

表面物性

表面の電子の動きや原子配列構造を二次元光電子分光で直接見る

奈良先端科学技術大学院大学
物質創成科学研究科
大門 寛

近年の物性研究は、電子や原子レベルで現象を解明するミクロな学問である。STM の探針を使って原子の位置や動きを見ることもできるし、光電子分光によって電子のエネルギーや動く速さ、方向などを直接見たりすることもできる。

物質の電子的な性質は、「電子エネルギーバンド」によって決まっている。「電子エネルギーバンド」とは、波数ベクトル（電子の運動量に比例するベクトル量で、記号 k で表す）と、エネルギー E との関係をグラフに表したものである。真空中なら、運動エネルギーは速度の2乗に比例するので、通常は上向きの放物線になる。二次元の等方的な物質の場合には、 x 方向も y 方向も同じで、エネルギー軸の周りに軸対称な放物面になる。固体の中の電子は原子核が作っている格子の中を動くために、この曲面は放物面からはずれたり、ギャップができてたりする。

電子は、このバンドにエネルギーの低い順から詰まっている。一番高いエネルギーを持っている電子のエネルギーをフェルミエネルギー（フェルミ準位）と言い、この準位にある電子の持つ波数ベクトル（ k ベクトル）の終点を繋いだ曲面の形を「フェルミ面」と言う。放物面のバンドの場合は、フェルミ準位で輪切りにした円形の断面図がフェルミ面になる。

フェルミ準位付近の電子は一番動きやすいので、この準位にどんな電子がいて、どのように動いているかによって種々の物性が現れる。例えば超伝導は、フェルミ準位にある2個の電子が対を作ることによって現れる現象であるが、対を作ったところにエネルギーギャップができる。このようなフェルミ面付近の電子の振る舞いを詳細に調べることが物性メカニズムの解明に重要である。

我々の研究室では、これまでよりもずっと詳しくかつ迅速にエネルギーバンドや原子構造を“見る”ことのできる分析器を完成し、

新物質を効率よく創成する研究をしている。さらに、量子力学の基本である電子の軌道角運動量や、 p_z や $d_{x^2-y^2}$ などの原子軌道の形も見えるようになってきた。また、原子配列の立体写真を撮る方法も世界で初めて開発された。この講義では、電子エネルギーバンドや原子構造などの解析法の基礎的な紹介とともに、二次元光電子分光を使ったこれらの最近のトピックスについて紹介する。

〔目次〕

第1章 光電子分光による電子状態の解析

1.1 光電子分光の概要	636
1.2 分析器	636
1.3 光電子分光の式	637
1.4 価電子励起	638
1.5 内殻励起	638
1.6 角度分解光電子分光	638
1.7 二次元角度分解光電子分光とフェルミ面マッピング	639
1.8 光電子構造因子	640
1.9 原子軌道解析	640

第2章 電子散乱による原子構造の解析

2.1 平面波と球面波の原子による散乱	641
2.2 電子線の結晶表面による散乱	642
2.3 菊池バンドと菊池線	644
2.4 光電子回折と光電子ホログラフィー	645
2.5 円偏光光電子回折	649
2.6 立体原子顕微鏡	651

第1章 光電子分光による電子状態の解析

1.1 光電子分光の概要

光電子分光とは、固体試料に光を照射して出てくる光電子のエネルギーや放出角度を分析して、固体内の電子状態や原子構造に関する知見を得る手法である。そこで用いられるパラメータは、図 1-1 に示したように、単色光のエネルギー $h\nu$ 、光の偏光ベクトル A 、光の入射方向 θ_p, ϕ_p 、光電子の運動エネルギー E_k 、光電子の出射方向 θ, ϕ 、光電子のスピン χ 、光の進入深さ、光電子の平均自由行程 λ などである。光電子の平均自由行程 λ はエネルギーによって違うが、物質の種類によってある程度共通のユニバーサル曲線が描ける。 E_k が 10 から 50 eV 位のときに最短となり、5 Å 程度であり、表面敏感になる。

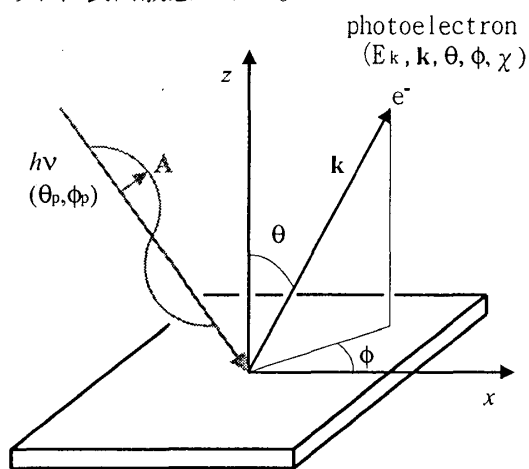


図 1-1 光電子分光のパラメータ

光電子分光は励起光のエネルギーによって、紫外光電子分光 (UPS) と X 線光電子分光 (XPS, ESCA) に大別される。

・ UPS: 真空紫外光 10~50 eV

光源: 希ガス放電管、シンクロトロン放射光

対象: 価電子帯構造、浅い内殻

特長: エネルギー分解能が高い

応用: ARUPS、フェルミ面マッピング

・ XPS: 軟 X 線 50~1500 eV

光源: AlKα, MgKα など特性 X 線、シンクロトロン放射光

対象: 内殻電子

特長: 元素分析

応用: ESCA、価電子状態密度、光電子回折・ホログラフィー

シンクロトロン放射光 (軌道放射光) は、相対論的なエネルギーをもつ電子が磁場によって軌道を曲げられるときに放出する光であるが、以下のような特長があるので、近年盛んに用いられている励起光である。

- ① 赤外から X 線までの全ての波長の光が取り出せる。
- ② 実験室の光源よりはるかに明るい。
- ③ アンジュレータなどの挿入光源を用いると、さらに強い光が得られる。
- ④ 偏光が自由に作れる。
- ⑤ パルス光である。
- ⑥ 超高真空である。

1.2 分析器

光電子の分析に最もよく用いられている分析器は、同心半球型分析器と円筒鏡型分析器 (CMA) である。これらは、ある角度の周りの数度の範囲の光電子を全て一点に収束する二重収束が実現されていて、明るくて分解能の良い分析器である。1 方向の収束しかないが製作の簡単な分析器として、並行平板型静電偏向分析器と共軸円筒型 127° 分析器がある。これらは、ある角度での光電子のエネルギーを分析する角度分解型の分析器である。

広い範囲の角度を一度に分析する二次元表示型の分析器として、回転楕円鏡型分析器と球面鏡分析器がある。ここでは私が独自に開発した「二次元表示型球面鏡分析器」[1, 2] を紹介する。試料に光を当てたときに出る様々な電子のうち、特定の運動エネルギーを持つものの角度分布を、歪み無く広い立体角で二次元的に表示することができる。一度に測定できるため、測定時間が数万分の一になり、従来数日かかっていたのが数分でできるようになった。

図 1-2 に、この分析器の概念図を示す。構成は、主に半球型のグリッドと、半径がその約 2 倍の外球電極と障害リングとからなる。試料から出た電子はグリッドと外球および障害リングの間の電場で反射されてアパチャーに集束する。構造は一見複雑だが、この間の電場は単純な球対称電場になっている。それぞれの電極の内側の面は球面であって、その半径に応じた電圧がかけられている。球対称電場なので、この中で電子の軌道は、ケプラーの法則に従う楕円軌道である。ガードリング

は、端の電場が球対称からずれるのを防ぐためのものである。アパチャーを通り抜けた電子は、阻止電位グリッドを通過して2枚のマイクロチャンネルプレートで増幅され、蛍光板で観測される。

試料から出たときの方向とアパチャーに入る方向が並行であり、蛍光板上で観測される角度分布は試料から出たときの角度分布と厳密に等しくなっている。つまり、スクリーン上の像が全く歪んでいないのがこの分析器の大きな特長である。厳密に収束するため角度範囲を大きくとることができ、 $\pm 60^\circ$ から $\pm 80^\circ$ の分析器が実現している。

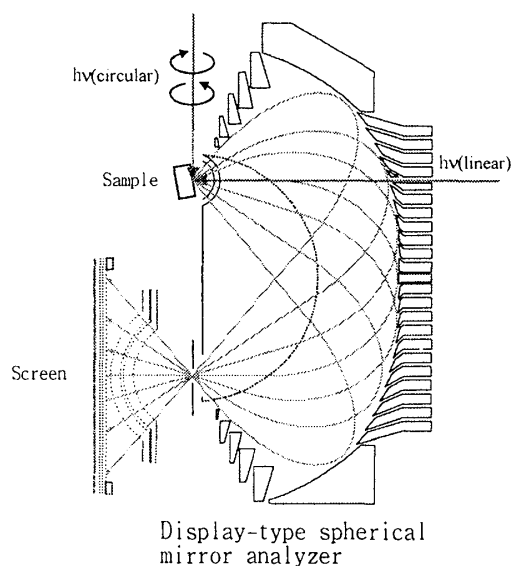


図 1-2 二次元表示型球面鏡分析器

障害リングは、エネルギーがパスエネルギーより少し大きいものの軌跡を遮る役目を持ち、阻止グリッドは少し小さいエネルギー以下の電子を阻止することができるので、この2つの役割により、ある一定のエネルギーの粒子だけの角度分布パターンを得ることができる。エネルギー分解能はパスエネルギーの1%から0.3%程度である。

励起光は図のように電極に開けてある穴を通して入れる。グリッドの中に入っている電子銃は、LEEDパターンやオージェ分光の測定のためのものである。このような小さなものはシールドしておけばグリッドの中に入れることができる。ただし、蛍光板上の像はその立体角の所だけ影ができる。蛍光板で光るパルスの数および位置は、真空の外からCCDカメラシステムを用いて測定している。

1.3 光電子分光の式

電磁波と相互作用している電子の Hamiltonian は次のようになる。

$$H = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 + e\Phi$$

ここで、電磁波を

$$\vec{A} = 2\vec{A}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$$

としている。また、 $\vec{p} = -i\hbar \vec{\nabla}$ である。これは、良い近似で次のように書ける。

$$H \cong \frac{1}{2m} \vec{p}^2 - \frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p}$$

$$= H_0 + H'$$

$$\text{ここで、} H_0 = \frac{1}{2m} \vec{p}^2, H' = -\frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p}.$$

