

講義

## 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?

### IV. 単位系, 平均自由行程, 一般化振動子強度

田沼 繁夫<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> 物質・材料研究機構 データプラットフォームセンター 〒305-0044 つくば市並木1-1  
\* [tanuma-sh@tbd.t-com.ne.jp](mailto:tanuma-sh@tbd.t-com.ne.jp), [tanuma.shigeo@nims.go.jp](mailto:tanuma.shigeo@nims.go.jp)

(2022年9月12日受付; 2022年10月26日掲載決定)

実用表面電子分光法において, 電子の非弾性散乱は固体中における電子輸送に関連するので, その理解は大変に重要である. そこで, すでに出版した「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? I, II, III」に続いて, 実際の電子の非弾性散乱の理解および計算に必要な単位のとり方, その変換方法, 非弾性散乱の平均の表現方法, さらに光学的振動子強度(双極子振動子強度)と一般化振動子強度の関係について解説した.

## How is the Signal Attenuation in Surface Electron Spectroscopy Described?

### IV. Unit System, Mean Free Path, Generalized Oscillator Strength

Shigeo Tanuma<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> *Materials Data Platform Center, National Institute for Materials Science,  
1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan*  
\* [tanuma-sh@tbd.t-com.ne.jp](mailto:tanuma-sh@tbd.t-com.ne.jp), [tanuma.shigeo@nims.go.jp](mailto:tanuma.shigeo@nims.go.jp)

(Received: September 12, 2022; Accepted: October 26, 2022)

In practical surface electron spectroscopy, inelastic scattering of electrons is very important to understand because it is related to electron transport in solids. Thus, following the publication “How is the Signal Attenuation in Surface Electron Spectroscopy Described? I, II, and III”, I have described how to understand and calculate the practical inelastic scattering of electrons, how to take and convert units, how to express the average of the inelastic scattering, and the relationship between the optical (dipole) and generalized oscillator intensities.

## 1. はじめに

実用表面電子分光法において、電子の非弾性散乱は固体中における電子輸送に関連するので、その理解は大変に重要である。この連載では、実用を意識して、自分で計算して考えることを前提として進めて行きたい。もう 20 年近く前になるが、JSA Vol.11 に「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?」を 3 回に渡って掲載した [1, 2, 3]。内容は I: 概要, II: 誘電関数と IMFP, III: XPS および AES による表面定量分析である。この連載の続きとして、記事に漏れていること（すなわち実際の計算方法の解説）や説明が不十分なところ（誘電関数の計測や評価など）を補いながら講義を始めて行きたい。そこで、非弾性平均自由行程 (Inelastic Mean Free Path, IMFP) を誘電関数から計算する方法, IMFP を測定する方法の実用的な解説から入ることとする。途中でいろいろと寄り道をしながらとなるが、ご容赦いただきたい。

振り返ってみれば、SASJ 研究会に行く度に、電子分光を始めとして様々な計測法、データ処理の勉強をさせてもらった。ただ、結構難しく、よく「非現実的“実用表面分析”」と揶揄したものだ。ご承知のように、この 20 年間で、電子分光をめぐる装置や理論は一新してきている。また、AI (Artificial Intelligence, 人工知能), ML (machine learning, 機械学習, ここでは deep learning も含む) もますます存在感を増している。これに背を向けるわけではないが、ペースを落として、手を動かしながら「実用表面分析」を考えてみるのも時には必要ではないかと思う。

## 2. 単位系

実際に手を動かして計算することを考えると、実際の表面分析ですぐに直面するのは単位の換算である。表面分析はいろいろなバックグラウンドを持った方が集まっている（と考えている）。実際に筆者は表面分析を始めたころ（80 年代初め）、単位の変換に大いに苦しんだ。これは筆者が「化学」で育ったためか、その当時はエネルギーの単位はカロリーやジュールのほうがエレクトロンボルトよりも馴染みがあった。SASJ のメンバーにいろいろ単位変換についても教えていただいた（もちろん電子分光からスペクトロスコーピー全般まで）。そのような思い出もあり、実用分析ならここからだろうと考えて始めることにする。あくまでも実戦を志向するので、基礎はともかく、使えることを前提とする（基礎は難し

いので、筆者の手にあまる）。

### 2.1 Hartree 単位系 (原子単位系)

原子単位系のうち使いやすい Hartree 単位系を取り上げる [4]。この単位系は 1927 年に D.R. Hartree が提案した単位系で、

$$m_e = 1, e = 1, \hbar = 1 \quad (1)$$

とする原子単位系である。ここで  $m_e$  は電子の静止質量,  $e$  は電荷,  $\hbar$  は換算プランク定数 (ディラック定数) である。すると、長さの単位である Bohr 半径は

$$a_0 = \hbar^2/m_e e^2 = 1 (= 5.291772 \times 10^{-2} \text{ nm}) \quad (2)$$

エネルギーは, hartree ( $E_h$ ) 単位となり, eV とは以下の関係にある。

$$\begin{aligned} 1 \text{ hartree} &= 1 E_h = m_e e^4 / \hbar^2 = m_e (e^2 / \hbar)^2 \\ &= 27.211386 \text{ eV} \end{aligned} \quad (3)$$

