

## 内殻励起をともなう非弾性散乱をもちいた電子構造異方性解析

## Observation of Anisotropy of Electronic Structures by Using Anisotropy of Inelastic Scattering Accompanied by Inner-Shell Excitation

齋藤 晃

Koh Saitoh

名古屋大学エコトピア科学研究所

**要旨** 本稿では、電子線エネルギーフィルターをもちいて得た2次元非弾性散乱分布からフェルミレベル近傍の非占有状態の電子軌道の異方性を解析する手法を紹介する。まず、電子軌道の異方性が非弾性散乱図形にどのように現れるかを、グラファイトの  $|1s\rangle \rightarrow |\pi^*\rangle$  遷移をともなう非弾性散乱図形を例に挙げて解説し、われわれが行っている部分状態密度解析法を紹介する。この手法では、エネルギー損失を変化させながら取得した一連の内殻励起非弾性散乱図形に対して、励起終状態として可能な電子軌道をもとに計算した散乱図形を基底関数として成分分離を行い、部分EELSスペクトルを取得する。最後に、本手法の応用例として、カーボンナノチューブおよび超伝導物質  $\text{MgB}_2$  における  $\sigma, \pi$  成分の部分EELSスペクトルの取得について、および高温超伝導体  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  における  $d$  ホールの異方性の解析について紹介する。

**キーワード**：電子線非弾性散乱，角度分解EELS，エネルギー選択回折，電子軌道異方性，部分状態密度

## 1. はじめに

銅酸化物高温超伝導体における  $\text{CuO}_2$  面上の  $d$  電子，強相関遷移金属酸化物における軌道配向秩序，グラフェン等の低次元系におけるディラック粒子など，特異な物理現象が電子構造の異方性と絡み合う例が数多くみられる。固体のさまざまな物性の発現にはフェルミレベル近傍の電子が重要な役割を担っているため，それらの電子構造の異方性を明らかにすることは極めて重要である。電子構造の異方性を観察する手法としては，偏極X線吸収，共鳴X線非弾性散乱，角度分解光電子分光，角度分解電子エネルギー損失分光（EELS）などがあり，目的や試料の状態に応じて使い分けられている。なかでも角度分解EELSは，電子顕微鏡の高空間分解能ミクロスコピーおよびディフラクトメトリーの機能を利用しながら，試料の数10ナノメートルの領域を選択してデータ取得ができるため，ナノ材料に対する極めて強力な分析手段である。

角度分解EELSは，そのデータ取得法により2つに分類される。ひとつは，対物絞り等で特定の運動量移送 ( $\mathbf{q}$ ) のみを選択してEELSスペクトルを取得する方法である<sup>1~6)</sup>。この方法は，結像機能をもたない分光専用器でも行うことができるため，簡便な方法として以前より用いられてきた。分光器のエネルギー分解能をそのまま生かしてEELSスペクトルを取得できるという利点があるものの，角度分解能が低く，

$\mathbf{q}$  依存性の定量解析には適していない。

角度分解EELSを行うもうひとつの方法は，結像機能の付いた分光器をもちいる手法である。LeapmanらはWienフィルターをラインフォーカス条件，すなわちエネルギー分散方向と垂直方向に  $\mathbf{q}$  空間（の1次元方向）が結像する条件に調整し，グラファイトおよび六方晶BNの  $\pi^*$  および  $\sigma^*$  軌道の異方性に起因するEELSスペクトルの異方的  $\mathbf{q}$  依存性を観察した<sup>7)</sup>。その後，Bottonらは，エネルギーフィルター装置をもちいて特定のエネルギー損失電子による2次元非弾性散乱強度分布を観察する手法を報告した<sup>8)</sup>。彼らは，電子線の入射方向から  $c$  軸が傾斜したグラファイト試料をもちいて， $K$  殻励起をともなう非弾性散乱の  $\mathbf{q}$  依存性が，終状態の異方性を反映して異方的になることを観察した。この方法は絞り法やラインフォーカス法に比べてエネルギー分解能は低いものの，高い2次元角度分解能を有するため  $\mathbf{q}$  依存性の定量解析に極めて有効である。

本稿では，エネルギーフィルターをもちいて得た2次元非弾性散乱分布からフェルミレベル近傍の非占有状態の電子軌道の異方性を解析する手法を紹介する。まず非弾性散乱断面積の導出を行い，電子軌道の異方性が非弾性散乱図形にどのように現れるかを示す。その後，われわれが行っている部分状態密度解析法を紹介し，それを適用した例<sup>9~11)</sup>を紹介する。

## 2. 内殻電子励起をともなう非弾性散乱

試料に入射した高速電子が試料のさまざまな素励起をともなう非弾性散乱する場合，その非弾性散乱の微分散乱断面積は第一Born近似で以下のように表される<sup>12,13)</sup>。

〒464-8603 名古屋市千種区不老町  
TEL/FAX: 052-789-3596  
E-mail: saito@esi.nagoya-u.ac.jp  
2012年11月1日受付

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE}(\mathbf{q}, E) \propto \frac{1}{q^4} | \langle f | \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) | i \rangle |^2 \quad (1)$$

ここで、 $\mathbf{q}$  は入射電子線から試料への運動量移送であり、 $|i\rangle$  および  $|f\rangle$  は素励起の始状態および終状態である。内殻電子励起の場合、始状態は  $|1s\rangle$ ,  $|2p_x\rangle$  など原子軌道の波動関数と近似できるため、微分散乱断面積の  $\mathbf{q}$  依存性の異方性から終状態の異方性が抽出できる。高速電子の入射波数ベクトル  $\mathbf{k}_0$ 、散乱後の波数ベクトル  $\mathbf{k}'$  および運動量移送  $\mathbf{q} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}'$  の幾何学的関係を図 1 (a) および 1 (b) に示す。エネルギー損失  $E = \hbar^2(k_0^2 - k'^2)/2m$  での非弾性散乱過程に対して、散乱電子の波数ベクトル  $\mathbf{k}'$  の終点は半径  $k' = |\mathbf{k}'|$  の球面  $S'$  を描く。運動量移送  $\mathbf{q}$  の始点を原点  $O$  に平行移動すると、そ

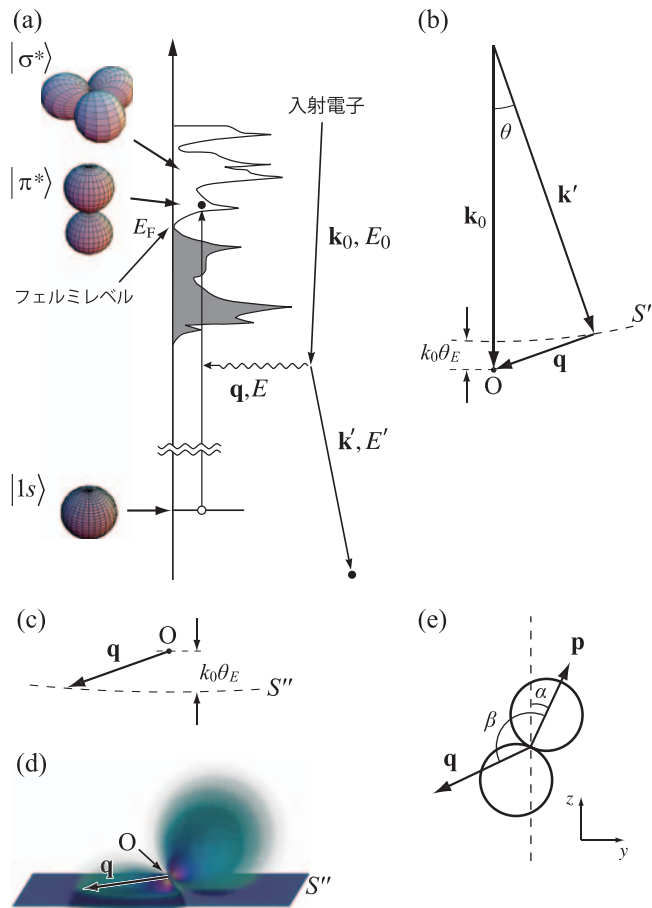


図 1 (a) 内殻励起をともなう電子線非弾性散乱の模式図。ここではグラファイトの C-K 殻励起をともなう非弾性散乱過程を示している。(b) 散乱の波数ベクトルの幾何学的関係。(c) 運動量移送  $\mathbf{q}$  の始点を原点  $O$  に平行移動したとき、その終点が描く軌跡は原点から  $k_0\theta_E$  だけ離れた球面  $S''$  となる。(d) 非弾性散乱の散乱因子  $\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE}(\mathbf{q}, E)$  の 3 次元分布と実験で得られる非弾性散乱図形の関係。非弾性散乱図形は  $S''$  による断面として与えられる。(e) 運動量移送  $\mathbf{q}$  と  $p$  軌道の極大方向  $\mathbf{p}$  の方位関係。

