

講義 (連載)

# 表面電子分光法における信号の減衰は 如何に記述されるか? IX. 簡易単極近似による非弾性平均自由行程の計算

田沼 繁夫,\* 篠塚 寛志

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 〒305-0044 つくば市並木 1-1

\* [tanuma.shigeo@emeritus.nims.go.jp](mailto:tanuma.shigeo@emeritus.nims.go.jp)

(2025 年 4 月 21 日受付; 2025 年 5 月 29 日掲載決定)

表面電子分光法における電子の非弾性平均自由行程 (inelastic mean free path, IMFP) を簡便に計算するための手法として, 簡易単極近似 (simplified single-pole approximation, SSPA) を導入し, その有効性について解説する. SSPA は, 従来の Penn による単極近似 (single-pole approximation, SPA) をさらに簡略化した手法である. 数式的には分散式における  $q^2$  の係数を 1 つのパラメータとして表現し, それを最適化することで, 得られる IMFP 値を FPA (full Penn algorithm) から得られる IMFP の値に近づけることが可能である. SSPA に基づいてエネルギー損失関数 (energy loss function, ELF) から計算した IMFP は, 41 元素において FPA および SPA による結果と比較すると, 300 eV~10 keV の範囲において良好な一致を示した. 特に, 分散式中の係数  $\alpha$  を 0.4167 とした最適化 SSPA では, FPA との平均相対差が 3% 以下であり, 実用的にも十分利用可能である. また, Mathematica による SSPA-IMFP の実装方法や分散式の係数の最適化計算の手順についても詳述し, 読者が再現可能な計算環境についても解説した.

## How is the Signal Attenuation in Surface Electron Spectroscopy Described? IX. Calculation of electron inelastic mean free path using the simplified single-pole approximation

Shigeo Tanuma\* and Hiroshi Shinotsuka

National Institute for Materials Science,

1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan

\* [tanuma.shigeo@emeritus.nims.go.jp](mailto:tanuma.shigeo@emeritus.nims.go.jp)

(Received: April 21, 2025; Accepted: May 29, 2025)

This lecture introduces a simplified single-pole approximation (SSPA) for calculating the inelastic mean free path (IMFP) of electrons in surface electron spectroscopy. The SSPA is a further simplification of Penn's single-pole approximation (SPA), in which the dispersion relation is expressed in a quadratic form with a single adjustable parameter. By optimizing this parameter, the accuracy of the IMFP can be improved while maintaining computational simplicity. IMFPs calculated using the SSPA were evaluated for 41 elemental solids and compared with results from the full Penn algorithm (FPA) and the original SPA. The SSPA demonstrated good agreement with the FPA across the 300 eV to 10 keV energy range. In particular, the optimized SSPA, employing a dispersion coefficient of 0.4167, yielded relative deviations within 3% of the FPA results, confirming its practical utility. This lecture also provides a detailed explanation of the Mathematica implementation of the SSPA-based IMFP calculation, including procedures for dispersion parameter optimization. These descriptions aim to ensure reproducibility and facilitate further applications in surface electron spectroscopy.

## 1. 簡易単極近似法の背景と目的

前回の講義で Lindhard の誘電関数をデルタ関数を用いて近似する Penn の単極近似 (single-pole approximation, SPA) について解説した[1]. 本講義では, さらにその表現を簡潔化した簡易単極近似 (simplified single-pole approximation, SSPA) について解説する. ここでは Penn の理論的枠組みに基づいて SSPA を導入する.

SSPA は, Drude 関数に基づくエネルギー損失関数 (energy loss function, ELF) の近似と組み合わせることで, 電子の非弾性平均自由行程 (inelastic mean free path, IMFP) や阻止能 (stopping power, SP) の計算に広く用いられている[2, 3]. さらに, 反射型エネルギー損失分光法 (reflection electron energy loss spectroscopy, REELS) に基づく光学的 ELF や光学定数 (optical constants, OCs) の解析にも, 同様の近似的枠組みが一般に採用されている[4].

Penn の SPA では, 四次の分散式を用いて誘電関数の波数依存性を表現しているが, これを二次式に簡略化した手法が SSPA である. この近似は歴史的には Ding-Shimizu [3] および Ashley [5] の研究に遡る. 前者は Penn の SPA を明確に継承・拡張したとされており, 後者は独立に ODA (optical-data approximation) モデルと呼ばれる枠組みとして提示している[5]. これらの論文で展開された簡便な二次関数形式の分散式を用いる IMFP 計算のアルゴリズムは SSPA と同一である[6].

本講義の目的は, 電子散乱における運動量移送およびエネルギー損失に基づき, 複素誘電関数の虚数部, すなわち ELF を, 光学的 ELF から簡潔な二次の分散式を用いて計算する SSPA 法を解説することである. 光学的 ELF から SSPA 法を用いて IMFP を計算し, その結果を FPA (full Penn algorithm) による値と比較することで, SSPA 法の有効性を評価する. また, 読者が自ら SSPA-IMFP の計算を実装できるように, 具体的なプログラミング手法についても解説する.

## 2. SSPA による IMFP の計算方法

伝導性のある物質中における電子の IMFP は, Hartree 単位系 ( $m_0 = e = \hbar = 1$ ) を用いると次式で計算される[7].

$$\lambda(T)^{-1} = \frac{1}{\pi T} \iint d\mathbf{q} d\omega \operatorname{Im} \left[ \frac{-1}{\epsilon(\omega, \mathbf{q})} \right] \frac{1}{q} \quad (1)$$

ここで,  $T$  は電子のエネルギー,  $q$  は運動量移送,

$\omega$  はエネルギー損失,  $\operatorname{Im}[-1/\epsilon(\omega, \mathbf{q})]$  はエネルギー損失関数である. 積分範囲  $D$  は次式で与えられるように, 電子の散乱で起こりうるすべてのエネルギー損失と運動量移送の全範囲を取る. すなわち,

$$D = \{(\omega, \mathbf{q}) | 0 \leq \omega \leq (T - E_F), q_- \leq q \leq q_+\} \quad (2)$$

$$q_{\pm} = \sqrt{2T} \pm \sqrt{2(T - \omega)} \quad (3)$$

ここで,  $E_F$  はフェルミエネルギーである. エネルギー  $T$  をもつ電子が試料に入射すると, 一般にその電子はエネルギーを失う. しかし, パウリの排他律により, すでに電子で満たされているフェルミ準位以下のエネルギー状態には遷移できない (すなわち, フェルミ準位  $E_F$  までは電子が詰まっているため). そのため, エネルギーを失った電子は  $E_F$  のすぐ上にとどまることになり, 電子のエネルギー変化量の最大値は  $\omega_{\max} = T - E_F$  となる.

ここで,  $k_0$  および  $k_n$  はそれぞれ入射電子および非弾性散乱後の電子の波数ベクトルの大きさを表すとしよう. すると, 非弾性散乱前後の電子の運動エネルギーは

$$T = \frac{k_0^2}{2}, \quad T - \omega = \frac{k_n^2}{2}$$

で与えられる. ここで  $T$  は入射電子の運動エネルギー,  $\omega$  はエネルギー損失量である. 非弾性散乱によって, 電子は初期状態の波動関数  $\exp(ik_0 \cdot \mathbf{r})$  から, 角度  $\theta$  方向に散乱された後の状態  $\exp(ik_n \cdot \mathbf{r})$  に遷移する. したがって, このときの運動量移送  $\mathbf{q} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_n$  の大きさ  $q$  は, 波数ベクトル間のなす角  $\theta$  を用いて次のように表される: [6] (講義 V [8], 図 1 を参照のこと)

$$q^2 = k_0^2 + k_n^2 - 2k_0k_n \cos \theta \quad (4)$$

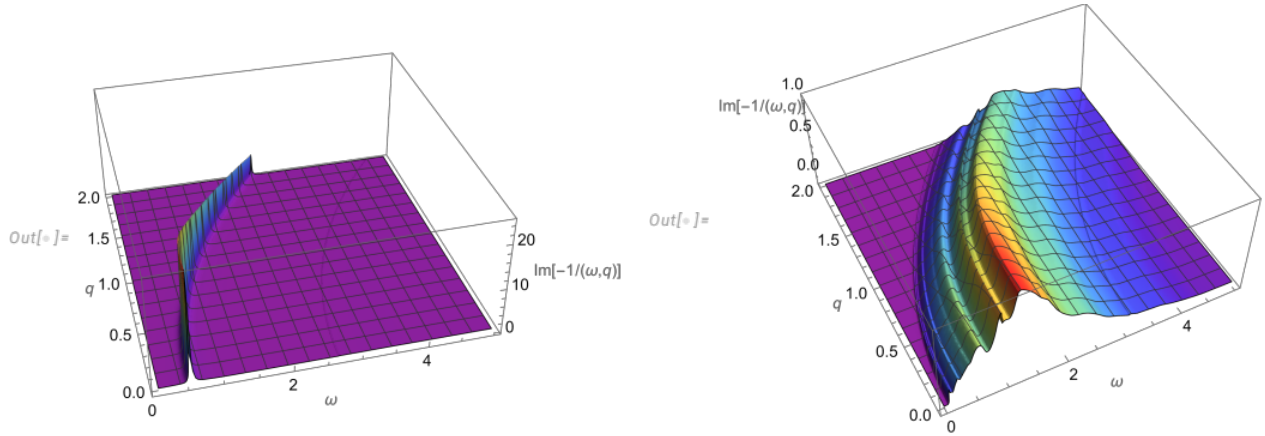
ここで,  $\theta = 0^\circ$  (前方散乱) では運動量移送  $q$  は最小値を,  $\theta = 180^\circ$  (後方散乱) では最大値を取る. この関係により, 式(3)に示すような  $q$  の積分範囲が定まる.