実用ではこの 2 つでだいたい間に合う。相対論的 TPP-2M 式などの計算では、これに光速が加わる。

速度の単位は式(3)から、 $(e^2/\hbar)$ となる。物理的には、この値 $(e^2/\hbar)$ は水素原子の 1s 状態の電子の速度を表している。この速度で $a_0$ の距離を走るのに要する時間が「時間の単位 $\hbar^3/m_e e^4$ 」である。この単位で光速を表すと、 $c = 137.0388(e^2/\hbar)$ となる。

式(2), (3)に示した定数項は CODATA の文献 [5] から引用した。基礎的な物理量はこの文献からとるのがおすすめである。もしくはその定数を 1 ページに要約した wall\_2018.pdf [6] を手元に置くと便利だ。

### 2.2 プラズモンエネルギーの計算

プラズモンエネルギーは IMFP の計算では頻繁に出てくるので、唐突ではあるが、ここから単位変換を始める。参照論文 II の式(13)で、プラズマ振動数  $\omega_p$  として次式が与えられている。

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi e^2 n}{m_e}} \quad (4)$$

ここで、 $n$  は単位体積あたりの電子の数である。プラズモンエネルギーは  $\hbar\omega_p$  で表されるので、Hartree 単位系で表せば

$$\hbar\omega_p = \omega_p = \sqrt{4\pi n} \quad (5)$$

となる。

ここで、1 原子あたりの自由電子の数が  $Nv$  のとき

のプラズモンエネルギー（自由電子プラズモンエネルギー）を計算しよう．目的は TPP-2M 式の計算やエネルギー損失関数から IMFP を計算する場合は、プラズモンエネルギーの値を eV 単位で表すことが必要なためである．物質の密度  $\rho$  の単位を  $\text{g/cm}^3$  とすると体積  $1 \text{ cm}^3$  中の原子の数は  $N_A(\rho/A_w)$  である．ここで  $N_A$  はアボガドロ数、 $A_w$  は原子量である．すると Hartree 単位での原子数は  $0.0892389(\rho/A_w)$  個であり、 $N_v$  の時の原子数はこれを  $N_v$  倍すれば良い．すると、

$$\omega_p = \sqrt{4\pi n} = 1.05897 \left( \frac{N_v \rho}{A_w} \right)^{1/2} \quad (E_h) \quad (6)$$

となる．原子単位からエレクトロンボルト単位に変換すると

$$\begin{aligned} \omega_p &= 1.05897 \left( \frac{N_v \rho}{A_w} \right)^{1/2} \times 27.211386 \\ &\cong 28.816 \left( \frac{N_v \rho}{A_w} \right)^{1/2} \quad (\text{eV}) \quad (7) \end{aligned}$$

となる．このように、原子単位系を用いると単位変換が大変楽に行うことができる．この単位系の欠点は、単位として a.u. で表すことが多い点である．この表記では長さ、時間、エネルギーの何れを表すかが区別できないことである．そこで、式(6)では単位  $E_h$  を加えて示した．しかし、実用的に考えれば、ユーザが必要な単位に容易に変換できるので、“a.u.”表記でも困ることはないと思う．

### 3. 平均自由行程の表し方

平均自由行程の基本的な事柄は VAMAS-SCA の作業部会報告書 [7](JSA の特集号に再掲載された) に詳しい．残念ながら、JSA のこの号は web から閲覧することはできない．そこで、その要約を示しながら、実際の計算を交えて話を進めてゆく．一般に粒子の衝突を記述するには 2 つの方法がある．一つは 2 つの衝突の間の時間を図ること、もう一つはその距離を測ることである．

#### 3.1 平均速度から平均自由行程を求める

2 つの衝突間の平均時間を  $\tau$ 、粒子の平均速度を  $v$  とすれば、衝突間の平均距離  $\lambda$  は次式となる．

$$\lambda = \tau v \quad (8)$$

この考え方で、Penn は以下の様に自由電子ガスにおける電子の IMFP を誘電関数から計算している[8, 9]．電子のエネルギーは波数  $k$  を用いて、 $T(=k^2/2=$

$\hbar^2 k^2/2m_e)$  と表される．このとき

$$\lambda = \left( \frac{1}{2|M_I(k)|} \right) k \quad (9)$$

ここで、 $k$  は (平均) 速度で、 $1/2M_I$  は非弾性散乱の寿命 (衝突間の平均時間) である．また、 $M_I$  は電子の自己エネルギーの虚数部である．Penn algorithm では以下の式で与えられる [8]．

$$\begin{aligned} M_I(k) &= \int_0^\infty d\omega_p G(\omega_p) \left( \frac{1}{\pi k} \int_0^{T-E_F} d\omega \right. \\ &\quad \left. \times \int_{q^-}^{q^+} \frac{dq}{q} \text{Im} \left( \frac{1}{\epsilon_L(q, \omega; \omega_p)} \right) \right) \\ q_\pm &= k [1 \pm \sqrt{1 - (\omega/T)}] \\ G(\omega_p) &= \frac{2}{\pi \omega_p} \text{Im} \left[ \frac{-1}{\epsilon(\omega_p)} \right] \quad (10) \end{aligned}$$