● 光電子励起 (時間に依存した摂動論)

始状態が H_0 の固有状態 Ψ_0 (エネルギー E_i) であって、 H' によって終状態 Ψ_f (エネルギー E_f) に遷移する確率 W は、

$$W \propto |A_0|^2 |M_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

となり、フェルミの黄金則と呼ばれる。 $\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$ はエネルギー保存則を表している。ここで、

$$M_{fi} = \int \Psi_f^* e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})} \hat{A} \cdot \nabla \Psi_i d\vec{r}$$

$$\hat{A} = \vec{A}_0 / |A_0|$$

遷移確率を決めているのは、この遷移行列要素 M_{fi} である。

Dipole 近似

通常の光電子分光の場合には、次に説明する Dipole 近似が成り立つ。光のエネルギー

が10eVのとき、 $k_{hv} \sim \frac{1}{100nm}$ なので、 $r \sim$

10Åとすると $k \cdot r \sim \frac{1}{100}$ となり、

$$e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \sim 1 - i\vec{k} \cdot \vec{r} + \dots$$

の第2項以降が無視できて

$$\begin{aligned}
& \langle k_s(0) | e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} p_A | n_s(0) \rangle \\
& \sim \langle k_s(0) | p_A | n_s(0) \rangle \\
& = i m \omega_{kn} \langle k_s(0) | r_A | n_s(0) \rangle
\end{aligned}$$

遷移確率は次のようになる。

$$W_{ij}(\epsilon) = 4\pi^2 \alpha a^2 I(\epsilon) |M_{ij}|^2$$

ϵ : 光電子のエネルギー
 α : 微細構造定数 ($\sim 1/137$)
 a_0 : Bohr radius (5.29×10^{-9} cm)
 $I(\epsilon)$: 光のエネルギー密度

ここで

$$|M_{ij}|^2 = |\langle f | \vec{e} \cdot \vec{r} | i \rangle|^2$$

1.4 価電子励起

価電子の励起の時には、始状態と終状態はブロッホ関数である。

$$\Psi_i = \exp(i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}) u_i(\mathbf{k}_i, \mathbf{r})$$

$$\Psi_f = \exp(i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}) u_f(\mathbf{k}_f, \mathbf{r})$$

$u_i(\mathbf{k}_i, \mathbf{r})$ と $u_f(\mathbf{k}_f, \mathbf{r})$ は、結晶の周期性を持つ関数である。これらの関数を用いると、

$$\begin{aligned}
M_{if} &= \int \exp(-i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}) u_f^*(\mathbf{k}_f, \mathbf{r}) \vec{e} \cdot \mathbf{r} \\
&\quad \times \exp(i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}) u_i(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}) d\mathbf{r}
\end{aligned}$$

結晶の周期性を考えると、この積分の値は任意の格子ベクトルの移動に対して不変でなければならないから

$$\mathbf{k}_f = \mathbf{k}_i + \mathbf{G}$$

となる。価電子状態を還元ゾーン形式で表すと、 $\mathbf{k}$ ベクトルが保存されることを意味している。この性質により、光電子の $\mathbf{k}$ ベクトルを測定することで、始状態の $\mathbf{k}$ ベクトルを知ることができ、バンド構造が測定できる。表面から飛び出すときに表面垂直方向に力を受けるために、垂直方向の $\mathbf{k}$ ベクトルは厳密には保存しない。

1.5 内殻励起

内殻電子を励起するときには、始状態を特徴づけるものは角運動量 (量子数は l, m) である。実関数の始状態をとると

$$\phi_{nl}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) \sum_m n(m) Y_{lm}(\theta, \phi)$$

ここで l_x は p_x や d_{xy} 軌道などを意味している。 $n(m)$ はその軌道を作るための係数である。終状態のブロッホ関数も量子数 l, m の関数で展開する。

$$\phi_{E_{kin}, \vec{k}}(r, \theta, \phi) = 4\pi \sum_{l'm'} (i)^{l'} \exp(-i\delta_{l'})$$

$$\times Y_{l'm'}^*(\theta_k, \phi_k) Y_{l'm'}(\theta, \phi) R_{E_{kin}, l'}(r)$$

すると Dipole matrix element は

$$\langle \phi_{E_k, \vec{k}} | \vec{e} \cdot \vec{r} | \phi_{nl} \rangle = 4\pi \sum_{l'm'm} n(m) (-i)^{l'} \exp(i\delta_{l'})$$

$$\times Y_{l'm'}(\theta_k, \phi_k) R_{l'}(E_k) \times$$

$$\langle Y_{l'm'}(\theta, \phi) | \epsilon_x(x/r) + \epsilon_y(y/r) + \epsilon_z(z/r) | Y_{lm}(\theta, \phi) \rangle$$

位置演算子を spherical harmonics で書く

$$x/r = \sin \theta \cos \phi = (2\pi/3)^{1/2} (-Y_{11} + Y_{1-1})$$

$$y/r = \sin \theta \sin \phi = i(2\pi/3)^{1/2} (Y_{11} + Y_{1-1})$$

$$z/r = \cos \theta = (4\pi/3)^{1/2} Y_{10}$$

ここで、 $|lm\rangle = Y_{lm}$ は球面調和関数で次のものである。

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}}$$

$$\times P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\phi}$$

これらを用いると、Dipole matrix element は次のように書ける。

$$\langle \phi_{E_k, \vec{k}} | \vec{e} \cdot \vec{r} | \phi_{nl} \rangle = 4(2/3)^{1/2} \pi^{3/2}$$

$$\times \sum_{l'm'm} n(m) (-i)^{l'} \exp(i\delta_{l'}) Y_{l'm'}(\theta_k, \phi_k) R_{l'}(E_k)$$

$$\begin{aligned}
& \times \left[\epsilon_x \left(-\langle l'm'|11|lm\rangle + \langle l'm'|1-1|lm\rangle \right) \right. \\
& \times \left[+i\epsilon_y (\langle l'm'|11|lm\rangle + \langle l'm'|1-1|lm\rangle) \right. \\
& \quad \left. \left. + (2)^{1/2} \epsilon_z \langle l'm'|10|lm\rangle \right] \right]
\end{aligned}$$

1.6 角度分解光電子分光

多くの測定角において価電子帯からの光電子スペクトルを測定し、その情報から始状態のバンドの分散関係 ($E_b, \mathbf{k}$) を解析する手

法を角度分解光電子分光という。光電子は結晶から飛び出すときに、表面方向には力を受けないので、表面に平行な波数ベクトル $k_{||}$ は保存される。光電子スペクトルにピークが観測されたら、その運動エネルギー E_k とその時の検出角度 (θ , ϕ) から、 $E_{||}$ と $k_{||}$ は次のように求まる。

$$E_B = h\nu - E_k - \Phi$$

$$k_{||} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_k} \sin \theta$$

多くの角度とピークについてのデータをプロットして、エネルギーバンドが求まる。

バンド構造の研究例として、単結晶グラファイトのバンド構造およびフェルミ面の研究[3]を紹介する。グラファイトは炭素原子が蜂の巣状に並んだ平面が集ってできている。図1-3に、そのバンド構造を示す。結合エネルギーが5 eV付近から下に向かって開いているバンドは炭素の $2p_{x,y}$ 軌道からできている $\sigma_{2,3}$ バンドである。結合エネルギーが一番浅い所で上に向かって放物面状に開いているバンドは、炭素の $2p_z$ 軌道からできている π バンドである。

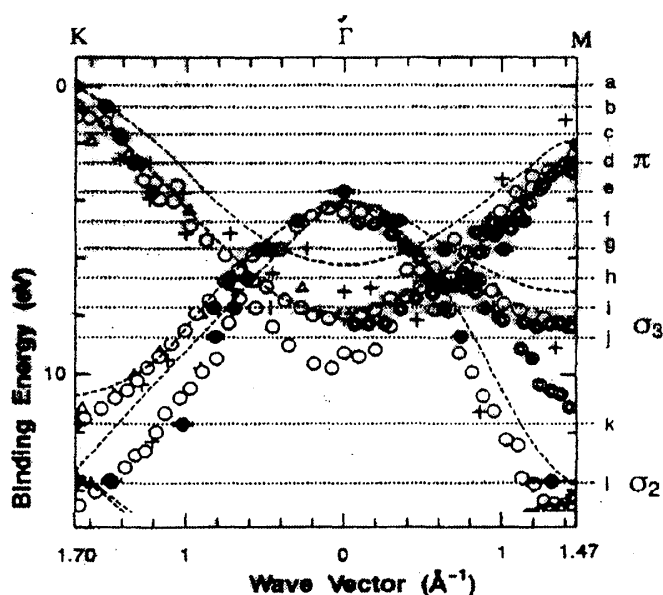


図1-3 グラファイトのバンド構造

1.7 二次元角度分解光電子分光とフェルミ面マッピング

二次元分析器を用いて、図1-3のバンドの、a, b, c, などのエネルギー位置で測定さ

れたパターンを図1-4a, b, c, などに示す。図1-4aからcに行くに従って、明るい所が外側から内側に入ってくるが、これは π バンドの放物面が小さくなっていくことに対応していて、この事から図1-3のバンド構造が導かれる。

図1-4aでは、ブリルアンゾーンの六角形の頂点が明るいというフェルミ面の形が良く見えている。フェルミ面が点であるということから、電気を運ぶ電子の数が少ないことが判り、グラファイトの電気伝導度が金属と半導体の中間的なものであることが理解できる。グラファイトに色々なものをドーピングすると電気伝導度が非常に大きくなるという実験事実があるが、それはこの図から理解することができる。電気陰性度の大きな元素や化合物をドーピングすると、フェルミ準位が下がり、フェルミ面が点でなくて図1-4cのように広がるので、電気を運ぶ電子の数が大きく増え、電気伝導度が上がる。このように、グラファイトのフェルミ面は、フェルミ面と電気伝導度の関係を示す好例である。

