

解説

円偏光二次元光電子分光による原子配列立体写真撮影

大門 寛

奈良先端科学技術大学院大学, CREST-JST
〒630-0192 奈良県生駒市高山町8916-5Stereo Photograph of Atomic Arrangement by Circularly-Polarized-Light
Two-Dimensional Photoelectron Spectroscopy

Hiroshi DAIMON

Nara Institute of Science & Technology (NAIST), CREST-JST
8916-5 Takayama, Ikoma, Nara, 630-0192 JAPAN

Abstract

A stereo photograph of atomic arrangement was obtained for the first time. The stereo photograph was displayed directly on the screen of display-type spherical-mirror analyzer without any computer-aided conversion process. This stereo photography was realized taking advantage of the phenomenon of circular dichroism in photoelectron angular distribution due to the reversal of orbital angular momentum of photoelectrons. The azimuthal shifts of forward focusing peaks in a photoelectron angular distribution pattern taken with left and right helicity light in a special arrangement are the same as the parallaxes in a stereo view of atoms. Hence a stereoscopic recognition of three-dimensional atomic arrangement is possible, when the left eye and the right eye respectively view the two images obtained by left and right helicity light simultaneously.

1. はじめに

原子構造を直接立体的に見ることは、構造解析の究極的な目的であるが、従来は不可能であった。例えば、表面に作成したナノ構造などの原子配列を電子顕微鏡や電子線回折で解析しようとするときには、見たいところだけを薄く切り出して、電子線をそのナノ構造だけに当てて、原子配列の二次元的な投影像や電子回折像を得ることが通常行われている。しかしながら立体的な配置は直接はわからず、回折スポットの強度分布を、あるモデルを仮定した多重散乱計算と比較することによって構造を推定することになる。少し複雑な構造を解析しようすると、モデルの数も膨大になるので難しい。原子配列構造解析としてはSTM（走査トンネル顕微鏡）も良く用いられているが、STMで見ているものは電子状態密度であって原子そのものではないし、最表面の凹凸の情報だけなので一層目と二層目の原子位置の関係はわからない。

最近、内殻光電子角度分布の円2色性という現象を利用して、原子配列の立体写真を直接撮影できる立体原子顕微鏡（Fig. 1）が発明された¹⁾。円偏光 X 線を試料に照射し、ある原子から出てくる電子の角度分布を「二次元表示型球面鏡分析器²⁾（ダイアナ）」という特殊な分析器で測定する。回転の向きが右回りと左回りの円偏光 X 線を用いて得られた蛍光板上の像が、それぞれ立体写真の右目用と左目用の像になっており、それぞれの目で見ることによって原子配列構造を立体観察することができる。本稿では、原理と実験装置について解説する。

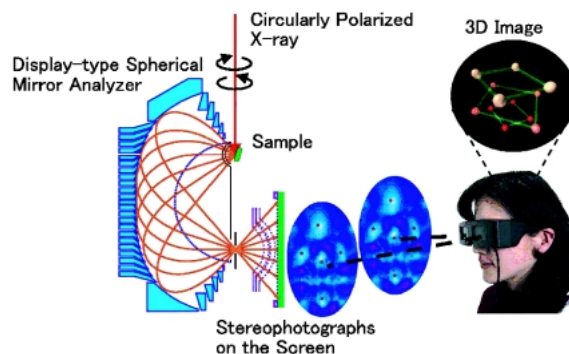


Figure 1. Stereo atomic microscope.

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える角度が少し違うが、その角度のずれを視差角という。我々はその視差角の大小によって物体までの遠近を判断できる。左右の目で見えた像の中の物体の位置は、視差角の分だけずれている。それらの一組の像を並べたものが立体写真であり、それぞれの写真を左右それぞれの目で見ることにより、もとの立体配置を三次元的に認識することができる。

Fig. 2 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えた時の視差角 Δ は、

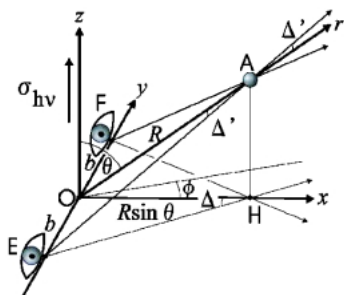


Figure 2. Relation between the distance R and the parallax Δ of an object A in a stereo view with right and left eyes at E and F , respectively.