ここで、 $T$  は電子の運動エネルギー、 $\epsilon_L$  は Lindhard の複素誘電関数、 $\text{Im}[-1/\epsilon(\omega)]$  は光学的エネルギー損失関数 (optical ELF, optical energy loss function)、 $E_F, \omega, q, \omega_p$  はそれぞれ Fermi エネルギー、エネルギー損失、運動量移送、プラズモンエネルギーである．この計算の詳細については次回以降に解説する．

#### 3.2 散乱断面積から平均自由行程を求める

平均自由行程のもう一つの表し方は、2 つの衝突間、すなわち散乱間の (平均) 距離  $\lambda$  をとることである．ここで、単位体積中の散乱体の数を  $N_0$ 、その散乱断面積を  $\sigma$  とすると、距離  $dz$  に存在する全散乱断面積は  $N_0 \sigma dz$  となる．ここで、単位面積を 1 にとれば、散乱確率  $P$  は

$$P = N_0 \sigma dz \quad (11)$$

となる．ここで、散乱確率が 1 となる距離  $dz$  を  $\lambda$  とすると、

$$P = N_0 \sigma \lambda = 1 \quad (12)$$

となるので、 $\lambda = 1/N_0 \sigma$  であり、これが平均自由行程  $\lambda$  の定義である．

さて、この  $\lambda$  のもつ意味を考えて見よう．1 つの粒子が距離  $dz$  を進んだとき、散乱する確率を  $\lambda$  を用い

て表すと、式(11)より  $P = dz/\lambda$  である。地点  $z = 0$  における粒子の総数を  $N_0$ 、地点  $z$  における粒子の数を  $N(z)$  とすると、距離  $dz$  を進んだときに散乱する粒子の数は  $N(z)P = N(z)dz/\lambda$  である。また、 $N(z)$  個の電子が微小距離を進んだときに減少する粒子数を  $-dN(z)$  とすると、

$$-dN(z) = \frac{N(z)}{\lambda} dz \quad (13)$$

$$\frac{dN(z)}{dz} = -\frac{N(z)}{\lambda} \quad (14)$$

$$N(z) = N_0 \exp(-z/\lambda) \quad (15)$$

したがって、 $N_0$  個の粒子が位置  $z$  まで、散乱していない粒子の割合  $P(z)$  は

$$P(z) = \frac{1}{N_0} \times N_0 \exp(-z/\lambda) = \exp(-z/\lambda) \quad (16)$$

である。したがって、距離  $\lambda$  を走行した時の散乱していない粒子の割合は  $P(\lambda) = \exp(-\lambda/\lambda) = 0.368 \dots$  である。

さて、ここでは  $\lambda$  を式(12)で定義した。この物理量は本当に散乱間の平均距離になっているのか? という疑問が生じる。ここで、散乱間の平均距離を  $ML$  とする。任意地点から距離  $z$  を走行し、その地点から微小距離  $dz$  の間に衝突する粒子の数は、式(13)で述べたように、 $N(z)dz/\lambda$  である。次の散乱までの距離を  $z$  とすれば、全走行距離  $S$  は

$$S = \int_0^{\infty} z \frac{N(z)}{\lambda} dz \quad (17)$$

したがって、その平均距離は全粒子数で除すれば良いので、式(15)を代入すると

$$\begin{aligned} ML &= \frac{S}{N_0} = \frac{1}{N_0} \int_0^{\infty} z \frac{N(z)}{\lambda} dz \\ &= \frac{1}{\lambda} \int_0^{\infty} z \exp(-z/\lambda) dz = \lambda \end{aligned} \quad (18)$$

以上から、散乱間の平均距離は  $\lambda$  であることが確認された。

ここに長々と述べたが、式(12)から電子の IMFP を計算しよう。すなわち  $\lambda = 1/N_0\sigma$  であるので、電

子の非弾性散乱断面積から IMFP を求めることを考えよう。さらに、現今では HAXPES も普及して来ているので、相対論的な計算を考えることにする。

まず、歴史的な背景から入っていこう。高速荷電粒子と分子・原子との非弾性衝突の理論的な取り扱い<sup>a</sup>、文献[2]で述べたように、原子や分子に対する入射粒子の影響は、突然の小さな外部摂動と見なすことができる。すなわち、衝突は相手にエネルギーと運動量の急激な変化を生じさせるインパルス近似とみなせる。この考え方で Bohr は一世紀以上前に、高速粒子に対する Stopping power の理論を展開した[10]。残念ながら、この当時は量子力学が成立していなかったために、衝突断面積の公式の一般的な構造は正しく捉えていたが、現象論的な段階にとどまり、理論的な計算はできなかった[11]。

1930 年代に Bethe は 1 次の平面波 Born 近似に基づき、高速荷電粒子と個々の原子・分子との非弾性散乱の量子力学的理論を確立し、定式化した[12, 13]。この理論を Fano が凝集系物質に拡張し、相対論的 Born 近似を用いて、非放射非弾性衝突<sup>b</sup>の一般論を定式化した[14]。幸いなことに、結果は古典的な誘電理論[15]と本質的に同等であった[18]。この Fano のモデルを用いると、電子と物質の相互作用は 1 次摂動として取り扱われ、相対論的な場合、縦方向と横方向の相互作用に分割される。この摂動に対する物質の応答は、その複素誘電関数  $\epsilon(k, \omega)$  によって記述されることになる。