式(1)の ELF は Penn のアルゴリズムを用いると, Lindhard の複素誘電関数を用いて次式で与えられる[9].

$$\operatorname{Im} \left[ \frac{-1}{\epsilon(\mathbf{q}, \omega)} \right] \approx \int_0^\infty d\omega_p G(\omega_p) \operatorname{Im} \left[ \frac{-1}{\epsilon_L(\mathbf{q}, \omega; \omega_p)} \right] \quad (5)$$

ここで,

$$G(\omega) = \frac{2}{\pi\omega} \operatorname{Im} \left[ \frac{-1}{\epsilon(\omega)} \right] \quad (6)$$



**Figure 1.** Plots of  $\text{Im}[-1/\epsilon(q, \omega)]$  for Al (left) and Au (right) as functions of energy loss  $\omega$  and momentum transfer  $q$  in Hartree units. Plot range:  $0 \leq \omega \leq 5$  Hartree and  $0 \leq q \leq 2a_0^{-1}$ . (color online)

である。ここで, Penn の単極近似を導入すると, Lindhard の ELF は

$$\text{Im}\left(\frac{-1}{\epsilon_L(q; \omega; \omega_p)}\right) = \frac{\pi \omega_p^2}{2 \omega_q(q)} \delta(\omega - \omega_q(q)) \quad (7)$$

となる。ここで, SSPA では分散式に Ding ら[3]や Ashley [5]と同様な下記の2次関数を用いる[6].

$$\omega_q(q) = \omega_p + \frac{q^2}{2} \quad (8)$$

すると ELF は

$$\begin{aligned} & \text{Im}\left[\frac{-1}{\epsilon(q, \omega)}\right] \\ & \approx \int_0^\infty d\omega_p \text{Im}\left[\frac{-1}{\epsilon(\omega_p)}\right] \times \frac{\omega_p}{\left(\omega_p + \frac{q^2}{2}\right)} \delta\left[\omega - \left(\omega_p + \frac{q^2}{2}\right)\right] \end{aligned} \quad (9)$$

となる。 $\delta$  関数は積分変数を  $\omega_p = \omega - q^2/2$  と固定するので, 右辺は積分により簡略化される。すなわち,

$$\text{Im}\left[\frac{-1}{\epsilon(q, \omega)}\right] \approx \frac{\omega - q^2/2}{\omega} \text{Im}\left[\frac{-1}{\epsilon(\omega - q^2/2)}\right] \quad (10)$$

式(10)からは,  $q = 0$  では容易に  $\text{Im}[-1/\epsilon(q = 0, \omega)] = \text{Im}[-1/\epsilon(\omega)]$  となることがわかる。そこで, Al, Au について optical ELF を描いてみる。(図 1)

図 1 より, 各元素における ELF のピーク位置は  $q$  の増加に伴いより大きなエネルギー損失側へとシフトし, その強度は減衰している。

式(10)により, 例として図 1 が示しているように, ELF すなわち  $\text{Im}[-1/\epsilon(q, \omega)]$  を計算することができたので, 式(1)より, 固体中におけるエネルギー  $T$  の電子の IMFP は次式で計算される。

$$\begin{aligned} \lambda(T)^{-1} &= \frac{1}{\pi T} \iint_D dq d\omega \left(\frac{\omega - q^2/2}{\omega}\right) \text{Im}\left[\frac{-1}{\epsilon(\omega - q^2/2)}\right] \frac{1}{q} \end{aligned} \quad (11)$$

ここで積分範囲  $D$  は式(2)である。

### 3. Mathematica を用いた SSPA-IMFP 計算

本講義は読者が自分で計算することを目指しているので, Mathematica を用いた計算方法を示す。もちろん, Fortran でも Julia でもよい。これらは前回までのプログラムの解説を参考にして, ELF を変更すれば計算可能である。

ELF は離散的な関数  $\text{dat2} = \{\text{energy}, \text{ELF}\}$  であるから, 連続関数として扱えるように補間する。

$$\begin{aligned} & \text{gInterpolated} \\ & = \text{Interpolation}[\text{dat2}, \text{InterpolationOrder} \rightarrow \text{js}]; \end{aligned} \quad (12)$$

通常は  $\text{js} = 1$  とし, 直線補間を用いる。これらから式(10)の ELF を  $\text{fx}[w, q]$  とすると

$$\text{fx}[w\_?NumericQ, q\_?NumericQ] := \text{Module}[\{\text{arg}\}, \text{arg} =$$

```
w - q^2/2.;
If[emax >= arg >= emin && q >= 0 && w > 0,
Quiet[(arg/w)*gInterpolated[arg]], 0]
(13)
```

式(13)では ELF のエネルギー範囲をエネルギーの最低 (emin), と最高 (emax) に制限するとともに運動量移送  $q$  も負を避けるようにしている. また, 関数  $fx$  は計算時に  $w, q$  は数値以外は受け付けないように “?NumericQ” を使って制限している. Mathematica では関数は数値以外も取り扱うことができるので, ここではミスが出ないように制限をかけた. また, Quiet は計算時に出る警告を無視するコマンドである.

式(2), (3)で示した積分領域  $D$  は次式となる.

```
qmin[ek_, w_] := Piecewise[{{Sqrt[2. ek] - Sqrt[2. (ek - w)], ek - w > 0}}, 0];
(14)
```

```
qmax[ek_, w_] := Piecewise[{{Sqrt[2. ek] + Sqrt[2. (ek - w)], ek - w > 0}}, 0];
(15)
```

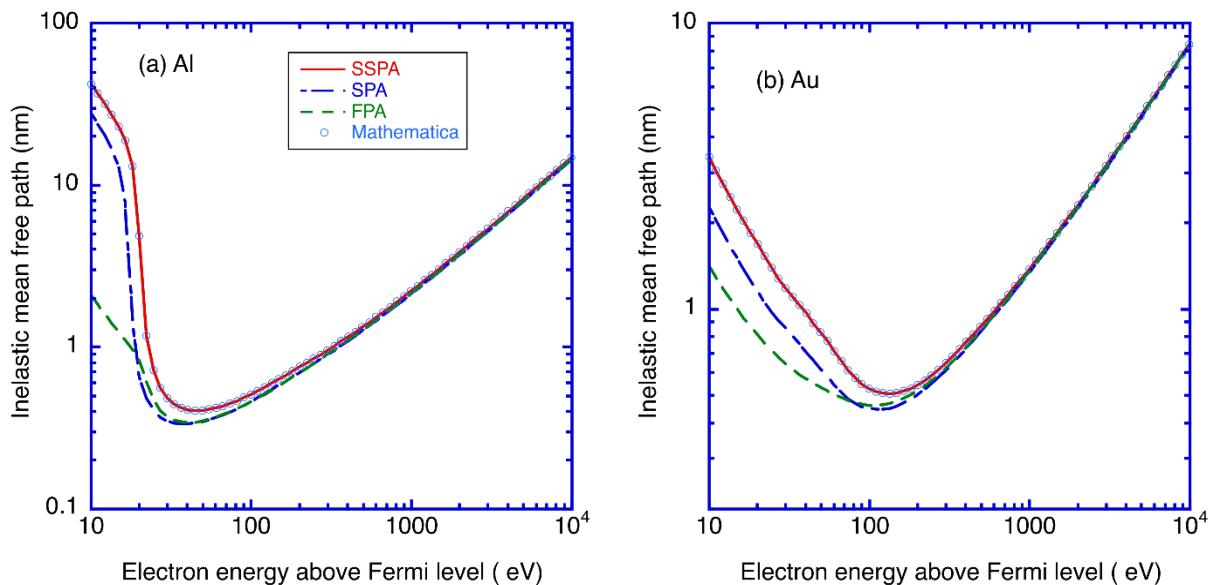
“Piecewise” は If 文と同じ働きで, 関数の条件分枝を記述するが, 一般的に数値積分とは相性がよく, If 文を使う場合より, 計算が高速化されることが多い. 式(14), (15)では積分範囲を  $ek - w > 0$  に制限している. これは式(2), (3)には明確には示されて

いないが, 数値計算上はとても重要な条件である.

以上から, 式(11)の積分範囲と被積分関数が記述されたので, 入射電子のエネルギー  $ek$ , 対象物質のフェルミエネルギーを  $ef$  とし, IMFP を  $imfp3D[ek, ef]$  とすると

```
imfp3D[ek_, ef_] := Module[{wmin, wmax}, wmin = emin;
wmax = Max[ek - ef, emin];
(*無効範囲チェック*)If[wmax <= wmin, Return[0.]];
(ek)/NIntegrate[
fx[w, q]/q, {w, wmin, wmax}, {q, qmin[ek, w], qmax[ek, w]},
Exclusions -> q == 0, PrecisionGoal -> ms,
WorkingPrecision -> maxe, MaxRecursion -> gnm] ];
(16)
```

積分は  $q = 0$  のときは発散するので, これを避けるように NIntegrate は Exclusions ->  $q = 0$  と条件を課している. PrecisionGoal 以下は記述しなくても計算に支障はないが, 計算精度を上げるときに必要となるので, ここでは入れておいた. SSPA 計算では  $ms=6$  (数値計算で得られる結果の精度),  $maxe=14$  (計算中に使うすべての数値の精度),  $gnm=8$  (自動分割アルゴリズムの再帰の最大回数) とした. 注意点としては  $gnm$  の値は積分範囲を区切る数をあらわしていて, 大きい値にすると計算精度は向上



**Figure 2.** Inelastic mean free paths calculated using SSPA, SPA, and FPA from energy loss functions for (a) Al and (b) Au. Open circles represent IMFPs calculated by SSPA using Mathematica code. Solid lines represent IMFPs calculated using Fortran code. (color online)

するが, 計算時間もそれに伴い増大するので注意が必要である.

式(12)-(16)を用いて計算した Al と Au の IMFP を Fortran の結果と比べてみよう. 結果を図 2 に示す. 比較のために SPA, FPA による IMFP 値もともに示す.

Mathematica による計算値は丸印で, Fortran による計算値は実線で示した. 図 2 が示すように, Mathematica による SSPA と Fortran による SSPA は, 10 eV から 10 keV の全てのエネルギー範囲でよく一致している. 両者の相対差の絶対値の平均値は Al で 0.07%, Au で 0.002% であった. また, 両者とも 300 eV 以下のエネルギー領域では SPA-IMFP, FPA-IMFP よりも明瞭にそれらよりも大きな値となっていることが特徴的である.

#### 4. SSPA および FPA による IMFP の比較: 41 元素の体系的解析

41 元素に対して, それぞれの光学的エネルギー損失関数から, 式(11)に基づいて SSPA 法により IMFP を計算した. その結果を, 電子エネルギーの関数として図 3(a)に示す. また, FPA 法による IMFP との比を図 3(b)に示す.

