

共鳴 X 線回折実験と多重極子秩序状態の観測

埼玉大学 研究機構 / 大学院理工学研究科 道村 真司

序論

局在 f 電子系において、“多重極子自由度”は超伝導や四極子近藤効果など特異な物性を引き出す未解明部分の多い重要な秩序変数である。しかし、従来の多重極子研究では、多重極子モーメントの秩序変数や波数ベクトル等を実験で直接的に決定することができず、マクロ物性と理論的解釈に強く依存している状況であった。しかし、2000 年以降の最近では、多重極子秩序状態の観測に対して共鳴 X 線散乱実験の有効性が認知されてきた。その結果、推論ではなく実験的な直接的証拠として多重極子秩序状態とその物性への影響を論じることが出来るようになり、これまでの理論的考察の検証等、実験と理論の両輪が効率的に機能し始めた。

また、共鳴 X 線散乱の実験環境についても、黎明期は 1K 以下の極低温や高磁場下での実験環境がなく限られた物質に限った実験であったが、2010 年以降、実験環境の整備によりそれらの問題が解決されつつあり、対象物質の幅も広がってきている。

共鳴 X 線散乱は、f 電子系のみならず d 電子系においても幅広く活用される。放射光を用いた共鳴 X 線散乱 (回折) 実験は、実験室で扱う X 線回折実験に比べて入射エネルギーや偏光条件等のパラメーターが増えることにより一見複雑であるように感じる。たしかに、共鳴 X 線散乱の理解には、X 線の偏光や分散補正項、蛍光など多くの知識が必要であるが、一つ一つを理解し整理することにより自分で実験をすることも容易である。また、その知識は X 線による磁気構造解析 (共鳴 X 線磁気散乱実験) や価数評価 (X 線吸収分光実験) などに必要な基礎知識である。共鳴 X 線散乱を理解することにより、多くの X 線分光実験に対しても理解が容易になるに違いない。

このテキストでは、

第一章：X 線のエネルギーと偏光電磁場

第二章：古典的な X 線の散乱過程と吸収

(電子の散乱・回折現象の簡易モデルによる Thomson 散乱の導出 及び Rayleigh 散乱, Compton 散乱, 発光の解説)

第三章：量子力学的な X 線の散乱過程

(電子と電磁場との相互作用ハミルトニアンによる Thomson 散乱, 非共鳴磁気散乱, 共鳴散乱の導出)

第四章：非共鳴 X 線回折実験の実際と解析

第五章：共鳴 X 線回折実験

の構成となっている。

第一章, 第二章では、これまで学部で学んだ X 線回折の復習とともに、回折現象において X 線の偏光が意味をもつことや吸収や発光等が共鳴散乱とどのような関係があるかを意識するきっかけを記したつもりである。

第三章では、古典的な解釈では定量的に表現できない共鳴散乱を二次摂動を取り入れることにより、表式化し Thomson 散乱, 非共鳴磁気散乱, 共鳴散乱の 3 つの項に分離できることまでを示した。

第四章以降では、実際に解析で用いる表式の紹介と計算例を示した。共鳴 X 線回折実験には、回折実験の基礎的な知識が重要である。このテキストでは第一章, 第二章に重点をおいており、基礎的な知識をもって頂きたい。第四章以降に関しては、広島大学の松村准教授が丁寧にまとめられている [9]。このテキストと比較しながら、松村准教授のテキストを参照して頂きたい。

1 X線のエネルギーと偏光

1.1 電磁波とエネルギー

X線は電場 $\mathbf{E}$ と磁場 $\mathbf{H}$ の互いに垂直な電磁波である。簡単のため、電場を単純な調和振動 (振動数 ω , 振幅 E_0) とし、Maxwell 方程式より磁場を電場を用いて表わすと

$$\mathbf{E} = (0, E_0 \sin(\omega t), 0) \quad (1.1)$$

$$\mathbf{H} = (0, 0, \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}} E_0 \sin(\omega t)) \quad (1.2)$$

となり、真空の誘電率 ε_0 と真空の透磁率 μ_0 を用いた関係により、電場か磁場のどちらかが決まれば、他方も決まる。ここでは、電場の方向を y 軸としている。

また、空間上の電磁波を考える上では、式 (1.1) のような振動数 ω や波長 λ よりも式 (1.3) のような伝播ベクトル $\mathbf{k}$ ($|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda = \omega/c$) と位置 $\mathbf{r}$ を用いる場合が多い。

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \hat{\varepsilon} E_0 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (1.3)$$

電場方向の単位ベクトル $\hat{\varepsilon}$ は偏光の単位ベクトルであり、 $\mathbf{k}$ は逆格子空間を考える上でも非常に有用な量である。

いずれにしても、電場と磁場のエネルギーは等しく、以下のように表記できる。

$$U_E = \varepsilon_0 \langle \mathbf{E}^2 \rangle = \frac{1}{2} \varepsilon_0 E_0^2 \quad (1.4)$$

$$U_H = \mu_0 \langle \mathbf{H}^2 \rangle = \frac{1}{2} \mu_0 H_0^2 = \frac{1}{2} \varepsilon_0 E_0^2 = U_E \quad (1.5)$$

電磁波としてのエネルギーはポインティングベクトル $\mathbf{S}$ を用いて表わされ、

$$\langle \mathbf{S} \rangle = \langle \mathbf{E} \times \mathbf{H} \rangle = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}} E_0^2 \quad (1.6)$$

である。ポインティングベクトルは、単位時間あたりに単位面積を通過する電磁場のエネルギー (エネルギー密度) である。

図. 1.2.1 に電磁波の波長とエネルギースケールを示した。X線は $10^{-2} \text{Å} \sim 10^2 \text{Å}$ の波長領域の電磁波であり、エネルギースケールにすると数 eV $\sim$ 120 keV である。実験室系 X線回折実験で利用される X線管球は表. 1[1, 2] のように 5 keV $\sim$ 80 keV である。また、電磁波のエネルギー E の波長 λ と振動数 ω との関係は