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

で表される。ここで、両目の間隔を $2b$ であるとしている。視差角は、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。

3. 立体原子顕微鏡の原理

3.1 光電子角度分布における前方散乱ピーク

この顕微鏡では、「円偏光 X 線で励起された光電子角度分布における前方散乱ピークの回転」という現象を利用している。X 線で励起された光電子の角度分布³⁾の概念図を **Fig. 3** に示す。

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周りの原子によって散乱され、光電子の運動エネルギーが数百 eV 以上の時には、光電子を放出した原子と散乱原子を結ぶ方向に前方散乱ピークという強いピークが現れる。光電子の運動エネルギーを選別することによって、光電子が出てきた原子の種類と軌道を特定することができる。

励起 X 線が円偏光の場合には、前方散乱ピークが **Fig. 3** のように円偏光の電場の回転の向きに Δ だけ回転することを発見した³⁻⁵⁾。この発見により、立体顕微鏡が実現された。

3.2 立体原子顕微鏡の原理 (古典力学的説明)

立体視が可能であることの古典力学的説明は次のようになる。まず、**Fig. 3** におけるピークの回転は、角運動量を持った光電子がまっすぐに拡がらずに、回転しながら拡がった結果として簡単に説明する事が出来る。

Fig. 4 のように電場が時計回り (cw) および半時計回り (ccw) に回転している円偏光 X 線を試料に照射すると、その回転の角運動量をもって光電子も回転する。普通の X 線によって励起されたときには、原子の中心からまっすぐに拡がるように飛び出すのが、円偏光 X 線によって励起された時には、**Fig. 4** の右の図のように、中心から

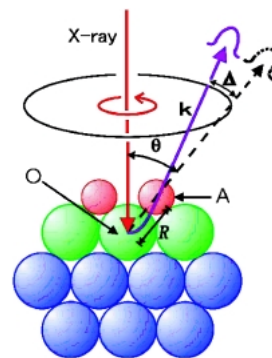


Figure 3. Azimuthal rotation of forward focusing peak.

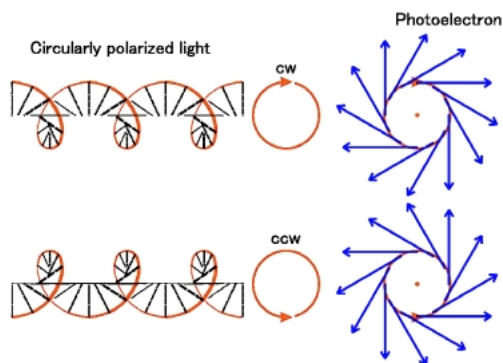


Figure 4. Propagation direction of photoelectrons excited by circularly polarized light. The photoelectrons have right or left orbital angular momentum which are given by the circularly polarized light.

少し離れたところから回転して飛び出す。これは、雨の日に傘をまわすと、水滴が回したほうに飛んで行くのと似ている。

この光電子の回転を利用すると、原子配列の立体写真を得ることができる。**Fig. 5** は、その原理を示したものである。普通の X 線によって励起された光電子は、原子の中心からまっすぐに拡がるように飛び出すので、**Fig. 5** の上の図のように、周りの原子の影が遠くのスクリーンに投影される。実際には前方散乱ピークは暗い影ではなくて、明るいピークになる。円偏光 X 線によって励起された時には中心から少し離れたところ (半径を b とする) から飛び出すので、**Fig. 5** の下の図のように、右回りと左回りの時とでは、スクリーンに映る像の位置がずれる。

このずれは、原子の両側に b だけ離れたところに両目があって周りを見たときの視差角と同じになっている。したがって、円偏光 X 線を照射して出てきた電子の角度分布を二次元的に測定すると、光電子を出した原子から周りを見た時の立体写真が撮れることになる。これらの写真をそれぞれ左右の目で見ると、光電子が出た原子から見た、その原子の周りの原子配列を10億倍に拡大して立体視することができる。この倍率は現在の最高の電子顕微鏡より1000倍ほど大きい。

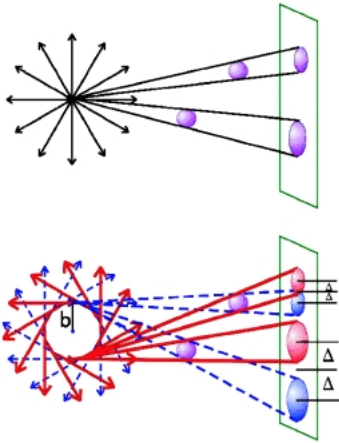


Figure 5. Principle of stereo photograph taken with photoelectrons which have left and right orbital angular momentum.