- 
- a 荷電粒子の「高速」、「低速」について説明する。井口の説明が明快であるので、これを引用する[11]。「荷電粒子の原子・分子との非弾性衝突の理論的な扱いは、速い衝突と遅い衝突の 2 種類に便宜的に分類することができる。この基準は、対象とする非弾性過程に関係する殻(または副殻)内の原子または分子の電子の平均軌道速度に対して、粒子速度が「速い」または「遅い」という意味である。」
- b 電子の非弾性散乱には 1 MeV 以上で主となる制動放射を伴う「非弾性放射性相互作用」と原子・分子の励起をともなう「非弾性非放射性衝突」(表面分析では、通常あつかうのはこの非弾性散乱)の 2 つがある。

ここで縦方向と横方向励起の微分散乱断面積 (DCS, inelastic differential cross section) をそれぞれ  $\sigma_L$ ,  $\sigma_T$  とすると, 相対論的量子論により, 原子 1 個あたりの DCS は次式で与えられる[18].

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega dQ} = \frac{d^2\sigma_L}{d\omega dQ} + \frac{d^2\sigma_T}{d\omega dQ} \quad (19)$$

ここで,  $\omega$  はエネルギー損失,  $Q$  はリコイルエネルギー<sup>c</sup> である. 縦方向と横方向の励起の割合の変化 (エネルギー依存性) について定性的に表現すると, 荷電粒子のエネルギーが非常に高くなると, ローレンツ収縮により, 荷電粒子の電場が縦方向につぶれ, 横方向に円盤状になり, 横方向の励起の寄与が大きくなる[16]<sup>d</sup>. 逆に, エネルギーが低いときは式(19)は  $\sigma_T$  の寄与は小さく, 簡単に  $\sigma_L$  で表されることになる. 実際に Fernandez-Varea は DCS は 500 keV 以下のエネルギー領域では  $\sigma_T$  を無視して問題がないことを示した[17]. (詳細は付録を参照.) すると, DCS は以下の式で与えられる[18].

$$\frac{d^2\sigma_L}{d\omega dQ} = \frac{2\pi}{v^2} \frac{1+Q/c^2}{Q(1+Q/2c^2)} \frac{2Z}{\pi\Omega_p^2} \text{Im} \left( \frac{-1}{\epsilon(Q, \omega)} \right) \quad (20)$$

ここで,  $\Omega_p = \sqrt{4\pi N Z}$ ,  $Z$  は原子番号である. エネルギー損失をとって, 整理すると,

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega dQ} = \frac{1}{\pi N v^2} \frac{1+Q/c^2}{Q(1+Q/2c^2)} \text{Im} \left( \frac{-1}{\epsilon(Q, \omega)} \right) \quad (21)$$

ここで,  $N$  は単位体積における原子もしくは分子の数,  $v$  は電子の速度,  $Q$  はリコイルエネルギー,  $c$  は

c 反跳エネルギーともいう. 散乱角の代わりに, この  $Q$  を用いて, すなわち散乱による運動量の移動をエネルギーで表現すると高エネルギー領域ではより便利で計算しやすくなる. (図 1 参照) 定義は式(22)で与えられる.

d わかりやすい解説がファインマン物理学にある. 26-2 The fields of a point charge with a constant velocity; [https://www.feynmanlectures.caltech.edu/II\\_26.html](https://www.feynmanlectures.caltech.edu/II_26.html) から読むことができる. ちなみに, 最新版が全巻が無料で読むことができる. たくさんのミスが訂正され, LaTeX で原稿が再構成されており, 図も拡大できるので, とっても楽しい.

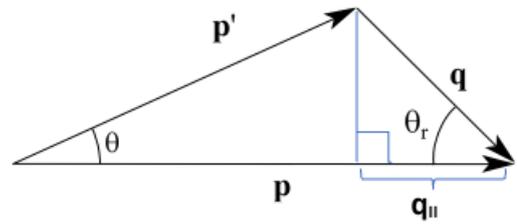


Fig.1. Kinematics of inelastic collisions.

光速である. また,  $Q$  は以下のように定義される [14].

$$Q(Q+2c^2) = (cq)^2 \quad (22)$$

式(21)はこのままでは使い難いので, ELF をエネルギー損失  $\omega$  と運動量移送  $q(\equiv |\mathbf{q}|)$  の関数に変換しよう. その前に,  $\omega, q, Q$  の関係を考えておく.

図 1 に示す運動量  $\mathbf{p}$  の電子の衝突を考える. 電子が角度  $\theta$  に散乱し, 運動量が  $\mathbf{p}'$  になったとすると, 移行した運動量は  $\mathbf{q} \equiv \mathbf{p} - \mathbf{p}'$ , その大きさは下式で与えられる.

$$(cq)^2 = c^2(p^2 + p'^2 - 2pp' \cos \theta) [= Q(Q+2c^2)] \quad (23)$$

ここで,  $\theta \equiv \arccos(\mathbf{p} \cdot \mathbf{p}')$  は極角である. したがって, 散乱の運動移動は 散乱角度  $\theta$ , 散乱ベクトル  $\mathbf{q}$ , もしくはリコイルエネルギー  $Q$  のどれを用いても良いことになる.