の終点の軌跡は、原点  $O$  から  $k_0\theta_E$  だけ入射波数ベクトル方向にずれた球面  $S''$  を描く (図 1 (c))。ここで  $\theta_E$  は特性角と呼ばれ  $\theta_E = E/2\gamma E_0$  ( $\gamma$  は相対論補正因子  $\sqrt{1-(v/c)^2}$ ,  $E_0$  は入射電子のエネルギー) で与えられる。このことから、実験で得られるエネルギー選択非弾性散乱図形は、3次元  $\mathbf{q}$  空間の関数である  $\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE}(\mathbf{q}, E)$  の球面  $S''$  による断面として得られることがわかる (図 1 (d))。この状況は、弾性散乱の回折図形が結晶構造因子の Ewald 球による断面として与えられることに対応している。

$\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} \ll 1$  であることおよび始状態と終状態の直交性から、式 (1) は双極子遷移の形に書き換えられる。

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE}(\mathbf{q}, E) \propto \frac{1}{q^4} | \langle f | i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} | i \rangle |^2 \quad (2)$$

たとえば炭素 K 殻励起の場合、始状態が  $s$  対称性を有するため、終状態は  $p$  状態のみが許される。1s および 2p 状態の原子軌道の波動関数をもちいて式 (2) を計算すると、以下の式が得られる (付録参照)。

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE}(\mathbf{q}, E) \propto \frac{1}{q^4} (\mathbf{q} \cdot \mathbf{p})^2 = \frac{p_z^2}{q^4} = \frac{1}{q^2} \cos^2 \beta \quad (3)$$

ここで  $\mathbf{p}$  は  $p$  軌道の振幅が最大となる方向を指す単位ベクトルであり、 $\beta$  は運動量移送  $\mathbf{q}$  と  $\mathbf{p}$  のなす角である (図 1 (e) 参照)。

図 2 (a), 2 (b), 2 (c), 2 (d), 2 (e) および 2 (f) は、始状態および終状態をそれぞれ  $s$  軌道および  $p$  軌道とし、 $q_h$  軸を回転軸としてそれぞれ  $\alpha = 0^\circ, 30^\circ, 60^\circ, 90^\circ, 120^\circ$  および  $150^\circ$  として計算した非弾性散乱図形である。入射電子線のエネルギーを 300 keV、エネルギー損失を 300 eV とした。相対論効果は Fano の因子<sup>14,15</sup> を乗じることにより取り入れている。 $\alpha = 0^\circ$  でみられる等方的なピークが、 $\alpha$  が増大するにしたがって  $q_h$  方向にずれて異方的となる。 $\alpha = 60^\circ$  ではメインピークの下方に 2 つ目のピークがみられ、 $\alpha = 90^\circ$  で 2 つのピークが対

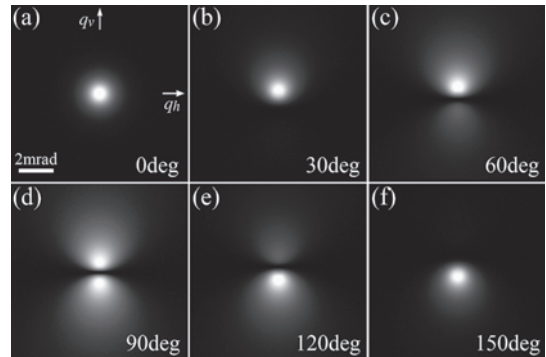


図 2 始状態および終状態をそれぞれ  $s$  軌道および  $p$  軌道として計算した非弾性散乱図形。右下の角度は  $p$  軌道の振幅が最大となる向き  $\mathbf{p}$  と電子線入射方向  $\mathbf{k}_0$  のなす角度を表す。 $p$  軌道の回転軸は水平方向である。

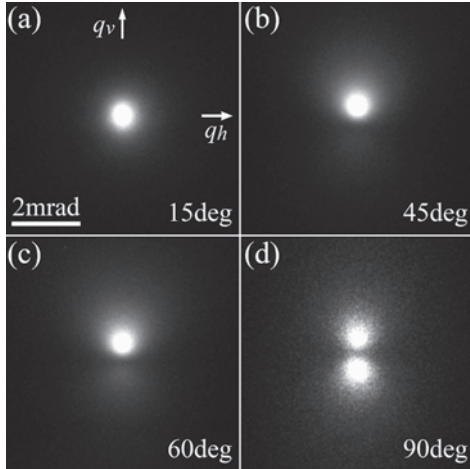


図3 グラファイト試料から得た1sから $\pi^*$ への励起をともなう非弾性散乱図形. 右下の角度はグラファイトのc軸と電子線の入射方向のなす角度を表す.

称になる.  $\alpha = 90^\circ$  を超えると下側のピークが増大し, 上側のピークが減少する. さらに  $\alpha$  を増大させると, 下側のピークのみとなり,  $\alpha = 180^\circ$  では,  $\alpha = 0^\circ$  と同じ強度分布となる.

図3(a), 3(b), 3(c) および 3(d) は, グラファイト試料から得た1sから $\pi^*$ への励起をともなう非弾性散乱図形である. それぞれ $\pi^*$ 軌道が $\alpha = 15^\circ, 30^\circ, 45^\circ$  および  $90^\circ$  となるように試料を傾斜して得た. 図2のシミュレーションでみられた特徴がみられることがわかる.

### 3. 解析手法

実験で得られる非弾性散乱図形は, 式(3)で与えられる非弾性散乱断面積とバックグラウンドの和であると考えられる. もし同じエネルギー損失で遷移する終状態が複数存在していれば, 非弾性散乱図形はそれらの重ね合わせとなるであろう. 本研究ではそれらの干渉を無視してインコヒーレントな和とする. 例えば, グラファイトのK殻励起の場合, 1s始状態からの終状態として可能な状態は $\sigma^*$ 状態および $\pi^*$ 状態があるが, 非弾性散乱図形は以下のような線形結合で表されると考える.

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = a_\sigma \left. \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right|_{s \rightarrow \sigma} + a_\pi \left. \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right|_{s \rightarrow \pi} + b(\mathbf{q}, E) \quad (4)$$

ここで,  $b(\mathbf{q}, E)$  はバックグラウンドである.

バックグラウンド  $b(\mathbf{q}, E)$  は, 吸収端より低いエネルギー損失でみられる非弾性散乱図形 (プレッジ図形) と同じ  $\mathbf{q}$  依存性を有する成分と  $\mathbf{q}$  依存性のない平坦な成分を仮定した. 本研究では  $\mathbf{q}$  依存性を有する成分として, 吸収端より数10 eV低い領域で得た非弾性散乱図形にべき型 ( $AE^{-\nu}$ ) の減衰因子を与えてもちいた<sup>14)</sup>. バックグラウンドの平坦成分は, CCDカメラの平坦なノイズ等を除去するために導入した.