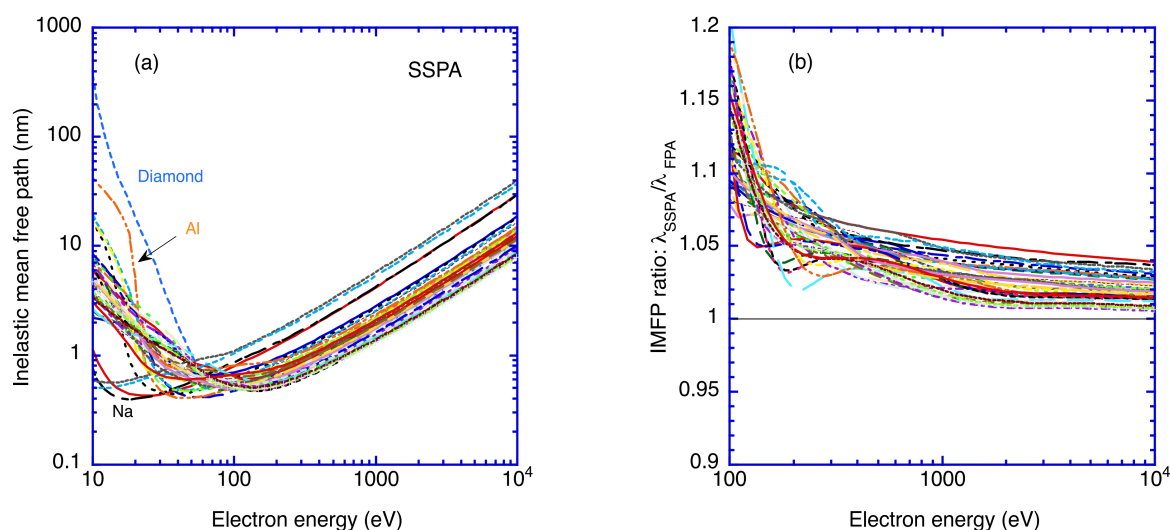
図 3(a)より, SSPA で計算した IMFP は, 300 eV から 10 keV の範囲において, すべての元素で非常に類似したエネルギー依存性を示している. 一方, 100 eV 以下の低エネルギー領域では, 元素ごとに IMFP のエネルギー依存性に顕著な差異が認められる. 図 3(b)は, SSPA-IMFP と FPA-IMFP の比を示し

ており, 低エネルギー領域ではこの比が 1 より大きな値を示すが, 電子エネルギーの上昇とともに 1 に近づく傾向が明瞭である. 特に 10 keV では, この比はすべての元素で 1.006~1.039 の範囲に収まる.

以上より, 低エネルギー領域ではバンド構造や 1 電子励起の影響が顕著となるため, SSPA-IMFP は FPA-IMFP よりも大きくなる傾向がある. 一方, 高エネルギー領域では, 電子の運動が自由電子近似により良く記述できるようになり, SSPA で用いた単純化した分散式が FPA の物理的内容を十分に再現できるため, 両者の差は小さくなるのがわかる.

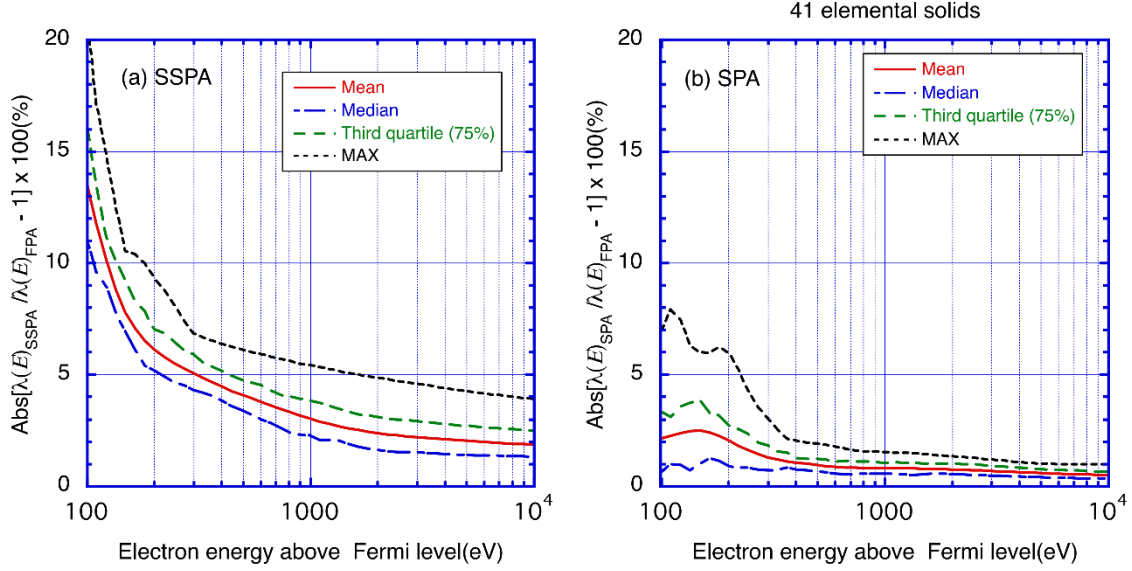
図 4 には, 41 元素に対する SSPA および SPA による IMFP と FPA-IMFP との差の統計的指標 (平均値, 中央値, 第 3 四分位数, 最大値) のエネルギー依存性を示す. (a)の SSPA では, 300 eV 以上の領域において平均的な差は 5% 以下であるが, エネルギーが 100 eV に近づくにつれてその差は増大し, 100 eV ではおよそ 13% に達する. 一方(b)の SPA では, 100 eV~10 keV のエネルギー範囲において平均差が常に 3% 以下に抑えられており, その他の統計指標も同様に安定した傾向を示す. 以上より, SSPA 法による IMFP の利用に際しては, 第 3 四分位数が 5% 以下となる 500 eV 以上のエネルギー範囲での適用が妥当であろう.

なお, SSPA と SPA との主な違いは, それぞれが用いる分散式の形式に起因する. SSPA では式(8)が, SPA では以下に示す別の二次分散式, 式(17)が用いられているが, いずれも最大次数は 2 である. 次章



**Figure 3.** (a) Inelastic mean free paths (IMFPs) calculated using the SSPA method from energy loss functions are plotted as a function of electron energy for 41 elemental solids. (b) The corresponding ratios of IMFPs obtained using the SSPA to those calculated with the FPA are shown as a function of electron energy for the same set of elements. (color online)





**Figure 4.** Plots of the mean, median, third quartile (75th percentile), and maximum of the absolute relative differences between (a) SSPA-IMFPs and FPA-IMFPs, and (b) SPA-IMFPs and FPA-IMFPs, as functions of electron energy above the Fermi level for 41 elemental solids. (color online)

では、この二次分散式の違いが IMFP に与える影響について、Fano プロットを用いて検討する。

$$\omega_q(q) = \sqrt{\omega_p^2 + \frac{q^2}{3} \left(\frac{3\pi}{4}\right)^{2/3} \omega_p^{4/3} + \frac{q^4}{4}} \quad (17)$$

### 5. $q$ の分散式と SSPA-IMFP の関係

連載講義 VI で述べたように、エネルギー  $E$  における IMFP は  $M_{\text{tot}}^2$  (全双極子遷移行列要素の二乗) を用いて次式で与えられる[6, 10].

$$\lambda^{-1} = \frac{4\pi a_0^2 N}{(E/R)} \left[ M_{\text{tot}}^2 \ln \left( \frac{4c_{\text{tot}} E}{R} \right) + \frac{\gamma_{\text{tot}}}{(E/R)} + O \left( \frac{R^2}{E^2} \right) \right] \quad (18)$$

電子エネルギーが 200 eV 以上の場合には、Fano プロットを作成することにより、IMFP のエネルギー依存性を視覚的に解析することが可能である。その関係は、以下のように表現される。

$$\begin{aligned} E\lambda^{-1} &\simeq (\text{const.}) M_{\text{tot}}^2 \ln \left( \frac{4c_{\text{tot}} E}{R} \right) \\ &= (\text{const.}) M_{\text{tot}}^2 [\ln E + \ln(4c_{\text{tot}}/R)] \end{aligned} \quad (19)$$

ここで、 $M_{\text{tot}}^2$  は測定された光学的エネルギー損失関数  $\text{Im}[-1/\epsilon(\Delta E)]$  を用いて以下のように近似される。

$$M_{\text{tot}}^2 = \left( \frac{2R}{\pi\Omega_p^2} \right) \int_0^\infty \text{Im} \left[ \frac{-1}{\epsilon(\Delta E)} \right] d(\Delta E). \quad (20)$$

したがって、式(19)の Fano プロットの傾きは IMFP の計算に使用する光学的 ELF,  $\text{Im}[-1/\epsilon(\Delta E)]$  で決まることになる。したがって、分散式  $\omega_p(q)$  を変化させて得られる IMFP から求められる Fano プロットは、式(19)の  $\ln(4c_{\text{tot}}/R)$  が変化することになり、その傾きを変えずに上下に動くことになる。