さて, 式(20)より

$$dQ = \frac{c^2 q}{Q+c^2} dq = \frac{q}{1+(Q/c^2)} dq \quad (24)$$

式(21)の分母は

$$Q(1+Q/2c^2) = \frac{Q(2c^2+Q)}{2c^2} = \frac{q^2}{2} \quad (25)$$

したがって,

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega dq} = \frac{2}{\pi N v^2} \text{Im} \left( \frac{-1}{\epsilon(q, \omega)} \right) \frac{1}{q} \quad (26)$$

これで微分散乱断面積を $\omega, q$ の関数とすることができた。

今度は、非相対論の場合を考えよう。非相対論的には、 $Q$ は次式で与えられる[12].

$$Q \simeq \frac{q^2}{2} \quad (27)$$

この関係は非相対論的なエネルギー領域では $Q \ll c^2$ であるので式(25)から明白である。

よって、 $dQ = q dq$  (28)

ここで、式(21)の右辺の第2項は、

$$\frac{1 + Q/c^2}{Q(1 + Q/2c^2)} = \frac{2 \left( \frac{q^2}{2c^2} + 1 \right)}{q^2 \left( \frac{q^2}{4c^2} + 1 \right)} \simeq \frac{2}{q^2} \quad (29)$$

したがって、式(28), (29)を式(21)に代入すると、相対論の場合と同じ形の式(26)が得られる。非相対論が有効なエネルギー範囲(およそ 10 keV 以下)では、速度 $v$ を運動エネルギー  $T (= v^2/2)$  に換えると、式(26)は以下のようになる。

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega dq} = \frac{1}{\pi NT} \text{Im} \left( \frac{-1}{\epsilon(q, \omega)} \right) \frac{1}{q} \quad (30)$$

### 3.3 一般化振動子強度 (GOS, generalized oscillator strength)

この記事に先立つ「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? II: 誘電関数とIMFP」[2]において、光学振動子強度 OOS (optical oscillator strength) の説明はあるが、GOS についての記述が抜けている。本来であれば、電子衝突なので、GOS が先に定義されるべきであろう。そこで、文献[2]の式(25), (26)から始める。OOS の式を再度記述すると、状態が $m \rightarrow n$ に遷移するときの $f_{mn}$ は

$$f_{mn} = \frac{2m_e E_{mn}}{\hbar^2} \frac{\langle n | \sum_j x_j | m \rangle^2}{a_0^2} = \frac{E_{mn}}{R} M_{mn}^2 \quad (31)$$

e 10 keV 以上では運動エネルギーは相対論補正が必要となるので、 $T \frac{1+T/(2c^2)}{[1+T/(c^2)]^2} (= \frac{v^2}{2})$  となる。

ここで、 $R$  は Rydberg energy (13.605 eV)である。ただし、右の項目における遷移行列要素の2乗和は無次元化してある。すなわち、

$$M_{mn}^2 = \left\langle n \left| \sum_j x_j \right| m \right\rangle^2 / a_0^2 \quad (32)$$

電子遷移に対応するように拡張した GOS と光励起に対応した OOS の相違は運動量移送  $q$  のありなしであるから、直感的に式(31)に  $q$  の項目が加わると予想される。実際に、Bethe は GOS の定義として、次式を与えている。

$$f_{mn}(q) = \frac{E_{mn}}{R} \frac{\langle n | \sum_j e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j} | m \rangle^2}{q^2 a_0^2} = \frac{E_{mn}}{R} \frac{M_{mn}^2}{q^2} \quad (33)$$

ここで、 $\mathbf{q}$  は移行運動量を表すベクトル、 $\mathbf{r}_j$  は標的内における電子の座標である。GOS で重要な点は運動量移送  $q$  の1変数関数である点である。式(33)において、 $q \rightarrow 0$ のとき、 $e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j} = 1 + i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j$  と近似でき、かつ電子 $j$ の座標成分を $x_j$ とすれば、近似式にある定数項1の積分は状態 $m, n$ 間の直交性で消えるので、

$$\lim_{q \rightarrow 0} \frac{\langle n | \sum_j e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j} | m \rangle^2}{q^2 a_0^2} = \frac{\langle n | \sum_j x_j | m \rangle^2}{a_0^2} \quad (34)$$

が得られる。すなわち、

$$\lim_{q \rightarrow 0} f_{mn}(q) = f_{mn} \quad (35)$$

$m \rightarrow n$  遷移が光学的禁制遷移であれば、極限は当然0である(双極子近似)。

実際の応用を考える。ある有限な $q$ における微分散断面積 $d\sigma/d\Omega$ を測定し、これからGOSを計算すると(見かけ上の一般化振動子強度  $f(q, E)$  と呼ばれる)<sup>f</sup>、一般に電子の入射エネルギーと運動量移送 $q$ もしくは散乱角 $\theta$ の2変数関数になる。このとき、

$$f_{mn}(q, E) = \frac{E_{mn} q^2}{4R} \frac{k_0}{k_1} \frac{d\sigma_{mn}}{d\Omega} \simeq \frac{E_{mn} q^2}{4R} \frac{d\sigma_{mn}}{d\Omega}, \quad \text{R.F. Egerton,}$$

Electron Energy-loss Spectroscopy in the Electron Microscope, 3rd edition, Springer, New York, 2011.の式(3.22)より。

$E$  を変えても  $f_{mn}(q, E)$  の  $q$  依存性が一定であれば, Born 近似が成り立つと良い. さらに, 式(35) から期待されるように,  $q \rightarrow 0$  の極限操作を行えば, (原理的には) OOS を得ることができる<sup>8</sup>.