パラメーターの決定には, 以下で定義される残差自乗和を

最小にするよう非線形最小自乗フィッティング法を用いた.

$$\chi^2 = \sum_i \frac{(I_i^{\text{exp}} - I_i^{\text{sim}})^2}{w_i^2}, \quad (5)$$

ここで,  $I_i^{\text{exp}}$ ,  $I_i^{\text{sim}}$  および  $w_i$  は  $i$  番目の画素の実験強度, 計算強度および  $i$  番目のデータの標準偏差である. 検出器での電子計測をPoisson過程と仮定して  $w_i$  は  $\sqrt{I_i^{\text{exp}}}$  で与えた.  $\chi^2$  の積算範囲は, 周囲のBraggスポットの裾野からの影響がないよう最隣接Braggスポットまでの半分とした. たとえば,  $\text{MgB}_2$  の場合, この値は約6 mradであり, その内側には10000点以上の画素が含まれる.

## 4. 実験

非弾性散乱図形の取得には, オメガフィルターを搭載した透過電子顕微鏡 JEOL JEM-2010FEF および GIF を搭載した透過電子顕微鏡 FEI Tecnai G30 Polara をエネルギー選択回折モードで使用した. 加速電圧は100 kV ~ 300 kV とした. エネルギー選択幅を1 ~ 5 eV とし, 各吸収端でエネルギー損失を1 ~ 5 eV ステップで変化させながら非弾性散乱図形を取得した. 非弾性散乱図形の取得には, 画素数  $1024 \times 1024$  のCCDカメラを  $512 \times 512$  にビニングしてもちいた. 各図形の撮影時間は30秒とした. 散乱角の較正には同じカメラ長で撮影した弾性散乱の回折図形に見られる回折点の位置をもちいた. 試料は, 多層カーボンナノチューブ,  $\text{MgB}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuCa}_2\text{O}_8$  をもちいた. いずれも, 乳鉢で粉碎し, エタノール中に分散させたのち, マイクログリッドに滴下し, 電顕試料とした.

## 5. 電子軌道異方性の定量解析

### 5.1 カーボンナノチューブ

カーボンナノチューブ (CNT) は, グラフェンが筒状になった構造をしている. 電子構造は基本的にグラファイトと同じであり, 各C原子の2s,  $2p_x$  および  $2p_y$  電子は  $sp^2$  混成軌道を形成し, 隣接C原子と $\sigma$ 結合を形成している. 残された  $2p_z$  電子は振幅極大方向をシート垂直方向に向け,  $\pi$ 結合を形成する.  $\sigma$ 軌道はグラフェンシートに平行に,  $\pi$ 軌道はシートに垂直方向に配向しているため, シートが筒状に丸まっていることに対応して, 軌道の向きはチューブ軸の周りで回転している.

$p_z$  軌道 ( $\pi$ 軌道) は, 図4(a)に示したようにチューブの中心から放射状に配向している. チューブ軸に沿う方向を  $x$  軸とすれば,  $p_z$  軌道の向き  $\mathbf{p}$  は図1(c)の  $\alpha$  をもちいて  $\mathbf{p} = (0, \sin\alpha, \cos\alpha)$  と表せる.  $\pi$ 軌道への遷移をともなう非弾性散乱図形は,  $\alpha$  を  $0^\circ$  から  $360^\circ$  まで変化させながら得られる非弾性散乱図形の和になる.

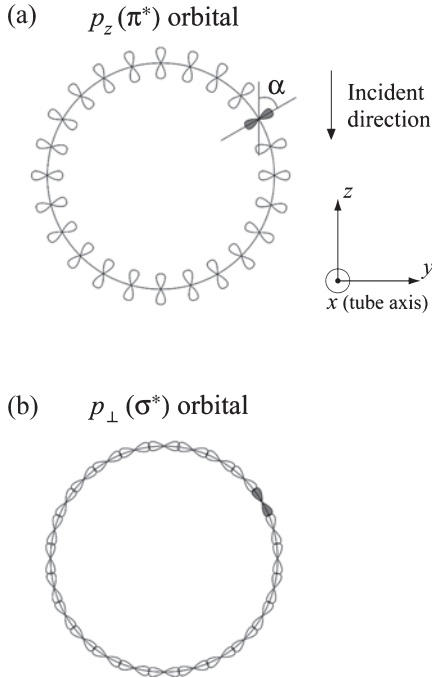


図4 カーボンナノチューブのチューブ軸方向から投影した $\pi$ 軌道 (a) および $\sigma$ 軌道 (b) の配列の模式図.

$$\begin{aligned}
 \frac{d^2\sigma_\pi}{d\Omega dE} &\propto \int_0^{2\pi} \frac{(\mathbf{q}\cdot\mathbf{O})^2}{q^4} d\alpha \\
 &= \frac{1}{q^4} \int_0^{2\pi} (q_y \sin\alpha + q_z \cos\alpha)^2 d\alpha \\
 &= \pi \frac{q_y^2 + q_z^2}{q^4} \\
 &= \pi \frac{\theta_y^2 + \theta_z^2}{k_0^2 (\theta_x^2 + \theta_y^2 + \theta_z^2)^2} \quad (4)
 \end{aligned}$$

$\sigma$ 軌道には $s$ ,  $p_x$  および  $p_y$  が含まれるが,  $K$ 殻励起の場合, 双極子近似から $s$ 軌道は終状態として無視でき,  $p_x$  および  $p_y$  への遷移のみを考慮すればよいことになる.  $p_x$ 軌道の向きはチューブ面上のどの位置でも $\mathbf{p}=(1, 0, 0)$ で一定であるため,  $p_x$ への遷移をともなう非弾性散乱図形は以下の積分で得られる.

$$\begin{aligned}
 \frac{d^2\sigma_{px}}{d\Omega dE} &\propto \int_0^{2\pi} \frac{(\mathbf{q}\cdot\mathbf{O})^2}{q^4} d\alpha \\
 &= \frac{1}{q^4} \int_0^{2\pi} q_x^2 d\alpha \\
 &= 2\pi \frac{q_x^2}{q^4} \\
 &= \pi \frac{2\theta_x^2}{k_0^2 (\theta_x^2 + \theta_y^2 + \theta_z^2)^2} \quad (5)
 \end{aligned}$$

また,  $p_y$ への遷移をともなう非弾性散乱図形は,  $p_z$ と同様にチューブ表面に沿って $x$ 軸のまわりに回転しているため(図4(b)参照), 式(4)と一致することがわかる. したがっ

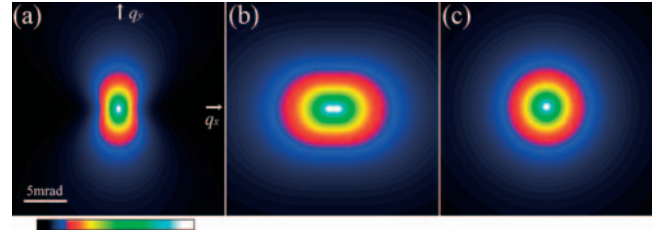


図5 式(4)および(6)で与えられる非弾性散乱図形の強度分布. (a)  $1s$  から $\pi^*$ への遷移をともなう非弾性散乱図形. (b)  $1s$  から $\sigma^*$ への遷移をともなう非弾性散乱図形. (c) (a)と(b)の和の図形. 等方的な強度分布を示している.

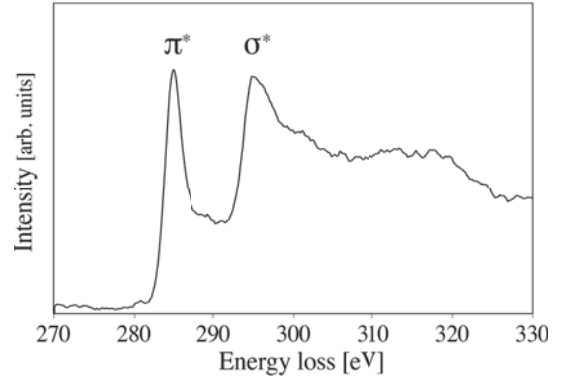


図6 カーボンナノチューブのC-K殻励起EELSスペクトル.