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \hbar\omega \quad (1.7)$$

ここで、 $h, c, \hbar = h/2\pi$ はプランク定数, 光の速度, ディラック定数である。

余談ではあるが、中性子や電子等の粒子の波のエネルギーは

$$E = (\hbar k)^2 / 2m \quad (1.8)$$

ここで、 m は中性子や電子などの粒子の質量である。

実際に物理定数を代入すると、波長 $[\text{Å}]$ と次の関係が得られる。

$$\text{電磁波} : 12.4/\lambda [\text{keV}] \quad (1.9)$$

$$\text{中性子} : 150.4/\lambda^2 [\text{eV}] \quad (1.10)$$

$$\text{電子} : 81.8/\lambda^2 [\text{meV}] \quad (1.11)$$

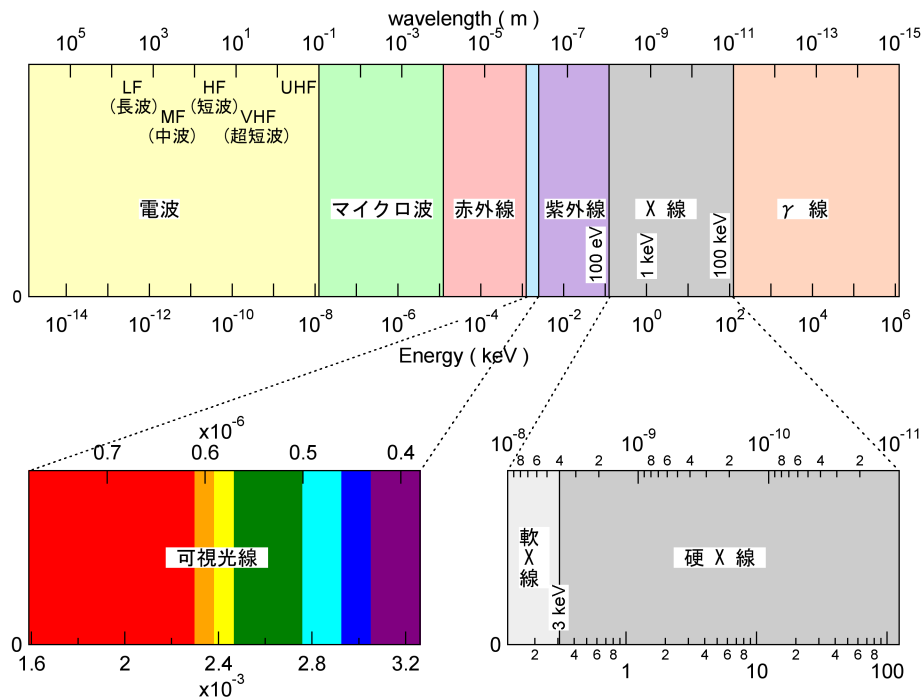


図 1.2.1 電磁波の波長とエネルギースケール

1.2 X線の偏光

共鳴 X 線回折ではこの偏光状態が非常に大切である。偏光状態は、直線偏光と円偏光, 楕円偏光の三つに大別され、水平偏光、垂直偏光、45 度偏光、右回り偏光、左回り偏光が代表的である。(前者 3 つが直線偏光、後者 2 つが円偏光。)

これらの 5 つの偏光状態は 2 つの電場の重ね合わせで記述できる。図. 1.2.2 には、偏光状態の模式図を示す。 z 軸方向に伝播ベクトル $\mathbf{k}$ をとる。電場は $\mathbf{k}$ に直交するので、 x, y 軸の電場成分 (E_x, E_y) は

$$\begin{aligned} E_x &= E_{x0} \cos(\omega t) \\ &= E_0 \cos(\phi) \cos(\omega t) \end{aligned} \tag{1.12}$$

$$\begin{aligned} E_y &= E_{y0} \cos(\omega t + \delta) \\ &= E_0 \sin(\phi) \cos(\omega t + \delta) \end{aligned} \tag{1.13}$$

と表わすことができる。 E_0 は電場の絶対値、 ϕ, δ は (E_x, E_y) の振幅比と位相差のパラメーターである。

表 1 X線管球とエネルギー			
線源	$K_{\alpha 1}$ (keV)	$K_{\alpha 2}$ (keV)	$K_{\beta 1}$ (keV)
Cr	5.41472	5.405509	5.94671
Fe	6.40384	6.39084	7.05798
Co	6.93032	6.91530	7.64943
Cu	8.04778	8.02783	8.90529
Mo	17.47934	17.3743	19.6083
W	59.31824	57.9817	67.2443

1.2.1 直線偏光

直線偏光は電場ベクトルの方向が一定である状態である。そのため、 E_x , E_y の位相差 δ は 0 または $\pm\pi$ である。 $\delta=0$ とすると、 ϕ は電場ベクトルの水平面からの角度となる。したがって、

$$\delta = 0^\circ, \phi = 0^\circ : \text{水平偏光} \quad (1.14)$$

$$\delta = 0^\circ, \phi = 45^\circ : 45^\circ \text{偏光} \quad (1.15)$$

$$\delta = 0^\circ, \phi = 90^\circ : \text{垂直偏光} \quad (1.16)$$

となる。

1.2.2 円偏光

円偏光は電場ベクトルの大きさが一定、かつ xy 面内で回転している状態である。そのため、 $\phi=45^\circ$, $\delta=\pm\pi/2$ である。回転方向は δ の符号に依存し、したがって、

$$\delta = +90^\circ, \phi = 45^\circ : \text{右周り円偏光} \quad (1.17)$$

$$\delta = -90^\circ, \phi = 45^\circ : \text{左周り円偏光} \quad (1.18)$$

となる。

1.2.3 楕円偏光

式 (1.12) で表わされる偏光状態の内、直線偏光でも円偏光でもない両者が混じった偏光状態は楕円偏光となる。この時、 (ϕ, δ) の条件は $(\phi, \delta)=(0, \text{任意}), (\pm\pi, \text{任意}), (\pm45^\circ, \pm\pi), (\mp45^\circ, \pm\pi)$ を除く全てである。当然、 ϕ は長軸の水平面からの角度、 δ は短軸と長軸の比となる。

1.2.4 無偏光

これまで紹介した偏光状態の電場ベクトルは、ある時間では特定の大きさと方向を向いており、それらの時間変化は周期的性をもっていた。この状態を「完全偏光」と呼ぶ。一方で、全く周期性のない偏光状態を「無偏光」と呼ぶ。無偏光状態は、電場ベクトルの大きさと方向が時間的空間的に揺らいでいると考えれば良いだろう。現実には、波動である光のなかには必ず周期的成分が存在し、完全な無偏光状態はない。逆に、揺らぎを 0 にすることも難しく、完全な偏光状態もない。そのため、全ての光は偏光状態と無偏光状態の混ざった偏光状態となっている。

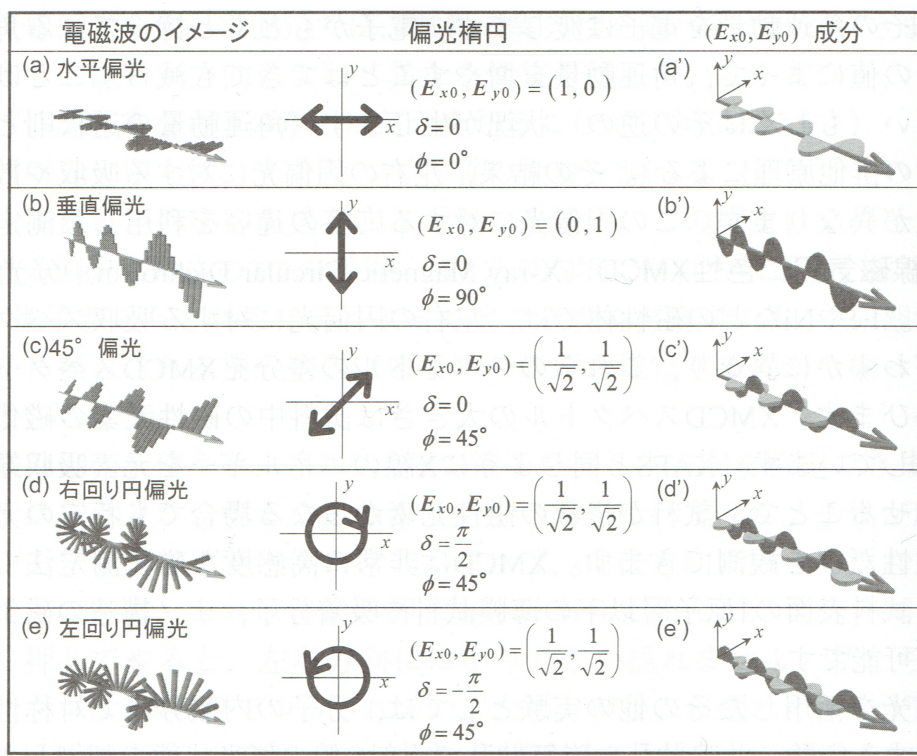


図 1.2.2 代表的な偏光状態とイメージ図 [3]。電磁波のイメージ；時間を止めたときの電場ベクトル。偏光楕円；電磁波の進行方向から見たときの電場ベクトルの時間変化の軌跡。 (E_{x0}, E_{y0}) ；電場ベクトルを直交する x 軸成分と y 軸成分に分離し、時間を止めたときの電場のベクトル。

