ($q_f=5, 6$)と同時計測された X 線スペクトル。実線は分光器で特定した各遷移エネルギーの文献値を用いた回帰曲線。

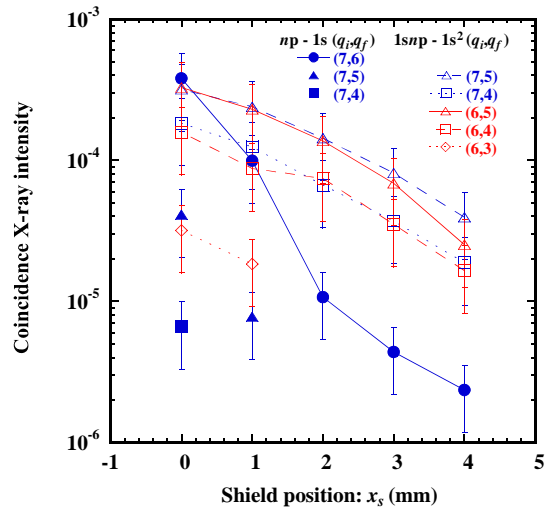


図 5 N イオンの各条件(q_i, q_f)でコインシデンスした内殻電子数別の X 線強度。

表 1 N イオンの内殻電子数別 X 線収量。

(q_i, q_f)	$np - 1s$	$1snp - 1s^2$	X ray yield/ion
(7,6)	0.37 ± 0.14		0.37 ± 0.14
(7,5)	0.04 ± 0.02	0.35 ± 0.08	0.39 ± 0.08
(7,4)	0.01 ± 0.01	0.17 ± 0.04	0.18 ± 0.04
(6,5)		0.41 ± 0.11	0.41 ± 0.11
(6,4)		0.22 ± 0.10	0.22 ± 0.10
(6,3)		0.03 ± 0.02	0.03 ± 0.02