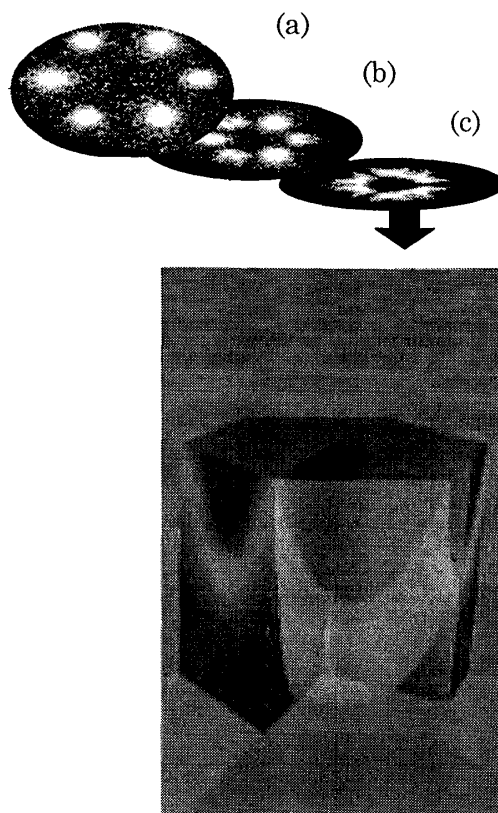


図1-4 グラファイトのバンドの二次元測定例(a),(b),(c)と、それらを重ねて表示した3次元的な π バンド構造(d)

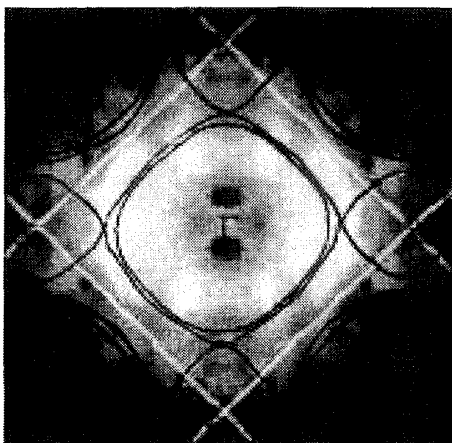


図 1-5 超伝導体のフェルミ面の解析例

同様に、超伝導体についても解析 [4] を行った例を図 1-5 に示す。

1.8 光電子構造因子

図 1-6 は図 1-4 b と同じ結合エネルギーの測定結果であるが、励起光に水平の直線偏光を用いて測定したものである。この結果では、第一ブリルアンゾーンの内側にだけ見えていて、外側には見えていない。これは、「光電子構造因子」[5] という新しい概念で解釈できる。解析の結果、この π バンドが結合軌道からできていると、第一ブリルアンゾーンの内側が強く、外側が弱くなることが判った。

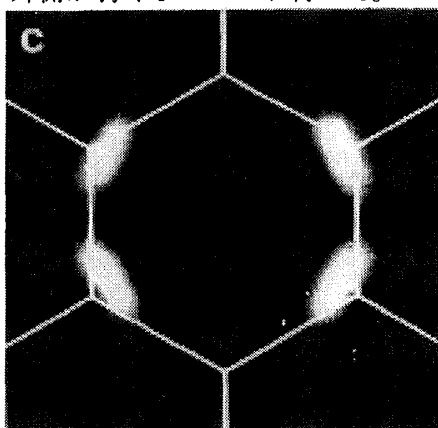


図 1-6 水平の直線偏光で測定したグラファイトの π バンド (図 1-4 b に相当する)

1.9 原子軌道解析

図 1-6 においては、図 1-4 と異なり、上下の頂点が見えていない。これは、 π 軌道の対

称性と入射光の偏光方向の関係から生じた現象である。入射光の偏光ベクトルは面内にあり、この紙面では水平になっている。すなわち、この π バンドはグラファイト面に垂直な $2p_z$ 軌道からできているが、入射光の偏光ベクトルが水平なので、対称性から上下の線には観測されないことになる。このように、励起源に直線偏光を用いると、強度の角度分布から軌道の対称性まで良く判る [6]。このような対称性や結合の議論は、従来の角度分解型の測定では極めて難しいものであり、二次元光電子分光の有効性を示している。

[内容についての参考書]

- (1) 「Photoemission in Solids I, II」 M. Cardona and L. Ley (Springer 1978)
- (2) 「表面・界面の電子状態」 丸善 表面科学シリーズ 4
- (3) 大門 寛： 日本物理学会誌 49 (6) pp.447-454 (1994).

[1 章の参考文献]

- [1] H. Daimon: Rev. Sci. Instrum. 59 (4) (1988) pp.545-549.
- [2] H. Daimon, and S. Ino: Rev. Sci. Instrum. 61 (1) (1990) pp.57-60.
- [3] H. Nishimoto, T. Nakatani, T. Matsushita, S. Imada, H. Daimon, and S. Suga: J. Phys.: Condens. Matter 8 (1996) pp.2715-2732.
- [4] T. Okuda, H. Daimon, M. Kotsugi, K. Nakatsuji, M. Fujikawa, S. Suga, Y. Tezuka, S. Shin, M. Kasai, and Y. Tokura: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 88-91 (1998) 473-477.
- [5] H. Daimon, S. Imada, H. Nishimoto, and S. Suga: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 76 (1995) pp.487-492.
- [6] H. Daimon, M. Kotsugi, K. Nakatsuji, T. Okuda, K. Hattori, Surf. Sci. 438 (1999) 214-222.

第2章 電子散乱による原子構造の解析

はじめに

電子と物質との相互作用はエネルギーによって強くも弱くもなり、良質のビームを作ることが容易なので、電子の散乱は物質の解析に多用されている。通常は図 2-1 のように、試料の外から電子線を照射して、回折ビームや励起された二次電子などを観測する。光電子も同様な散乱をするが、図 2-2 のように電子源が結晶中にあることと、平面波ではなく球面波であることが異なっている。

後述するように、電子源のすぐ近くに他の原子があることから、電子の軌道角運動量が測定できたり、原子配列の立体写真を撮影することができたりする。ここでは光電子の散乱について解説する。

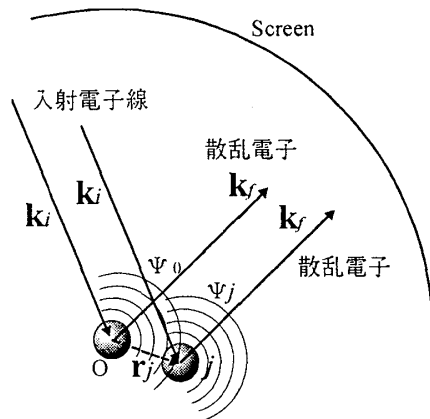


図 2-1 電子線の散乱

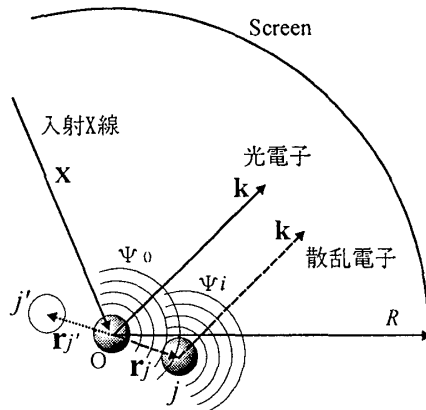


図 2-2 光電子の散乱

2.1 平面波と球面波の原子による散乱

球面波が近くの原子によって散乱される場合の式を考える。原子は球対称なポテンシャルであると考え、固体中では球の半径を原子半径にとり、muffin-tin ポテンシャルと呼んでいる。球対称なポテンシャルの場合の Schrödinger 方程式は、軌道角運動量量子数 l ごとに分かれて、

$$-\frac{1}{2} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{d\phi_l(r)}{dr} \right] + \frac{l(l+1)}{2r^2} \phi_l(r) + V(r) \phi_l(r) = E \phi_l(r)$$

muffin-tin の外側では $V(r)=0$ なので、解は第 1 種と第 2 種の Hankel 関数、 $h_l^{(1)}(kr)$ と $h_l^{(2)}(kr)$ の 1 次結合で書ける。

$$h_l^{(1)}(kr) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} i^{-(l+1)} \frac{\exp(+ikr)}{kr}$$

$$h_l^{(2)}(kr) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} i^{(l+1)} \frac{\exp(-ikr)}{kr}$$

$h_l^{(1)}(kr)$ は原子からの出射波で、 $h_l^{(2)}(kr)$ は原子に対する入射波である。入射波の振幅が β_l だったとすると、入射波と出射波は位相が異なるだけで振幅は等しくなければならないので、

$$\phi_l = \beta_l [\exp(2i\delta_l) h_l^{(1)}(kr) + h_l^{(2)}(kr)]$$

ここで、 δ_l は角運動量 l の部分波の $V(r)$ による散乱の phase shift である。 $V(r)=0$ のときには $\delta_l=0$ なので

$$\phi_l = \beta_l [h_l^{(1)}(kr) + h_l^{(2)}(kr)] = \beta_l 2j_l(kr)$$

となる。 $j_l(kr)$ は球ベッセル関数である。散乱波 $\phi_l^{(s)}$ は上の 2 つの式の差になるので、

$$\phi_l^{(s)} = \beta_l [\exp(2i\delta_l) - 1] h_l^{(1)}(kr)$$

● 平面波の散乱

平面波は球ベッセル関数を用いて次のように展開できる。

$$\exp(ik \cdot r) = \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) j_l(kr) P_l(\cos \theta)$$

$P_l(\cos \theta)$ はルジャンドル多項式である。従って

$$\beta_l = i^l (2l+1) P_l(\cos \theta) / 2$$

となるので、散乱波 $\phi_l^{(s)}$ は

$$\begin{aligned} \phi_l^{(s)} &= \frac{i^l (2l+1) P_l(\cos \theta)}{2} [\exp(2i\delta_l) - 1] h_l^{(1)}(kr) \\ &= i^{l+1} (2l+1) e^{i\delta_l} \sin \delta_l P_l(\cos \theta) h_l^{(1)}(kr) \\ &\xrightarrow{r \rightarrow \infty} \left\{ \frac{1}{k} (2l+1) e^{i\delta_l} \sin \delta_l P_l(\cos \theta) \right\} \frac{e^{ikr}}{r} \end{aligned}$$

となり、平面波の場合の散乱振幅の公式

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= |f(\theta)|^2 \\ &= \left| \frac{1}{k} \sum_l (2l+1) e^{i\delta_l} \sin \delta_l P_l(\cos \theta) \right|^2 \end{aligned}$$

が導かれる。

● 球面波の散乱

散乱原子への入射波が球面波の場合には、その球面波を散乱原子のところで展開すると次のようになる。

$$\begin{aligned} &\frac{\exp\{ik \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}_0)\}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_0|} \\ &= ik \sum_{l=0}^{\infty} (-1)^l (2l+1) P_l(\cos \alpha) h_l^{(1)}(kR_{0s}) \\ &\quad \times j_l(k|\mathbf{r} - \mathbf{R}_s|) \end{aligned}$$