2 X 線の古典的な散乱過程と吸収

共鳴 X 線回折実験の解析には量子力学的な記述を理解しなければならない。しかし、量子力学的な記述でイメージを掴むことは難しい。そのため、多くの大学での X 線回折に関する講義は、古典的な記述での理解から始める。実際、X 線管球を線源とした実験室系での X 線回折実験を理解するには古典的な記述で十分である。しかし、限られた講義時間では、X 線回折における偏光や吸収、発光等について深く踏み込むことはあまりない。共鳴 X 線回折実験では、この偏光と吸収の理解が重要である。本章で、「実験室系での X 線回折実験でも偏光が関係していること」と「散乱, 吸収, 発光についての理解」を古典的な記述でイメージしてほしい。

散乱, 吸収, 発光について概要を述べる。原子に入射した X 線は、原子内の電子と相互作用し、散乱, 吸収, 発光の 3 つに大別された現象を生じる。散乱は、入射 X 線の電磁場としての性質を強く反映する。特に、弾性散乱であるトムソン散乱は電磁波と電子との相互作用として説明できる。一方、非弾性散乱であるコンプトン散乱は光子と電子との衝突 (相互作用) として理解され、X 線の粒子性を反映している。弾性/非弾性に関わらず、散乱波は X 線と相互作用した一つの電子からの放射である。そのため、古典的に密度分布をもった複数の電子を構成要素にもつ原子による散乱波は、電子分布中の微小体積からの散乱の重ね合わせとみなせる。

残る吸収と発光の 2 つは、コンプトン散乱と同様に X 線の粒子性を強く反映する。原子と X 線との相互作用で生じる吸収は、光電吸収と呼ばれ、原子内の電子と光子の非弾性的衝突であり、光子は電子にエネルギーを与えることで消失する。光電効果により飛び出した光電子のエネルギーは、入射光子のエネルギーに比べて結合エネルギー分のロスをもつため、非弾性的現象である。光電子の飛び出しにより、球面波状に広がる波を散乱するため、非弾性散乱と捉えることもできる。発光は主に光電効果で生じた内殻の空孔への外殻電子の遷移に伴う光子の生成である。遷移経路により蛍光や燐光と区別されるが、これら発光は吸収に伴う現象であり非弾性的現象である。吸収と発光は原子内に束縛された電子を考慮した現象であるため、1 つの自由電子と 1 つの光子の現象ではない。

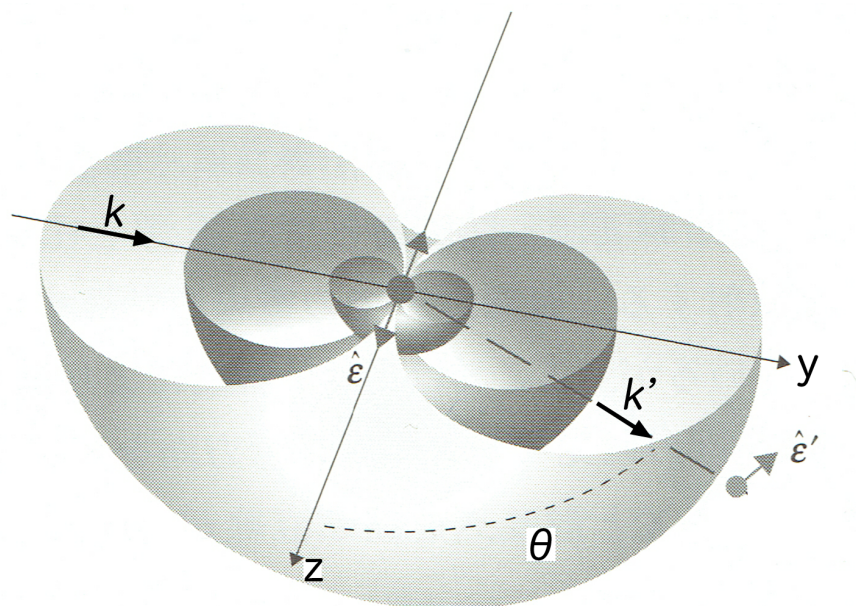


図 2.1.1 電気双極子モーメントによる X 線の散乱波 [4]。y 軸方向から入射された電場により原点位置の電子が z 軸方向に双極子振動し、散乱波を放射している。ただし、放射波は $x < 0$ のみを表示している。

2.1 散乱

2.1.1 散乱と回折の概要

X 線回折実験にあたり、区別の曖昧な表現として、散乱と回折の違いがある。これらの使い分けは、明確にされていない場合が多い。散乱と回折の違いを考えるために、電子、原子、結晶を散乱体として説明する。まずは、X 線を電子に入射した場合、原子に入射された X 線は原子内の電子等の散乱体に吸収され、その散乱体を振動させた結果として X 線が放射される。入射された X 線が、そのまま散乱 X 線として放射されることはないので、勘違いしないようにしましょう。この放射された X 線は、特定の方向で強く観測されることはなく、基本的にあらゆる方向で観測される。基本的に全方位に放射されるこの現象は「散乱」といえる。もちろん、あらゆるといえども規則性はある。例えば、散乱体が電子一つであり弾性散乱を生じる場合を Thomson 散乱と呼ぶが、Thomson 散乱では、図. 2.2.1[4] のような電子一つを中心に放射されるドーナツ状の散乱波になる。さらに、原子核と電子の電磁相互作用による束縛状態である原子を散乱体とする弾性散乱の散乱波は、原子内に存在する複数の電子の電子分布を古典描像として数密度関数で表し、電子分布中の微小体積要素での Thomson 散乱波の重ね合わせと考える。電子の数密度関数は連続的に変化をするため、電子と同様に原子でも干渉の結果としての散乱振幅が特定の方向で強まることはない。この散乱振幅は、原子散乱因子または原子形状因子と呼ばれる。

一方、原子が周期的に配列した結晶では、個々の原子からの散乱波が干渉し合い、散乱波の振幅は位相の揃うある特定の方向で強くなる。この干渉により特定の方向の散乱 X 線が強くなる現象が「回折」である。この回折現象の起きる条件は Bragg 条件としてよく知られている。波長 λ をもつ入射 X 線が周期間隔 (面間隔 d) をもつ結晶に Bragg 条件 ($\lambda = 2d \sin \theta$) を満たす θ で入射すると、散乱角 2θ 方向で位相が揃った回折 X 線を得られる。この周期性を取り入れた際の散乱振幅は、構造因子または結晶構造因子と呼ばれている。

物性実験 (特に物質合成) を生業とする多くの研究者が、「結晶構造を調べる」ために X 線回折実験を行う。その際、当然我々は回折 X 線を観測するが、観測した回折 X 線は、結晶を構成する原子による散乱と周期性を含んでいる。

