

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？

VI. 元素における双極子行列要素平方の計算と Penn algorithm による IMFP の計算

田沼繁夫*, 篠塚寛志

物質・材料研究機構 技術開発・共用部門

〒 305-0044 つくば市並木 1-1

tanuma-sh@tbd.t-com.ne.jp, tanuma.shigeo@nims.go.jp

元素固体における双極子行列要素平方を光学的エネルギー損失関数(ELF)から計算し、単体原子の結果と比較した。その結果、固体元素における双極子行列要素平方(M_{tot}^2)は対応する原子のそれよりも大幅に小さく、さらに原子番号依存性は両者で大きく異なっていた。また、IMFP 値から Bethe の式を用いて M_{tot}^2 の計算を行い、ELF から直接計算される M_{tot}^2 と比較した。その結果、元素固体ではスカンジウムを除いて Bethe の式から計算された M_{tot}^2 は、ELF から直接計算した値よりも大きく、その差はおよそ 5%以内であった。さらに、実測したエネルギー損失関数と Lindhard の誘電関数から電子の非弾性平均自由行程 (IMFP) を計算する Penn のアルゴリズムの詳細について、Mathematica を用いて具体的に計算方法を詳細に述べた。この方法の利点は、damping factor を含む Lindhard 関数を使用することにより、非常に簡単に IMFP 計算がプログラミングできることである。しかし、未確定の damping factor が入力パラメータに入ること、さらに計算時間が長いと言う欠点がある。IMFP 計算を高速に行うためには damping factor を含まない長波長極限における Lindhard 関数を使用して FORTRAN や Julia による計算が必要となる。そこで、それらに代表される手続き型プログラミングにおいて、Penn のアルゴリズムで実際に数値計算を行う場合に必須となる項目について詳細に解説した。

How is the Signal Attenuation in Surface Electron Spectroscopy Described?

VI. The calculation of the squares of the dipole matrix elements in elemental solids and the IMFPs by the Penn algorithm

Shigeo Tanuma* and Hiroshi Shinotsuka

Research Network and Facility Services Division, National Institute for Materials Science

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

* tanuma-sh@tbd.t-com.ne.jp, tanuma.shigeo@nims.go.jp

In elemental solids, the squares of the dipole matrix elements (M_{tot}^2) were calculated from optical energy loss functions (ELFs) and compared with those of isolated atoms. It was found that these squares were significantly smaller in the elemental solid than in the corresponding atoms, and there was a notable difference in atomic number dependence between the two. Moreover, M_{tot}^2 calculated using the Bethe formula from the inelastic mean free path (IMFP) values, when compared with those directly derived from the ELF, were larger for elemental solids, except for Sc, with the difference being approximately 5%. This lecture also detailed the use of the Penn algorithm for deriving the IMFP from the measured ELF and the Lindhard dielectric function, using Mathematica for explanation. Mathematica's advantage is its facilitation of IMFP calculation using the Lindhard function, which incorporates a damping factor. However, it also has disadvantages, such as requiring an undetermined damping factor and extensive computation time. For rapid IMFP calculations, it is advisable to use the Lindhard function in the long-wavelength limit without the damping factor and to perform calculations with FORTRAN or Julia. Therefore, the lecture provided an in-depth explanation of the essential points for numerical computation using the Penn algorithm within procedural programming, as exemplified by FORTRAN.

1. はじめに

前回までに導いた微分非弾性散乱断面積 $d^2\sigma/d\omega dq$ から IMFP を実際に計算する方法の詳細について実践的に解説する。今回は Penn のアルゴリズムを用いて対象物質のエネルギー損失関数 (ELF) から IMFP を 10 keV 以下、すなわち非相対論が使用できるエネルギー範囲の計算について解説する。

Penn の原論文[1]の IMFP 計算は、その簡略版である SPA (single pole approximation) の計算法に関する記述は大変詳しく、実践的に記載されている。しかし、今回に紹介する full Penn algorithm(FPA)についての記載は非常に簡略で、原論文を指針として計算するのは大変に難しい。そこで、Penn の方法をベースとして、篠塚らが開発した高速 FPA 計算法 (Fortran による) をここでは紹介する。さらに、Penn の原論文に忠実に計算できる方法として Mathematica による直感的に理解できる計算方法についても紹介する。これらの両者の比較は大変に興味深い。講義は前回の宿題である M_{tot}^2 から始める。

2. 全非弾性散乱の双極子行列要素平方 M_{tot}^2

元素(孤立原子)における M_{tot}^2 と元素固体の M_{tot}^2 を比較してみよう。図 1 に Salvat ら [2]が計算した単体元素における M_{tot}^2 ⁱと我々が元素固体の ELF から下式 (シリーズ V[3]の式 28) で計算した M_{tot}^2 を原子番号に対してプロットした。

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

ここで、 R は Rydberg 定数、 $\Omega_p = 28.816(\rho/A_w)^{1/2}$ eV、 $\text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(E)} \right]$ は光学的エネルギー損失関数である。また、 $S(-1)$ は光学的振動子強度 (ここでは ELF) から得られる M_{tot}^2 を限定的に表すものとしてここに導入する。ⁱⁱ

図 1 より、固体元素の M_{tot}^2 は概して原子におけるそれと比べて小さい。また、原子における M_{tot}^2 は明確に周期構造を示している。すなわち原子の殻構造を反映し、原子番号の連続する希ガス元素とアルカリ金属の間に大きなギャップが見られる。そして、 M_{tot}^2 の極

ⁱ 相対論的平面波ボルン近似により、self-consistent Dirac-Hartree-Fock-Slater potential から計算された原子波動関数を用いて計算した。

ⁱⁱ M_{tot}^2 は式(2)が示すように、 $\sigma(E)$ からも計算できるので、ELF からのみ求められる物理量として $S(-1)$ を導入した。

大値は、アルカリ金属より一つ大きな原子番号を持つアルカリ土類金属で示している。一方、元素固体では価電子数の増加に対しての変化は単体原子に比較して小さい。原子番号が増加するに従って、すなわち光吸収に関与する電子数が増加するので、 M_{tot}^2 の値は増加する傾向は、単体原子よりも明瞭に見られる。

前回の講義で述べたように、 M_{tot}^2 は式(1)からだけでなく、電子の非弾性散乱断面積 σ から求めることができる。[3] すなわち、 M_{tot}^2 を使って全非弾性散乱断面積を表現すると

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

$N\sigma\lambda = 1$ より、この式から TPP-2M で使われる Modified Bethe (M. Bethe)式が導かれる。
[4]

$$\lambda(E)^{-1} = N \sigma(E) = \frac{1}{E} E_p^2 \{ \beta [\ln(\gamma E)] - (C/E) + (D/E^2) \} (\text{nm}^{-1}). \quad (3)$$

すると、 M_{tot}^2 は下式で求めることができる。

$$M_{\text{tot}}^2 = \frac{E_p^2}{4\pi a_0^2 R N} \beta = 2.88_0 N_v \beta \quad (4)$$