ここで、 $\mathbf{R}_0$ と $\mathbf{R}_s$ は光電子放出原子と散乱原子の位置ベクトルであり、その距離を R_{0s} とした。 α は $\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_0$ と $\mathbf{r} - \mathbf{R}_s$ とのなす角である。散乱振幅 $f(\alpha)$ は、次のように書ける⁹⁾。

$$\begin{aligned} f(\alpha) &= \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{i\delta_l} \sin \delta_l P_l(\cos \alpha) \\ &\quad \times \sum_{s=0}^l \frac{(l+s)!}{s!(l-s)!} \left(\frac{i}{2kR} \right)^s \end{aligned}$$

2 番目の Σ ($s=0 \rightarrow l$) の項は入射波が球面波であることによる補正項で、 kR が大きいときや、入射波が平面波のときには 1 となり、通常の平面波に対する散乱因子に帰着する。

運動エネルギーが原子のポテンシャルに比べて大きいときにはほとんどの位相差 δ_l が

同符号で小さくなり、Born の公式が使えるようになる。

$$f(\alpha) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \delta_l P_l(\cos \alpha)$$

ルジャンドル多項式 $P_l(\cos \alpha)$ は、前方 ($\cos \alpha = 1$) においては常に 1 であり、この和は全ての l で加算的に足し合わされ、大きくなる。このため、前方散乱が強くなる。このような時には散乱波 $\psi^s(\mathbf{r})$ の前方での値は $\psi^0(\mathbf{r})$ よりも大きくなる。散乱する原子までの距離が短いほど、(2) 式の $1/R$ の効果や、非弾性散乱の影響が少ない事などにより、ピークは強くなる。従って、だいたいの所は、最近接や第二近接原子のみが前方散乱のピークを作るとして良い。

2.2 電子線の結晶表面による散乱

平面波が、周期的な散乱体や弱い散乱ポテンシャルによって散乱されるときには、次のような Schrödinger 方程式の積分表記が役に立つ。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r) \right] \psi(r) = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \psi(r)$$

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}$$

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \approx m_e$$

$$\psi^+(r) = e^{ik \cdot r} - \frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \int \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} V(\mathbf{r}') \psi^+(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'$$

$$= e^{ik \cdot r} - \frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \left[\int e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}'} V(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right] \frac{e^{ikr}}{r}$$

$$= e^{ik \cdot r} + f(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r}$$

つまり、ここでの散乱因子は次のようにポテ

ンシャルのフーリエ変換で書き表される。

$$f(\theta, \phi) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \cdot \int e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}'} V(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'$$

微分散乱断面積 $d\sigma/d\Omega$ (立体角 $d\Omega$ 内への散乱確率) は $|f|^2$ なので

$$I(\theta, \phi) d\Omega = I_0 |f(\theta, \phi)|^2 d\Omega$$

となる。

● 表面格子からの散乱

表面格子を表す単位格子ベクトルを $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ とし、1つの単位格子に原子が m 個あり、その格子内の座標が

$$\mathbf{r}_j = x_j \mathbf{a} + y_j \mathbf{b} + z_j \mathbf{c} \quad (j=1 \cdots m)$$

$$0 \leq x, y, z \leq 1$$

であるとする。ここで、 $\mathbf{c}$ ベクトルは表面に垂直なベクトルとする。各原子のポテンシャルを

$$v_j(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|) = v_j(r) * \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$$

とする。 $*$ はコンボリューションを表す。

その $\mathbf{g}$ ベクトルでのフーリエ変換 (記号 $\mathfrak{I}[\]$ で表す) を

$$\mathfrak{I}[v_j(\mathbf{r})] = V_j(\mathbf{g})$$

とする。コンボリューションとフーリエ変換の下記の関係を用いる。

$$\mathfrak{I}[f(x) \cdot g(x)] = F(u) * G(u)$$

$$\mathfrak{I}[f(x) * g(x)] = F(u) \cdot G(u)$$

$$\mathfrak{I}[\delta(x)] = 1$$

$$\mathfrak{I}[\delta(x-a)] = \exp\{2\pi i a u\}$$

結晶表面のポテンシャル $V_c(\mathbf{r})$ は

$$V_c(\mathbf{r}) = \left\{ \sum_{n_1 n_2} \delta(\mathbf{r} - n_1 \mathbf{a} - n_2 \mathbf{b}) \right\} \\ * \left\{ \sum_{j=1}^m v_j(r) * \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \right\}$$

なので、そのフーリエ変換は

$$V_c(\mathbf{g}) = \left[\sum_{n_1 n_2} \exp\{2\pi i \mathbf{g} \cdot (n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b})\} \right] \\ \times \left[\sum_{j=1}^m V_j(\mathbf{g}) \exp(2\pi i \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}_j) \right]$$

となる。

結晶構造因子は、単位胞による散乱因子 $F_u(\mathbf{g})$ であり、

$$F_u(\mathbf{g}) = \frac{2\pi m e}{h^2} \sum_j V_j(\mathbf{g}) \exp\{2\pi i \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}_j\}$$

表面全体の散乱振幅を $F_c(\mathbf{g})$ とすると

$$F_c(\mathbf{g}) = \frac{2\pi m e}{h^2} V_c(\mathbf{g}) \\ = \sum_{n_1}^{N_1} \exp\{2\pi i (\mathbf{g} \cdot \mathbf{a}) n_1\} \sum_{n_2}^{N_2} \exp\{2\pi i (\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}) n_2\} \\ \times F_u(\mathbf{g})$$

ここで

$$\sum_{n=-(N-1)/2}^{(N-1)/2} \exp\{2\pi i g a n\} = \frac{\sin(\pi g a N)}{\sin(\pi g a)} \approx \sqrt{L(x)}$$

の関係を使うと散乱強度 I は

$$I = I_0 |F_u(\mathbf{g})|^2 L(x) L(y)$$

$$L(x) = \frac{\sin^2 N_1 \pi x}{\sin^2 \pi x}$$

これをラウエ関数という。

$$x = (\mathbf{g}, \mathbf{a}) \quad y = (\mathbf{g}, \mathbf{b})$$

($\mathbf{g}, \mathbf{a}$) = h 、($\mathbf{g}, \mathbf{b}$) = k が整数のときのみ値をもつ。

● 逆格子

逆格子ベクトル

$$\mathbf{a}^* = \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})}, \quad \mathbf{b}^* = \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})}$$

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} = 0, \quad \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = 1$$

散乱ベクトル $\mathbf{g}$ が $\mathbf{g} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^*$ であればラウエの条件を満足する。 $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$ を単位ベクトルとする逆格子ロッドに終点を持つとき、回折波を生じる。

逆格子にすると ($h k l$) をベクトルにとる

$g(hkl) \perp (hkl)$ 面

原点から (hkl) 面までの距離を d_{hkl} とすると

$$|g(hkl)| = \frac{1}{d_{hkl}} = 2 \frac{1}{\lambda} \sin \theta$$

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$$

簡単なケースでは

$$|a^*| = \frac{1}{a}, \quad |b^*| = \frac{1}{b}$$

- 逆格子と実空間の構造との関係
(スポット強度と消滅則)

i 番目の原子の座標 $\mathbf{r}_i(x_i y_i z_i)$

$$\mathbf{r}_i = x_i \mathbf{a} + y_i \mathbf{b} + z_i \mathbf{c}$$

$$I(hkl) \propto |F_u(hkl)|^2$$

$$= \left| \sum_i f_i \exp 2\pi i (hx_i + ky_i + lz_i) \right|^2$$

電子回折の時にはスポットの出る位置はラウエ関数で決まっている。それらのスポットの強度分布が逆格子の強度分布であり、それと実格子の構造との関係は、上の式にまとめられている。式だけではわかりにくいですが、次のように考えるとわかりやすい。

簡単のために単位格子に2つの原子がある場合を考える。消滅則で消える所は、それらの項の位相が180度違う場合である。 x 方向だけ考えれば、 hx が $1/2$ などの半整数になるときである。 x が $1/2$ であれば、 h が $1, 3, 5$ などのスポットが消えることになる。これは、逆格子が2倍になったことと同じであるが、 x が $1/2$ のところに原子があるので実格子も半分になっている。このように一般に逆格子空間の強度分布の周期は、実格子の間隔の逆数になっている。

2.3 菊池バンドと菊池線

菊池バンドや菊池線は、結晶内部の原子から放出された光電子やオージェ電子、また、電子線を入射したときに原子の所でフォノン励起などで非弾性散乱された電子が作るパターンである。電子線回折でよく見られるパタ

ーンであるが、球面波の散乱であるため、図2-2の光電子の散乱と同じに考えられる。

電子が原子から出た当初は小さな球面波でも、広がるにつれて平面波的になっていき、遠くのところで原子面の組によって Bragg 反射したものが菊池線である。菊池バンドは、その原子を含む原子面の面内方向に出た電子波と、その面の組による上下の Bragg 反射の干渉によってできる明るい帯である。電子線の回折によるパターンとの大きな違いは、結晶の向きを θ だけ変えたときに、回折パターンは 2θ だけ動くのに対して、菊池パターンは θ しか動かない。言い換えると、菊池パターンは結晶の向きに固定したパターンであり、晶帯軸の方向などがはっきりわかるので、結晶の方位を決めるのに便利である。

菊池線および菊池バンドの端の線の方角を知るには、Ewald 球の中心を逆格子の原点に置き、逆格子点と原点を結ぶ線の垂直二等分面と球との交線を求める。原点と交線を結ぶ方向が菊池線の方角である。

実際に得られた菊池パターンの例を、後で図2-6(a)に示す。

2.4 光電子回折と光電子ホログラフィー

2.4.1 光電子回折

図 2-3 に光電子回折[1]の概念図を示す。X線を原子に照射すると光電子が飛び出す。光電子は真空中に出て行く過程で回りの原子によって散乱され、その放出角度分布には散乱された光電子の干渉による強度分布が現れ、それを光電子回折パターンという。その電子が束縛されていたエネルギーが異なれば、光電子の運動エネルギーが異なり、運動エネルギーを測定することによってどの原子のどの軌道から放出されたかを知ることができる。すなわち、原子の種類ごとの構造解析ができるのが、光電子回折の特長である。