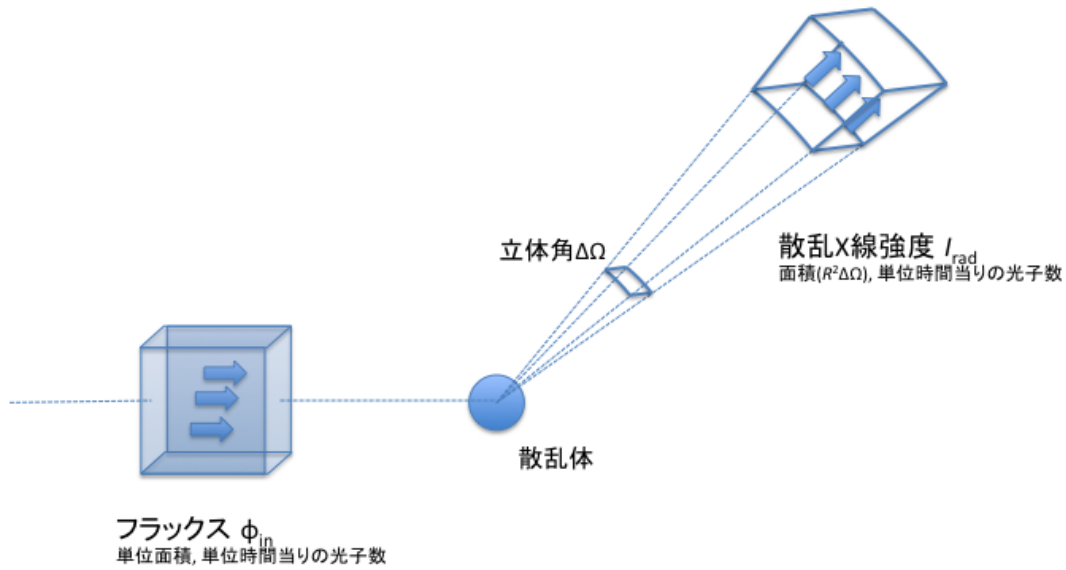


図 2.1.2 電子に X 線を入射した際の散乱模式図

2.1.2 散乱断面積

「散乱」を議論する上で、重要な量は「微分散乱断面積」である。微分散乱断面積は、粒子 1 つがもつ散乱効率である。図. 2.2.2 に散乱体 (電子) に X 線を入射した際の散乱模式図を示す。ここで、入射 X 線と散乱 X 線の電場を E_{in} , E_{rad} とする。このとき、入射 X 線のエネルギー密度は $\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}}E_{in}^2$ であり、電場の振幅の二乗 (E_{in}^2) に比例することより、光子の数密度 (単位面積当りの光子数) は $E_{in}^2/\hbar\omega$ に比例する。したがって、単位面積、単位時間当りの光子数である入射 X 線強度のフラックス Φ_{in} は、光子の速度は c と電場を用いて、 $cE_{in}^2/\hbar\omega$ に比例する。

$$\Phi_{in} \propto \frac{c}{\hbar\omega} E_{in}^2 \quad (2.1)$$

一方、実験での散乱 X 線強度は試料から距離 R 離れた検出器で観測される。検出器の立体角を $\Delta\Omega$ とすると、検出器の面積は $R^2\Delta\Omega$ である。よって、検出器で観測される散乱 X 線の X 線強度 I_{rad} は

$$I_{rad} \propto \frac{c}{\hbar\omega} R^2 \Delta\Omega E_{rad}^2 \quad (2.2)$$

と表わすことができる。先程述べたように、微分散乱断面積は、粒子 1 つがもつ散乱効率である。散乱 X 線強度を立体角 $\Delta\Omega$ で考えたので、散乱体を実効的に照射された入射 X 線強度も立体角当りで考えると $\Delta\Omega\Phi_{in}$ となる。よって、散乱効率である微分散乱断面積 ($d\sigma/d\Omega$) は以下のように表わせる。

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{I_{rad}}{\Delta\Omega\Phi_{in}} = \frac{|E_{rad}|^2 R^2}{|E_{in}|^2} \quad (2.3)$$

また、微分散乱断面積を立体角で積分した σ は全断面積と呼ばれ、 $d\sigma/d\Omega$ と同様に、入射 X 線がどの程度の割合で散乱されているかの尺度となる。

2.1.3 電磁波のスカラーポテンシャルとベクトルポテンシャル

Maxwell 方程式より電磁波のスカラーポテンシャル ψ とベクトルポテンシャル $\mathbf{A}$ は

$$\psi(x, y, z, t) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\xi, \eta, \zeta, t - \frac{r}{c})}{r} dv \quad (2.4)$$

$$\mathbf{A}(x, y, z, t) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int \frac{\mathbf{J}(\xi, \eta, \zeta, t - \frac{r}{c})}{r} dv \quad (2.5)$$

である。ここで、 ρ は電荷密度、 $\mathbf{J}$ は電流密度である。また、 $r = \sqrt{(x - \xi)^2 + (y - \eta)^2 + (z - \zeta)^2}$, $dv = d\xi d\eta d\zeta$ であり、 (x, y, z, t) が ψ や $\mathbf{A}$ の座標や時刻であるのに対して、 (ξ, η, ζ, t) は積分点の座標や時刻となる。 (ξ, η, ζ, t) を用いて、時刻 t でのポテンシャル ψ や $\mathbf{A}$ を求める場合には、積分点での時刻 $(t - \frac{r}{c})$ に遡って積分する。 $\frac{r}{c}$ は、積分点から ψ や $\mathbf{A}$ の座標までの光の移動所要時間である。

磁場 $\mathbf{H}$ と電場 $\mathbf{E}$ の Ψ との関係は、Maxwell 方程式より、

$$\mathbf{H} = \text{rot} \mathbf{A} \quad (2.6)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= -\text{grad} \psi - \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A} \\ &= c^2 \int \text{div} \mathbf{A} dt \end{aligned} \quad (2.7)$$

であるため、電磁波のベクトルポテンシャル (あるいはスカラーポテンシャル) は、 $\mathbf{H}$ と $\mathbf{E}$ を求めるための重要な量である。

2.1.4 X 線による 1 個の電子の振動 (電気双極子)

原子中の電子に X 線を入射した時、電子は振動数 ω の入射 X 線により振動し、散乱波を放射する。また、原子中の電子は固有の振動数 ω_0 をもち、電磁波の放射による減衰力が存在する。簡単のため、図. 2.2.5 のように、 z 軸方向に調和振動的に直線偏光した X 線を原子周りの電子 1 つに入射した場合を考えるとその運動方程式は、電子の質量 m_e として

$$m_e \frac{d^2 z}{dt^2} + 2m_e \rho \frac{dz}{dt} + m_e \omega_0^2 z = e E_{in} \cos(\omega t) \quad (2.8)$$

となり、入射 X 線の偏光と原子中の一つの電子の振動は同軸方向の調和振動となる。電子の調和振動の運動は、古典的に原子核 (電荷: $+e$) 周りの電子 (電荷: $-e$) が振動しており、 $z(t)$ は原子核と電子の相対距離と考えるとよい。第二項が電磁波の放射による減衰力であり、第三項は原子中の電子の固有振動 (非減衰) である。ただし、 $\rho = e^2 \omega^2 / 12\pi\epsilon_0 m_e c^3$ 。また、入射 X 線による強制振動は右辺である。