#### 4. 最後に

今回は, Born 近似から式(33)を解説し, 一般化振動子強度と誘電関数の関係を論じる. すなわち, ミクロな原子・分子の電子励起, イオン化とバルク量である誘電関数の関係を導く. 当初は式(19)の原典である Fano の論文から解説することを考えていたが, これが予想外に時間を要し, 今回の原稿には間に合わなかった. ただ, 振り返ってみると, ここで扱っている式は Born 近似を前提とした高速電子と物質の衝突の記述である. 低速電子には適用できない(難しい)のは当然であるが, 最後にはその現状まで解説したいと考えている. とくに問題点を明確にすることは今後の IMFP の研究に重要であると考ええる.

本原稿はフリーソフトである LibreOffice 3.7 の writer で執筆した. このソフトの LaTeX 数式エディタはとても使い勝手がよく, これ以上のものを知らない. 数式の多い原稿書く場合は是非, この数式エディタの使用をおすすめする. LaTeX の勉強ができるところがとても良い.

#### 付録: 全 DCS における $\sigma_T$ の寄与について

式(19)より,  $\sigma = \sigma_L + \sigma_T$  であるから, 式(12)より, IMFP に変換すると

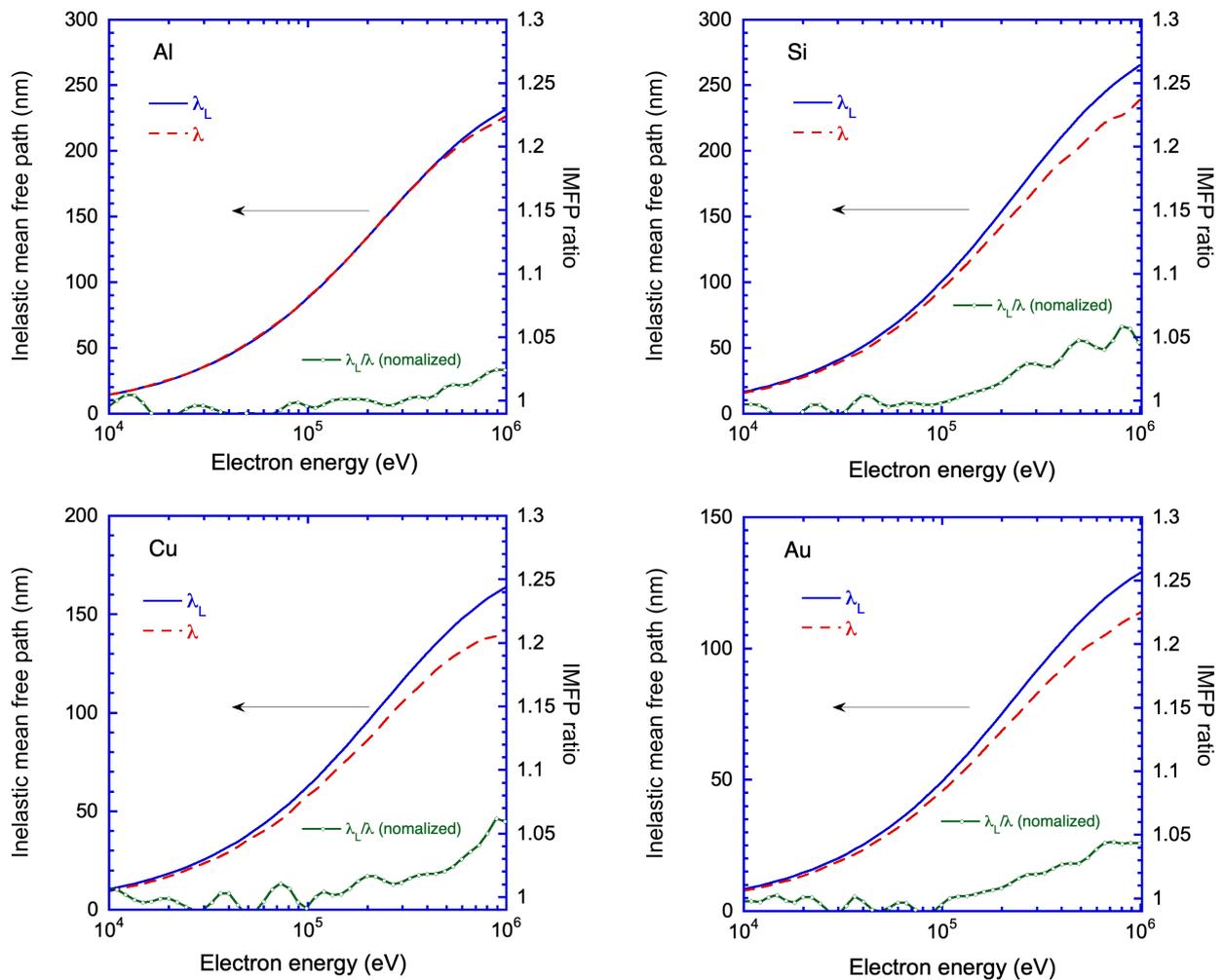
$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_L} + \frac{1}{\lambda_T}$$