ここで、式(1)における ELF から計算された $S(-1)$ と式(4)から求められる M_{tot}^2 を比較してみる。固体元素における結果を図2に示す。図2(a)から両者には、当然であるが、非常に強い相関があることがわかる。しかし、 M_{tot}^2 が対応する $S(-1)$ よりも少し大きいように見える。そこで、図2(b)には M_{tot}^2 と $S(-1)$ の比を $S(-1)$ の関数として示す。比の範囲は0.99~1.07であり、平均は1.03(中央値1.03)である。この傾向は以下のように我々は考えている。 $S(-1)$ は式(1)が示すように、 $q = 0$ である光学的 ELF から計算されるので、 $q > 0$ における ELF の寄与は無視されている。一方、式(2)-(4)から得られる M_{tot}^2 では IMFP データから計算されているが、 $q > 0$ 領域における非弾性散乱の寄与を含んでいる。したがって、 M_{tot}^2 は $q > 0$ における非弾性散乱の分だけ $S(-1)$ より大きいと考えられる。

3. Penn algorithm による IMFP の計算

講義 IV[5]で述べたように、IMFP は電子の平均速度もしくは非弾性散乱断面積 σ から計算することができる。ここでは後者を用いることにする。ⁱⁱⁱ前回の講義 V [3]における式(21)から始めよう。この式は Hartree 単位系で表した非相対論的微分非弾性散乱断面積である。また、今回も Hartree 単位系を使用する。

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega dq} = \frac{1}{\pi NE} \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(q, \omega)} \right] \frac{1}{q} \quad (5)$$

定義 $N\sigma\lambda = 1$ より、

$$\lambda(E)^{-1} = \frac{1}{\pi E} \iint_D dq d\omega \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(q, \omega)} \right] \frac{1}{q} \quad (6)$$

積分領域 D は下式で与えられる。

$$D = \{(\omega, q) | 0 \leq \omega \leq (E - E_F), q_- \leq q \leq q_+\} \quad (7)$$

ここで、 E_F はフェルミレベル、 q_-, q_+ は動力的に許容される運動量移送の最小値と最大値である。また、エネルギー E は金属における伝導帯の底を基準にしている。^{iv} まず、 q_-, q_+ を計算する。

講義 IV[5], V[3]の図 1 にあるような、散乱を考える。すると、運動量移送 q は

$$q^2 = k_0^2 + k_n^2 - 2k_0 k_n \cos\theta \quad (8)$$

が得られる。このとき、 q の最大値と最小値は $\cos\theta = -1, 1$ に対応することは明白である。したがって $q_{\pm} = (k_0 \pm k_n)$ となる。これをエネルギーに変換する。入射エネルギーを E 、エネルギー損失を ω とすると、散乱後の電子エネルギー E' は $(E - \omega)$ となる。すると、 E と q の関係から^v式 (8) は

$$q_{\pm} = \sqrt{2E} \pm \sqrt{2(E - \omega)}. \quad (9)$$

ⁱⁱⁱ Penn は電子の平均速度から IMFP を計算したが、ここでは Penn のアルゴリズムを、 (q, ω) 平面における ELF を optical ELF から計算する方法と限定して話を始める。

^{iv} 数値計算を簡単にするため。

^v Hartree 単位系では $E = q^2/2 (= k^2/2 = \hbar^2 k^2/2m)$ 。 $p = (\hbar k) = k$ 、ここで k は波数。

次は ω のみの光学的 ELF $\text{Im}[-1/\varepsilon(\omega)]$ から q, ω の関数である完全な ELF $\text{Im}[-1/\varepsilon(q, \omega)]$ を推定する Penn のアルゴリズムについて解説しよう。^{vi} このアルゴリズムは運動量依存性 q が統計的近似を用いて決定されるモデル誘電関数に基づいている。誘電関数の ω 依存性は光学的 ELF $\text{Im}[-1/\varepsilon(\omega)]$ によって決まる。そこで、運動量移送がゼロのときのモデル誘電関数を測定された光学誘電関数と等しくすれば (q, ω) 平面全体の ELF $\text{Im}[-1/\varepsilon(q, \omega)]$ を得ることができる。この実験的に求められる光学データを IMFP 計算に用いるという基本的なアイデアは、Howie と Stern, そして Powell によって開発された。^[6,7]

Penn のアルゴリズムでは光学的 ELF $\text{Im}[-1/\varepsilon(\omega)]$ と式(6)における $\text{Im}[-1/\varepsilon(\omega, q)]$ は以下の式で関係づけられる。

$$\text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(q, \omega)} \right] = \int_0^{\infty} d\omega_p g(\omega_p) \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon_L(q, \omega; \omega_p)} \right] \quad (10)$$

このとき ε_L は自由電子ガスに対する Lindhard のモデル複素誘電関数、 ω_p はプラズモンエネルギー ($= \sqrt{4\pi n}$), n は電子密度、 $g(\omega_p)$ は $\text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(q=0, \omega)} \right] = \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(\omega)} \right]$ を満たす係数で、次式であたえられる。

$$g(\omega) = \frac{2}{\pi\omega} \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(\omega)} \right] \quad (11)$$

Lindhard 誘電関数は、様々な表現があるが、複素数項 (damping factor)を含む場合は、次式で表される。^{vii}

^{vi} オリジナルよりは Tanuma-Powell-Penn の論文が簡潔にまとまっていて読みやすい。

<https://doi.org/10.48505/nims.4168> (ここからフリーで入手できる。)

^{vii} Mathematica では複素数計算が楽にできるので、この式は便利である。また、Mermin の誘電関数にも damping factor を導入するために、この式が使われている。

$$\begin{aligned}
\varepsilon_L(z, \mu) = & 1 + \frac{\chi^2}{z^2} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{8z} [1 - (z - \mu)^2] \right. \\
& \times \ln \left[\frac{z - \mu + 1}{z - \mu - 1} \right] + \frac{1}{8z} [1 - (z + \mu)^2] \\
& \left. \times \ln \left[\frac{z + \mu + 1}{z + \mu - 1} \right] \right) \quad (12)
\end{aligned}$$

ここで, $z = q/(2k_F)$, $\mu = (\omega + i\gamma)/(qk_V)$, $\chi^2 = 1/(\pi k_F)$ である。 k_F , k_V はそれぞれ Fermi 波数, Fermi 速度であり Hartree 単位系では,

$$k_F = k_V = \left(\frac{3\pi}{4}\right)^{1/3} \omega_p^{2/3} \quad (13)$$

である。

一般的に, よく使われる Lindhard 誘電関数 $\varepsilon_L (= \varepsilon_1^L + i\varepsilon_2^L)$ は $\gamma \rightarrow 0$ における次式である。(長波長極限の式)

$$\varepsilon_1^L = 1 + \frac{1}{\pi k_F z^2} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{8z} \left\{ F\left(z - \frac{x}{4z}\right) + F\left(z + \frac{x}{4z}\right) \right\} \right] \quad (14a)$$

$$\varepsilon_2^L = \frac{1}{8k_F z^3} \times \begin{cases} x & \text{for } 0 < x < 4z(1-z) \\ 1 - (z - (x/4z))^2 & \text{for } |4z(1-z)| < x < 4z(1+z) \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (14b)$$