て,  $\sigma$ 軌道への遷移をともなう非弾性散乱図形は, 式(4)と式(5)の和で与えられる.

$$\frac{d^2\sigma_\sigma}{d\Omega dE} \propto \frac{2\theta_x^2 + \theta_y^2 + \theta_z^2}{(\theta_x^2 + \theta_y^2 + \theta_z^2)^2}. \quad (6)$$

となる.

図5(a)および5(b)は, 式(4)および(6)で与えられる非弾性散乱図形の強度分布である. ここで, CNTのチューブ軸は水平方向とした. 式(4)および(6)の和は, 図5(c)で与えられるような等方的な強度分布である. このことは,  $|p_x\rangle + |p_y\rangle + |p_z\rangle$ が球対称の分布を示すことと符号する.

図6はCNTのC-K殻励起EELSスペクトルである. 285 eVに $1s$ から $\pi^*$ への遷移による鋭いピークを示し, 296 eVに $1s$ から $\sigma^*$ への遷移によるピークがみられる. 図7(a), 7(b), 7(c)および7(d)は, それぞれエネルギー損失275 eV, 285 eV, 293 eVおよび297 eVで得た非弾性散乱図形である. チューブ軸は $q_h$ 方向(図の水平方向)に平行である. エネルギー損失275 eVの図形は, 非常に弱い等方的なピークを示している. エネルギー損失285 eVでの図形は,  $q_z$ 方向への伸びおよび $q_h$ 方向にくびれを示し, 明瞭な異方性を有している. エネルギー損失293 eVでの図形は, ふたたび等方的な強度分布を示している. 矢印で示す弱いピークはグラファイトの0002回折点である. エネルギー損失297 eVでの図形は,  $q_h$ 方向に沿った伸びを示している.  $(q_h, q_v) = (0, 0)$ にみられるピークは, どの図形でもチューブ軸に平行および

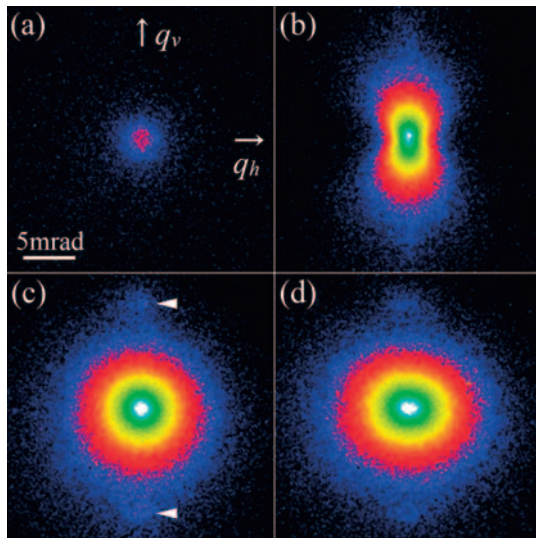


図7 カーボンナノチューブからエネルギー損失 275 eV (a), 285 eV (b), 293 eV (c) および 297 eV (d) で得た非弾性散乱図形. チューブ軸は図の水平方向を向いている.

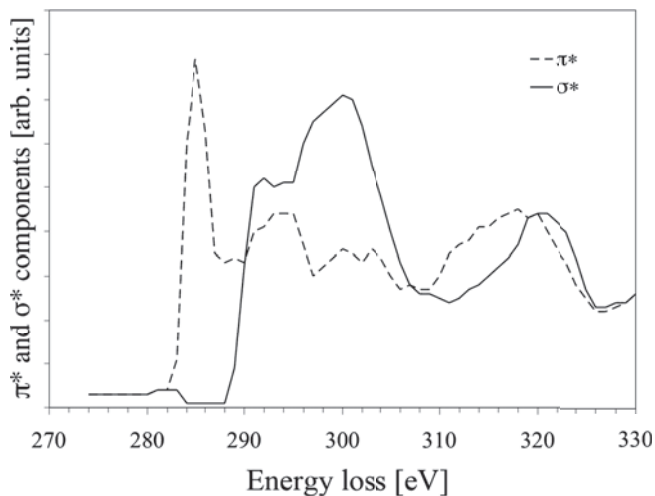


図8 本手法で得たカーボンナノチューブの部分 EELS スペクトル.

垂直な鏡映対称を示している. これは入射方向からみた  $\sigma$  軌道および  $\pi$  軌道の投影対称性を反映している. 実際, この実験では CNT 試料のチューブ軸が電子線入射方向にほぼ垂直であり, したがって  $\sigma$  軌道および  $\pi$  軌道は入射方向に対して鏡映対称をもつように配向している.

CNT の C-K 殻励起において終状態は  $\sigma$  状態と  $\pi$  状態が可能であるため, (6) 式と同様の式を仮定し, 線形結合係数  $a_\sigma$ ,  $a_\pi$  およびバックグラウンドを非線形最小自乗フィッティングにより決定した. エネルギー損失 285 eV から 330 eV までの散乱図形に対して定量解析を行い,  $\sigma$  成分および  $\pi$  成分の線形結合係数を決定した結果を図 8 に示す. ここで  $\sigma^*$  成分および  $\pi^*$  成分はそれぞれ実線および破線で表した. この実線および破線のプロファイルは, C-K 殻から  $\sigma^*$  状態および  $\pi^*$  状態への遷移をともなう非弾性散乱断面積をエネル

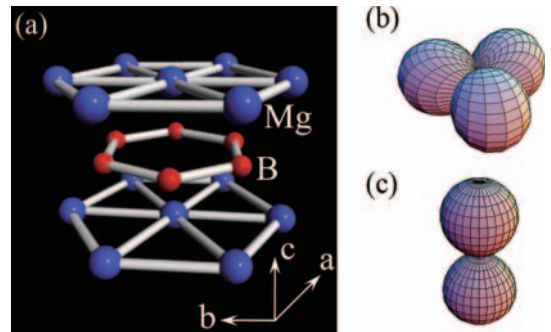


図9 MgB<sub>2</sub> の結晶構造 (a), B の *sp* 電子による  $\sigma$  軌道 (b) および  $\pi$  軌道 (c).

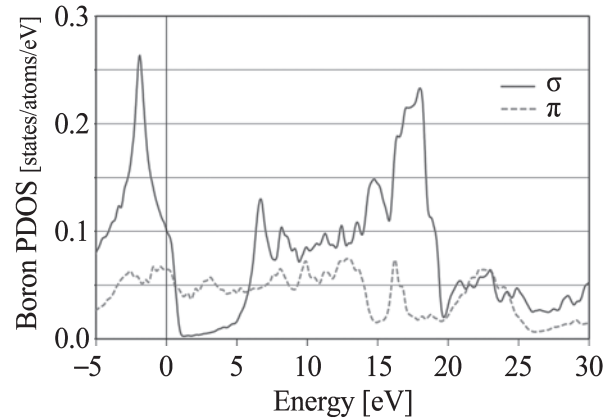


図10 第一原理計算で得た MgB<sub>2</sub> の  $\sigma$  および  $\pi$  状態の部分状態密度.

ギー損失の関数として表したものであり, 部分 EELS スペクトルと呼ばれるものである. この部分 EELS スペクトルは  $\sigma$  状態および  $\pi$  状態の部分状態密度 (pDOS) が多重非弾性散乱等の効果で変調されたものと考えられる. 実際, 今回得た部分 EELS スペクトルは, 吸収端の立ち上がりから 20 eV 程度までの範囲については, グラファイトの電子構造の理論計算と非常に良い一致を示している<sup>16,17</sup>. 294 eV より大きいエネルギー損失ではプラズモン等が関係する多重非弾性散乱過程が関与していると考えられる<sup>18</sup>. ただし, プラズモン励起をともなう多重非弾性散乱は, 内殻励起と比べて角度広がり小さいため, 散乱強度分布をそれほど大きく変化させない<sup>19</sup>. さらに詳細な解析には, 励起状態を考慮して計算した pDOS との比較が必要であろう.