このとき、原子核と電子は時間的に変化する電気双極子

$$\mathbf{p}(t) = (0, 0, ez(t)) \quad (2.9)$$

とみなせる。

したがって、 z 軸方向に調和振動的に直線偏光した X 線を原子周りの電子 1 つに入射すると、その電子は式 (2.9) のような z 軸を主軸とした電子双極子的な振動となる。この時間依存性をもつ電気双極子モデルは、H. Hertz により立てられ、Hertz の双極子と呼ばれる。古典力学において、入射した X 線の電子による散乱波の正体は、この電子双極子的な振動運動により放射される電磁波である。

2.1.5 電気双極子が放射する電磁波

では、この電子双極子的な振動運動による電磁波は、どのような電磁波となるか。式 (2.6) に示したように、 $\mathbf{H}$ と $\mathbf{E}$ は電磁波のベクトルポテンシャル (あるいはスカラーポテンシャル) により求めることができる。

電気双極子振動では、電流密度 $\mathbf{J}$ は電荷密度 ρ と電荷の相対移動速度 $\mathbf{v}$ を用いて

$$\mathbf{J} = \rho \mathbf{v} \quad (2.10)$$

となる。したがって、式 (2.4) と式 (2.9) より、電気双極子のベクトルポテンシャルは

$$\begin{aligned} \mathbf{A}(x, y, z, t) &= \frac{\mu_0}{4\pi} \int \frac{\mathbf{J}(\xi, \eta, \zeta, t - \frac{r}{c})}{r} dv \\ &= \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\mathbf{v}(\xi, \eta, \zeta, t - \frac{r}{c})}{r} \int \rho(\xi, \eta, \zeta, t - \frac{r}{c}) dv \\ &= \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e}{r} \mathbf{v}(\xi, \eta, \zeta, t - \frac{r}{c}) \\ &= \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e}{r} \frac{\partial}{\partial t} z(\xi, \eta, \zeta, t - \frac{r}{c}) \\ &= \frac{\mu_0}{4\pi r} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{p}(\xi, \eta, \zeta, t - \frac{r}{c}) \end{aligned} \quad (2.11)$$

であり、 $\mathbf{H}$ と $\mathbf{E}$ は式 (2.6) に式 (2.11) を代入し、

$$\mathbf{H} = \frac{\mu_0}{4\pi r} \text{rot} \left(\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{p}(\xi, \eta, \zeta, t - \frac{r}{c}) \right) \quad (2.12)$$

$$\mathbf{E} = \frac{\mu_0}{4\pi \varepsilon_0 r} \left\{ \text{grad div } \mathbf{p}(\xi, \eta, \zeta, t - \frac{r}{c}) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{p}(\xi, \eta, \zeta, t - \frac{r}{c}) \right\} \quad (2.13)$$

、極座標表示で示すと

$$\mathbf{H}(r, \theta, \phi) = (0, 0, \frac{1}{4\pi c} \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial^2}{\partial t^2} p_z(\xi, \eta, \zeta, t - \frac{r}{c})) \quad (2.14)$$

$$\mathbf{E}(r, \theta, \phi) = (0, \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial^2}{\partial t^2} p_z(\xi, \eta, \zeta, t - \frac{r}{c}), 0) \quad (2.15)$$

つまり、電子の運動方程式 (式 (2.8)) の解を用いた $\mathbf{p}(t)$ を求めればよい。

式 (2.8) の解を用いると

$$p_x(t) = ex(t) = 0 \quad (2.16)$$

$$p_y(t) = ey(t) = 0 \quad (2.17)$$

$$p_z(t) = ez(t) = \frac{e^2 E_{in}}{m_e [(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\rho^2 \omega^2]^{\frac{1}{2}}} \cos(\omega t + \delta) \quad (2.18)$$

$$\equiv C \cos(\omega t + \delta) \quad (2.19)$$

となるので、

$$\begin{aligned} H_\phi &= \frac{1}{4\pi c} \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial^2}{\partial t^2} p_z(\xi, \eta, \zeta, t - \frac{r}{c}) \\ &= \frac{1}{4\pi c} \frac{\sin \theta}{r} (-C \omega^2 \cos(\omega t + \delta)) \\ &= -\frac{e^2}{4\pi c m_e} \frac{\sin \theta}{r} \frac{\omega^2 E_{in} \cos(\omega t + \delta)}{[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\rho^2 \omega^2]^{\frac{1}{2}}} \end{aligned} \quad (2.20)$$

$$E_\theta = -\frac{e^2}{4\pi \varepsilon_0 c^2 m_e} \frac{\sin \theta}{r} \frac{\omega^2 E_{in} \cos(\omega t + \delta)}{m_e [(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\rho^2 \omega^2]^{\frac{1}{2}}} \quad (2.21)$$

である。

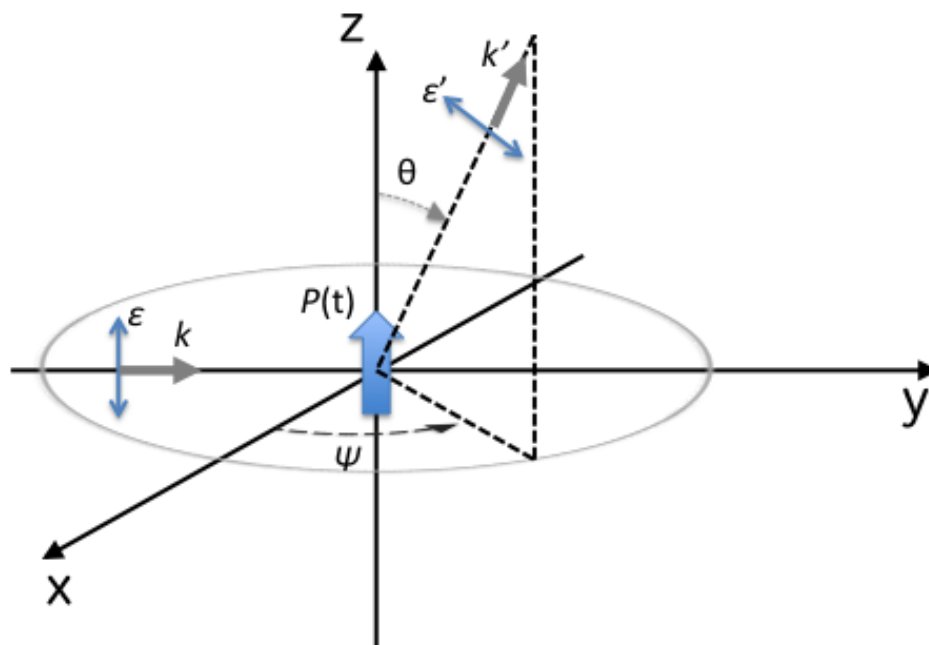


図 2.1.3 原子中の電子による X 線の散乱 (a) z 軸方向に調和振動的に直線偏光した X 線 (伝播ベクトル $k//y$ 軸, 偏光ベクトル ϵ) を原点にある原子周りの電子へ入射している。電子は z 軸方向に電気双極子 $p(t)$ を作り、散乱 X 線 (k', ϵ') を放射する。