ここで, $x = \omega/E_F$, $E_F = k_F^2/2$ である。式(14b)における ε_2^L の領域区分の詳細は Ritchie の論文⁸に詳しいので, これを参考のために図*3に示した。

基本式である式(6), (7)に Penn のアルゴリズムによる式(10)を代入すると以下の式が得られる。

$$\lambda(E)^{-1} = \frac{1}{\pi E} \iiint_D d\omega_p dq d\omega \times \frac{1}{q} \left\{ \frac{2}{\pi \omega_p} \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(\omega_p)} \right] \right\} \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon_L(q, \omega, \omega_p)} \right] \quad (15a)$$

$$D = \{(\omega, q, \omega_p) | 0 \leq \omega \leq (E - E_F), \sqrt{2E} - \sqrt{2(E - \omega)} \leq q \leq \sqrt{2E} + \sqrt{2(E - \omega)}, 0 < \omega_p < \infty\} \quad (15b)$$

これで IMFP は実測した光学的 ELF と Lindhard の ELF から計算することができる。実際の計算では ω_p は用いる光学的 ELF データのエネルギー損失量に相当し, その上限, 下限が ω_p 積分の範囲に相当する。

3.1 Mathematica を用いた FPA アルゴリズムによる IMFP の計算

Mathematica を用いると、今までに述べた計算式に忠実にしたがって IMFP を計算することができるので、最初に取り上げる。ここで注意すべき点は Lindhard の誘電関数として damping factor γ を含む式(12)を使う点である。 γ 項は Penn の原論文には存在しない。これは $\gamma \rightarrow 0$ における Lindhard 誘電関数(式 14)を使うことを前提としているためである。我々は、 $\gamma \leq 0.1$ eV とすれば、 $\gamma = 0$ における計算によく一致することを確認している。一方、 $\gamma \rightarrow 0$ における式(14)を単純に式(15)に置いて、Mathematica で計算すると ELF が発散して計算は不可能となることを付記しておく。式(14)を用いる計算の詳細は FORTRAN による IMFP 計算で紹介する。

Mathematica 13.3 を用いて、実際に IMFP を計算しよう。Mathematica では計算式は基本的に関数として、数式をそのまま記述すれば良い。複素関数の積分もそのまま行うことができ、デフォルトで条件の悪い場合は、その点を回避して計算してくれる。実際に以下に FPA による IMFP 計算コードを示すが、とても簡単に計算できることがわかると思う。

1) メモリークリアー

```
Remove["Global`@*"]
```

Mathematica は基本的にインタープリター言語なので、最初にすべての定数、変数などをクリアするのが良い。

2) 関数の定義

Mathematica では計算は関数を基本とする。そこで、式(10)-(14)を幾つかの関数に分けて記述する。関数は遅延型で記述すると、関数が呼び出された時点で評価される。したがって、記述する順番には制限はない。

(1) Lindhard 関数と Penn の ELF の計算コード

式(12)では Lindhard 誘電関数は z, μ の関数となっているが、実質的には $q (= q), \omega (= w), \omega_p (= wp)$ の関数であり、次式で記述できる^{viii}。

$$\text{epsL}[q_, w_, wp_] := 1 + \frac{4kf[wp]}{q^2\pi} f[z[q, wp], \mu[q, w, wp]] \quad (16a)$$

ここで、

^{viii} q : 運動量移送, ω : エネルギー損失, ω_p : 電子密度, γ : plasmon の寿命

$$f[z_-, u_-] := \frac{1}{2} + \frac{1}{8z} ((1 - (z - u)^2) \text{Log}[\frac{z - u + 1}{z - u - 1}] + (1 - (z + u)^2) \text{Log}[\frac{z + u + 1}{z + u - 1}]) \quad (16b)$$

$$z[q_-, wp_-] := \frac{q}{2kf[wp]} \quad (16c)$$

$$\mu[q_-, w_-, wp_-] := \frac{w + I\gamma}{qkf[wp]} \quad (16d)$$

ここで I は虚数単位, k_F は ω_p の関数であり, 式(13)より,

$$kf[wp_-] := (3 \text{ Pi}/4)^{(1/3)} wp^{(2/3)}. \quad (17)$$

式(16),(17)より式(14)の Lindhard の ELF と $g(\omega) = \frac{2}{\pi\omega} \text{Im} \left[\frac{-1}{\epsilon(\omega)} \right]$ は, それぞれ次式となる。

$$\text{elfL}[q_-, w_-, wp_-] := \text{Im} \left[\frac{-1}{\text{epsL}[q, w, wp]} \right] \quad (18)$$

optical ELF の実測値を `dat2`: (energy, ELF; 図 4 (a)) のファイルとして, spline 補間を使い, 最小energy と最大energy 間の ELF 値を求めるための関数は次式で作ることができる。

$$\text{elfgs} = \text{Interpolation}[\text{dat2}, \text{InterpolationOrder} \rightarrow \text{js}]; \quad (18a)$$

ここで, `InterpolationOrder` は spline 関数の次元をあたえる。任意のエネルギー E における ELF は $\text{elfgs}[E]$ として求められる。本計算では, 直線近似を採用し, `js=1` としている。すると式(11)の $g(\omega)$ は

$$g[wp_-] := \left(\frac{2}{\pi wp} \right) \text{elfgs}[wp] \quad (19)$$

となる。

(2) 式(15b)で与える積分範囲 D の計算

q 積分の下限値 $q_{\min}(=\sqrt{2E} - \sqrt{2(E - \omega)})$ と上限値, $q_{\max}(=\sqrt{2E} + \sqrt{2(E - \omega)})$ は

$$q_{\min}[ek_-, w_-] := \text{Sqrt}[2ek] - \text{Sqrt}[2(ek - w)] \quad (20a)$$

$$q_{\max}[ek_-, w_-] := \text{Sqrt}[2ek] + \text{Sqrt}[2(ek - w)] \quad (20b)$$

である。w 積分は、上限、下限を原子単位で与えればそのままの式が使える。wp は計算対象となる物質の optical ELF の下限値 e_{\min} と上限値 e_{\max} とすれば良い。

すると、式(14)の IMFP λ (= imfp3D)は、エネルギー e_k の関数として、下記のように q , w , w_p の三重積分として記述できる。

$$\begin{aligned} \text{imfp3D}[e_k] := & \\ & (\pi e_k) / N \text{Integrate}[g[w_p] \text{elfL}[q, w, w_p] / q, \{w_p, e_{\min}, e_{\max}\}, \{w, 0, e_k - e_f\}, \\ & \{q, q_{\min}[e_k, w], q_{\max}[e_k, w]\}, \text{Method} \rightarrow \{\text{GlobalAdaptive}, \text{MaxErrorIncreases} \\ & \rightarrow \text{maxe}\}, \text{PrecisionGoal} \rightarrow \text{ms}] \end{aligned} \quad (21)$$