## 5.2 超伝導体 MgB<sub>2</sub>

MgB<sub>2</sub> は, 2001 年に秋光らのグループにより  $T_c = 39\text{K}$  で超伝導転移を示すことが発見され, 金属系で最も高い超伝導転移温度を示す物質として注目された<sup>20</sup>. 六方晶系に属しており (図 9 参照), フェルミ準位付近の *p* 状態の異方性が理論計算および実験により示唆されている<sup>21,22</sup>. 図 10 はスピン軌道相互作用を取り入れていない GGA 交換相関ポテンシャルをもちいた VASP<sup>23</sup> をもちいて計算した MgB<sub>2</sub> の  $\sigma$  および  $\pi$  状態の部分状態密度 (pDOS) である. フェルミ面近傍の

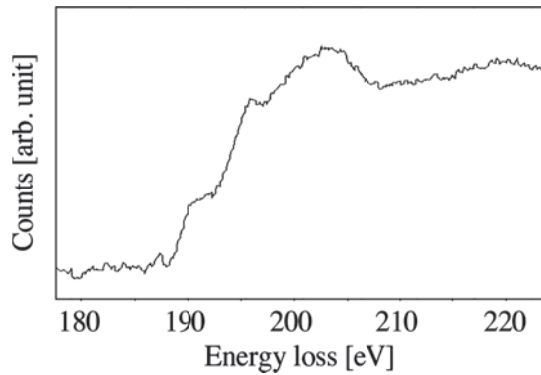


図 11 MgB<sub>2</sub> の B-K 殻励起 EELS スペクトル.

状態密度は、おもに B の  $2s$ ,  $2p_x$  および  $2p_y$  電子による  $sp^2$  混成軌道による  $\sigma$  バンドと  $p_z$  による  $\pi$  バンドから構成されている。  $\sigma$  バンドはフェルミレベル上に幅 5 eV のギャップを形成しているのに対し、  $\pi$  軌道はフェルミレベル近傍で一様に広がった金属的な特徴を示している。 キャリアドーピングにもとづく研究により、非占有  $\sigma$  バンドが MgB<sub>2</sub> の超伝導の発現に重要な役割を担っていることが示唆されている。 これまで角度分解 EELS をもちいた研究がいくつか報告され、電子構造の異方性についての議論がなされている<sup>24~27</sup>。

図 11 は、非弾性散乱図形を取得した入射条件で得た MgB<sub>2</sub> の B-K 殻励起 EELS スペクトルである。 EELS スペクトルは 189 eV に最初の立ち上がり、190 eV から 192 eV に低いプラトー、193 eV に第 2 の立ち上がり、196 eV から 208 eV にわたり緩やかなピークを示している。 計算した pDOS との比較から、189 eV の立ち上がり部分は、  $\sigma(p_x p_y)$  状態および  $\pi(p_z)$  状態の両方が寄与しており、196 eV からの低いプラトーは  $\pi(p_z)$  状態、また 205 eV 付近の緩やかなピークは  $\sigma(p_x p_y)$  状態がおもに寄与していると考えられる。

図 12 (a), 12 (b), 12 (c) および 12 (d) はそれぞれエネルギー損失 180 eV, 190 eV, 198 eV および 204 eV で撮影した MgB<sub>2</sub> の非弾性散乱図形である。 180 eV での図形は、  $(q_v, q_h) = (0, 0)$  の位置に弱い等方的なピークを示している。 エネルギー損失 190 eV の図形は中心のピークは  $q_v$  方向に伸びており、内殻励起の終状態がおもに  $\pi$  対称性を有していることを示している。 エネルギー損失 198 eV の図形は中心のピークは等方的であり、内殻励起の終状態は  $\sigma$  状態および  $\pi$  状態が同じ割合だけ含まれていることを示唆している。 エネルギー損失 204 eV の図形は中心のピークがわずかに  $q_h$  方向に伸びており、励起終状態がおもに  $\sigma$  対称性を有していることを示唆している。

各終状態中の  $\sigma$  状態および  $\pi$  状態の量を表す係数を、最小自乗フィッティングをもちいて決定した。 最小自乗フィッティングにもちいたデータは散乱角が 5.8 mrad 以下の領域である。 この中に含まれるデータ点、すなわち CCD の画素数は 11304 点である。 この半径は最近接の Bragg 反射からの裾引きの影響がないよう最近接 Bragg 角の半分とした。

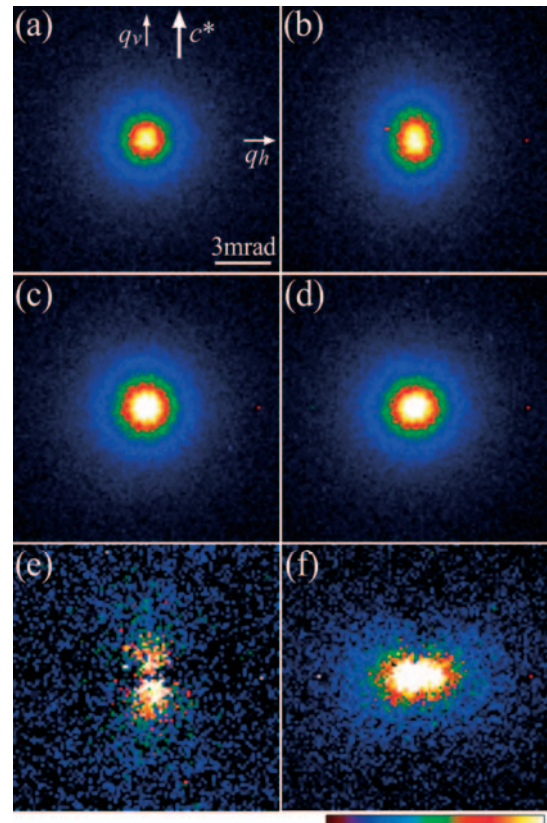


図 12 エネルギー損失 180 eV (a), 190 eV (b), 198 eV (c) および 204 eV (d) で撮影した MgB<sub>2</sub> の非弾性散乱図形. (e) 190 eV の図形からプレエッジ図形を引いたもの. (f) 204 eV の図形からプレエッジ図形を引いたもの.

図 13 (a) は決定したパラメーターをエネルギー損失量の関数としてプロットしたものの、すなわち部分 EELS (pEELS) スペクトルである。  $\sigma$  成分は 189 eV に立ち上がりを示し、191 eV までに低いプラトーを示し、195 eV から 206 eV に高いプラトーを示す。  $\pi$  成分は 189 eV に同様の立ち上がりを示し、今回の測定範囲にわたり比較的一定のスペクトル強度を示している。 スペクトルの立ち上がり付近では  $\pi$  成分が  $\sigma$  成分より大きいものの、エネルギー損失 193 eV 以上では  $\pi$  成分が  $\sigma$  成分より小さい。 この特徴は計算で得た pDOS とよく一致している。

つづいて、試料を  $[11\bar{2}0]$  入射から傾斜し、動力学回折効果が強く現れない入射条件で同様の解析を行った。 図 13 (b) は、そのオフチャネリング条件で得た pEELS スペクトルである。 スペクトル形状の基本的な特徴は図 7 (a) と同じであるが、  $\sigma$  スペクトルの立ち上がりの位置に小さなピークがみられる。 計算でもとめた  $\sigma$  状態の pDOS にもフェルミレベル直上に幅 0.8 eV の非占有  $\sigma$  状態が存在しており、これとよく対応している。 チャネリング条件による pEELS スペクトルの変化は、多重散乱の低減によるものと考えられる。 実際、MgB<sub>2</sub> の低次の反射の消衰距離は 20 nm 程度である。 また、  $[11\bar{2}0]$  や  $[10\bar{1}0]$  などの低次の晶帯軸入射での動力学計算から、低次の反射強度が厚さの増大にともない激しく