である. そこで, 高エネルギー領域における  $\lambda$  [18] と  $\lambda_L$  [19] を比較することにより,  $\sigma_T$  の寄与を推定する. 図 S1 に 10 keV から 1 MeV の範囲で Al, Si, Cu, Au の IMFP をエネルギーの関数として示す. 同時に IMFP の比  $\lambda_L/\lambda$  (100 keV で規格化した) を示す. これらの計算に使われた ELF および計算アルゴリズムは同一でないので, IMFP 比の規格化を行った. 100 keV 以下の比のばらつきは小さく, かつ 1.0 を中心に振動している様に見える. これは使用した ELF や計算アルゴリズムの違いに起因すると思われる(計算の精度が推定できる).

一方, 100 keV から 1 MeV の間では図に示したすべての元素で,  $\lambda_L > \lambda$  となっている. この違いが  $\sigma_T$  の寄与分に相当する. したがって, 横方向の励起の影響は 100 keV 以下では非常に小さく, 計算誤差に隠れてしまうレベルである. しかし, 100 keV 以上のエネルギー領域では, エネルギーが増加するに従って, IMFP の比の値  $\lambda_L/\lambda$  は増加する傾向にあり, 有意に  $\sigma_T$  の影響が示唆される. ただし, 500 keV 以下のエネルギー領域では, 元素ごとにばらつきはあるが,  $\lambda_L/\lambda$  はおよそ 1.01 から 1.03 となっている. したがって,  $\sigma_T$  の影響は小さいといえる. したがって, 500 keV 以下のエネルギー領域では式(19)における  $\frac{d^2\sigma_T}{d\omega dQ}$  の寄与は省いて良いであろう. 1 MeV では, この寄与は IMFP 値で 5% を超える元素があるので, IMFP の計算時には無視すべきではないだろう.

<sup>8</sup>  $\lim_{q \rightarrow 0} f_{mn}(q, E) = f_{mn}$  は Born 近似には関係なく成立

する. (E. N. Lassette et al., *J. Chem. Phys.* **50**, 1829 (1969). <https://doi.org/10.1063/1.1671279> .



**Fig. S1.** Plots of IMFPs for Al, Si, Cu, and Au calculated by Fernandez-Varea et al. [18] ( $\lambda$ ) and Shinotsuka et al. [19] ( $\lambda_L$ ), and their IMFP ratios as a function electron energy between 10 keV and 1 MeV.

## 5. 参考文献

- [ 1 ] 田沼繁夫, 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? I. 概要, *J. Surf. Anal.* **11**, 33-37 (2004).
- [ 2 ] 田沼繁夫, 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? II. 誘電関数と IMFP, *J. Surf. Anal.* **11**, 123-128 (2004).
- [ 3 ] 田沼繁夫, 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? III. XPS および AES による表面定量分析, *J. Surf. Anal.* **12**, 357-362 (2005).
- [ 4 ] 藤永茂, 入門分子軌道法 分子計算を手がける前に, p. 199, 講談社 (2003).
- [ 5 ] E. Tiesinga, P. J. Mohr, D. B. Newell, and B. N. Taylor, CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2018, *Rev. Mod. Phys.* **93**, 025010 (2021). DOI: 10.1103/RevModPhys.93.025010.
- [ 6 ] [https://physics.nist.gov/cuu/pdf/wall\\_2018.pdf](https://physics.nist.gov/cuu/pdf/wall_2018.pdf)
- [ 7 ] 田沼繁夫, 信号の脱出過程の基礎, 実用光電子分光講座 表面化学分析作業部会報告, **67** (1994).
- [ 8 ] D. R. Penn, *Phys. Rev. B* **35**, 482 (1987).
- [ 9 ] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *Surf. Interface. Anal.*, **11**, 577 (1988).
- [ 10 ] N. Bohr, *Phil. Mag.* **25**, 10 (1913).
- [ 11 ] M. Inokuti, *Rev. Mod. Phys.* **43**, 297 (1971).
- [ 12 ] H. A. Bethe, *Ann. Phys. (Leipzig)* **5**, 325 (1930).

- [13] H. A. Bethe, *Z. Phys.* **76**, 293 (1932).  
[14] U. Fano, *Annu. Rev. Nucl. Sci.* **13**, 1 (1963).  
[15] J. Lindhard, *Mat.-Fys. Medd. - K. Dan. Vidensk. Selsk.* **28**, 1 (1954).  
[16] 大槻義彦, 大場一郎編, *新・物理学事典*, p. 198, 講談社 (2009).  
[17] M. Fernandez-Varea, D. Liljequist, S. Csillag, R. Raty, F. Salvat, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **108**, 35 (1996).  
[18] J. M. Fernandez-Varea, F. Salvat, M. Dingfelder, D. Liljequist, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **229**, 187 (2005).  
[19] H. Shinotsuka, S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **47**, 871 (2015).