このことを確認するために、実際に分散式を変更し、SSPA により IMFP を計算した。ここでは、SSPA-IMFP の計算に用いている分散式において、 $q^2$  の係数 1/2 の代わりにパラメータ  $\alpha$  を導入し、

$$\omega_q(q) = \omega_p + \alpha q^2. \quad (21)$$

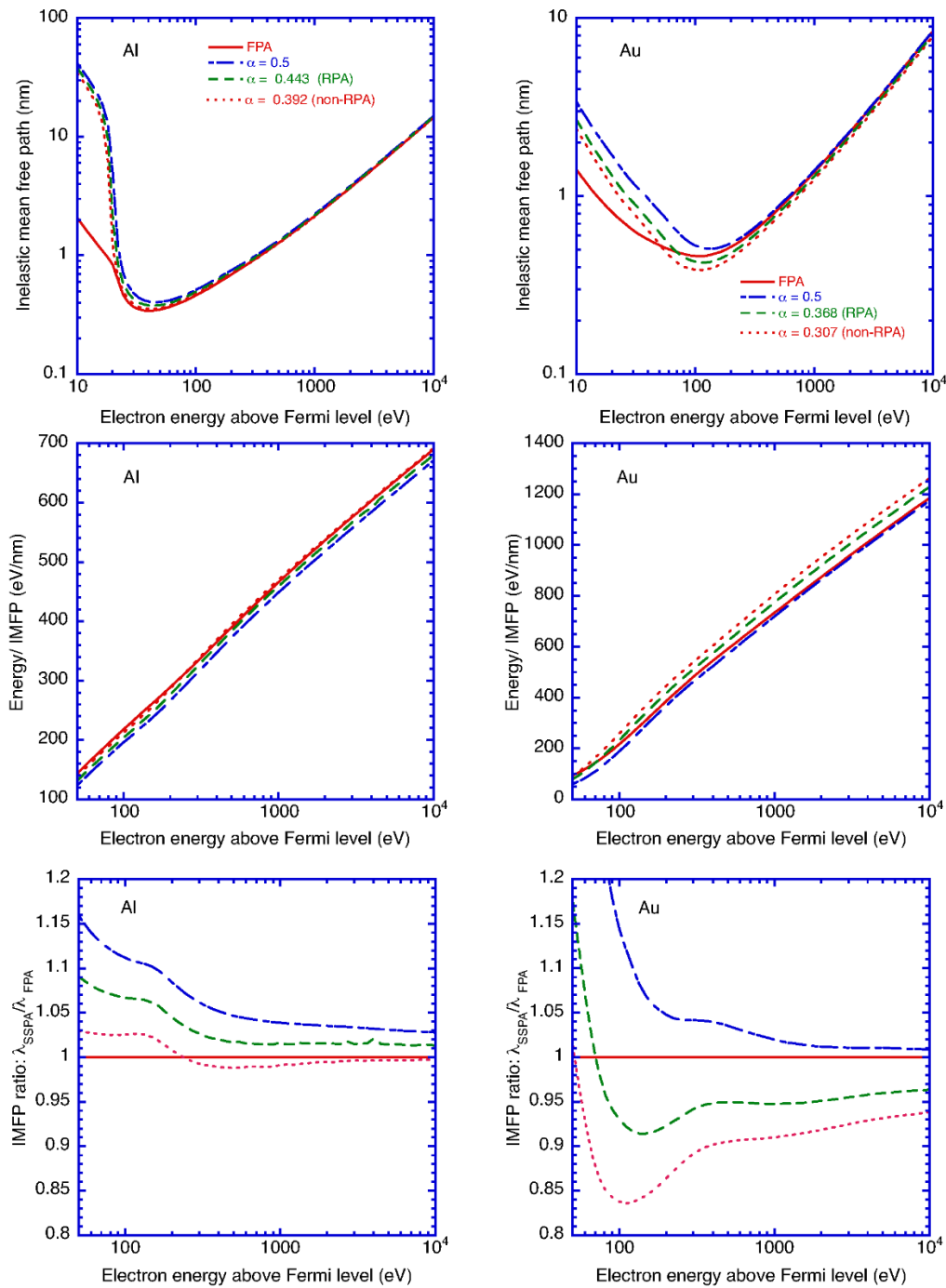
と定義する。この分散式により、Al および Au の IMFP を計算し、Fano プロットおよび IMFP 比を検討した。この方法では、式(11)に基づく既存の数値積分コードをそのまま適用できるため、新たな複雑な積分手法を開発する必要がなく、計算手順が大幅に簡素化される。

自由電子的金属における  $\alpha$  に関しては、ランダム位相近似 (RPA) を用いた場合、Tung-Ritchie および Schnatterly により以下のような式が提案されて

いる[11,12,13].

$$\alpha_{\text{RPA}} = \left( \frac{3 E_F}{5 \omega_p} \right) \quad (22)$$

また, RPA を使わずに, かつ電子相関を取り入れた分散式が Nozieres-Pines によって提案されている [14].



**Figure 5.** Plots of IMFPs, Fano plots and IMFP ratios as a function of electron energy for Al and Au calculated with FPA and SSPA using various  $\alpha$  values in Equation (21). (color online)

$$\alpha_{\text{non-RPA}} = \left( \frac{3}{5} \frac{E_F}{\omega_p} \right) \left[ 1 - \left( \frac{\omega_p}{4E_F} \right) \right] \quad (23)$$

Al および Au におけるプラズモンエネルギー  $\omega_p$  および係数  $\alpha$  の値は, それぞれ自由電子数を Al は 3, Au は 1 として自由電子モデルにより計算した<sup>a</sup>.

計算結果を図 5 に示す. 図に示すように, Fano プロットでは  $\alpha$  の値を小さくすると, SSPA-IMFP は FPA-IMFP に対して高い方向へ平行移動する傾向が見られた. また, IMFP 比 (SSPA/FPA) も  $\alpha$  の減少に伴って一様に減少することが確認された. さらに, このエネルギー依存性は元素ごとに非常によく似た挙動を示していた.

一方, IMFP 比が 1 に最も近づく  $\alpha$  の値は, Al と Au では異なる値をとるため, この 2 元素のみでは分散式の最適形を判断することは難しい. また, 式 (22) や (23) を用いるには対象物質の自由電子数を仮定する必要があるが, 自由電子金属以外ではこの選定が困難である. たとえば Si のような半導体では, 自由電子の数は  $z \sim 0$  となり, これらの式を適用することができない. このような背景を踏まえ, 本研究では式 (21) 示した SSPA の分散式と SPA の分散式 (式(17)) の差が最小となる  $\alpha$  を 41 元素について系統的に探索した. その結果, 最良値として  $\alpha = 0.4167$  が得られた. 最適化の詳細については, 付録に示した ChatGPT を用いた計算の記録を参照されたい.

## 6. 新しい分散式を用いた SSPA による IMFP と FPA, SPA-IMFP の比較

前章において導入した新たな分散式 (式(21)) において, 係数  $\alpha$  を最適化した結果,  $\alpha = 0.4167$  が最良値として得られた. すなわち

$$\omega_q(q) = \omega_p + 0.4167q^2. \quad (24)$$

この節では, 上記の最適化された分散式を用いた SSPA-IMFP の計算結果について, FPA および SPA による IMFP と比較を行う. 図 6 に Al および Au を対象とした比較結果を示す. ここでは, SSPA の計算には  $\alpha = 0.4167$ を用いた式 (24) に基づく  $q$  分散を用いている.

図 6 に示されるように, Al および Au の両元素において, SSPA-IMFP は 100 eV から 10 keV の広範なエネルギー領域にわたり FPA-IMFP と非常によく一致している. エネルギーに対する IMFP 比 (SSPA/FPA) は, Al では 1.00~1.05, Au では 0.97~0.99 の範囲に収まっており, SPA 法による結果と比較しても遜色のない良好な一致が得られている.

さらに, 41 元素に対して同様の計算を行い, 得られた SSPA-IMFP と FPA-IMFP の比および両者の相対誤差の統計量 (平均値, 中央値, 第 3 四分位数, 最大値) を図 7 に示した. 図 7(a) に示すように, 最適化された分散式を用いた場合, IMFP 比 (SSPA/FPA) は 100 eV から 10 keV の全エネルギー範囲において 1 の周囲に安定して分布していることがわかる. これは従来の  $\alpha = 0.5$  を用いた図 3(b)に比して顕著な改善である.

図 7(b) における相対誤差の統計的指標からは, SSPA-IMFP と FPA-IMFP の間の差が, 100 eV 以上のエネルギー範囲において平均で 4% 以下, 第 3 四分位数でも 5% 以下に収まっていることが読み取れる. さらに, エネルギーが 300 eV を超える領域においては, これらの値はいずれも 3% 以下となっており, 非常に高い一致度が示されている.

以上の検討から, 最適化係数  $\alpha = 0.4167$  を用いた SSPA 法は, 200 eV 以上のエネルギー領域では, FPA 法に対しておよそ 3% 程度以下の偏差であり, かつ計算が簡便であるという利点を併せ持っており, 実用的な IMFP の推定手法として極めて有用であると結論づけられる.