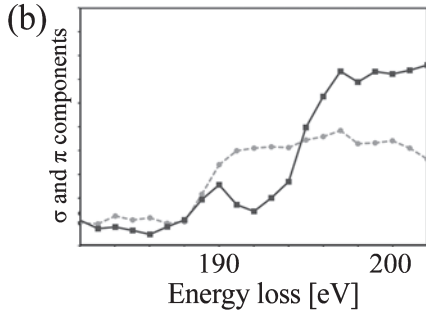
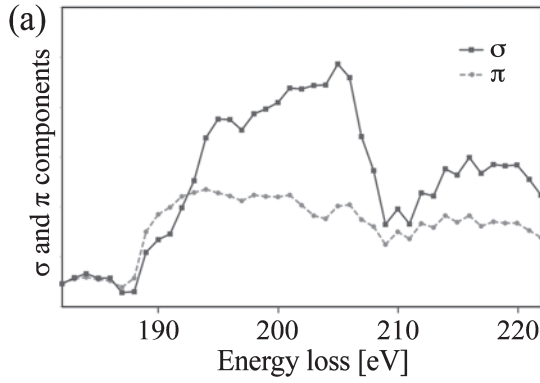


図 13 非弾性散乱図形の成分分離して得た部分 EELS スペクトル. (a)  $[11\bar{2}0]$  入射. (b) オフチャンネルリング条件.

振動することが確認できる. そのような動力学回折効果が非弾性散乱強度を再分配させ, 散乱図形に現れる  $\sigma$  成分の検出を困難にしていると考えられる.

### 5.3 高温超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  は, 銅酸化物高温超伝導体である. 図 14 (a) にその結晶構造を示す<sup>28)</sup>. 結晶構造は層状ペロブスカイト構造と呼ばれるものであり, Cu と O が 2 次元正方格子を組んだ  $\text{CuO}_2$  面を有している. Cu の  $d$  電子が超伝導の発現に重要な役割を担っていると考えられており, 様々な手法での分析がなされている. Cu の  $3d$  状態は, 周囲の酸素がつくる結晶場と Jahn-Teller 歪みにより  $\{3d_{x^2-y^2}\}$ ,  $\{3d_{3z^2-r^2}\}$ ,  $\{3d_{xy}\}$ ,  $\{3d_{yz}, 3d_{zx}\}$  の 4 つに分裂する (図 14 (b) 参照).

Cu と O の価数をそれぞれ +1 および -2 とすれば,  $3d$  バンドには 9 個の電子と 1 個のホールが存在することになる. ホール状態はおもに  $3d_{x^2-y^2}$  状態であるため,  $3d_{x^2-y^2}$  軌道の異方性を反映した非弾性散乱の  $\mathbf{q}$  依存性が観察できると考えられる.  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  の電子構造の異方性については, Fink らによる角度分解 EELS をもちいた研究がなされている<sup>6)</sup>. 彼らは, O-K および Cu-L 吸収端スペクトルが著しい  $\mathbf{q}$  依存性を示すことを見出した. O-K スペクトルの  $\mathbf{q}$  依存性から, 非占有状態中の  $p$  ホールがおもに  $p_x$  および  $p_y$  状態で占有されていること, また Cu-L 殻励起スペクトルの定量解析から  $d$  ホール状態は約 88% が  $3d_{x^2-y^2}$  状態で占有されてい

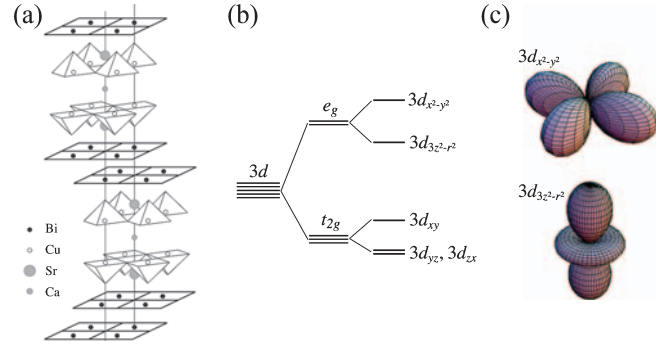


図 14  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  の結晶構造 (a), Cu  $3d$  電子の準位 (b),  $3d_{x^2-y^2}$  および  $3d_{3z^2-r^2}$  軌道 (c).

表 1 始状態  $\{p_x, p_y, p_z\}$  および終状態  $\{3d_{x^2-y^2}, 3d_{3z^2-r^2}\}$  の各組み合わせに対する非弾性散乱の  $\mathbf{q}$  依存性.

始状態 \ 終状態	$d_{3z^2-r^2}$	$d_{x^2-y^2}$
$p_x$	$\frac{1}{6}q_x^2$	$\frac{1}{2}q_x^2$
$p_y$	$\frac{1}{6}q_y^2$	$\frac{1}{2}q_y^2$
$p_z$	$\frac{2}{3}q_z^2$	0

ることを結論した.

ここでは Cu の  $3d$  軌道の異方性を観察するため,  $2p$  状態からの励起, すなわち  $L$  殻励起をもちいる.  $L$  殻は, スピン軌道相互作用により  $L_1$ ,  $L_2$  および  $L_3$  に分裂しているが, このうち  $p$  状態を含むのは  $L_2$  および  $L_3$  である.  $L_2$  および  $L_3$  には 3 つの  $p$  軌道  $\{p_x, p_y, p_z\}$  が含まれるため, これら 3 つを始状態とした内殻励起を考慮しなければならない. また終状態を  $3d_{x^2-y^2}$  または  $3d_{3z^2-r^2}$  とした場合の各内殻励起非弾性散乱図形の  $\mathbf{q}$  依存性は表 1 で与えられるものとなる (付録参照).  $L_2$  および  $L_3$  における  $p_x$ ,  $p_y$  および  $p_z$  状態の存在割合は等しく (付録参照), したがって各非弾性散乱図形を同じ重みで足し合わせれば良いこととなる.

$$\left. \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right|_{p=d_{3z^2-r^2}} \propto \frac{1}{q^4} \left| \langle d_{3z^2-r^2} | i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} | L_{2,3} \rangle \right|^2 = \frac{1}{q^4} \frac{q_x^2 + q_y^2 + 4q_z^2}{6} \quad (6)$$

$$\left. \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right|_{p=d_{x^2-y^2}} \propto \frac{1}{q^4} \left| \langle d_{x^2-y^2} | i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} | L_{2,3} \rangle \right|^2 = \frac{1}{q^4} \frac{q_x^2 + q_y^2}{2} \quad (7)$$

図 15 (a) および 15 (b) は  $L_{2,3}$  準位から  $|3d_{x^2-y^2}\rangle$  および

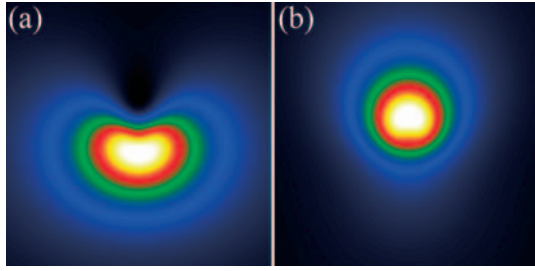


図 15 始状態を  $L_{2,3}$  準位, 終状態を  $|3d_{x^2-y^2}\rangle$  (a) および  $|3d_{3z^2-r^2}\rangle$  (b) として計算した非弾性散乱図形. 電子線の入射方向を  $c$  軸から 45 度傾斜した方向とした.