したがって、原子中の電子一つに散乱された z 軸方向の調和振動的な直線偏光は、式 (2.20), (2.21) の様な電磁波となる。ただし、

$$C = \frac{e^2 E_{in}}{m_e [(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\rho^2 \omega^2]^{\frac{1}{2}}} \quad (2.22)$$

$$\tan \delta = -\frac{2\rho\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)} \quad (2.23)$$

$$\rho = \frac{\pi}{3} \frac{e^2}{\epsilon_0 m_e c} \frac{1}{\lambda} = \frac{e^2 \omega^2}{12\pi \epsilon_0 m_e c^3} \quad (2.24)$$

である。

図. 2.2.1 は式 (2.21) で表わされる電場の模式図である。電場は $\sin\theta$ に依存するため、xy 面内にドーナツ型上に放射され、z 軸方向には放射されない。

2.1.6 Thomson(トムソン) 散乱

通常、我々が結晶構造解析や共鳴 X 線回折実験を行う場合、十数 keV から数 keV の X 線を用いる。式 (2.21) における原子内の電子の固有振動数 ω_0 は、このエネルギー領域の振動数 ω に比べて無視できるほど小さく、 $\omega \gg \omega_0$ である。ここで、吸収端から十分に離れたエネルギー (非共鳴エネルギー) での散乱を考える。吸収端については、後述の第 2.2 節を参照されたい。非共鳴エネルギーでは、電子軌道への電子の束縛が小さく $\omega_0 \rightarrow 0$ とみなせる。これは、原子核による電子の束縛が小さい自由電子状態とも言える。

$\omega \gg \omega_0, \omega_0 \rightarrow 0$ であるから、式 (2.20), (2.21) は

$$\mathbf{H}_\phi = -\frac{e^2}{4\pi c m_e} \frac{\sin\theta}{r} E_{in} \cos(\omega t + \delta) \quad (2.25)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_\theta &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 c^2 m_e} \frac{\sin\theta}{r} E_{in} \cos(\omega t + \delta) \\ &= -r_e \frac{\sin\theta}{r} E_{in} \cos(\omega t + \delta) \end{aligned} \quad (2.26)$$

とみなせ、エネルギーに依存しない散乱であることがわかる。ここで r_e は、電子の静止エネルギー ($m_e c^2$) = 半径 r_e の球面内に分布した電荷のエネルギー ($e^2/4\pi\epsilon_0 r_e$) から仮定される古典電子半径である。また、入射 X 線の電場 ($= E_{in} \cos\omega t$) に対して、散乱波は $\mathbf{E}_\theta \propto -E_{in} \cos(\omega t + \delta)$ より、散乱波は入射波と同じ振動数 (= エネルギー) である弾性散乱だということが明らかである。さらに、式 (2.23) より $\tan\delta = +\infty$ であるため、散乱波の位相は入射波に比べて $-\pi$ ずれている。

入射 X 線強度 I_{in} と散乱 X 線強度 I_{rad} は

$$I_{in} = \langle \mathbf{S}_{in} \rangle = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} E_{in}^2 \quad (2.27)$$

$$\begin{aligned} I_{rad} &= \langle \mathbf{S}_{rad} \rangle = \langle \mathbf{E} \times \mathbf{H} \rangle = \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} E_{in}^2 \right) \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 c^2 m_e} \right)^2 \frac{\sin^2\theta}{r^2} \\ &= I_{in} r_e^2 \frac{\sin^2\theta}{r^2} \end{aligned} \quad (2.28)$$

より、

散乱断面積 $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ は

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{I_{rad} r^2}{I_{in}} = r_e^2 \sin^2\theta \quad (2.29)$$

となる。

このような条件下 ($\omega \gg \omega_0, \omega_0 \rightarrow 0$) での電子と電磁波との散乱を「Thomson(トムソン) 散乱」と呼ぶ。実験室系の X 線回折実験で観測される X 線回折の散乱因子のほとんどが Thomson 散乱である。

吸収端近傍でのエネルギー (非共鳴エネルギー) における散乱では、エネルギーに依存しない Thomson 散乱項に加えてエネルギーに依存する分散補正項が加わる。分散補正項に関しては、後述の第 2.4.3 節にて触れる。

余談ではあるが、Rayleigh(レイリー) 散乱は、被散乱体と散乱体が X 線 (数十 eV ~ 数 eV) と電子である Thomson 散乱と違い、被散乱体と散乱体は可視光線 (3 eV ~ 1.5 eV) と空気中の気体分子である。そのため、散乱条件は ($\omega_0 \gg \omega$) となる。この条件下での散乱波は、 $\mathbf{E}_\theta \propto \lambda^{-2} E_{in} \cos(\omega t + \delta)$ であり、Thomson 散乱と同じ弾性散乱である。しかし、電場の振幅は入射波長の λ^{-2} に比例しているため、散乱強度は λ^{-4} のエネルギー依存性をもち、その位相差は 0 である。青色の波長 $\lambda_{青}$ は赤色 $\lambda_{赤}$ の約 0.5 倍 ($\lambda_{赤} \sim 2\lambda_{青}$) である。そのため、青色の散乱強度は赤色に比べて 16 倍程度大きい。我々は、昼間は散乱された青色の光を青空として観測し、夕方は散乱されにくい (青色が散乱され少なくなった) 赤色の光を夕日として観測している。

ついでに、Mie(ミー) 散乱は ($\omega_0 \sim \omega$) の条件下で生じる散乱であり、被散乱体と散乱体は可視光線 (3 eV ~ 1.5 eV) と空気中の液体分子 (水滴等) である。散乱振幅の共鳴的なエネルギーに対応し、幅広いエネルギーで同程度の散乱強度をもつ。位相差は約 $\pi/2$ であり、 $\omega_0 = \omega$ の時に $\pi/2$ となる。

図. 2.1.4 に各散乱の双極子放射の電場振幅の係数 C と入射エネルギーの関係を示す。各散乱の特性が良くわかる。

2.1.7 Compton(コンプトン) 散乱

Compton(コンプトン) 散乱は、Thomson 散乱や Rayleigh 散乱と違い、散乱波と入射波の振動数 (エネルギー) の異なる散乱である。非弾性散乱と呼ばれるエネルギー保存がされない散乱過程の一種である。Thomson 散乱や Rayleigh 散乱は、電磁波と散乱体との相互作用であり、散乱体に散乱された電磁波はそのエネルギーのほぼ全てを電子の振動に

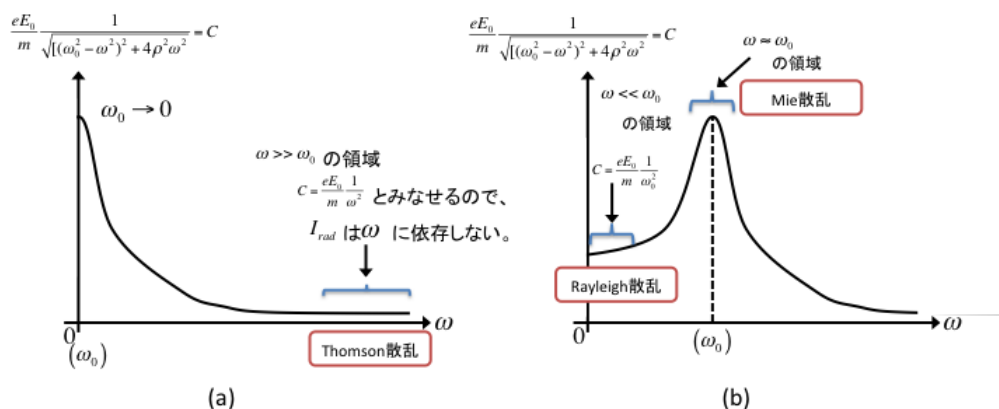


図 2.1.4 双極子放射の電場振幅の係数 C と入射エネルギーの関係 (a) Thomson (トムソン) 散乱 (b) Rayleigh (レイリー) 散乱と Mie (ミー) 散乱