ここで、NIntegrate は数値積分コマンド、積分の順番は $q \rightarrow w \rightarrow w_p$ の順で計算される。式(16)-(21)では e_f と γ が定数として含まれているので、式(21)を使用する際は Hartree 単位で e_f と γ に値を入力しておくことが必要である。

(3) IMFP の数値計算の実行

計算に必要なパラメータ、光学的 ELF (の一部) の例を付録 A に示す。

ここで、光学的 ELF は式(19)で述べたように elfgs で、Fermi エネルギーを e_f (a.u.)、減衰係数を γ (a.u.) とする。電子のエネルギー E_x における IMFP は $\text{imfp3D}[E_x]$ で与えられる。

実際には エネルギーはシリーズで計算するので、繰り返し計算が必要となるが、Mathematica では Do ループを使うよりは、Map 演算子を使うのが一般的である。そのイメージは関数 $f[x]$ に $\{a, b, c, d, e\}$ を作用させると、

$$\text{In: Map}[f, \{a, b, c, d, e\}] \quad (22a)$$

$$\text{Out: } \{f[a], f[b], f[c], f[d], f[e]\} \quad (22b)$$

となる、計算するエネルギーを eV 単位で $e_{\text{list}}^{\text{ix}}$ として与えると、Hartree 単位系で伝導帯の底から測ったエネルギーリストが得られる。

^{ix} 例えば $e_{\text{list}} = \{10.0, 20.0, \dots, 2000.0\}$ など。

$$\text{eklistau} = (\text{eklist}/\text{au2eV} + \text{ef})/. \text{constcondition}; \quad (23)$$

ここで,

$$\text{constcondition} = \{\text{au2eV} \rightarrow 27.211396, \text{au2nm} \rightarrow 0.0529177\}; \quad (24)$$

するとエネルギーeklist に対応する IMFP は

$$\text{mfp1} = \text{Parallelize}[\text{Map}[\text{imfp3D}, \text{eklistau}]] * \text{au2nm}/. \text{constcondition} // \text{AbsoluteTiming}; \quad (25)$$

で計算することができる。Parallelizeは自動並列化処理にコマンド、AbsoluteTimingは、計算時間を測定するコマンドである。mfp1 には1行目に計算時間、2行目にIMFP値が格納される。そこで、(エネルギー, IMFP)をペアとする。すなわち

$$\text{mfpc} = \text{Transpose}[\{\text{eklist}, \text{mfp1}[[2]]\}]; \quad (26)$$

計算に使用したAlのELFと計算したIMFP値をエネルギーの関数として図4に示す。

$$\text{ListPlot}[\text{mfpc}, \text{ScalingFunctions} \rightarrow \{\text{"Log"}, \text{"Log"}\}, \text{AxesLabel} \rightarrow \{\text{"Ek - Ef (eV)"}, \text{"IMFP (nm)}\}, \text{LabelStyle} \rightarrow 12, \text{GridLines} \rightarrow \text{Automatic}] \quad (27)$$

図4より、AlのIMFPは40 eV付近で最小値を取り、このエネルギー位置からエネルギーが減少、もしくは増加するに従ってIMFPが増大する傾向があることがわかる。

このように、Mathematicaを使用すればPennのアルゴリズムによるIMFP計算は簡単に行うことができる。しかし、3 eVから1096.6 eVまでの、計60個の計算に要した時間は、 $\gamma = 0.2$ eVで2900秒、およそ48分である。したがって、理想的と推察する $\gamma \leq 0.1$ eVの計算や、10 keV以上の高エネルギー領域での計算は多大な時間を要することになる。この問題を克服するのは大変に難しい。高エネルギー領域計算ではFortranやJuliaなど高速処理が可能な言語を用いるのが実用的である。

Mathematicaで数値積分の精度が要求されないときは、モンテカルロ法による積分が有効である。著者はプログラムのチェックによく用いている。この実行には式(21)のMethodを以下に変更すれば良い。

Method → "AdaptiveMonteCarlo", PrecisionGoal → ms, MaxRecursion → 500 (28)

計算結果を図4 (b)に青の■で示す。数値積分精度が悪く(被積分関数の性質が良くない), IMFP 値のばらつきは大きい。しかし, エネルギー依存性は十分に把握することができる。このときの計算時間は148秒であり, 通常計算に比べて, 所要時間はおよそ1/20となっている。

3.2 FORTRAN を用いた IMFP の計算 ($\gamma \rightarrow 0$ における Lindhard 関数を用いた FPA アルゴリズム)

式(12)に示した Lindhard 関数は虚数項を含むために, インพุットパラメータとして不定(未知)の damping factor を入力する必要がある。これを避けるためには $\gamma \rightarrow 0$ における式(14)に示した Lindhard 関数を用いればよい。一般的にはこの形式がいろいろな応用に用いられている。ここでは, 手続き型プログラミングの典型的な Fortran の使用を前提として話を進めることにする。

先に述べたように, 式(14), 式(15)を用いて IMFP を計算すると, $\epsilon_2^L = 0$, かつ $\epsilon_1^L = 0$ の点のところで発散する。すなわちプラズモン極が存在する点である。これを避けるために, 式(15a)もしくは式(12)にける ELF を $\epsilon_2^L = 0$ と $\epsilon_2^L \neq 0$ の2つに領域に分割する。

$$\text{Im} \left[\frac{1}{\epsilon(q, \omega)} \right] = \text{Im} \left[\frac{1}{\epsilon(q, \omega)} \right]_{pl} + \text{Im} \left[\frac{1}{\epsilon(q, \omega)} \right]_{se} \quad (29)$$

ここで, pl は $\epsilon_2^L = 0$ が成り立つ領域で, 図3に黒の実線示すプラズモン分散 ($\epsilon_1^L = 0$) に沿った (x, z) 平面上の領域のみが有効となり, 式(10)に寄与するプラズモンを表す。 se は $\epsilon_2^L \neq 0$ の領域における一電子励起の寄与からなる ELF を表す。

(1) $\text{Im} \left[\frac{1}{\epsilon(q, \omega)} \right]_{pl}$ パートの計算

ELF を誘電関数の実部 ϵ_1 と虚数部 ϵ_2 を用いて表記すると

$$\text{Im} \left[\frac{-1}{\epsilon} \right] = \frac{\epsilon}{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} \quad (30)$$

ここで, " pl " の領域では $\epsilon_2^L = 0$ であるので, δ 関数をもちいた ELF を考えることができる。

すなわち、 δ 関数を近似式を利用して、 $\delta(x) = 1/\pi[\gamma/(x^2 + \gamma^2)]$, ($\gamma \rightarrow +0$) と表現すると、容易に ELF は δ 関数で記述できる。すなわち、

$$\text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(q, \omega, \omega_p)} \right] = \pi \delta(\varepsilon_1), \quad (\varepsilon_2 \rightarrow +0) \quad (31)$$