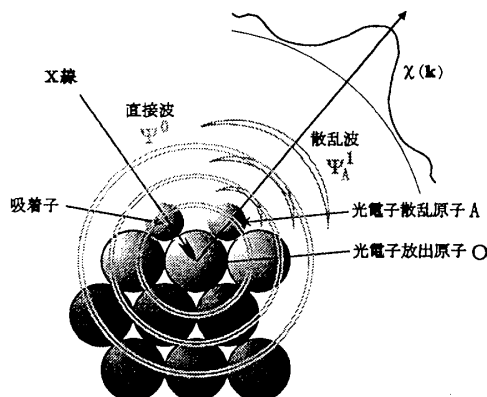


図 2-3 光電子回折の概念図。X線を吸収した原子は光電子を放出する。光電子は周りの原子によって散乱され、運動エネルギーが数百 eV 以上の時には、光電子放出原子と散乱原子を結ぶ方向に前方散乱ピークが現れ、その方向の周りに回折リングが現れる。

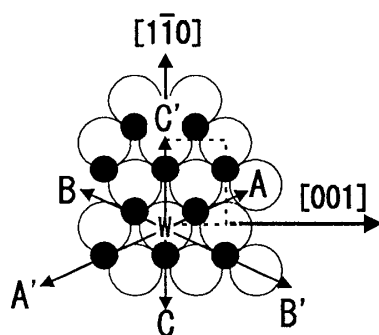


図 2-4 W (110) 1×1-O の表面構

造。黒丸は吸着酸素原子を表し、表面のW原子から見た酸素原子の方向は AA' BB' CC' の方向である。

光電子回折の例として、W上に酸素原子が吸着した系での実験例[2]を紹介する。図 2-4 のように酸素原子は 1×1 構造に吸着し、表面W原子の作る三角形の中心付近に吸着することがSTMによって知られていたが、正確な位置はわからなかった。図 2-3 は、この系を横から見た図になっていて、表面のW原子にX線が当たって光電子が飛び出し、吸着O原子によって散乱されて光電子回折パターンを作る様子を示している。光電子はそれ以外にもバルクW原子や吸着O原子からも放出され、それぞれの光電子回折パターンを作る。

この表面からのW 4f 光電子スペクトルを、シンクロトロン放射を使って高分解能で測定した結果を図 2-5 に示す。W 4f 光電子はスピン軌道分裂した2本 ($4f_{5/2}$, $4f_{7/2}$) のピークからなるが、バルクのW原子からの2本のピークの他に、第一層のW原子からの表面内殻シフトしたと2本のピークがはっきり分離して見える。これは、表面のW原子は、図 2-3 のように電気陰性度の大きな酸素原子と直に結合しているので、電子が酸素のほうに寄ることによって正に帯電し、電子の結合エネルギーが大きくなっているためである。このスペクトルは放射光を用いて測定したもの[3]であるが、このくらいシフトが大きいと、実験室のX線管でも観測でき、それぞれのピークの光電子回折パターンを測定することができる。

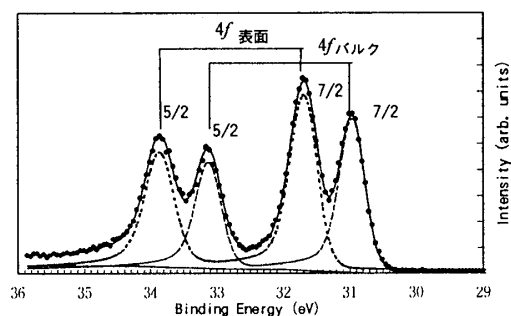
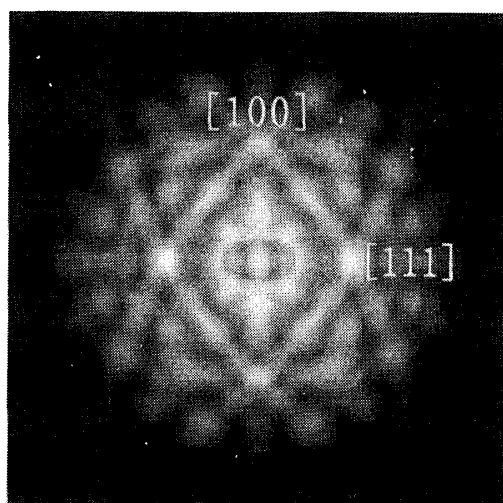


図 2-5 W (110) 1×1-O 表面からのW 4f 光電子スペクトル。バルクのW原子からのスピン軌道分裂した2本のピーク ($4f_{5/2}$, $4f_{7/2}$) の他に、吸着酸素と結合している第一層のW原子からの2本

のピークが分離して見える。

Al K_{α} 線を用いてこれらのピークの放出角度分布を測定したものを図 2-6(a), (b) に示す。励起 X 線管と角度分解型の分析器を固定して、試料を二軸回転して測定したものである。視斜角が 9° から 90° まで 3° おきに、方位角も 3° おきに測定したものをつなぎ合わせて表示してある。画面中央が表面垂直方向に相当し、ステレオ投影法で表示してある。また、図 2-7 は、吸着酸素からの O 1 s 光電子回折パターンである。

(a)



(b)

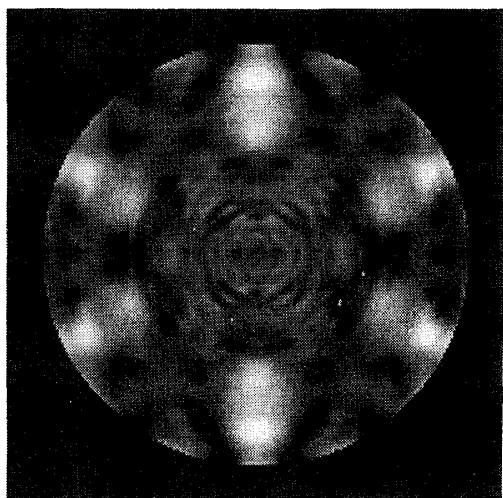


図 2-6 W(110)1×1-0 表面からの(a)バルクWピークの 2 次元光電子回折パターンと、(b)表面Wピークのパターン

図 2-6 を見ると、同じW原子からのパターンとは言っても、表面とバルクの原子では全

く異なるパターンを示すことがわかる。また、図 2-7 もこれらとは全く異なり、リング状のパターンが観測されている。これらのパターンの特徴は、次に述べる光電子回折の一般的な特徴から理解することができる。

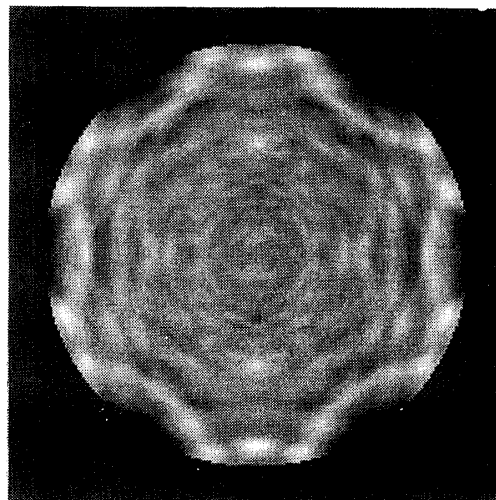


図 2-7 W(110)1×1-0 表面からの O 1 s 光電子回折パターン。

光電子の運動エネルギーが数百 eV 以上のとき、散乱波の強度の角度分布は、図 2-3 のように放出原子から散乱原子を見る方向（前方方向）が常に強い。角度が前方から離れるに従って散乱波は弱くなるが、前方方向からある角度だけ離れたところで散乱波との干渉によって図のような回折リングが生じる。全体のパターンは、このような前方散乱ピークと干渉リングの重ね合わせで理解できる。

第 2 層以下の原子からの光電子の回折図形には、常に前方散乱のピークが観測できるので、その方向から第 1 層原子との結合方向を知ることが出来る。図 2-6(a) は、バルク原子からの光電子回折パターンなので、原子が並んでいる [100] や [111] といった各晶帯軸方向に明るい前方散乱ピークが見えている。さらに、結晶中で球面波が出たときのパターンの特徴である「菊池パターン」が良く見えている。すなわち各晶帯軸方向を結ぶ明るい帯として「菊池バンド」が見える。

図 4 (b) では、表面付近の原子からの光電子回折パターンの特徴である前方散乱のピークが 6 個はっきり見える。これらのピークの方角は、図 2-4 において表面 W 原子から吸着酸素を見る方向であり、AA'BB'CC' の方向、およびもう一つのドメインにあるそれらと 1

80°異なる方向に対応している。図2-5の内殻光電子スペクトルはこのピークの方で測定したので、表面のピークが強く見えていたものである。これらの前方散乱ピークの方から、図2-4の酸素吸着位置を決めることができる。図2-4において、酸素原子はWの位置から1.52ÅだけCの方向にずれており、吸着高さは0.84Åであると求めた[2]。

表面第1層にある吸着子からの光電子の前方散乱は表面に平行になるため観測されず、回折図形には表面の延長方向に軸を持つ回折リングのみが現れる。図2-7の酸素1s光電子のパターンにおいては、前方散乱ピークが見えず、表面の延長に軸を持つ1次や2次の回折リングが見えている。したがって、このことから酸素は表面第1層に吸着していることがわかる。このように、光電子回折パターンを2次元的に測定すると、詳しい解析をしなくてもある程度直接的に構造を決めることができる。

2.4.2 光電子ホログラフィー

----- フーリエ変換による三次元的な実空間の立体構造[4]

図2-3で示されているように、放出された光電子を表わす波動関数を Ψ^0 とすると、 Ψ^0 は放出原子を中心として外向きに広がる球面波として表される。実際には角度分布は一樣ではないが、ここでは説明を簡単にするために、次のような角度分布を持たない球面波として考える。

$$\Psi^0 = \frac{e^{ikr}}{r} \quad (1)$$

Ψ^0 の波がj番目の原子に当たって散乱されると、j原子を中心とした散乱波 ψ_j^S を生じる。光電子放出原子を原点としたj原子の座標ベクトルを $\mathbf{r}_j$ とする。観測するスクリーンの半径Rの大きさは、これらの原子間距離に比べて非常に大きいので、 ψ_j^S は次のような近似式で表される。

$$\psi_j^S \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{e^{ikr}}{r} F_j(\mathbf{k}) e^{ikr_j} e^{-ik \cdot \mathbf{r}_j} \quad (2)$$