3.3 ピークの回転の量子力学的説明

光電子の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。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。

$$\Psi \propto \frac{e^{ikr}}{r} \times Y_l^m(\theta, \phi) = \frac{P_l^m(\cos \theta)}{r} e^{i(kr + m\phi)} \quad (2)$$

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, 始状態と終状態では l 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 $W4f$ の場合, 始状態の l は 3 であり, 終状態の l は 4 となる。 m は 4 (-4) が一番強く励起される⁷⁾。

(2)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) は Fig. 6 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る。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。

一般に, 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 (\pm) に従って, $(\theta, \phi \pm \Delta)$ の所に現れることになる。ここで, Δ は次の式で表される。

$$\Delta = \tan^{-1} \frac{m}{kR \sin^2 \theta} \cong \frac{m}{kR \sin^2 \theta} \quad (3)$$

この回転において, ピークの極角 θ は動かずに, 方位角 ϕ だけが Fig. 3 のように Δ だけ回転する。この式は, 種々

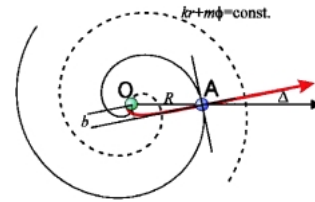


Figure 6. Constant phase surface of photoelectron wave with angular momentum m . The propagation direction of photoelectron with $m=4$ is shown by a red arrow. $R=2 \text{ \AA}$, $E_k=150 \text{ eV}$ are assumed.

の実験結果³⁻⁵⁾を良く再現する。また詳しい理論計算⁶⁻⁸⁾でも同じ式が導かれている。 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 が判っているので, 結合距離 R が判る事になる。隣の原子の方向は $(\theta, \phi \pm \Delta)$ 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⁹⁾。

Fig. 6 の矢印は, 角運動量を持つ粒子は出射点からまっすぐ出るのはではなく, 少しずれたところから出ることの意味している。このずれ (b) は衝突径数と呼ばれている。運動量に b をかけたものが角運動量である。Fig. 6 で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 になっている。その値は角運動量 $m\hbar$ を運動量 $\hbar k$ で割ると推定でき, 計算すると 0.1 \AA 程度になる。O 原子の左右に b だけ離れたところに両目があって周りの原子を見ていると考えた時, b と実際の目の距離 (数 cm) の比をとれば, 10^9 倍という拡大率が理解できる。

(1)式と(3)式を比べると, 視差角が R に反比例するところは同じであるが, 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, f 軌道などの場合ほぼ $\sin \theta$ に比例している^{1,9)}。従って, 式(1)と(3)は定数倍異なっているだけで同じ式である。つまり, 角度分布パターンはそのまま立体写真になっており, 左右それぞれの目でそれぞれの写真を見ることによって原子配列を立体的に認識できる。

4. 測定例

最近のシンクロトロン放射光技術の進歩により, 軟 X 線の円偏光を利用した新しい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, また世界最大の放射光施設 SPring-8 には円偏光アンジュレータが設置されており, 数十 eV から数 keV までの強い左右円偏光を取り出すことができる。今回の測定は SPring-8 の BL25SU で行われた。