ここで、 ε_1^L は実質的には q, ω, ω_p の関数であるので、この内の一つの変数で式(31)を表現することができる。^xここでは Shinotsuka らの論文[9]に従い、 ω_p の関数とする。

ここで、 δ 関数の公式 $\delta(f(x)) = \sum_i \frac{1}{|f'(a_i)|} \delta(x - a_i)$ を用いると、

$$\delta(\varepsilon_1(q, \omega, \omega_p)) = \sum_i \frac{1}{|\partial \varepsilon_1(q, \omega, \omega_p) / \partial \omega_p|_{\omega_p = \omega_{p,i}}} \delta(\omega_p - \omega_{p,i}) \quad (32)$$

すると、式(10),(31),(32)より、^{xi}

$$\text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(q, \omega)} \right]_{pl} = \int_0^\infty d\omega_p g(\omega_p) \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon_L(q, \omega; \omega_p)} \right]_{pl} = g(\omega_0) \frac{\pi}{|\partial \varepsilon_1(q, \omega, \omega_p) / \partial \omega_p|_{\omega_p = \omega_0}} \theta(q^-(\omega; \omega_p) - q) \quad (33)$$

ここで、 ω_0 は $\varepsilon_1^L(q, \omega, \omega_0) = 0$ を満たす解、 θ はヘヴィサイド関数(ステップ関数)、 $q^-(\omega; \omega_p) = -k_F + \sqrt{k_F^2 + 2\omega}$ である。これは図3におけるプラズモンの分散曲線が、 $x = 4z(z+1)$ と交差する点に相当し、物理的にはプラズモンが消滅する位置である。この ω_0 値を実際に数値として求めるのはかなりやっかいである。一つの方法としては2分法により、式(14a) $\varepsilon_1^L(q, \omega, \omega_p) = 0$ を解くことが考えられる。また、解が存在しないときは、式(33)はゼロとなる。

式(33)にある、 $\varepsilon_1^L(q, \omega, \omega_p)$ の ω_p の微分に、Shinotsuka らは以下の式を得ている。^{xii}

^x 用いる変数で ε_1^L の微分操作に大きな影響が出る。式(14b)からは q もしくは ω での微分が楽そうであるが、この方法だと ELF を (q, ω) 平面の図、すなわち Bethe Surface として示すことが難しくなる。

^{xi} デルタ関数 $\delta(x)$ とヘヴィサイド関数 $\theta(x)$ には $d\theta(x)/dx = \delta(x)$ の関係がある。

^{xii} この微分操作は結構厄介で、論文により異なっていることがあるので、計算に用いる微分式を選ぶ際には注意が必要である。

$$\frac{\partial \varepsilon_1^L(q, \omega, \omega_p)}{\partial \omega_p} = \frac{1}{3\pi\omega_p q z^2} \left\{ \ln \left| \frac{Y_- + 1}{Y_- - 1} \right| + \ln \left| \frac{Y_+ + 1}{Y_+ - 1} \right| \right\} \quad (34)$$

ここで $Y_{\pm} \equiv z \pm \frac{1}{4}(z/x)^{-1}$ である。数値計算の誤差を減らすために、Shinotsuka らは z/x が小さいときと、大きいときは以下の式を用いることを推奨している。^{xiii}

$z/x < 0.01$ の場合。

$$\ln \left| \frac{Y_- + 1}{Y_- - 1} \right| + \ln \left| \frac{Y_+ + 1}{Y_+ - 1} \right| \approx -\frac{64}{3} z a^2 \{ 3 + 48(1 + z^2)a^2 + 256(3 + z^2)(1 + 3z^2)a^4 \} \quad (35)$$

ここで、 $a \equiv x/[z(z^2 - 1)]$ である。

$z/x > 100$ の場合、

$$\ln \left| \frac{Y_- + 1}{Y_- - 1} \right| + \ln \left| \frac{Y_+ + 1}{Y_+ - 1} \right| \approx \ln \left(\frac{z+1}{z-1} \right)^2 + 4z b^2 \left\{ 1 + (1 + z^2)b^2 + \frac{1}{3}(3 + z^2)(1 + 3z^2)b^4 \right\} \quad (36)$$

ここで、 $b \equiv x/[z(z^2 - 1)]$ である。

(2) $\text{Im} \left[\frac{1}{\varepsilon(q, \omega)} \right]_{se}$; 一電子励起部の計算

一電子励起による寄与は図3における領域 I, II, すなわち $\varepsilon_2^L \neq 0$ の領域であり、式(10),(14)から計算される。

$$\text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(q, \omega)} \right]_{se} = \int_0^\infty d\omega_p g(\omega_p) \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon^L(q, \omega; \omega_p)} \right] \theta(q^+(\omega, \omega_p) - q) \theta(q - q^-(\omega, \omega_p)). \quad (37)$$

ここで、 θ はヘヴィサイド関数で、図3の領域, I, II の左右両端を表し、以下の式で与えられる。

$$q^\pm(\omega; \omega_p) = \pm k_F + \sqrt{k_F^2 + 2\omega} \quad (38)$$

^{xiii} これらの式は式(34)をマクローリン展開して得られたものである。

$u \equiv \omega/qk_F \ll 1$ と $u \gg z+1$ の場合には、計算誤差を抑えるために以下の式を使用することを推奨する。[4]

$u \equiv \omega/qk_F < 0.01$ のとき、

$$\varepsilon_1^L = 1 + \frac{2}{\pi qz} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{4z} \left[(1 - z^2 - u^2) \ln \left| \frac{z+1}{z-1} \right| + (z^2 - u^2 - 1) \frac{2u^2 z}{(z^2 - 1)^2} \right] \right), \quad (39a)$$

$$\varepsilon_2^L = \frac{u}{qz} \quad (39b)$$

$u/(z+1) > 100$ のとき、

$$\varepsilon_1^L = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \left\{ 1 + \left(z^2 + \frac{3}{5} \right) \frac{1}{u^2} \right\} \quad (40a)$$

$$\varepsilon_2^L = 0 \quad (40b)$$

(3) (q, ω) 積分計算

以上から式(10)における ELF, $\text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(q, \omega)} \right]$ が求められたので、式(6), (7)を用いて IMFP が (q, ω) の 2 重積分として計算できる。繰り返しになるが、式を記述すると

$$\lambda(E)^{-1} = \frac{1}{\pi E} \iint_D dq d\omega \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(\omega, q)} \right] \frac{1}{q} \quad (41a)$$

$$D = \{(\omega, q) | 0 \leq \omega \leq (E - E_F), q_- \leq q \leq q_+\} \quad (41b)$$

$$q_{\pm} = \sqrt{2E} \pm \sqrt{2(E - \omega)} \quad (41c)$$

ここで、 E は conduction band の底から測った電子のエネルギー、 E_F はターゲット試料における実測したフェルミエネルギーである。

ここで、式(41a)を q について積分すれば、いわゆる DIIMFP, differential inelastic mean free path, が得られる。^{xiv} 篠塚らは ω_p , q 積分を様々な ω, E につて行い、DIIMFP(ω, E)のテーブルを作成し、 ω につてスプライン積分を行い、IMFP(E)を決定してい