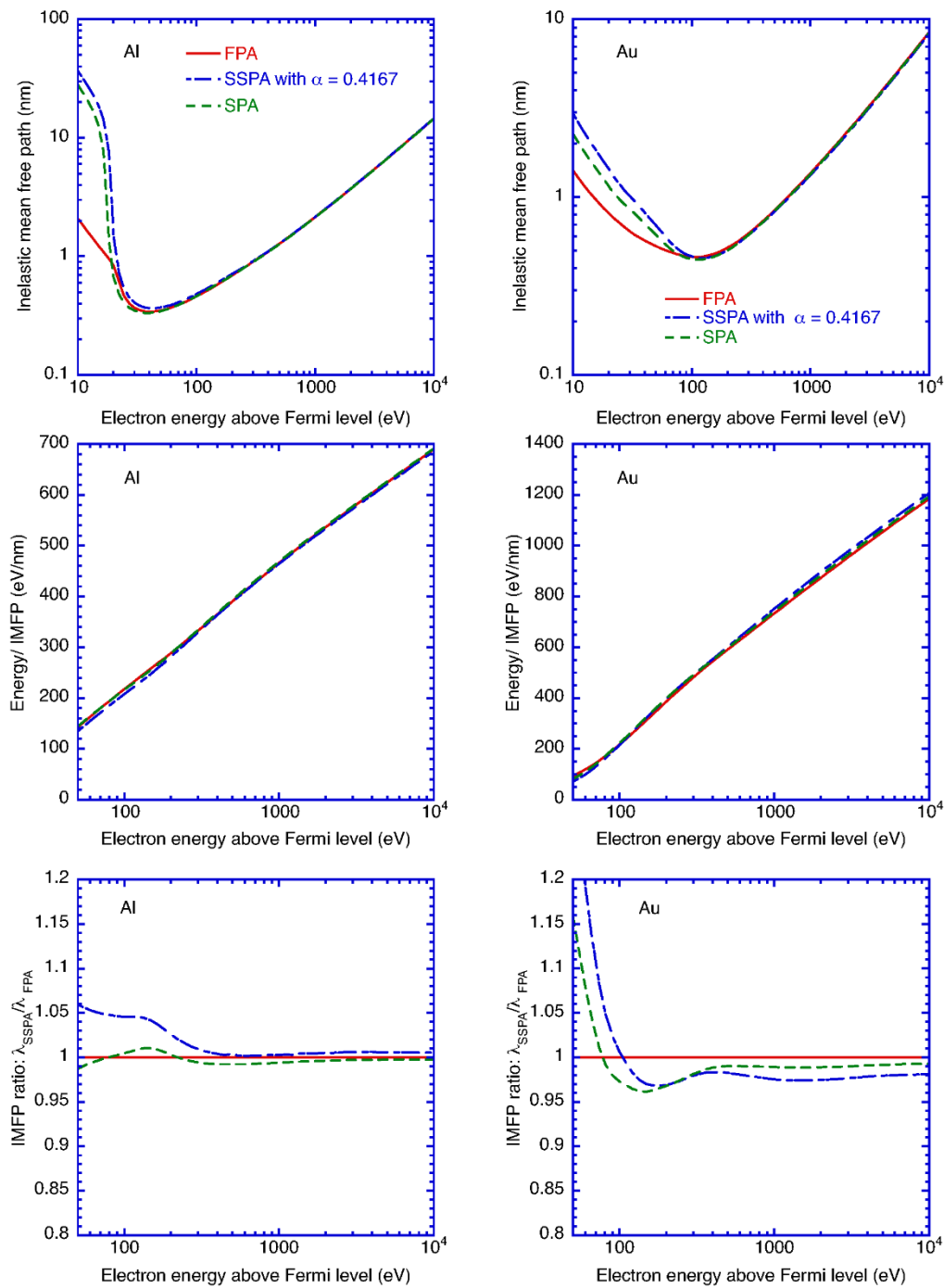
## 7. まとめ

表面電子分光法における IMFP の計算に向けた SSPA 法の改良と, その解説を行った. SSPA は, Penn の SPA における四次の分散式をより簡略な二次式で置き換えることにより, 電子のエネルギー損失関数 (ELF) をより単純な形で表現し, 高速かつ安定した IMFP 計算を可能とするものである.

本講義では, SSPA の分散式において係数を調整可能なパラメータとして導入した  $\alpha$  の最適値は, SSPA 法で計算される  $q > 0$  のエネルギー損失関数が, 運動量移送  $q$  とプラズモンエネルギー  $\omega_p$  の広い範囲 ( $q = 0 \sim 2.0, \omega_p = 0.1 \sim 1.5$ , いずれも Hartree 単位) で, SPA 法の分散式とできるだけ一致するよう, 最小二乗法を用いて決定した. その結果, 300 eV~10 keV のエネルギー領域で 41 元素すべて

<sup>a</sup>  $E_F = \frac{1}{2}(3\pi n_{\text{Hartree}})^{2/3}$ ,  $\omega_p = \sqrt{4\pi n_{\text{Hartree}}}$ ,  
 $n_{\text{Hartree}} = \frac{\rho \cdot N_A \cdot z}{m} a_0^3$ ,  $\rho, N_A, m, z$  はそれぞれ密度,  
 アボガドロ数, 質量, 自由電子の数.



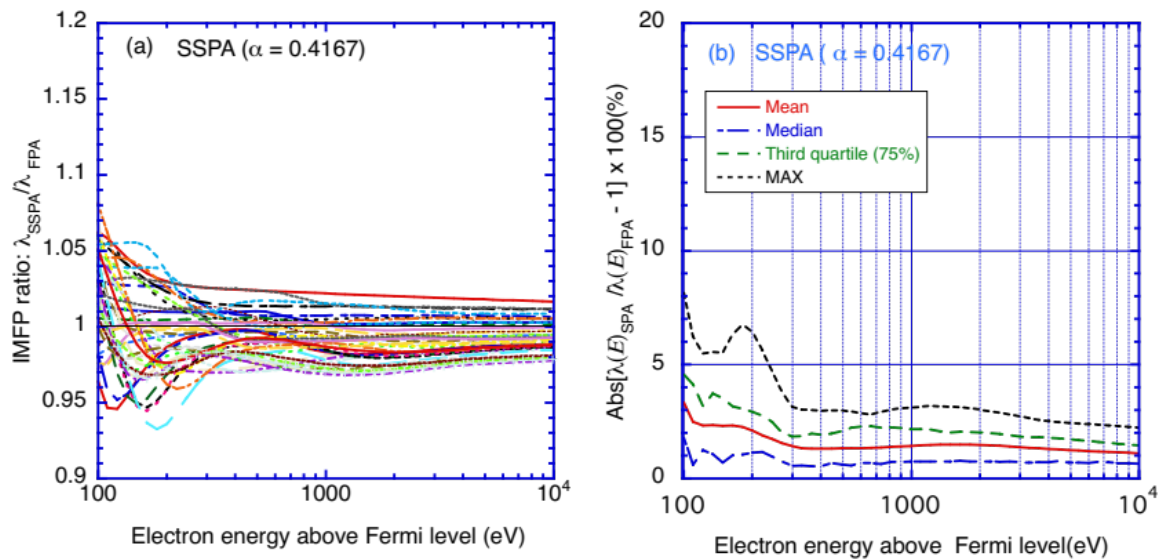


**Figure 6.** Plots of IMFPs, Fano plots and IMFP ratios as a function of electron energy for Al and Au calculated with FPA, SPA, and SSPA using  $\alpha = 0.4167$  (Equation (24)). (color online).

に対して FPA-IMFP と高い一致性を示し、平均相対差もおおむね 3% 以下であった。

また、Mathematica による SSPA-IMFP 計算の実装例およびパラメータ最適化手法についても具体的に

示し、実用的な数値解析手法としての展開可能性を示した。特に、分散式の係数が IMFP のエネルギー依存性や Fano プロットに与える影響を明確に示したことは、今後、光学的 ELF の解析やモデル拡張



**Figure 7.** (a) Ratios of IMFPs calculated using the SSPA with the optimized parameter ( $\alpha = 0.4167$ ) in the  $q$ -dispersion relation to those obtained from the FPA are shown as functions of electron energy above the Fermi level for 41 elemental solids. (b) Mean, median, third quartile (75th percentile), and maximum values of the absolute relative deviations between SSPA-IMFPs and FPA-IMFPs are plotted as a function of electron energy for the same 41 elements. (color online)

においても有益な視点を与えると考えられる。

以上より, SSPA 法は従来法に比して計算負荷が小さく, 再現性の高い IMFP 予測を可能とする点で, 実用的に依然として有望な手法であることを示した。今後は, 300 eV 以上という条件はあるものの, より複雑な材料系やエネルギー損失過程への拡張, ならびに広いエネルギー領域における TEM-EELS 解析や阻止能計算への応用が期待できるだろう。

## 8. 参考文献

- [1] 田沼繁夫, 篠塚寛志, *J. Surf. Anal.* **31**, 101 (2024).
- [2] A. Akkerman, E. Akkerman, *J. Appl. Phys.* **86**, 5809 (1999).
- [3] Z. J. Ding and R. Shimizu, *Surf. Sci.* **222**, 313 (1989).
- [4] H. Jin, H. Shinotsuka, H. Yoshikawa, H. Iwai, S. Tanuma, and S. Tougaard, *J. Appl. Phys.* **107**, 083709 (2010).
- [5] J. C. Ashley, *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **46**, 199 (1988).
- [6] H. Shinotsuka, B. Da, S. Tanuma, H. Yoshikawa, C. J. Powell, and D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **49**, 238 (2017).
- [7] 田沼繁夫, 篠塚寛志, *J. Surf. Anal.* **30**, 168 (2024).
- [8] 田沼繁夫, *J. Surf. Anal.* **30**, 2 (2023).
- [9] D. R. Penn, *Phys. Rev. B.*, **35**, 482 (1987).
- [10] H. Shinotsuka, S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn. *Surf. Interface. Anal.* **47**, 871 (2015).
- [11] C. J. Tung and R. Ritchie, *Phys. Rev.* **16**, 4302 (1979).
- [12] S. E. Schnatterly, *Inelastic electron scattering spectroscopy*, In *Solid State Physics*, Academic Press, New York, Nym Vol 14, pp 623-634, 1979.
- [13] R.F. Egerton. *Electron energy loss spectroscopy in the electron microscope*. third ed. New York: Springer; 2011.
- [14] P. Nozieres and D. Pines, *Phys. Rev.* **113**, 1254 (1959).

## 付録 ChatGPT を用いた最適化のプログラミングの例

ChatGPT を使って数値計算プログラムを組むことは容易であるが, その方法と事例について聞かれることが多い. そこで, 4 章で行った関数近似の最適化について説明する.

これを最小ステップで行うには, ChatGPT 4o もしくは o3-mini-high を使い 2 つの関数形状を与え, その条件を付与すれば直ちに最適値の結果は得られるだろう. ただし, その計算結果の正確さ, 正当性は保証されない. 実際によく間違った数値が得られる. そこで, 同時に Python や Julia 言語で計算可能なコードを出力させ, 計算のチェックを行うことがよく行われる. しかし, この方法はあまりおもしろくない. それよりも, 回り道ではあるが, 部分ごとに計算, 作図化し, GPT と対話しながら進めるのが面白い. この方法であれば, 途中で計算結果の妥当性をチェックしながら計算を進めることができるメリットがある. ここでは試行錯誤的に行ったものを例としてあげる. したがって, 冗長であるが, GPT と対話しながらすすめる様子がわかると思う.

最終的な目標は SSPA と SPA で使用している 2 つのプラズモンの分散式

$$\omega_q(q) = \omega_p + \frac{q^2}{2} \quad (25)$$

$$\omega_q(q) = \sqrt{\omega_p^2 + \frac{q^2}{3} \left(\frac{3\pi}{4}\right)^{2/3} \omega_p^{4/3} + \frac{q^4}{4}} \quad (26)$$

を比較し, 式(25)を式(26)の良い近似式に改良することである. そこで, 以下のように考えた.

- 1)  $\omega_p$  すなわち体積プラズモンのエネルギー位置は optical ELF では一般におよそ 5 eV–35 eV である. さらに図 1 を参考にして, Hartree 単位では  $0.1 < \omega_p < 1.5(E_h)$ ,  $q$  は図 1 から  $0 < q < 2(a_0^{-1})$  とした.
- 2) 最初に式(25), (26)の 3 次元グラフを書き, 両者の相違を見てみる.
- 3) 式(25)にパラメータ  $k$  を導入し, 最適化を行い, 下記の式(27)と式(26)の違いを最小化する係数を求める.

$$\omega_q(q) = \omega_p + k \frac{q^2}{2} \quad (27)$$

- 4) 使用する GPT は Wolfram を使い, プログラミング言語は Mathematica で実行可能な Wolfram 言語とする. (これは筆者の好み) そこで, ChatGPT

を起動し, “GPT 詳細をみる” から “公開 GPT を検索する” の欄を使って, “Wolfram” を検索し, それを実行する.