この立体写真の測定に用いた装置は, Fig. 1 に示したもので, 我々が独自に開発した「二次元表示型球面鏡分析

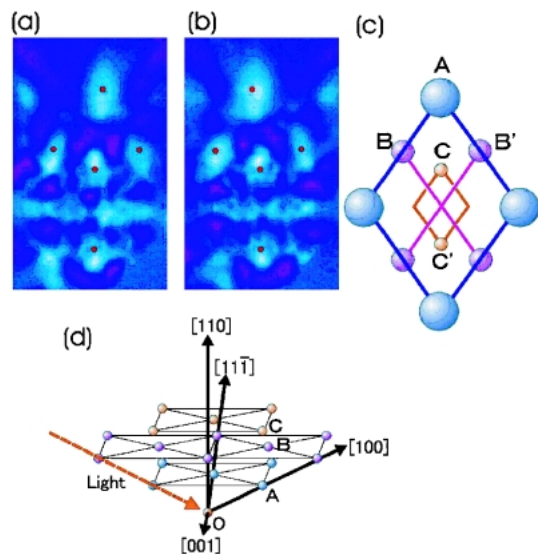


Figure 7. (a), (b) Stereo photograph of W crystal, which are two-dimensional angular distribution of W 4f photoelectrons excited by clockwise (cw) and counter clockwise (ccw) circularly polarized light, respectively. The kinetic energy is 800 eV. (c) a three-dimensional arrangement of atoms when (a), (b) are seen stereoscopically. (d) the crystal structure and crystallographic axes of W crystal.

器²⁾ (Display-type spherical mirror analyzer : ダイアナ)である。この分析器は、試料から放出された光電子のうち、ある一定の運動エネルギーを持ったものの放出角度分布を、歪み無く広い角度範囲にわたって一度に蛍光板上に映し出すことのできるものである。エネルギー分解能はパスエネルギーの0.3%^{10,11)}である。

図からわかるように、試料から出た角度と、蛍光板に入る角度は厳密に平行であるので、試料から出たときの角度分布がそのまま蛍光板上に歪みなく表示される。外国には、この分析器以外にも Eastman 型¹²⁾と呼ばれる二次元表示型の分析器がもう一種類存在するが、そちらの像は歪んでいる。立体原子顕微鏡としての最適の配置は、Fig. 1の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。このとき歪みの無い立体写真が蛍光板上にそのまま得られる。Eastman 型の二次元表示型分析装置でも測定は可能であるが、その場合は像が歪むので画像変換が必要になる。この分析器の場合には像の歪みが無いので、複雑な計算を必要とせず立体写真が直接得られるという利点がある。

Fig. 7(a), (b)は、この装置を用いて測定した 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¹⁾であり、この一組で立体写真になっている。運動エネルギーは 800 eV 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。Fig. 7(d)に W 結晶構造を示す。(a), (b)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) から見ていることになる。(a), (b)においては、

(d)の原子 A, B, C などによる前方散乱ピークが、Fig. 7(c)の A, B, C などの方向に観測されている。一番上の原子の位置は、(a), (b)において左右に少しずれていて、そのずれが視差角になっている。視差角は、一番上の原子が大きく、下のものは小さいので、(a), (b)の図を左右の目でそれぞれ見ることにより、一番上の原子が近く、他は遠くにあるような原子の立体配列を認識することができる。つまり、(a), (b)は原子 O から周りの原子を見た立体写真になっており、原子 A, B, C などの位置が図(c)のように立体的に見える。

5. この顕微鏡で見えるもの

この顕微鏡で見える構造は、分析器で選んだ特定の原子の周りの構造である。光電子のエネルギーで原子を特定するので、見たい原子の内殻準位のエネルギーが、他の原子と異なっている必要がある。一般に、原子の種類が違えば内殻準位のエネルギーは異なるので、エネルギー選別によって原子を特定することができる。また、光電子を利用しているので、同じ元素でも、環境の違う原子は内殻準位の微妙なシフトを利用して区別することができる。

照射する光のスポット径の中に、同じ元素がたくさんあれば、それらの周りの構造が重なって見える。単結晶のような周期構造を持つものは、単位胞の構造がそのまま見えるし、周期を持たなくても、表面に同じ向きに吸着した分子などは、分子の構造がそのまま解析できる。従って、単結晶が不可欠な通常の X 線回折や電子線回折よりも応用範囲は広いといえる。

この方法は「回折」ではなく「(投影型)顕微鏡」なので、周期構造は必要ではなく、原理的に分子 1 個でも観測可能なものである。分子 1 個の観測を実現するには 2 つの方法がある。一つは、光をナノサイズまで絞るか、分子 1 個を針の先のような所に固定するかして、光電子が 1 個のナノ粒子からしか出ないようにすることである。もう一つは、この分析器にレンズシステムを備え、拡大像を作って、その一部からの光電子で像を作る方法である。後者の方が一般性が高いので、現在 CREST で開発を進めている。