^{xiv} $d\lambda(E)^{-1}/dE = d(n\sigma(E))/dE$, すなわちエネルギー E の電子が非弾性散乱したときのエネルギー損失の確率分布を与える。

る。[4]

3.3 IMFP 値の比較

図5に Mathematica および Fortran よって計算された IMFP 値の比較を示す。そのエネルギー範囲は 3 eV (もしくは 10 eV)から 2 keV である。Mathematica の計算は $\gamma = 1, 0.1, 0.005, 0.002$ eV の計算結果を示す。

左側の図(A,C,E)は IMFP 値をエネルギーの関数としてプロット示したものである。これらより、Fortran と Mathematica で計算された IMFP 値は、およそ 10 - 30 eV のエネルギー位置で値の大小が逆転しているが、概して 30 eV 以上では両者の計算結果はよく一致していることが分かる。

両者の違いを詳細に知るために、図(B, D, F)では両者の相対差の絶対値、 $|\lambda_{\text{Mathematica}}/\lambda_{\text{Fortran}} - 1| \times 100$ をエネルギーの関数として示す。これより、30 eV-2 keV の領域で、 $\gamma \leq 0.1$ eV のときは両者の差は 0.5% 以下であることがわかる。とくに、Cu, Au では 10 eV 以上の全エネルギー範囲で 0.5% 以下の差となっている。また、 $\gamma = 1$ eV では 30 eV - 2 keV の領域では両者の差は 5% 程度であった。^{xv}

図(A-F)から、Mathematica による IMFP 値は γ が小さくなるに従って、Fortran の計算結果に近づいており、 $\gamma \rightarrow 0$ では両者は計算誤差範囲で一致するといっていよう。

5. おわりに

FPA による IMFP の計算方法を Mathematica と Fortran を例に取り、実際にプログラミングを行うことを意識して説明した。特に damping 項を含む Landhard のモデル誘電関数を使用すると Mathematica では、大変に簡便にプログラミングをすることができ、その計算結果も Fortran による結果とよく一致する。一方、Fortran など手続き型プログラミングで長波長極限における Lindhard 誘電関数を用いると、計算は大変複雑となる。今回は両者を初めて比較した報告としても貴重であると著者らは考えている。このような比較は、通常の論文には現れることはないが、複雑な数値計算では2つの異なるプログラム言語で、かつ計算方法を変えて計算した値を比較することは、正確さ(誤差範囲)を確認する手段として大変重要であると考えられる。読者の感想はいかがであろうか？

今回は、Mathematica の使用を前提として話を進めたが、この一番の意図はその簡便さ

^{xv} 実用的には、計算時間を考慮すると、Mathematica では適した計算条件と考える。

と、柔軟さにある。例えば、 ω, ω_p, q 積分の順番の変更 (Fortran では大変に複雑な問題となる) や電子交換効果を Born-Ochur 近似として組み込むなどは大変簡単に実行できる。ただし、計算の高速化や繰り返し計算の柔軟性は Fortran が勝るように思う。

参考文献

-
- 1 D. R. Penn, *Phys. Rev.* **8** 35,482 (1987). 計算方法に限って言えば, その概要は IMFP I の論文に詳しい。 <https://doi.org/10.48505/nims.4168>
 - 2 Francesc Salvat, Laia Barjuan, Pedro Andreo, *Phys. Rev. A* **105**, 042813 (2022). <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.105.042813>
 - 3 田沼繁夫, *J. Surf. Anal.*, **30**, 2 (2023). <https://mdr.nims.go.jp/concern/publications/5t34sr49n?locale=en>
 - 4 H. Shinotsuka, S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **47**, 871 (2015). *ibid.*, **47**, 1132 (2015).
 - 5 田沼繁夫, *Journal of Surface Analysis*, **29**, 72 (2022). <https://doi.org/10.1384/jsa.29.72>
 - 6 C. J. Powell, *Surf. Interface Anal.* **7**, 263 (1985).
 - 7 (a) A. Howie and R. M. Stern, *Z. Naturforsch* **27a**. 382 (1972); (b) C. J. Powell, *Surf. Science* **44**, 29 (1974).
 - 8 R. H. Ritchie, *Phys. Rev.* **114**, 644 (1959).
 - 9 H. Shinotsuka, S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, **270**, 75 (2012).

付録 A. Mathematica による ELF および計算に必要なパラメータ (例)

(1) ELF ファイル

1 行目 コメント, 2 行目から $\text{energy (eV)} \quad \text{elf}\{=\text{Im}[-1/\epsilon(q=0, \omega)]\}$
エネルギーは昇順に並べてある。

例: Al_ELF13.el

metallic aluminium from the book of Palik HOC I < 10keV + Henke

0.04 1.530E-05

0.045 1.800E-05

0.05 2.080E-05

.....

9320751 1.76145E-18

9760024 1.53456E-18

(2) パラメータファイル: params.dat

1 " spline の次数 "

4 "目標精度 デフォルト 4 "

500000 " MaxErrorIncreases デフォルト 2000"

11.2 " Fermi energy (eV) "

0.1 " Damping coefficient (eV) "