ここで、 $F_j(\mathbf{k})$ はj原子の散乱因子を r_j で割ったものである。実際には、一回散乱だけでなく、多数の原子によって散乱された後で最終的にj原子から出て行く波もある。それら

をすべて考慮するには、(2)式の $F_j(\mathbf{k}) e^{ikr_j}$ のところを、

$$\tilde{F} = \sum_l F_{jl}(\mathbf{k}) e^{ikr_{jl}} \quad (3)$$

に代えれば良い。ここで $F_{jl}(\mathbf{k})$ はl回散乱したときの最終的な角度分布を表し、 r_{jl} はその間に伝播した全距離を表す。放出電子回折図形 $\chi(\mathbf{k})$ は、直接波 Ψ^0 と散乱波 ψ_j^S の和の二乗で次のように表される。

$$\chi(\mathbf{k}) = \left| \Psi^0 + \sum_j \psi_j^S \right|^2 / |\Psi^0|^2 \quad (4)$$

(1)、(2)式を(4)式に代入すると、 $|\Psi^0|^2$ は分子と分母で消えて、次のようになる。

$$\chi(\mathbf{k}) = \left| 1 + \sum_j \tilde{F} e^{-ik \cdot \mathbf{r}_j} \right|^2 \quad (5)$$

ある運動エネルギーの電子を測定しているときには $\mathbf{k}$ の大きさkは一定で、(4)式の χ はスクリーンまでの距離Rに依存せず、 $\mathbf{k}$ の方向 $\hat{\mathbf{k}}$ だけの関数である。(4)式を二乗して出てくる4つの項の内、初項は1で変化せず、電子回折図形のバックグラウンドを与えるだけなので省略する。第4項(散乱波の二乗から来る項)は小さくて角度変化も小さいのでこれも省略すると、(4)式の $\chi(\mathbf{k})$ は

$$\chi(\mathbf{k}) \approx \sum_j \left\{ \tilde{F}_j^* e^{ik \cdot \mathbf{r}_j} + \tilde{F}_j e^{-ik \cdot \mathbf{r}_j} \right\} \quad (6)$$

となる。ここで原子jと原点に対して対称な位置 $\mathbf{r}_{j'} = -\mathbf{r}_j$ の所にも原子j'があると考ええる。これは、ホログラフィー変換像における共役像(ツイン像)を作り出す仮想的な原子である。すると、(6)式の2つのjからの項は、実際の原子jと仮想原子j'からの寄与の和であると考えられ、次のように一つにまとめることができる。

$$\chi(\mathbf{k}) \approx \sum_j \tilde{F}_j^* e^{ik \cdot \mathbf{r}_j} \quad (7)$$

ここで、実空間の原子分布を $\sum_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$

で表すと、そのフーリエ変換は、 $\sum_j \exp\{i\mathbf{u} \cdot \mathbf{r}_j\}$ の形になることを思い出す。

(7)式と見比べることにより、電子回折パターンは、ツインも含めた実格子のフーリエ

変換であることを示している。電子回折や X 線回折の場合は、図 2-1 のように観測されるものは実空間をフーリエ変換したものの 2 乗になって、位相の項が消えてしまうのに対して、(7) 式では位相の項がそのまま残っていることに注意しよう。つまり、フーリエ逆変換を行えば原子像が再現される。これが放出電子ホログラフィーの原理である。

この逆変換は、図 2-3 のスクリーンに内向きの球面波を入射して、O 原子付近での波動の大きさをホイヘンス (Huygens) の原理から計算することに相当する。Helmholtz-Kirchhoff の積分を、 R が r_j より非常に大きいことを利用して変形すると、原点付近での波動の強さの 3 次元分布 $u(\mathbf{r})$ は

$$u(\mathbf{r}) \approx C'' \iint \chi(\mathbf{k}) \exp\{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}\} d\mathbf{k} \quad (8)$$

で与えられる。(7) 式を代入すると

$$u(\mathbf{r}) \propto \sum_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \quad (9)$$

となって、原子配列構造が再現される。積分は $\mathbf{k}$ の方向について図 2-3 の球面スクリーン上を 2 次元的に行う。(8) 式は球面フーリエ変換であり、パラメータ $\mathbf{r}$ を 3 次元的に動かして $|u(\mathbf{r})|$ の大きさの変化を求めれば 3 次元の立体像が得られる。

しかし、これだけでは(6)式の 2 つの項とも再生されて $\mathbf{r} = -\mathbf{r}_j$ のところにツイン像が出てきてしまう。この問題を解決するために、次の式を用いる方法が開発された[5]。

$$u(\mathbf{r}) = \int_k d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \iint_S \chi(\mathbf{k}) \exp\{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}\} d\mathbf{k} \quad (10)$$

(10) 式を用いると、 $\mathbf{r}$ が実像 $\mathbf{r}_j$ の時に積分の値を大きくするのは(6)式の $\tilde{F}_j^* e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j}$ の項であり、1 回散乱のときには $F_j^*(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j}$ である。したがって、(10) 式の最初の積分は、 $\mathbf{r}$ が実像 $\mathbf{r}_j$ の時に指数が $e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_j)}$ となり、位相が打ち消し合ってゼロになるために積分の値が大きくなる効果を持つ。ツイン像のところでは $e^{2i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j}$ となって振動が激しくなり積分が小さくなる効果を持っている。また、これによって、(3)式に入っている多数の多重散乱の項も、位相が合わないため消えることに注意する。(10)式に入っている 2 つの指数関数のそれぞれの指数の符号が反対になっているため、通常の 3 次元的なフー

リエ変換にはならない。

(10) 式の前のエネルギー方向の積分と後の球表面積分を実行する順序は、研究者によって主張が違ふ。後の表面積分を先に行き、その結果を波数 k を変えながら足して行くのが Huygens の原理の考え方に沿っている。しかし、前の積分を先に行き、それを球の表面方向に足して行くほうが良いという主張の方が有力である。この場合、最初にエネルギー方向に平均をゼロにしてから始めるので、強い前方散乱の効果を弱められるので良い結果が得られるものと思われる。

図 2-7 においては、回折リングがはっきり見えているので、光電子ホログラフィーの方法によって変換して、3 次元の実空間像をつくることできる。その結果を図 2-8[6]に示す。これは、3 次元構造の $z = 0 \text{ \AA}$ での断面であり、○印の所に隣の酸素原子が見えるはずである。外側にずれてはいるが、確かにその付近に強いピークが現れていて、原子配列構造が再現されていることを示している。

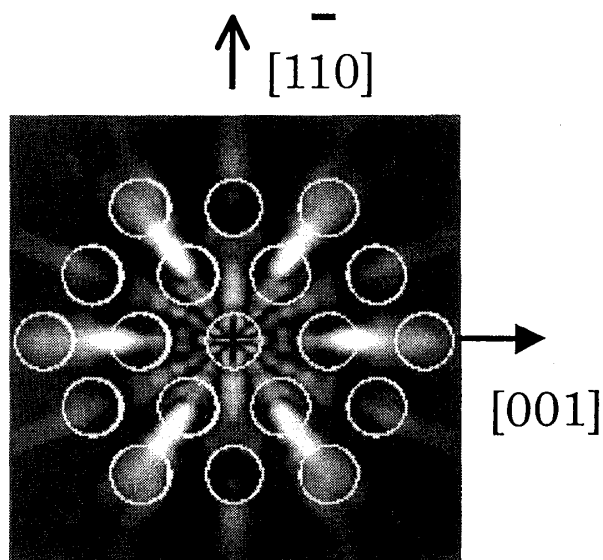


図 2-8 酸素 1 s 光電子回折パターン (図 2-7) のホログラフィー変換像

2.5 円偏光光電子回折

----- 電子の軌道角運動量が初めて見えた

電子の軌道角運動量は量子力学の最も基礎的な概念であるが、二次元光電子回折パターンの円二色性を測定することにより電子の軌道回転を観測することができる。円二色性というのは、光学活性な物質の、左右の円偏光に対する吸収係数の違いのことである。最近のシンクロトン放射光技術の進歩により、軟X線やX線領域の円偏光を利用した新しいタイプの円二色性の研究が可能となってきた。高エネルギー研究所のARリングやPFリング、またSPring-8には円偏光アンジュレータ^{*1}が設置されており、数eVから数keVまでの強い左右円偏光や楕円偏光を取り出すことができる。

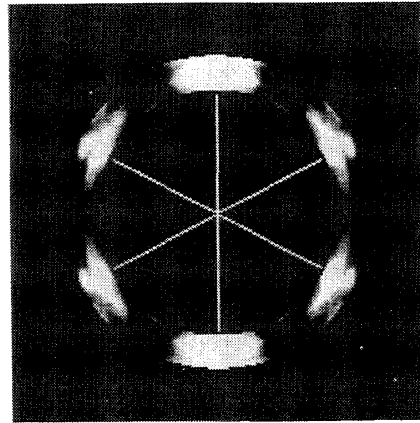
我々は、Si(001)面という非磁性かつ非光学活性な面に、円偏光ビームを垂直に入射するという、通常は円二色性が期待できないような系において、二次元表示型の球面鏡分析器[7]を用いて光電子回折パターンを測定したところ、前方散乱ピークが円偏光の電場の回転方向と同じ方向に回転するという新しいタイプの円二色性を観測した[8]。さらにW(110)1×1-0[9]、W(110)1×1[10]などでも確認された。ここでは、単純な系であるW(110)1×1-0についての研究結果[8]について紹介する。

2.5.1 W(110)1×1-0における実験結果

図2-6(b)のような測定を極角 61° から 74° 、方位角は 0° から 360° の範囲で行い、第一層のWからの光電子だけの放出角度分布をプロットしたのが図2-9(a)、(b)である。それぞれの図の中心が、試料の表面垂直方向を表しており、回折パターンが表示されているリング状の範囲が測定した極角の範囲である。図2-9(a)は、直線偏光で測定したときのパターンであり、6個のピークは、図2-6(b)の6つの前方散乱ピークである。図2-9(b)は、左回りの円偏光で励起したときのパターンであり、(a)と比べると前方

散乱のピークが全て左に回転していることが判る。

(a)



(b)