変換していた。一方、Compton 散乱は電磁波の波としての性質に加えて、粒子としての性質を併せもった散乱過程である。図. 2.1.5(a) と (b) に弾性散乱と非弾性散乱の模式図を示す。弾性散乱は電子を弾きだすことなく電子はその場で振動することにより散乱波を放射する。一方、非弾性散乱は、電子が弾き出された際に散乱波を放射するが、電磁波のエネルギーの一部は弾き出された電子の運動に利用されるため、散乱波のエネルギーは入射波に比べて小さくなる。

実際の Compton 散乱は、一定エネルギー以上の X 線を当てなければ生じない。このことから、光は量子化した粒子 (光子) である仮説が立てられ、Arthur Holly Compton が実験的にも証明している。

また、Compton 散乱とは逆に、高エネルギーの電子が低エネルギーの光子 (マイクロ波や赤外線) に散乱される逆 Compton 散乱も存在する。散乱体である光子はよりエネルギーの高い X 線や γ 線となる。

2.2 吸収

2.2.1 原子内のエネルギー準位

吸収過程を考える前に、原子内のエネルギー準位を確認しておこう。原子内の電子は、各電子軌道のエネルギー準位に束縛されている。スピン-軌道相互作用によるスピン角運動量と軌道角運動量の合成角運動量の量子数を j とすると、各電子軌道のエネルギー準位は、 j と軌道角運動量の量子数 l 、主量子数 n に依存する殻で整理すると模式的には図. 2.2.1 のようになる。p 軌道や d 軌道は、スピン-軌道相互作用によって 2 つのエネルギー準位に分裂している。分裂後の各軌道を、 j の値を用いて、 $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$ と表わした。

2.2.2 光電吸収と吸収端

図. 2.2.2, 2.2.3 に吸収過程の模式図を示す。図. 2.2.2 では、原子に吸収された X 線 (光子) のエネルギーは電子に供給され、内殻電子が原子から飛び出している。その結果、原子がイオン化される吸収過程は光電吸収として知られる、原子から飛び出した電子は光電子と呼ばれ、光電子分光実験では光電子のエネルギーから内殻電子の状態を解析している。また、光子のエネルギーの大きさによっては、内殻電子は連続エネルギー帯内の空軌道へ遷移する (図. 2.2.3 左図から中央図)。空軌道への遷移は吸収効率の変わり目でもあり、空軌道への遷移エネルギーは吸収端エネルギーと呼ばれる。例えば、Al の L 殻の 2s 軌道の電子が M 殻の 3p 軌道へ励起する吸収を L1 吸収端と呼び、その励起エネルギーを L1 吸収端エネルギーと呼ぶ。同様に、Ce の K 殻の 1s 軌道の電子が O 殻の 5p 軌道へ励起する吸収は K 吸収端であり、その励起エネルギーは K 吸収端エネルギーと呼ばれる。図. 2.2.4 に Na の K 吸収端近傍の透過率のエネルギー依存性を示す。透過率は透過 X 線強度を入射 X 線強度で割った値であり、Na の厚さは $2\mu\text{m}$ で計算している。Na では、K 吸収端である 1.0721keV 以下のエネルギーの X 線を入射しても L 殻以上のエネルギー準位からの電子励起しかないが、