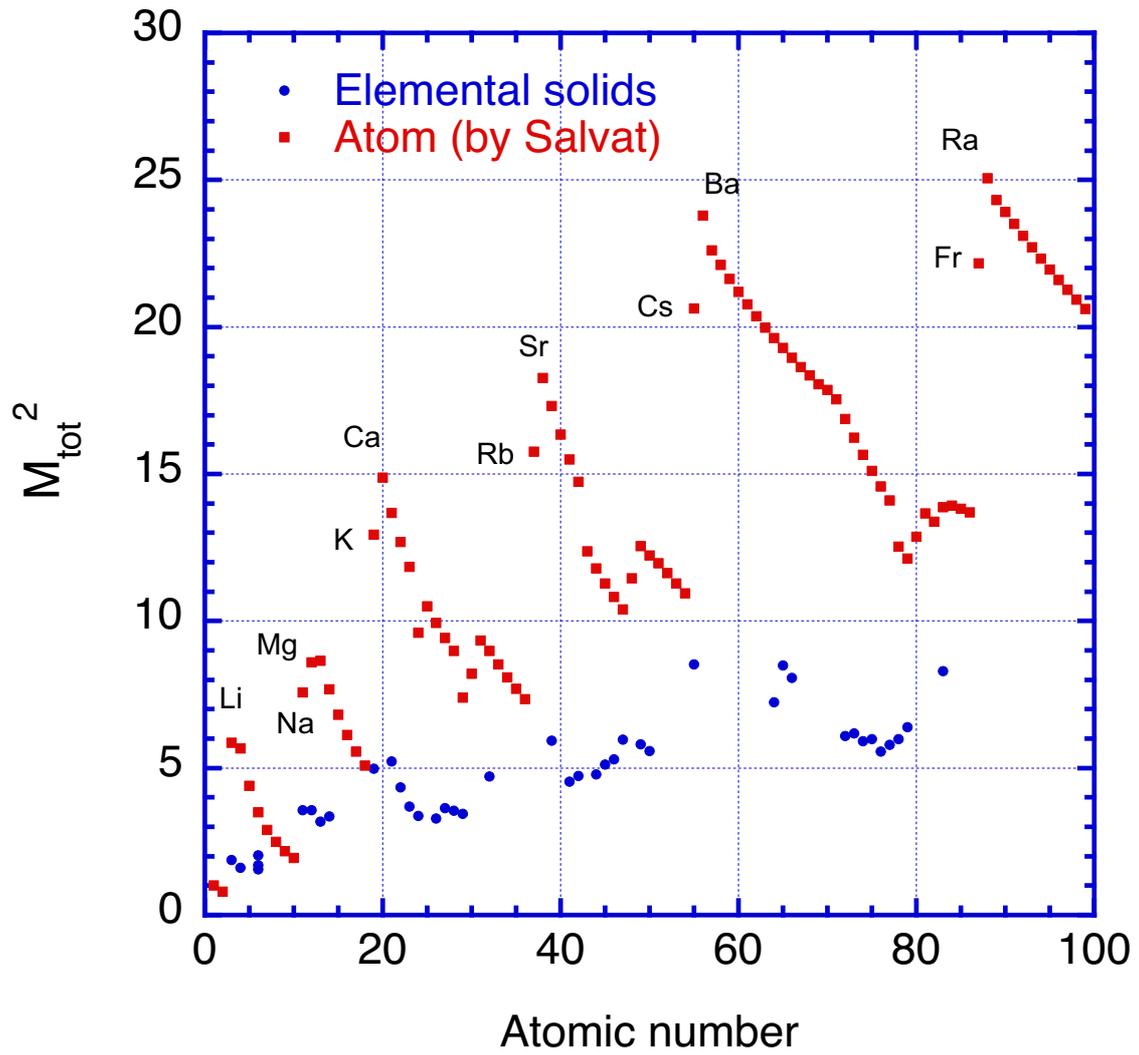


Figure 1. Plots of M_{tot}^2 for atoms and elemental solids as a function of atomic number. Blue solid circles show the calculated results with equation (1) from ELF. The red solid squares show the calculated results for atom by Salvat *et al.*[2] with the relativistic plane-wave Born approximation using self-consistent Dirac-Hartree-Fock-Slater potential.

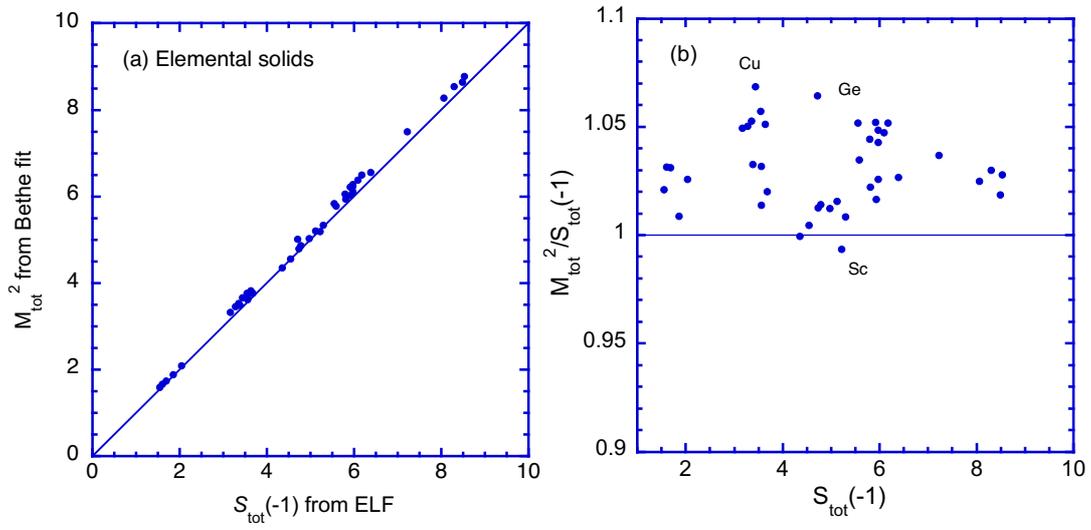


Figure 2. (a) Plots of M_{tot}^2 for 41 elemental solids obtained from equation (4) versus $S_{\text{tot}}(-1)$ calculated from optical ELF with equation (1). (b) The ratios for $M_{\text{tot}}^2/S_{\text{tot}}(-1)$ as a function of $S_{\text{tot}}(-1)$.

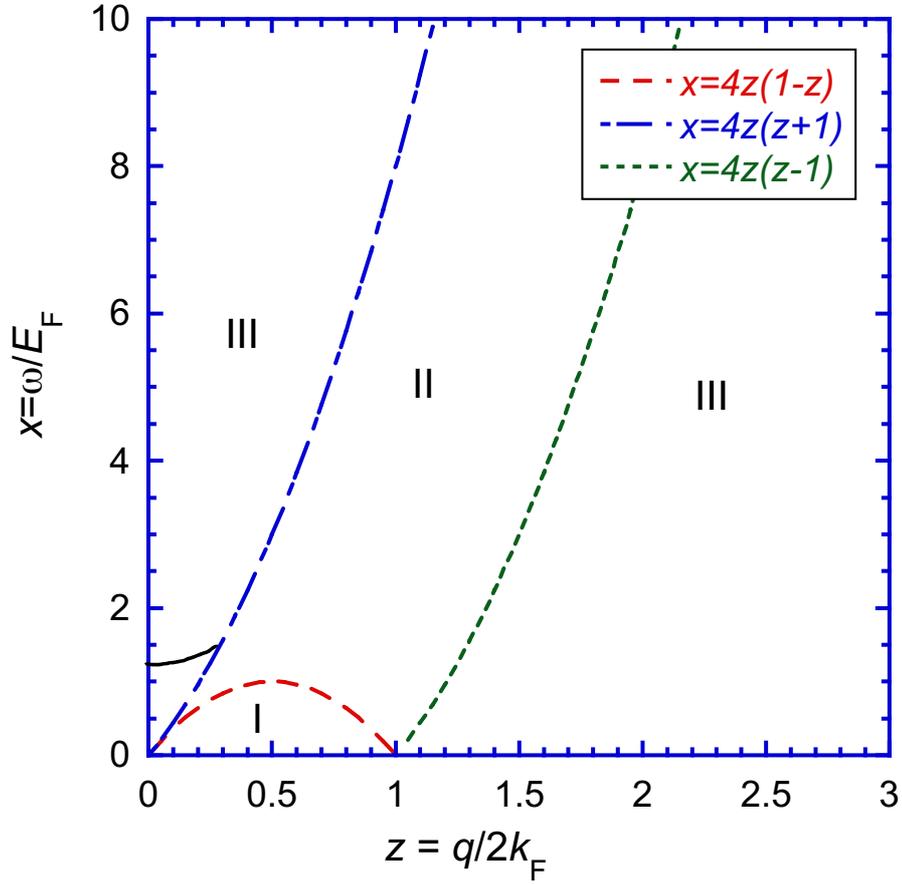


Figure 3. Regions of the x-z plain. According to equation (14b), different ε_2 equation is used; I: $\varepsilon_2^L = \frac{x}{8k_F z^3}$ II: $\varepsilon_2^L = \frac{1-(z-(x/4z))^2}{8k_F z^3}$ III: $\varepsilon_2^L = 0$. Black line indicate the volume plasmon dispersion.