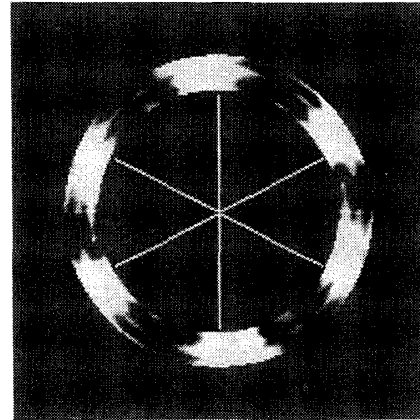


図 2-9 W(110)1×1-0 表面からの表面Wピーク(図 2-6 (b)に対応する)の2次元光電子回折パターン。測定角度範囲は、極角が $16^\circ \sim 39^\circ$ の間のみである。(a)は直線偏光(LP)で励起した場合、(b)は左回り円偏光(LCP)で励起した場合の測定結果である。白線は、LP励起(a)での前方散乱ピークの方位を示す。

2.5.2 ピークの回転の意味

図 2-9 におけるこれらのピークの回転は、角運動量を持った光電子がまっすぐに広がらずに、図 2-10 のように回転しながら広がった結果として簡単に説明する事が出来る。詳しくは原論文を見ていただきたい。

^{*1} 電子の進行方向に沿って、螺旋状に周期的に回転するような磁場分布を作り、特定の波長の円偏光を強く放射するようにしたもの。

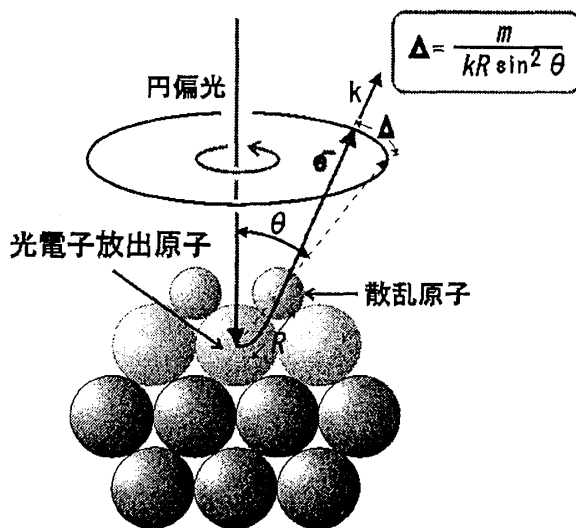


図 2-10 前方散乱ピークの回転の様子。散乱原子が極座標で $(R, \theta, 0)$ にある時、光電子は回転しながら広がるために前方散乱ピーク方向の ϕ は OA の向きから Δ だけ回転する。

軌道角運動量の量子数を l 、その z 成分の量子数（磁気量子数）を m とすると、 m は光電子の z 軸のまわりの角運動量の量子数である。 z 軸のまわりの角運動量 $m\hbar$ を持った光電子の、原子の外側 (r, θ, ϕ) における波動関数 Ψ は、球面調和関数 $Y_l^m(\theta, \phi)$ を使って次式のように書ける。

$$\begin{aligned}\Psi &\propto \frac{e^{ikr}}{r} \times Y_l^m(\theta, \phi) \\ &= \frac{e^{ikr}}{r} P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi} \\ &= \frac{P_l^m(\cos \theta)}{r} e^{i(kr+m\phi)}\end{aligned}\quad (11)$$

ここで、 $P_l^m(\cos \theta)$ はルジャンドル陪関数であり、極角 θ だけの関数である。円偏光励起による遷移では、始状態の l が終状態では ± 1 だけ変化し、 m は左（右）ネジ円偏光のとき $m+1$ ($m-1$) に変わる。始状態が $W 4f$ の場合、始状態の l は 3 なので、終状態の l は 4 または 2 であるが、この実験での終状態の運動エネルギー領域においては、 $l=4$ の確率の方が $l=2$ の確率よりもずっと大きい。さらに、Clebsch-Gordan 係数を考えると、左ネジ円偏光の時は $m=4$ が、右ネジ円偏光の時は $m=-4$ が 1 番強く励起される。

(11) 式で、位相は $i(kr+m\phi)$ で表されるので、位相の等しい所をつないだ面（等位相面）

の式は、 $r = -\frac{m\phi}{k} + C_1$ で表され (C_1 は定数)、

この式は図 2-11 の細い実線と破線のような渦巻きを表す。波の進む向きはこの等位相面に垂直であり、この向きをつないだ線（拡散曲線と呼ぶことにする）は次の式で表される。

$$\phi = -\frac{m}{kr \sin^2 \theta} + C_2 \quad (12)$$

C_2 は定数である。光電子放出原子を O として、散乱原子 A が $z=0$ の面にあるとき、 A 原子を通る拡散曲線を図 2-11 に矢印付きの太い実線で描いてある。また、等位相面で A を通るものを細い実線の渦巻きで、位相がそれと 180° 違う等位相面を破線で示してある。この図を見ると、等位相面が A の所で OA の方向に垂直になっていないので、光電子の進む方向は矢印のように Δ だけずれることが判る。従って、図 2-9 においてピークが回転していたのは、光電子が A 原子に衝突するときに、回転運動によって進む方向が OA を結ぶ直線方向からずれていたためであったことが判る。

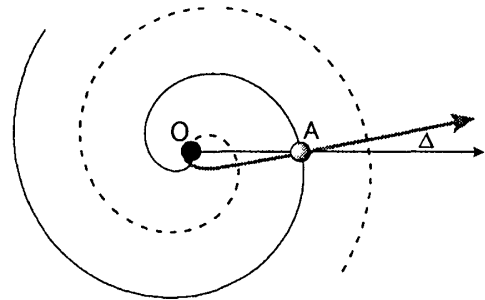


図 2-11 散乱原子 A が $z=0$ の面にあるとき、 A で散乱される光電子は矢印付きの太い実線の向きに拡散する。実線の渦巻きは等位相面で、破線は位相がそれと 180° 違うもの。角運動量 $m=4$ 、運動エネルギー 150 eV 、散乱原子 A は O から $2 \text{ \AA}$ 離れているとして計算してある。

一般に、原子 A の位置が極座標で (R, θ, ϕ) にある時、前方散乱方向と OA 方向とのなす角（ピークの z 軸のまわりの回転角）

Δ は次の式で求められる[8]。

$$\Delta = \tan^{-1} \frac{m}{kR \sin^2 \theta} \cong \frac{m}{kR \sin^2 \theta} \quad (2)$$

この式は、種々の実験結果を良く再現する[8-10]。また詳しい理論計算[11-13]でも同じ式が導かれている。

この回転において、図 2-10 に示すように、ピークの極角 θ は動かずに、方位角だけが Δ だけ回転する。 Δ は m に比例し、 k 、 R 、 $\sin^2 \theta$ に反比例している。まとめると、散乱原子が出射原子から見て (R, θ, Φ) の所にあると、前方散乱のピークは円偏光のスピンの(電場ベクトルの回転方向)の符号(±)に従って、

$$\left(\theta, \phi \pm \frac{m}{kR \sin^2 \theta} \right) \quad (14)$$

の所に現れることになる。 R が判っている時には、 Δ を測定することにより、角運動量 m が測定できることになる。逆に、通常は m が判っているの、結合距離 R が判る事になる。隣の原子の方向は(8)の平均方向 (θ, Φ) で判るので、三次元的な位置 (R, θ, Φ) が詳しい計算を必要としないで直接分かることになる[14]。

ここでは簡単のために終状態の (l, m) を一つだけ考えた。円偏光励起の実験では一つだけが突出する状況はかなり多いが、他の成分が混ざったときには l については干渉的に、 m については非干渉的に平均を取る必要がある。また、パターン全体を定量的に解析するには、全ての (l, m) を取り入れ、散乱振幅の形や多重散乱を適切に取り入れた量子力学的な計算を行う必要がある。

この実験では、非磁性の非光学活性物質において円二色性が測定されている。この原因は、電子の散乱を微視的に見たときには、表面は滑らかではなく、原子の結合方向(散乱の方向)と光の入射方向と電子の観測方向が同一平面上にないからである。このことは、光電子を使って円二色性を研究するときには、ここで述べたような効果を考えなければならない事を意味している。

2.6 立体原子顕微鏡

2.6.1 立体原子顕微鏡

----- フーリエ変換無しで三次元的な実空間の立体構造

原子構造を直接立体的に見ることは、顕微鏡の究極的な目的であるが、未だに実現していない。電子顕微鏡は原子配列の二次元的な投影像を与えるが立体像ではない。走査トンネル顕微鏡 (STM) は表面の原子配列の凹凸像を与えるが、表面原子と下の原子の位置関係はわからない。本研究[15]によって、原子配列の構造が初めて立体的に見えるようになった。

2.6.2 立体視

物体が立体的に配列しているとき、それぞれの物体を左右の目で見ると、観測者から物体までの距離によって左右の目で見る角度が少し違うが、その角度のずれを視差角という。左右の目で見た一組の像を並べたものは立体写真であり、左右それぞれの目で見ることに、もとの立体を三次元的に認識することができる。

視差角 $(\pm \Delta)$ は、観測者から物体までの距離 R に反比例し、遠くのものほど視差角は小さい。図 2-12 の E, F に左右の目があり、 z 軸が頭上になり、 x 軸の方向 $(\theta = 90^\circ, \phi = 0^\circ)$ に顔が向いているとする。極座標表示で $(R, \theta, 0)$ にある物体 A を、E, F にある左右の目で見た時の視差角 Δ は、

$$\Delta = \tan^{-1} \frac{b}{R \sin \theta} \quad (15)$$

で表される。ここで、両目の間隔を $2b$ であるとしている。原子配列について、この関係を満足する一組の写真を、光電子回折の円二色性を利用して得ることができる。

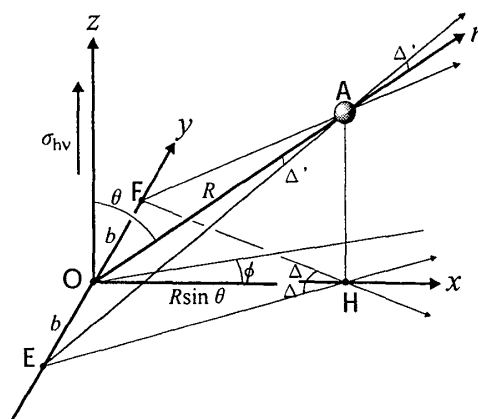


図 2-12 立体写真における物体 A の左右の目の視差角 Δ と距離 R との関係。

2.6.3 測定例

立体写真は、円偏光X線を試料に照射し、ある原子から出てくる光電子の放出角度分布パターンを一組（2枚）測定することによって得られる。測定は、兵庫県にある放射光施設 SPring-8 で作られる円偏光X線を、我々の開発した二次元表示型球面鏡分析器[7]に導入して行われた。この2枚一組の写真は、電場が左および右に回転している円偏光を用いて測定したものである。