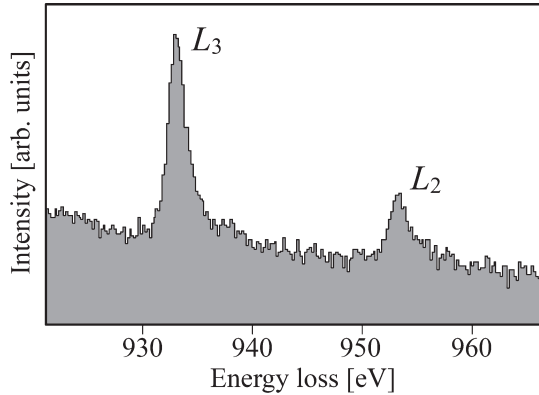


図 16  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  から得た Cu-L 殻励起 EELS スペクトルである.

$|3d_{3z^2-r^2}\rangle$  への内殻遷移をともなう非弾性散乱強度の  $\mathbf{q}$  依存性を計算したものである. 電子線の入射方向は  $c$  軸から 45 度傾斜した方向とした. ここでは, 入射電子のエネルギーを 300 keV, エネルギー損失を 930 eV とし, 相対論効果は Fano 因子により取り入れている.

図 16 は  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  から得た Cu-L 殻励起 EELS スペクトルである. 933 eV と 953 eV のピークはそれぞれ  $L_2$  および  $L_3$  内殻レベルからフェルミレベル直上の非占有状態への遷移に対応する. 図 17 (a) および図 17 (b) は, エネルギー損失 925 eV および 933 eV で得た非弾性散乱図形である. 電子線の入射方向は,  $c$  軸から  $q_h$  軸のまわりに 45 度傾斜した方向である. 図 17 (c) および 17 (d) は, 図 17 (a) および 17 (b) の図形から, エネルギー損失 920 eV の強度分布を冪型 ( $AE^{-\nu}$ ) の減衰因子を考慮して差し引いたものである. 図 17 (d) の図形には横方向に伸びた三日月状の散乱図形がみられる. この特徴は図 15 (a) の図形と類似しており, Cu の  $d$  ホールの状態はおもに  $d_{x^2-y^2}$  軌道から形成されていると考えられる. 実験図形をこれらの線形結合で表されると考え, その線形結合係数を非線形最小自乗フィッティングにより求め, 終状態における  $|3d_{x^2-y^2}\rangle$  と  $|3d_{3z^2-r^2}\rangle$  の割合を求めた. その結果, フェルミレベル直上の非占有状態における  $|3d_{3z^2-r^2}\rangle$  の割合は  $13 \pm 2\%$  となった. この値は, Fink らの報告と

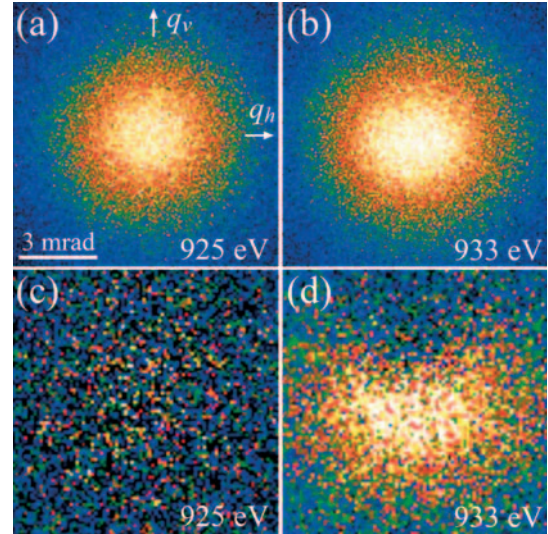


図 17 エネルギー損失 925 eV (a,c) および 933 eV (b,d) で得た  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  の非弾性散乱図形. (c) および (d) はプレエッジ図形を差し引いたもの.

一致している. 現在,  $L_2$  ピークまでを含めた異方性解析から得られる部分 EELS スペクトルの Branching ratio について検討を行っている. また, O-K 殻励起をともなう非弾性散乱図形の異方性から  $p$  軌道の異方性解析を進めている.

## 6. まとめ

内殻励起をともなう非弾性散乱図形の異方性の定量解析から, フェルミレベル近傍の非占有状態の軌道対称性を決定する手法を紹介した. 内殻吸収端でエネルギー損失を変えながら取得した一連の非弾性散乱図形シリーズに対して, 計算図形を基底関数として成分分離を行うことにより部分 EELS スペクトルが取得できることを示した. これらの部分 EELS スペクトルはバンド計算と良い一致を示しており, 今後さまざまな試料に対する応用が期待される. 本稿では述べなかったが, 最近われわれは軌道秩序を示す Mn 酸化物に対して, 本手法による軌道異方性の可視化を試みている. また, 実験的に得られた非弾性散乱図形は内殻励起終状態の電子波動関数を直接導出する手法についても検討している<sup>29)</sup>. 本手法の現状での問題点は, エネルギー分解能が 1 eV 程度と低い点である. 本手法の応用範囲を広げるためには, 電子顕微鏡装置および分光器の機械的および電気的安定性の向上, モノクロメーターや冷陰極など単色性の高い電子銃の導入, 浮遊電磁場の低減などによりさらなるエネルギー分解能の向上が必要である.

本研究を行うにあたり, 永坂圭佑氏と桃井浩太氏には実験および解析の面で, また田中信夫先生には研究全般にわたりサポートくださいました. この場を借りて感謝の意を表します. 本研究の一部は科研費挑戦的萌芽研究 (No. 23654117) により行いました.



付録

本稿で取り上げた水素様原子の  $1s$ ,  $2p$ ,  $3d$  軌道の波動関数は、以下のように表される<sup>30)</sup>。

$$|1s\rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right)$$

$$|2p_x\rangle = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{5}{2}} \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right) x$$

$$|2p_y\rangle = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{5}{2}} \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right) y$$

$$|2p_z\rangle = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{5}{2}} \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right) z$$

$$|3d_{3z^2-r^2}\rangle = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{7}{2}} \exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right) (3z^2 - r^2),$$

$$|3d_{x^2-y^2}\rangle = \frac{1}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{7}{2}} \exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right) (x^2 - y^2)$$

たとえば、 $|1s\rangle \rightarrow |2p_z\rangle$  の双極子遷移の行列要素  $\langle 2p_z | i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} | 1s \rangle$  は

$$\begin{aligned} \langle 2p_z | i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} | 1s \rangle &= \iiint \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{5}{2}} \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right) z \\ &\quad \cdot i(q_x x + q_y y + q_z z) \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right) dx dy dz \end{aligned}$$

の積分から計算される。係数部分を無視し、積分変数  $x, y$  および  $z$  を極座標表示に変換すると、

$$\begin{aligned} \langle 2p_z | i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} | 1s \rangle &\propto \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right) r \cos\theta \\ &\quad \cdot i(q_x r \sin\theta \cos\phi + q_y r \sin\theta \sin\phi + q_z r \cos\theta) \\ &\quad \cdot \exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right) r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi \\ &= i \int_0^\infty r^4 \exp\left(-\frac{3Zr}{2a_0}\right) dr \int_0^\pi \cos\theta \sin\theta \\ &\quad \int_0^{2\pi} (q_x \sin\theta \cos\phi + q_y \sin\theta \sin\phi + q_z \cos\theta) d\theta d\phi \\ &= i \int_0^\infty r^4 \exp\left(-\frac{3Zr}{2a_0}\right) dr \int_0^\pi 2\pi q_z \cos^2\theta \sin\theta d\theta \\ &= i \frac{4\pi}{3} C_r q_z \end{aligned}$$