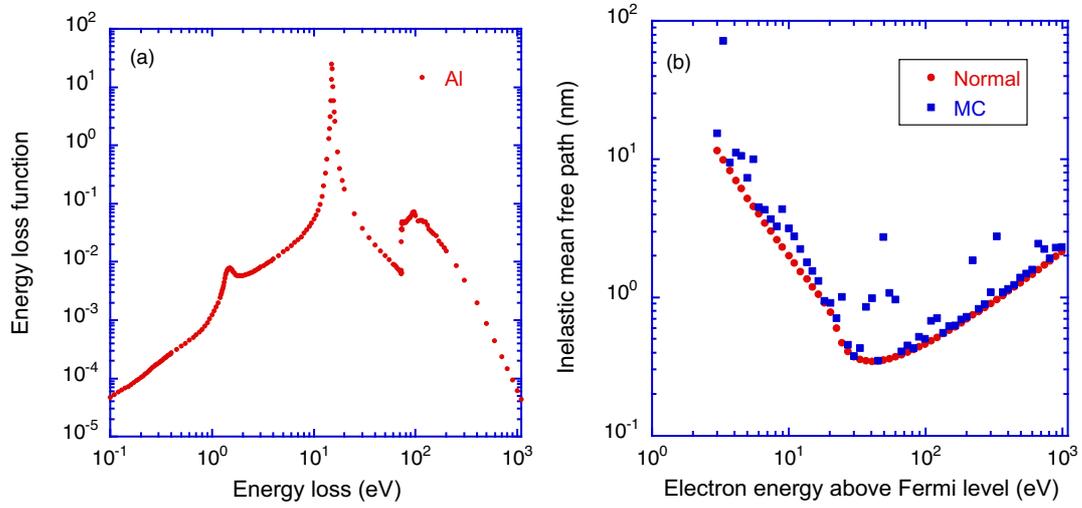


Figure 4 Energy loss function and IMFPs for Al calculated with Full Penn algorithm using $\gamma = 0.2$ eV in the energy range between 3 eV and 1000 eV.

(a) Energy loss function for Al. (b) IMFPs for Al calculated from equation (21) using $\gamma = 0.2$ eV for "Normal" in caption and IMFPs calculated from equations (21) and (28) for "MC" in caption.

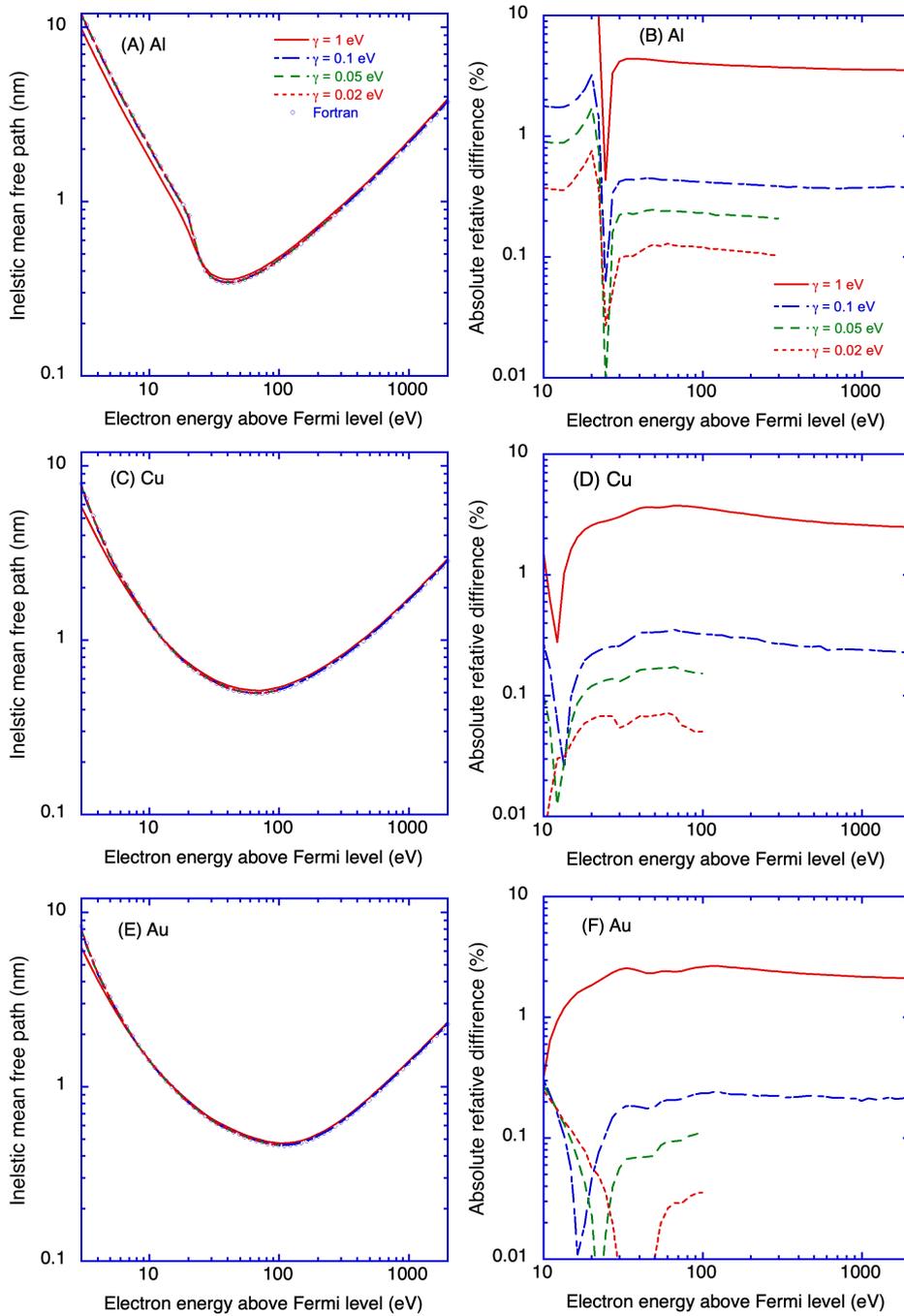


Figure.5 Comparison of IMFPs for Al, Cu, and Au in the energy range from 3 eV (or 10 eV) to 2000 eV, calculated from optical ELF's using Mathematica and Fortran.