以下が, Wolfram GPT とのやり取りである. 入力 は # で, GPT からの出力は \$ で示す. また, 必要に応じて “\*\*\*” で示す筆者のコメントを入れた.

#1 入力 (\*\*\*)数式は TEX code で入力, 画像でも, 違う書き方でもよい (\*\*\*)

$f_2(\omega_p, q) = \omega_p + \frac{q^2}{2}$ .  
 $f_1(\omega_p, q) = \sqrt{\omega_p^2 + \frac{q^2}{3} \left(\frac{3\pi}{4}\right)^{2/3} \omega_p^{4/3} + \frac{q^4}{4}}$  を計算するプログラムを作成せよ

\$ 出力

了解です. 以下の 2 つの関数を定義し, 任意の  $\omega_p$  および  $q$  に対して計算できる Wolfram プログラムを作成します.

与えられた関数は次のとおりです:

$$\bullet f_2(\omega_p, q) = \omega_p + \frac{q^2}{2}$$

$$\bullet f_1(\omega_p, q) = \sqrt{\omega_p^2 + \frac{q^2}{3} \left(\frac{3\pi}{4}\right)^{2/3} \omega_p^{4/3} + \frac{q^4}{4}}$$

これらは数式の定義に基づいて直接的に Wolfram Language で関数定義し, 任意の数値で呼び出せるようにするのが最適です. 次のようなコードを使います:

```
-----
f1[omegaP_, q_] := Sqrt[
omegaP^2 + (q^2/3) * (3*Pi/4)^(2/3) * omegaP^(4/3) +
(q^4/4)
]
f2[omegaP_, q_] := omegaP + q^2/2
-----
```

#2 入力

$0.1 < \omega_p < 1.5$ ,  $0 < q < 2.0$  で f1, f2 のグラフを描くコードを生成せよ

\$ 出力

```
f1[wp_, q_] := Sqrt[
wp^2 + (q^2/3) * (3*Pi/4)^(2/3) * wp^(4/3) + (q^4/4)
];
```

```
f2[ωp_, q_] := ωp + q^2/2;
(* f1 のグラフ *)
Plot3D[f1[ωp, q], {ωp, 0.1, 1.5}, {q, 0, 2.0},
AxesLabel -> {"[Ω]_p", "q", "f1"},
PlotLabel -> "f1([Ω]_p, q)", Mesh -> None]
(* f2 のグラフ *)
Plot3D[f2[ωp, q], {ωp, 0.1, 1.5}, {q, 0, 2.0},
AxesLabel -> {"[Ω]_p", "q", "f2"},
PlotLabel -> "f2([Ω]_p, q)", Mesh -> None]
```

\*\*\*\*\*  
 \*\*\* メモ：図は省略。ChatGPT から出力はうまく表示できず，Mathematica で 上記プログラムを走らせて描画した。\*\*\*

### #3 入力

$f2[\omega_p, q] := \omega_p + k q^2/2$ ; とパラメータ  $k$  をいれて， $0.3 < k < 0.5$  の範囲とする．そこで， $f2/f1$  の比が 1 に最も近くなる  $k$  を推定せよ

### \$ 出力

了解しました！やるべきことは次のとおりです：

### 目的

#### ・関数

$$\cdot f_1(\omega_p, q) = \sqrt{\omega_p^2 + \frac{q^2}{3} \left(\frac{3\pi}{4}\right)^{2/3} \omega_p^{4/3} + \frac{q^4}{4}}$$

・ $f_2(\omega_p, q) = \omega_p + \frac{kq^2}{2}$  ← ここにパラメータ  $k$  を導入

・ $k \in (0.3, 0.5)$  の範囲で，比  $\frac{f_2}{f_1}$  が 1 に最も近づくような  $k$  を推定する

### 🔧 アプローチ

1. 比  $f_2/f_1$  を定義
2.  $(\omega_p, q) \in [0.1, 1.5] \times [0, 2.0]$  の格子点で平均絶対誤差  $|f_2/f_1 - 1|$  を計算
3.  $k \in [0.3, 0.5]$  を細かくスキャンして，この誤差が最小になる  $k$  を見つける

-----  
 それではこの解析を Wolfram Language で実行してみます。

api.wolframcloud.com と通信しました

解析の結果，比が 1 に最も近くなる（すなわち，平均誤差が最小になる）パラメータ  $k$  は：  
 $k \approx 0.5$

このときの 平均絶対誤差 は約 0.1373 でした。

必要であれば，誤差のプロットや，最適  $k$  における比の可視化（3D プロットやヒートマップなど）も可能です。ご希望ありますか？

### #4 入力

最小 2 乗誤差を最小にする  $k$  を求めよ

### \$ 出力

最小化するのは：

$$\sum_{\omega_p, q} \left( \frac{f_2(\omega_p, q) - f_1(\omega_p, q)}{f_1(\omega_p, q)} \right)^2 = \sum \left( \left( \frac{f_2}{f_1} - 1 \right)^2 \right)$$

これは「相対誤差の二乗和」であり，誤差が±に分布しているときでも，大きな誤差をより強くペナルティする評価方法です。

### 🔧 計算内容

$$\cdot f_1(\omega_p, q), f_2(\omega_p, q) = \omega_p + \frac{kq^2}{2}$$

$$\cdot (\omega_p, q) \in [0.1, 1.5] \times [0, 2.0]$$

・目的関数：二乗誤差の合計を最小にする  $k \in [0.3, 0.5]$

今から実行します。

計算の結果，最小二乗誤差（MSE）が最小になるパラメータ  $k$  は：

$$\boxed{k \approx 0.5}$$

このときの誤差（相対誤差の二乗和）はおおよそ：

$$\boxed{3.18}$$

必要であれば，この誤差を  $k$  に対してプロットして最小点を可視化することもできますよ。やってみますか？

### #5 入力

$0.1 < k < 0.8$  とすると MSE はどう変わりますか？ \*\*\*  $k \approx 0.5$  と  $k$  のマックスなので，範囲を拡大 してみた \*\*\*

### \$ 出力

良い質問です！

今度は  $k \in [0.1, 0.8]$  の広い範囲で、最小二乗誤差 (MSE) の変化を調べてみます。

🔧 アプローチ

$$\cdot f_2(\omega_p, q) = \omega_p + \frac{kq^2}{2}$$

・誤差指標：

$$\text{MSE}(k) = \sum \left( \frac{f_2 - f_1}{f_1} \right)^2$$

・ $k \in [0.1, 0.8]$  の範囲で最適な  $k$  を再探索し、また希望があれば誤差関数のグラフも生成します。

それでは、まず最適な  $k$  とそのときの MSE を求めます。

api.wolframcloud.com と通信しました。  
結果が出ました：

✅ 最小二乗誤差 (MSE) 最小となる  $k$

・最小値：

$$\boxed{\text{MSE} \approx 0.236}$$

・最適な  $k$ ：

$$\boxed{k \approx 0.8}$$

📌 解釈：

・驚くべきことに、 $k \in [0.1, 0.8]$  に範囲を広げると、MSE がさらに小さくなりました（前回の  $k = 0.5$  では  $\text{MSE} \approx 3.18$ ）。

・これは、 $k$  を大きくするほど  $f_2$  が  $f_1$  により近づいて、誤差の二乗和が減っていることを示しています。

必要であれば：

・ $\text{MSE}(k)$  のグラフを描いて、最小点を視覚的に示すこともできます。

・または、最適  $k$  における  $f_1, f_2$  のプロット比較もできます。

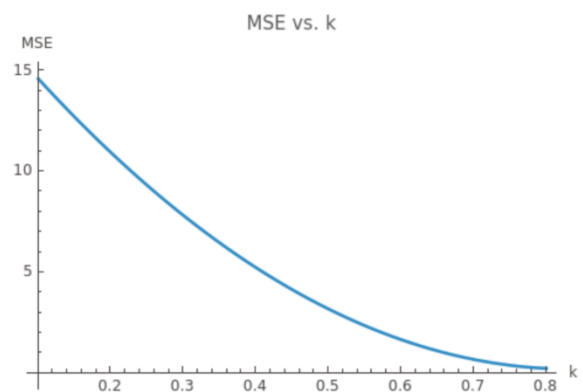
見てみますか？

#6 入力

プロットしてください。

\$ 出力

このグラフを見ると、MSE は  $k \rightarrow 0.8$  に向かって単調減少しており、範囲内の最小値をそこに取っていることが明確にわかります。



さらに：

・ $k$  の細かい値で比較したり、

・ $f_1, f_2$  の比較可視化（差分マップなど）を行ったり、

できます。どうしますか？続けて視覚化してみましようか？

#7 入力

$0.1 < k < 1.6$  として、MSE の最小を求めてください。

\$ 出力

\$ api.wolframcloud.com と通信しました

計算の結果、より広い範囲  $k \in [0.1, 1.6]$  において最小二乗誤差 (MSE) が最小になる値は以下の通りです：

✅ 最小 MSE：

$$\boxed{\text{MSE} \approx 0.2058}$$

✅ 最適なパラメータ  $k$ ：

$$\boxed{k \approx 0.8334}$$

✖ 傾向として :

- $k$  を増やすことで  $f_2$  が  $f_1$  に近づき,
- $k \approx 0.83$ あたりで最も相対誤差が小さくなります.

必要であればこのときの :

- 比  $\frac{f_2}{f_1}$  の 3D グラフ
- 誤差  $\frac{f_2}{f_1} - 1$  のヒートマップ
- $f_1$  と  $f_2$  の重ね描き

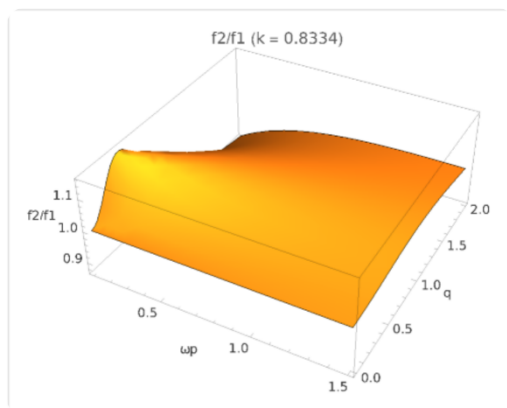
なども可能です. どれか見てみますか?