6. 今後の展開

原子の立体配列が直接見えるようになったので、今まで見えなかったナノ構造の原子構造の解析、固体表面での原子分子の挙動の解析の研究が進むと期待される。ナノ構造の解析は、原子レベルでのナノテクノロジーの発展が期待できるし、分子の挙動の解析は触媒・環境問題・バイオ機能解析への寄与などが期待できる。このように、この顕微鏡の開発は多くの分野での基礎的な技術であり、工学、化学、生物など多方面の応用が期待できる。

得られる距離の精度は 0.2 Å 程度であるため、中程度の精度の構造解析として、および高精度の構造解析における

モデルの作成や選別の基準として活躍が期待される。

現在は一枚の画像の測定に15分程度かかっているが、将来、円偏光の強度が強くなって回転の向きも高速で変化することができるようになると、左右の像が100分の1秒程度で交互に分析器の蛍光板に現れるようになる。それに同期して左右が交互に透明になる特殊なめがねを用いて、**Fig. 1**のように蛍光板を見ることにより、テレビの速さ程度の実時間測定も可能になるであろう。そのようになれば SPring-8 などの施設に専用の顕微鏡として設置しておき、広く一般の人々に開放して種々の物質の原子レベル観察が行われるようになると思われる。

これらの研究において、分析器の製作は島津製作所が行ってくれた。実験面では阪大の菅滋正教授の研究室や奈良先端科学技術大学院大学のスタッフや学生など多くの共同実験者にも恵まれた。これらの共同研究者に感謝する。

参考文献

- 1) H. Daimon: *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2034 (2001).
- 2) H. Daimon: *Rev. Sci. Instrum.* **59**, 545 (1988).
- 3) H. Daimon, T. Nakatani, S. Imada, S. Suga, Y. Kagoshima and T. Miyahara: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, L1480 (1993).
- 4) 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**, 9662 (1998).
- 5) K. Enomoto, Y. Miyatake, K. Fukumoto, A. Kobayashi, K. Hattori, H. Daimon, M. Kotsugi, S. Suga, T. Nakatani and T. Matsushita: *Surf. Rev. Lett.* **7**, 643 (2000).
- 6) A. P. Kaduwela, H. Xiao, S. Thevuthasan, C. S. Fadley and M. A. Van Hove: *Phys. Rev. B* **52**, 14297 (1995).
- 7) P. Rennert, A. Chasse, T. Nakatani, K. Nakatsuji, H. Daimon and S. Suga: *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 396 (1997).
- 8) A. Chasse and P. Rennert: *Phys. Rev. B* **55**, 4120 (1997).
- 9) H. Daimon, S. Imada and S. Suga: *Surf. Sci.* **471**, 143 (2001).

- 10) M. Kotsugi, Y. Miyatake, K. Enomoto, K. Fukumoto, A. Kobayashi, T. Nakatani, Y. Saitoh, T. Matsushita, S. mada, T. Furuhashi, S. Suga, K. Soda, M. Jinno, T. Hirano, K. Hattori and H. Daimon: *Nucl. Instrum. and Meth.* **A467-468**, 1493 (2001).
- 11) T. Nohno, F. Matsui, Y. Hamada, H. Matsumoto, S. Takeda, K. Hattori and H. Daimon: *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 4756 (2003).
- 12) D. E. Eastman, J. J. Donelon, N. C. Hien and F. J. Himpsel: *Nucl. Instr. Meth.* **172**, 327 (1980).



大門 寛

奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科

E-mail: daimon@ms.aist-nara.ac.jp

専門：表面物理学

略歴：

- 昭和51年3月 東京大学理学部化学科卒業
 昭和53年3月 東京大学大学院理学系研究科化学専攻修士課程修了
 昭和53年3月 東京大学教務職員物性研究所表面物性部門
 昭和58年6月 理学博士（東京大学）
 昭和58年3月 東京大学助手理学部物理学教室
 平成2年3月 大阪大学助教授基礎工学部物性物理学教室
 平成9年4月 奈良先端科学技術大学院大学教授物質創成科学研究科
 応用物理学会論文賞，電子顕微鏡学会賞，市村学術賞功績賞など受賞