図 2-13(a), (b) は W(110) 面の W 原子の $4f$ 軌道から放出された光電子の放出角度分布パターンである。運動エネルギーは 800eV である。(a), (b) は、回転の向きが反対の円偏光を用いて測定したものである。図 2-13 (d) に W 結晶構造を示す。このパターンは、O 原子から出た光電子の放出角度分布を、 $[110]$ 方向（図の上の方）から見てることになる。図 2-13 (a), (b) においては、図 2-13 (d) の原子 A, B, C などによる前方散乱ピークが、図 2-13 (c) の A, B, C などの位置、すなわち図 2-13 (d) に示した $\langle 100 \rangle$, $\langle 111 \rangle$, $\langle 311 \rangle$, $\langle 210 \rangle$ などの結晶軸の方向に観測されている。しかしながら、実測された図 2-13 (a), (b) のピークの位置は、結晶構造から予想される原子のある方向（図 2-13 (c) の A, B, C などの位置）より左右に少しずれていて、そのずれが立体写真の視差角と同じになっている。

2.6.4 立体視の原理

(13) 式と (15) 式を比べると、視差角が R に反比例することは同じであるが、分母の $\sin \theta$ の次数が一つ異なっていることがわかる。しかし、 k や b などは角度によらない定数であるが、磁気量子数 m は光電子の放出角 θ に依存しており、W $4f$ などの場合、ほぼ $\sin \theta$ に比例している[14, 15]。従って、式(13)と(15)は定数倍異なっているだけで同じ式である。その定数倍が倍率になり、ここでの値を計算すると 2×10^{10} 倍になる。現在の最高の電子顕微鏡よりもさらに 2000 倍も大きい。

なぜ立体視ができるかを物理的に言うと次のようになる。角運動量を持つ電子というのは、原子からまっすぐ出るのではなく、少しずれたところから出ることと同じである。衝

突の分野では impact parameter という量で記号 b で表される。運動量に b をかけたものが角運動量である。図 2-11 では、電子が広がる方向の太い矢印を逆に伸ばすと、原子 O のところで少しずれているが、そのずれが b になっていて、その値は角運動量 $m\hbar$ を運動量 $\hbar k$ で割ると求められる。計算すると $0.1 \text{ \AA}$ のオーダーである。これと実際の目の距離数 $c \text{ m}$ の比をとれば、 10^{10} 倍という拡大率が理解できる。

2.6.5 立体原子顕微鏡の装置としての二次元表示型球面鏡分析器

立体原子顕微鏡として用いた装置は、前述の「二次元表示型球面鏡分析器」[7]であり、1章の図2に示した。立体原子顕微鏡としての最適の配置は、図2の $h\nu$ (circular) ように二次元表示型球面鏡分析器にすれすれに円偏光を入射して測定するものである。このとき m の放出角依存性がほぼ $\sin \theta$ に比例して、歪みの無い立体像が得られる。

他の二次元表示型分析装置でも測定は可能であるが、この分析器の場合にのみ像の歪みが無いので、歪みを補正したり複雑な計算を必要とせずに立体写真が直接得られる。

現在は一枚の画像を測定するのに 15 分程度かかっているが、将来、円偏光の強度が強くなれば 100 分の 1 秒程度の時間での測定も可能となろう。回転の向きも高速で変化することができるようになるので、計算を必要としない二次元表示型球面鏡分析器を用いると、実時間測定も可能になるであろう。

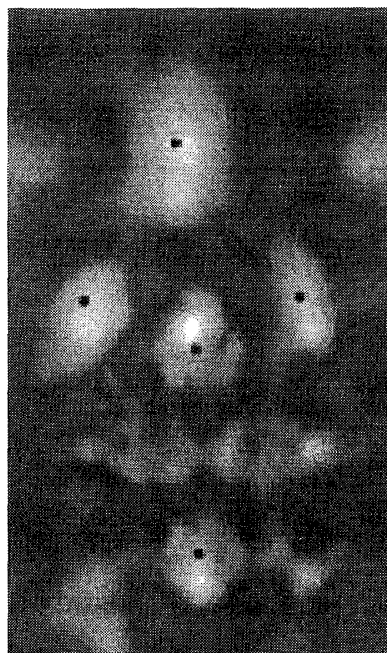
応用としては、分子の中や周りでの原子の動きを見る研究、例えばヘモグロビンの Fe 原子への酸素分子の吸着などの直接立体的観測などがあげられる。原子の動きを見ながらの新機能材料（例えば超伝導物質）の開発や、触媒反応機構の解明など、応用物理・化学分野への応用が期待できる。

また、円偏光で励起された光電子は、放出角度を選ぶとスピンの揃うので、ピークの強度の円二色性から、隣の原子のスピンの向きや大きさを決めることができる。

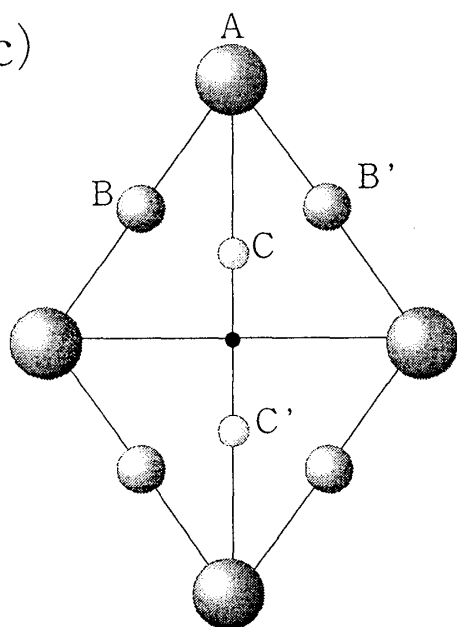
(a)



(b)



(c)



(d)

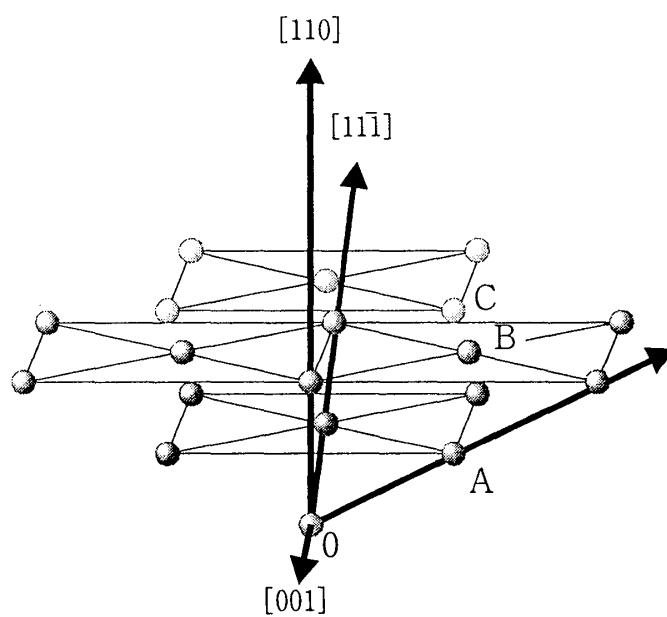


図2-13 W (110) 結晶の(a) 左目用と(b) 右目用の立体写真。
(c)はイメージされる原子配列構造を示す。この立体写真は、(d)の
O原子からA, B, C等の原子を見ていることになる。

最後に、これらの研究は、東京大学理学部の井野正三先生、大阪大学基礎工学部の菅滋正先生のグループ、米国バークレーにあるALSでのFadley教授のグループ、および奈良先端科技大の大門研究室の諸氏らとの共同研究の成果です。また、「二次元表示型球面鏡分析器」は株式会社島津製作所が作成しました。これらの共同研究者に感謝いたします。

[2章の引用文献]

- [1] C.S.Fadley: Synchrotron Radiation Research: Advances in Surface Science (Plenum press, New York, 1990).
- [2] H. Daimon, R. Ynzunza, F.J. Palomares, H. Takagi, and C.S. Fadley, Surf. Sci. 408 (1998) 260.
- [3] H. Daimon, R.X. Ynzunza, F.J. Palomares, E.D. Tober, Z.X. Wang, A.P. Kaduwela, M.A. Van Hove, and C.S. Fadley, Phys. Rev. B58 (1998) 9662.
- [4] 大門寛, 放射光 13, (2000) 165
- [5] J.J. Barton: Phys. Rev. Lett. 67, 3106 (1991).
- [6] H. Takagi, H. Daimon, F. J. Palomares, C. S. Fadley, Surf. Sci. 470 (2001) 189.
- [7] H. Daimon, Rev. Sci. Instrum. 59 (1988) 545. [Erratum: Rev. Sci. Instrum. 61 (1990) 205.]
- [8] H. Daimon, T. Nakatani, S. Imada, S. Suga, Y. Kagoshima, and T. Miyahara, Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) L1480.
- [9] H. Daimon, R.X. Ynzunza, F.J. Palomares, E.D. Tober, Z.X. Wang, A.P. Kaduwela, M.A. Van Hove, and C.S. Fadley, Phys. Rev. B58 (1998) 9662.
- [10] K. Enomoto, Y. Miyatake, K. Fukumoto, A. Kobayashi, K. Hattori, H. Daimon, M. Kotsugi, S. Suga, T. Nakatani, T. Matsushita, Surf. Rev. Lett. 7, (2000) 643.
- [11] A.P. Kaduwela, H. Xiao, S. Thevuthasan, C.S. Fadley, and M.A. Van Hove, Phys. Rev. B 52 (1995) 14297.
- [12] P. Rennert, A. Chasse, T. Nakatani, K. Nakatsuji, H. Daimon, and S. Suga, J. Phys. Soc. Jpn. 66 (1997) 396.
- [13] A. Chasse and P. Rennert, Phys. Rev. B 55 (1997) 4120.
- [14] H. Daimon, S. Imada, S. Suga, Surf. Sci., 471(2001) 143.

- [15] H. Daimon, Phys. Rev. Lett. 86, (2001) 2034.