#8 入力

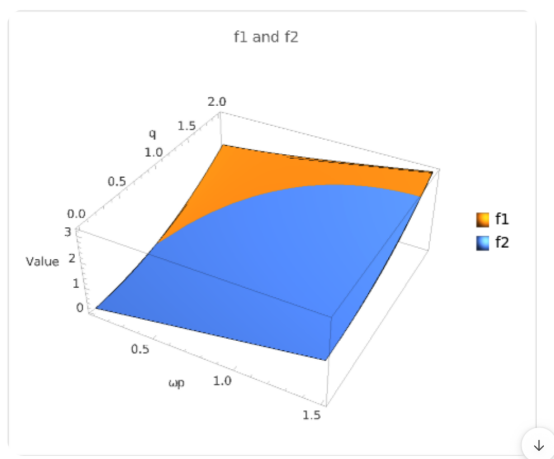
3つのグラフを書いて下さい. \*\*\* ②は省略 \*\*\*

\$ 出力

◆ ① 比  $f_2/f_1$  の 3D プロット



● ③  $f_1$  と  $f_2$  の重ね描き (比較プロット)



ご希望で :

- 等高線図 (ContourPlot)
- 特定の  $q$  か  $\omega_p$  固定での断面グラフ

- 誤差の統計分析 (標準偏差・最大誤差など) も追加できます. 続けて見てみますか?

#9 入力

誤差の統計分析 (標準偏差・最大誤差など) を示せ

\$ 出力

api.wolframcloud.com と通信しました.

以下は,  $k = 0.8334$  における 相対誤差  $\frac{f_2}{f_1} - 1$  の統計分析結果です :



誤差の統計値 :

- 平均誤差 (Mean) :

0.0130

- 標準偏差 (Standard Deviation) :

0.0469

- 最大誤差 (Max) :

+0.1561

- 最小誤差 (Min) :

-0.1295

✖ 解釈 :

- 平均的には  $f_2$  は  $f_1$  より 約 1.3% 大きい
- 最大で 約+15.6% の過大評価, 最小で 約-12.9% の過小評価がある
- 標準偏差が 約 4.7% なので, 誤差は比較的よく分布しており, 極端な外れ値は少ない印象です

ご希望であれば, 誤差の ヒストグラム や 累積分布関数 (CDF), または  $q$ - $\omega_p$  平面で最大誤差の位置なども可視化できます. さらに見てみますか?

#10 入力

ヒストグラムや累積分布関数 (CDF), または  $q$ - $\omega_p$  平面で最大誤差の位置なども可視化

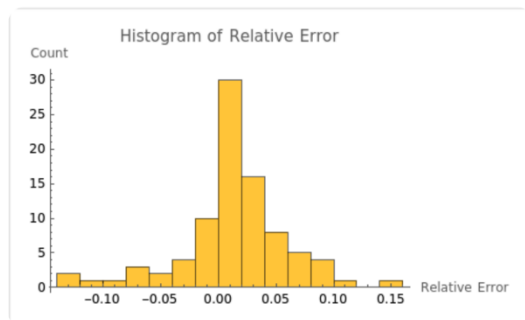


\$ 出力

api.wolframcloud.com と通信しました.

こちらがご希望の誤差に関する可視化です (すべて  $k = 0.8334$  のとき) :

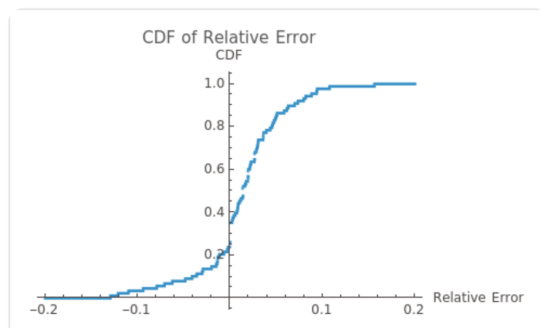
① ヒストグラム : 相対誤差の分布



[画像を開く](#)

- ・ 誤差は -0.13 ~ +0.16 に分布
- ・ 中心 (0) 付近に集まっており、偏りは小さい

② CDF (累積分布関数)



[画像を開く](#)

- ・ 90% 以上の点で誤差は  $\pm 0.1$  以内
- ・ 非対称だが極端な偏りはない

#11 入力

以上を Mathematica code で出力できますか? 最小 MSE の計算とその統計誤差の計算を加えてください. 完全版を出力せよ.

\$ 出力

もちろんです. 以下が, Mathematica で完全に実行できて, 読みやすく美しく出力されるように整えた, 最小 MSE の計算 + 統計解析 + 図の可視化を含む完全版コードです:

\*\*\* Mathematica で実行した結果の桁数が不満であったので, 下記の依頼をした \*\*\*

#12 入力

NMinimize による連続最適化結果を使ってコードを書き直してください. k の精密値がほしい.

\$ 出力

了解しました!

以下に, NMinimize による連続最適化を使って, 最適な k の精密値を導出し, 誤差の統計とグラフを一括出力する完全改訂版コードをお届けします.

✓ 【NMinimize を使った完全最適化コード】

(\* --- 関数定義 --- \*)

```
f1[ωp_, q_] := Sqrt[ωp^2 +
(q^2/3)*(3*Pi/4)^(2/3)*ωp^(4/3) + (q^4/4)];
f2[ωp_, q_, k_] := ωp + (k*q^2)/2;
relativeError[ωp_, q_, k_] := (f2[ωp, q, k]/f1[ωp, q]) - 1;
```

(\* --- 評価グリッド --- \*)

```
Table[{ωp, q}, {ωp, 0.1, 1.5, 0.2}, {q, 0, 2.0, 0.2}], 1];
```

(\* --- NMinimize による連続的な MSE 最小化 --- \*)


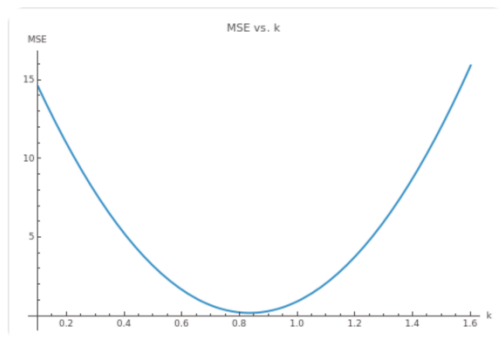
```
mse[k_] := Total[
((relativeError#[[1]], #[[2]], k)^2 & /@ gridPoints)];
minResult = NMinimize[{mse[k], 0.1 <= k <= 1.6}, k];
bestK = k /. Last[minResult];
minMSE = First[minResult];
```

(\* --- bestK における統計解析 --- \*)

```
errorsAtBestK = (relativeError#[[1]], #[[2]], bestK] &
/ @ gridPoints);
meanErr = Mean[errorsAtBestK];
stdErr = StandardDeviation[errorsAtBestK];
maxErr = Max[errorsAtBestK];
minErr = Min[errorsAtBestK];
```

(\* --- 結果出力 (4 桁) --- \*)

```
Print[Style["▼ 最適化結果 (連続最小化)", Bold,
14]];
Print["最適 k: ", NumberForm[bestK, {6, 4}]];
Print["最小 MSE: ", NumberForm[minMSE, {6, 4}]];
Print["平均誤差: ", NumberForm[meanErr, {6, 4}]];
Print["標準偏差: ", NumberForm[stdErr, {6, 4}]];
Print["最大誤差: ", NumberForm[maxErr, {6, 4}]];
Print["最小誤差: ", NumberForm[minErr, {6, 4}]];
```

 MSE vs. k のグラフ

```

plot = Show[
  ListLinePlot[
    {msePoints, meanPoints, maxPoints},
    PlotStyle -> {Blue, Green, Orange},
    PlotLegends -> Placed[
      {
        "MSE: 平方誤差の合計",
        "Mean Error: 相対誤差の平均値",
        "Max Error: 相対誤差の最大絶対値"
      }, Below],
    AxesLabel -> {"k", "誤差"},
    PlotLabel -> "Error vs. k   (連続最適化 k=" <math>\infty</math>
ToString[NumberForm[bestK, {6, 4}]] <math>\infty</math> " ),
    ImageSize -> 650
  ],

```

以上.

## 査読コメント, 質疑応答

## 査読者 1 鈴木 峰晴 (SA コンサルティング)

わかりやすく Mathematica 実装例まで丁寧に示しており JSA 読者にとって非常に有用な内容です. 本原稿をテキストとした講義を受けるといふ (十分に内容を理解できていない) 立場でいくつか質問させていただきます.

## [査読者 1-1]

SSPA (簡易単極近似) は, 従来の Penn の SPA (単極近似) と比べて, 具体的にどのような点が簡略化されているのでしょうか? 数式的な表現や物理的な意味合いにおける違いについて詳しく教えてください.

## [著者]

SPA (single-pole approximation) は, Lindhard 理論に基づき, 運動量移送  $q$  の高次項 ( $q^2, q^4$  など) を含む複雑な分散式を用いて誘電関数を近似します. これにより, バンド構造や電子の 1 電子励起成分もある程度反映できますが, 数値計算やパラメータの最適化が煩雑になります. 一方, SSPA は, 分散式を  $q^2$  項のみとした単純な形  $\omega_q(q) = \omega_p + \alpha q^2$  に限定し,  $\alpha$  という 1 つのパラメータで全体の  $q$  依存性を代表させます. その結果, 計算の簡便さと高速性が大幅に向上し, 多数の元素で共通の  $\alpha$  を用いることが可能です. 物理的には, SSPA はプラズモンなどの集団励起の特徴をよく捉えますが, バンド構造や 1 電子励起の詳細は近似されません. したがって, SPA と比較した場合, SSPA は分散式の次数, パラメータ数, 計算負荷の面で大幅に簡略化されていることが主な違いです.