## 査読コメント, 質疑応答

### 査読者 1. 鈴木 峰晴

#### [査読者]

「講義」として興味深く読ませていただきました。計算を完全にはフォローしていませんが, 3.2 が非常に綺麗に思えます。是非, JSA に掲載してください。コメントは editorial な内容ですので, 掲載は不要です。

#### [著者]

丁寧に査読していただき, ありがとうございます。気が付かない点が多々ありました。御礼申し上げます。ご指摘頂いた箇所は, ほぼ全て対応いたしました。

#### [査読者]編集委員会へコメント

本講義の I ~ III は, 18 年ほど前の記事です。冊子をお持ちでない会員の方も多いかと思います。copyright transfer がされているのであれば, web サイトに講義として掲載したら如何でしょうか。

#### [編集委員会]

貴重なご指摘をありがとうございます。JSTAGE への登載を検討いたします。

なお, 本講義の I ~ III は,

[http://www.sasj.jp/JSA/CONTENTS/vol.11\\_1/Vol.11%20No.1/Vol.11%20No.1%2033-37.pdf](http://www.sasj.jp/JSA/CONTENTS/vol.11_1/Vol.11%20No.1/Vol.11%20No.1%2033-37.pdf)

[http://www.sasj.jp/JSA/CONTENTS/vol.11\\_2/Vol.11%20No.2/Vol.11%20No.2%20123-128.pdf](http://www.sasj.jp/JSA/CONTENTS/vol.11_2/Vol.11%20No.2/Vol.11%20No.2%20123-128.pdf)

[http://www.sasj.jp/JSA/CONTENTS/vol.12\\_3/Vol.12%20No.3/Vol.12%20No.3%20357-362.pdf](http://www.sasj.jp/JSA/CONTENTS/vol.12_3/Vol.12%20No.3/Vol.12%20No.3%20357-362.pdf)

に掲載されており, SASJ の Web サイトから読むことができますので, 参考のために上記にアドレスを記載しました。

### 査読者 2. 匿名

#### [査読者 2-1]

漸近的な関係や, 非常に大きさに差があることを表す「 $\ll$ 」で式を簡略化する議論は, 頭の中の整理としては便利だが, 実際に, どれくらいの精度で正しいのか, ずれているのかの見積もりが語られないため, 数値の大きさや, ずれの程度が把握できない。

#### [著者]

ご指摘の通りです. ここで使ったのは, エネルギーの相対論補正ですので, 推定値を示しておきます. たとえば, 式(27)の条件とした  $Q \ll c^2$  について考えてみます.

Hartree 単位系で  $Q$  の値を 1 程度 (27 eV くらい, 少し大きく見積もっている) とするとき,  $c=137$  なので,  $Q/c^2 = 5 \times 10^{-5}$  くらいになります. 「 $\ll$ 」はこのレベルと考えてください.

#### [査読者 2-2]

文献[17] fernandez-vaera の結論や, p.77 の非相対論の式が 500 keV まで成り立つという説明は結論だけが述べられており, その物理的背景や意味が想像できない. とくに後者には文献がついていないので, 同じ論文の結論か, 別のものかがわからない.

#### [著者]

これは説明が悪く, 誤解を与えてしまいました. 申し訳ございません.

Fernandez-Varea が示したのは 式(19)の第 2 項が 500 keV 以下では無視するという事です. P.77 の式(30)は, 運動エネルギーを  $T=v^2/2$  と近似しているので, 文章にもあるように 10 keV が限界です. (相対論補正の有無でおよそ 3%の差があります.)

ここで, 言いたかったのは, 式(26)です. この式が, 仮想光子の交換や密度効果などの相対論効果を考えなくても, 電子のエネルギーを相対論的に表現するだけで 500 keV まで OK という事です. そこで, 本文を修正しました.

また, 付録に「式(19)の第 2 項が 500 keV 以下では無視しうる」ことを実際に IMFP の計算で確かめた例を加えました. また, DCS の縦方向の励起とは, 本シリーズ I で述べた, 瞬間的なクーロン場との相互作用の寄与です. DCS の横方向の励起とは, 主に仮想光子の交換に起因するものです.

#### [査読者 2-3]

これらは, 測定の有効範囲を保証するものだから, 法則が破綻する境界に向かって近づいてゆくとき, 厳密な理論値や, 高精度の実験値と比較して, どのくらいの程度で正しいのか, 逆に言うとどれくらいずれて来るのか, その原因はどの因子が効いてくるのか, といったことに対するイメージを読者が持つことができる内容 (グラフ, 表, ポンチ絵等) にすることが非常に重要である. それによって, 読者は実験結果を正しく解釈できるようになるからである.

#### [著者]

大変貴重なご意見を有難うございます.

式(19)の第 2 項, いわゆる transverse excitations に由来する効果を見るために, DCS をそれに対応した IMFP に置き換えて, 10 keV から 1 MeV の範囲では DCS(transverse excitation)の効果を検討しました. これを付録として本文に追加しました.