となる。ここで、 $r$  についての積分値を  $C_r$  とした。この式は、 $p_z$  軌道を終状態と仮定する場合、行列要素は運動量移送  $\mathbf{q}$  の  $z$  成分にのみ依存することを示している。同様に、 $p_x$  軌道を

終状態と仮定する場合は、以下のような式が得られる。

$$\langle 2p_x | i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} | 1s \rangle = i \frac{4\pi}{3} C_r q_x, \quad \langle 2p_y | i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} | 1s \rangle = i \frac{4\pi}{3} C_r q_y,$$

一般に任意の方向を向いた  $p$  軌道が終状態である場合、その  $p$  軌道の極大方向に平行な単位ベクトルを  $\mathbf{p}$  とすれば (図1参照)、遷移行列要素は運動量移送  $\mathbf{q}$  の  $\mathbf{p}$  方向成分すなわち、 $\mathbf{q} \cdot \mathbf{p}$  に依存する。したがって、微分散乱断面積は、式 (3) で表されるものとなる。 $|2p\rangle \rightarrow |3d\rangle$  の双極子遷移の行列要素も同様に計算でき、共通の係数を無視すれば、表1にまとめたものとなる。

$L_2$  および  $L_3$  レベルは、 $2p$  軌道の線形結合として表される。全角運動量およびその  $z$  方向成分の固有値をそれぞれ  $J$  および  $J_z$  とし、その固有状態を  $|J, J_z\rangle$  と表すと、また  $L_3$  レベル ( $J=3/2$ ) の状態は以下のように与えられる<sup>31)</sup>。

$$\left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{1}{2}} (|2p_x\rangle + i|2p_y\rangle) |\uparrow\rangle$$

$$\left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{1}{6}} (|2p_x\rangle + i|2p_y\rangle) |\downarrow\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} |2p_z\rangle |\uparrow\rangle$$

$$\left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{1}{6}} (|2p_x\rangle - i|2p_y\rangle) |\uparrow\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} |2p_z\rangle |\downarrow\rangle$$

$$\left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{1}{2}} (|2p_x\rangle - i|2p_y\rangle) |\downarrow\rangle$$

また  $L_2$  レベル ( $J=1/2$ ) の状態は以下のように与えられる。

$$\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}} (|2p_x\rangle + i|2p_y\rangle) |\downarrow\rangle - \sqrt{\frac{1}{3}} |2p_z\rangle |\uparrow\rangle$$

$$\left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = -\sqrt{\frac{1}{3}} (|2p_x\rangle - i|2p_y\rangle) |\uparrow\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}} |2p_z\rangle |\downarrow\rangle$$

ここで、 $|\uparrow\rangle$  および  $|\downarrow\rangle$  は電子のアップスピン状態およびダウンスピン状態を表す。 $|2p_x\rangle$ ,  $|2p_y\rangle$  および  $|2p_z\rangle$  の係数から、 $L_2$  および  $L_3$  状態における  $|2p_x\rangle$ ,  $|2p_y\rangle$  および  $|2p_z\rangle$  状態の占有率が等しいことが分かる。

文 献

- 1) Zeppenfeld, K.: *Z. Phys.*, **211**, 391–399 (1968)
- 2) Nücker, N., Romberg, H., Xi, X.X., Fink, J., Gegenheimer, B. and Zhao, Z.X.: *Phys. Rev. B.*, **39**, 6619–6629 (1989)
- 3) Batson, P.E. and Chisholm, M.F.: *Phys. Rev. B.*, **37**, 635–637 (1988)
- 4) Browning, N.D., Yuan, J. and Brown, L.M.: *Ultramicroscopy*, **38**, 291–298 (1991)
- 5) Klie, R.F., Su, H., Zhu, Y., Davenport, J.W., Idrobo, J.-C., Browning, N.D. and Nellist, P.D.: *Phys. Rev. B.*, **67**, 144508 (2003)
- 6) Fink, J., Nücker, N., Pellegrin, E., Romberg, H., Alexander, M. and Knupfer, M.: *Phys. Rev. B.*, **38**, 1, 204–207 (2003)
- 7) Leapman, R.D., Fejes, P.L. and Silcox, J.: *Phys. Rev. B.*, **28**, 2361–2373 (1983)
- 8) Botton, G.A.: *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.*, **143**, 129–137 (2005)

- 9) Saitoh, K., Nagasaka, K. and Tanaka, N.: *J. Electron Microsc.*, **55**, 281–288 (2006)
- 10) Saitoh, K., Momonoi, K., Tanaka, N. and Onari, S.: *J. Appl. Phys.*, **112**, 113920 (2012)
- 11) Saitoh, K., Momonoi, K. and Tanaka, N.: in preparation (2012)
- 12) Bethe, H.: *Ann. Physik.*, **397**, 325–400 (1930)
- 13) Inokuti, M.: *Rev. Mod. Phys.*, **43**, 297–347 (1971)
- 14) Fano, U.: *Phys. Rev.*, **102**, 385–387 (1956)
- 15) Kurata, H., Wahlbring, P., Isoda, S. and Kobayashi, T.: *Micron.*, **28**, 381–388 (1997)
- 16) Carlisle, J.A., Shirley, E.L., Terminello, L.J., Jia, J.J., Callcott, T.A., Ederer, D.L., Perera, R.C.C. and Himpfel, F.J.: *Phys. Rev. B*, **59**, 7433–7445 (1999)
- 17) Painter, G.S. and Ellis, D.E.: *Phys. Rev. B*, **1**, 4747–4752 (1970)
- 18) Kuzuo, R., Terauchi, M. and Tanaka, M.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, L1484–L1487 (1992)
- 19) Egerton, R.F.: *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*. 2nd ed., Plenum Press, New York (1996)
- 20) Nagamatsu, J., Nakagawa, N., Muranaka, T., Zenitani, Y. and Akimitsu, J.: *Nature*, **410**, 63 (2001)
- 21) Kortus, J., Mazin, I.I., Belashchenko, K.D., Antropov, V.P. and Boyer, L.L.: *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 4656 (2001)
- 22) Ravindran, P., Vajeeston, P., Vidya, R., Kjekshus, A. and Fjellvag, H.: *Phys. Rev. B*, **64**, 224509 (2001)
- 23) Kresse, G. and Hafner, J.: *Phys. Rev. B*, **47**, 558 (1993); *Phys. Rev. B*, **49**, 14251 (1994); Kresse, G. and Furthmüller, J.: *Comput. Mat. Sci.*, **6**, 15 (1996); *Phys. Rev. B*, **54**, 11169 (1996)
- 24) Zhu, Y., Moodenbaugh, A.R., Schneider, G., Davenport, J.W., Vogt, T., Li, Q., Gu, G., Fischer, D.A. and Taftø, J.: *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 247002 (2002).
- 25) Klie, R.F., Zhu, Y., Schneider, G. and Taftø, J.: *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 4316 (2003)
- 26) Klie, R.F., Zheng, J.C., Zhu, Y., Zambano, A.J. and Cooley, L.D.: *Phys. Rev. B*, **73**, 014513 (2006)
- 27) Jiang, N., Jiang, B., Spence, J.C.H., Yu, R.C., Li, S.C. and Jin, C.Q.: *Phys. Rev. B*, **66**, 172502 (2002)
- 28) Herman, F., Kawasaki, R.V. and Hsu, W.Y.: *Phys. Rev. B*, **38**, 1, 204–207 (2003)
- 29) 齋藤 晃, 永坂圭祐, 田中信夫: グラファイト K 殻励起をともなう電子線非弾性散乱強度の3次元分布観察, 日本顕微鏡学会第63回学術講演会, 2007年5月20日~22日, 新潟.
- 30) たとえば, 鐸木啓三・菊池 修: 電子の軌道, 共立出版.
- 31) たとえば, シッフ: 量子力学, 上, 吉岡書店, 朝永振一郎: 角運動量とスピン, みすず書房, ガシオロウィッツ: 量子力学, I, II (丸善).