## [査読者 1-2]

「分散式における  $q^2$  の係数を 1 つのパラメータとして表現し, それを最適化することで IMFP の精度を向上させることが可能」とありますが, この係数  $\alpha$  はどのような物理的または経験的な根拠に基づいて最適化されるのでしょうか? 最適値として得られた 0.4167 という数値の意味をどう考えたらよいのでしょうか? (0.4166 や 0.4168 ではどの程度問題があるのでしょうか?) 言い換えれば,  $\alpha = 0.4167$  の導出方法とその妥当性の評価はどのようにされたのでしょうか? また, どのような物質で

も  $\alpha = 0.4167$  が最適ということでしょうか?

## [著者]

本稿で導入した分散式の係数  $\alpha$  は, SSPA 法で用いる分散式, 式(21)

$$\omega_q(q) = \omega_p + \alpha q^2$$

と SPA 法で用いられる分散式, 式(17)

$$\omega_q(q) = \sqrt{\omega_p^2 + \frac{q^2}{3} \left(\frac{3\pi}{4}\right)^{2/3} \omega_p^{4/3} + \frac{q^4}{4}}$$

が, 運動量移送  $q$  とプラズモンエネルギー  $\omega_p$  の広い範囲 ( $q = 0 \sim 2.0$ ,  $\omega_p = 0.1 \sim 1.5$ , いずれも Hartree 単位) でできる限り一致するように, 最小二乗法により最適化した経験的なパラメータです. これは, 物理的には SSPA が SPA の持つ  $q$  依存性 (誘電応答における運動量移送の影響) を, より簡便な二次式の形で再現するための有効パラメータと位置付けられます.

最適値  $\alpha = 0.4167$  は, この比較範囲で SSPA と SPA の分散式の差 (二乗平均誤差) が最小になるように求められたものであり, 実際の計算手順・誤差の分布・統計評価については\*\*付録「ChatGPT を用いた最適化のプログラミングの例」\*\*で詳細に示しています. たとえば, 付録の図 (「#11 K の値と誤差の関係を図示せよ」で回答として示された図) では  $\alpha$  の値を 0.4167 から 0.4166 や 0.4168 へ微小に変化させた場合でも, 分散式間の誤差増加はごく僅か (0.1%未満) であることが確認できます. このように,  $\alpha$  の最適値には実用上十分な許容幅が存在します.

また, 本稿では  $\alpha = 0.4167$  を 41 元素全てに一様に適用しているが, これは金属的な性質を持つ元素や広いエネルギー領域 (300 eV ~ 10 keV) において, 十分に高い一致度 (FPA-IMFP に対して平均相対差 3% 以下) を示すことを意味しています. ただし, 半導体や絶縁体などバンド構造や誘電応答が大きく異なる材料では, さらに個別の最適化やパラメータ調整が有効となる可能性もあります.

## [査読者 1-3]

図 3(b)において, 低エネルギー領域で SSPA-IMFP と FPA-IMFP の比が 1 より大きく乖離していますが, この乖離が生じる主な理由は何でしょうか? また,

エネルギーが上昇するにつれて比が 1 に近づくのはなぜでしょうか?

#### [著者]

図 3(b)において, 低エネルギー側 (おおよそ 200 eV 以下) で SSPA-IMFP と FPA-IMFP の比が 1 から大きく外れる主な理由は, この領域ではバンド構造や局在電子状態, 1 電子励起などの詳細な物性効果が大きく影響するため, SSPA 法のような簡便な近似ではこれらの要素を十分に再現できないことによります. 特に, SSPA は分散式を単純化しプラズモンなど集団励起を主に記述しているため, バンド間遷移や局在的な 1 電子励起の寄与が無視されているので, IMFP が過大評価される傾向が現れます.

一方, 電子エネルギーが高くなるにつれて, 電子の運動が自由電子に近づき, 近似分散式の有効性が増します. その結果, SSPA と FPA の IMFP がより一致し, 比も 1 に収束することになります.

ご質問の重要性を鑑み, 4 章, 図 3 の説明の最後の部分に以下の説明文を追加しました.

「以上より, 低エネルギー領域ではバンド構造や 1 電子励起の影響が顕著となるため, SSPA-IMFP は FPA-IMFP よりも大きくなる傾向がある. 一方, 高エネルギー領域では, 電子の運動が自由電子近似により良く記述できるようになり, SSPA で用いた単純化した分散式が FPA の物理的内容を十分に再現できるため, 両者の差は小さくなるのがわかる。」

#### [査読者 1-4]

付録で ChatGPT を用いた分散式の係数最適化のプロセスが紹介されています. この AI を活用した最適化は, 従来の手法と比べてどのような利点や注意点があるのでしょうか? また, 得られた最適な係数の信頼性をどのように評価すればよいでしょうか?

#### [著者]

ChatGPT などの AI を用いた分散式係数の最適化は, 従来の手動による数値計算やプログラミングに比べて, アルゴリズムの設計や計算コードの作成を迅速かつ効率的に行えるという利点があります. また, 条件や探索範囲の調整, グラフ化なども対話的に行うことができ, 試行錯誤の手間を大幅に短縮できます.

一方で, AI が出力する計算手法や最適化結果が常に最善であるとは限りませんので, 得られた係数の妥当性や再現性については, 他の数値計算ツールや手法を用いて検証することが重要です. 本稿では, AI による最適化結果についても独立した数値計算による再現性の確認を行い, その信頼性を確保しています.

#### [査読者 1-5]

最適化された分散式(24)を用いることで, SSPA-IMFP が FPA-IMFP と広範なエネルギー領域で非常によく一致すると述べられています. この最適化によって, 特に低エネルギー領域での精度はどのように改善されたのでしょうか? 図 3(b)や図 4(a)の結果と比較して, 具体的な改善度合いを教えてください.

#### [著者]

分散式の最適化によって, SSPA-IMFP の精度は特に低エネルギー領域で大きく改善されました. 具体的には, 最適化前は 100~300 eV の範囲で平均絶対誤差が 10% を超える場合もありましたが, 最適化後は同じエネルギー領域でも平均誤差が 4%以下, 300 eV 以上では 3% 以下に抑えられています.

また, 図 3(b)や図 4(a)と比較しても, 最適化による IMFP の過大評価傾向が大きく緩和され, SSPA-IMFP と FPA-IMFP の一致度が大幅に向上していることが確認できます. これらの結果は, 図 7 (最適化後) に示す通り, 全元素で安定した改善が得られたことを裏付けています. なお, これらの内容については, 本文および図 7 の説明部においても記載しており, 図 3(b), 4(a)との比較や誤差低減の具体的な数値も明示しているので, それも参照してください.

#### [査読者 1-6]

SSPA は計算負荷が小さく, 再現性の高い IMFP 予測が可能であると結論付けられていますが, 具体的にどのような点で計算負荷が軽減されるのでしょうか? 例えば, 積分計算の簡略化や, 必要なパラメータの削減などが考えられますか?

#### [著者]

SSPA 法は, 分散式を  $q^2$  項のみとする単純な形に限定し, パラメータも  $\alpha$  一つに集約しているため, 計算負荷が大幅に軽減されます. 具体的には, SPA や FPA では複数のパラメータや高次の  $q$  項を含む分散式を扱うため, 数値積分が複雑化し計算時

間も長くなりますが, SSPA では分散式が簡素な 2 次関数となるため, 数値積分の手順が非常に単純化され, 高速に計算できます. また, パラメータが一つのみであるため, 最適化やアルゴリズムの実装も容易になり, 再現性や拡張性が向上します.

実際に, Mathematica 等のプログラム例では, SSPA 法では多重積分に関する for ループや高次方程式の解を要する処理が不要となり, 計算資源や時間の節約に寄与しています.

#### [査読者 1-7]

$q = 0$  の扱いに関して, より詳しく教えてください.

#### [著者]

$q = 0$  は電子散乱過程における運動量移送がゼロの場合を意味し, 物理的には後方散乱が起こらず, 入射電子が物質と相互作用しない極限に対応します. (これは実際の電子の散乱では起こりえません.) Penn のアルゴリズム (式(5), (6)) において  $q = 0$  を代入すると, これは光学極限の誘電応答となり, 光励起の場面に相当します. 一方,  $q > 0$  では運動量移送を伴う電子散乱全体を記述しています.

実際の IMFP の計算では, 被積分関数の分母に  $q = 0$  の点では発散が生じてしまいます. そのため, 数値積分を実行する際には,  $q = 0$  の点を除外する必要があります. 具体的には, 積分範囲を  $\epsilon > 0$  から開始したり, 積分計算時に「Exclusions→ $q=0$ 」のようなオプションを用いることで,  $q = 0$  での発散を回避しています. 本論文で示した Mathematica プログラム例でも, この対策を実装しており, 計算の安定性と正確性を保っています. なお, このような数値的な配慮は, 物理的にも実際の電子散乱過程で  $q = 0$  の寄与が無限大になることはなく, 現実的な近似として物理的にも妥当な処理です.

#### [査読者 1-8]

SSPA を半導体や絶縁体にも適用できますか? また, その際に課題はありますか?

#### [著者]

SSPA 法は, 基本的にはエネルギー損失関数が得られる材料であれば, 半導体や絶縁体にも適用することができます. 実際, 光学的 ELF データを用い

ることで, 多様な物質の IMFP を計算することが可能です. しかし, 半導体や絶縁体の場合には, 金属とは異なりバンドギャップや局在状態, 非自由電子的な効果が顕著となるため, SSPA 法で最適化したパラメータ (今回の) がそのまま最適となるとは限りません. 材料によっては, バンド構造や誘電応答の違いにより, 個別にパラメータを調整する必要があります. そのため, 今後は半導体や絶縁体を含むより多様な材料についても, SSPA 法の適用範囲やパラメータの最適化条件を検討していくことが重要であると考えます. しかし, 実用的には  $\alpha = 0.4167$  を用いれば, 絶縁体や半導体では  $\alpha = 0.5$  の場合よりも, より FPA-IMFP の値に SSPA-IMFP は近づくと予想しています. 実際に, 水の計算では最適値として  $\alpha = 0.425$  が得られています. (H. Shinotsuka et al., *Surf. Interface Anal.* **49**, 238 (2017). <https://doi.org/10.48505/nims.1442>)

#### 査読者 2 匿名, 査読内容非公開