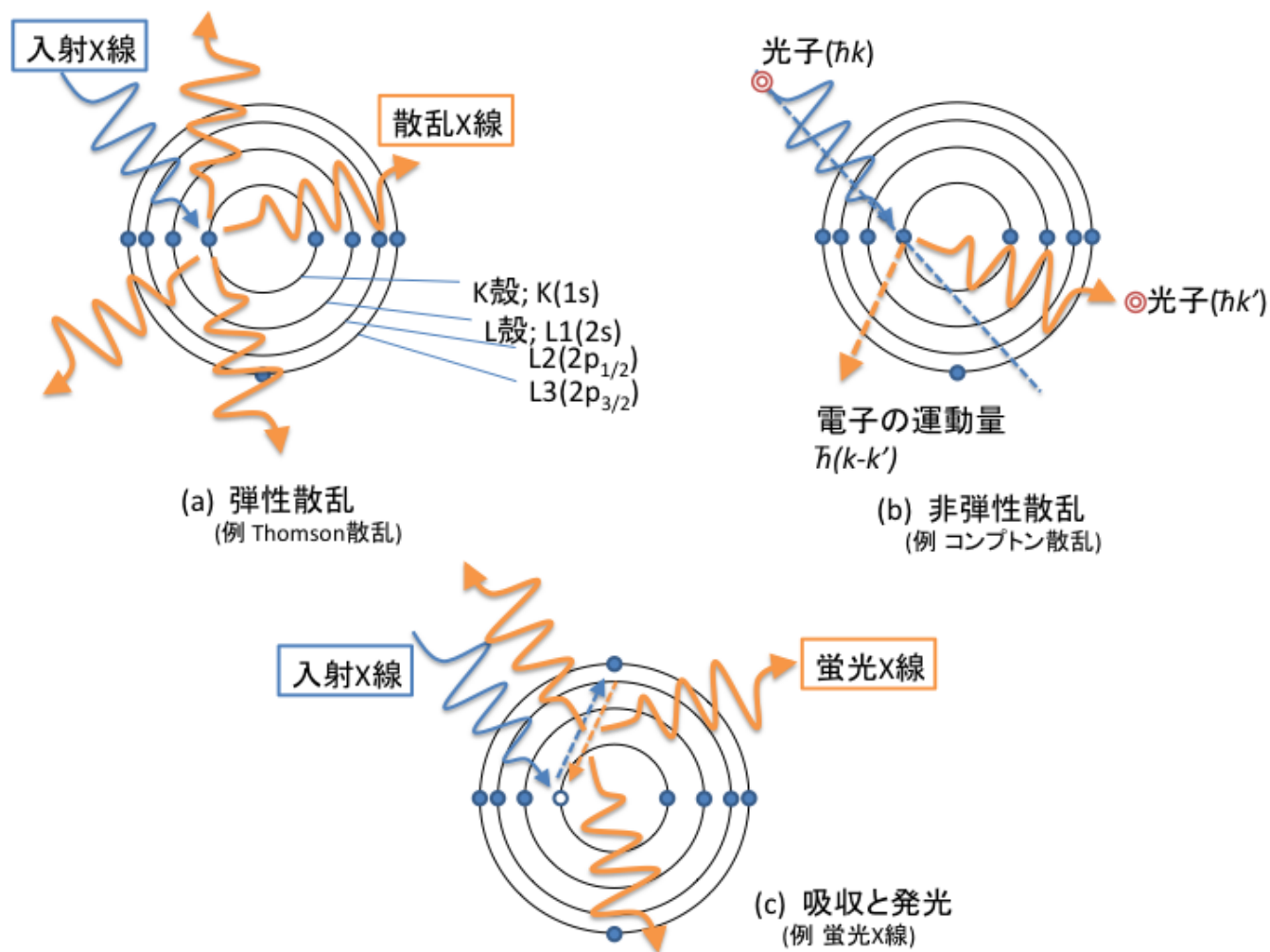


図 2.1.5 (a) 弾性散乱; (例; Thomson 散乱: 入射 X 線の電場により振動させられた電子が散乱 X 線を放射する。入射 X 線のエネルギーと散乱 X 線のエネルギーは等しい。) (b) 非弾性散乱 (例; Compton 散乱: 運動量 $\hbar k$ [エネルギー $\hbar c k$] を持った光子が、電子に衝突し、運動量 $\hbar k'$ となって散乱される。電子は衝突時に運動量 $\hbar(k - k')$ をもち、散乱後の光子はエネルギー $\hbar c(k - k')$ をロスする。) (c) 吸収-発光の放射過程 (例; 蛍光 X 線: 入射 X 線のエネルギーを吸収した内殻電子が外殻に遷移する。空孔となった内殻へ外殻電子が遷移し、遷移と尾ともに蛍光 X 線を散乱する。)

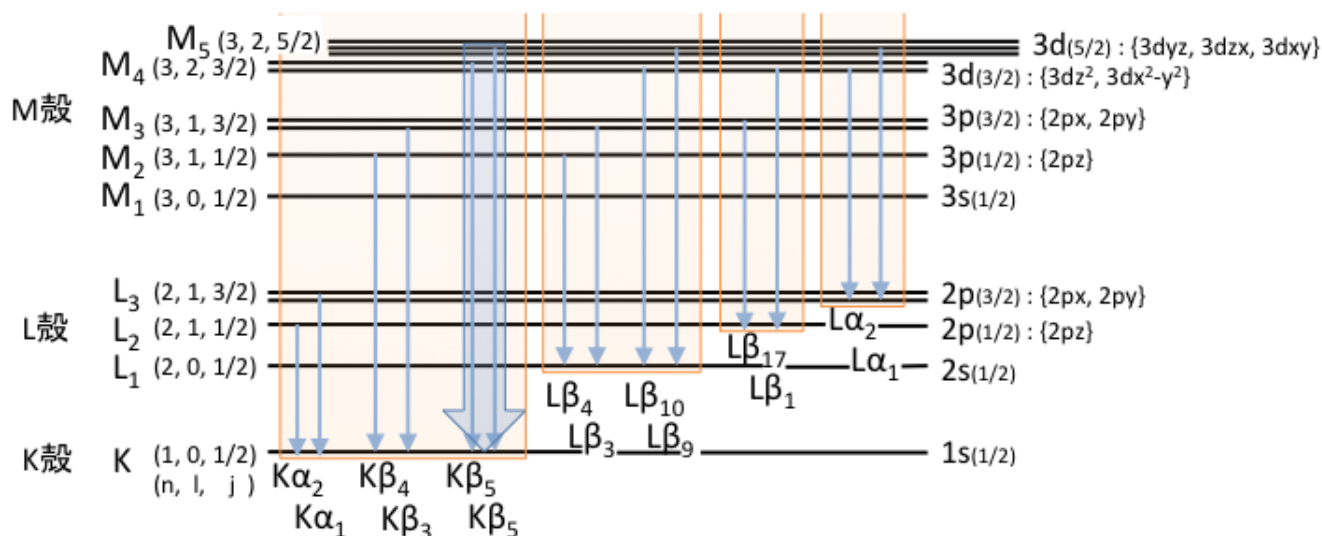


図 2.2.1 各軌道電子のエネルギー準位と蛍光 X 線放射の遷移。矢印は蛍光 X 線放射の遷移。

K 吸収端以上のエネルギーの X 線を入射すると K 殻の電子も励起することが可能になり急激に透過率が下がる。吸収端エネルギー以下では内殻電子の他軌道への遷移が少なくなり、エネルギーと共に透過率は緩やかに減少する。

2.2.3 蛍光 X 線と燐光 X 線の放射

吸収により内殻電子が高エネルギー準位の空軌道や原子外へ励起された結果、励起後の内殻には空孔が生じる。空孔が生じた内殻には、外殻から電子が遷移し再び内殻が満たされる。電子がエネルギーの高い最外殻から低い内殻へ遷移するため、開放された外殻電子と内殻電子の結合エネルギーの差とほぼ同じエネルギーをもつ光子が放射される。(図. 2.2.3) これが蛍光 X 線である。電子のもつエネルギーは遷移と共に熱エネルギーとしても放射されるため、蛍光 X 線は吸収端エネルギーに比べてわずかに低い。フッ素の蛍光 X 線エネルギー ($K_{\alpha 1}[2p_{1/2} \rightarrow 1s_{1/2}]$) は 676.8 eV であるが、K 吸収端エネルギーは 696.7 eV と 10 eV 低い。

図. 2.2.5 には、F 原子に X 線を入射し K 殻電子が M 殻へ遷移した場合を仮定し、蛍光と燐光に関する過程を模式的に示した。高エネルギー準位の空軌道に励起された電子は最外殻 (励起状態で最も低いエネルギー準位) まで落ちてくる (図. 2.2.5(a)-(c))。この時、光子の放射はなく熱エネルギーの放射のみの無放射過程である。電子遷移では、遷移前後の電子スピンの向きは同じ (スピン選択律: スピン角運動量の変化 $\Delta s_z = 0$) であるので、図. 2.2.5(c) の状態から (d) の K 殻へ蛍光 X 線を放射しながら遷移する。蛍光 X 線の放射過程はこのスピン選択律に従っており、図. 2.2.5(c) のように遷移する電子と遷移先の電子の向きが対 (逆) であるため、励起一重項状態と呼ばれる。図. 2.2.5 の場合は $2p_{3/2} \rightarrow 1s_{1/2}$ なので、 $K_{\alpha 2}$ である。電子遷移は内殻から K 殻へもあり得るので、 $2p_{1/2}(L1) \rightarrow 1s_{1/2}(K)$ も取り得る。その場合は $K_{\alpha 1}$ と呼ばれる蛍光 X 線が放射される。しかし一方で、励起した状態のスピンの向きが変化してもエネルギー差が少ない場合やエネルギーを得る場合は、図. 2.2.5(c) の状態から (e) の状態のようなスピンの状態変化を取り得る。これは項間交差と呼ばれる。(e) の状態から K 殻へ遷移する際にも X 線を放射するが、その際の X 線は蛍光と区別して「燐光」と呼ばれる。(e) の状態から K 殻への遷移はスピン多重度が異なる 2 つの状態間の遷移であるため、(e) の状態は三重項状態とみなせる。励起三重項状態となる経緯については、スピン軌道相互作用により励起された際にスピン選択律が破られる場合や励起一重項状態と励起三重項状態のエネルギー準位が近いために項間交差を生じる場合があるが、いずれにしても励起三重項状態から遷移する際にはパウリの排他率を満たすために遷移する電子スピンの向きを交換する過程を踏むために遷移確率は低く燐光として放射されるエネルギーは蛍光よりも低い。また、燐光は (e) の状態を経由するため、蛍光よりも時間的に遅れて放射される。

まとめると

蛍光: スピン多重度が同じ 2 つの状態間での遷移に伴う放射

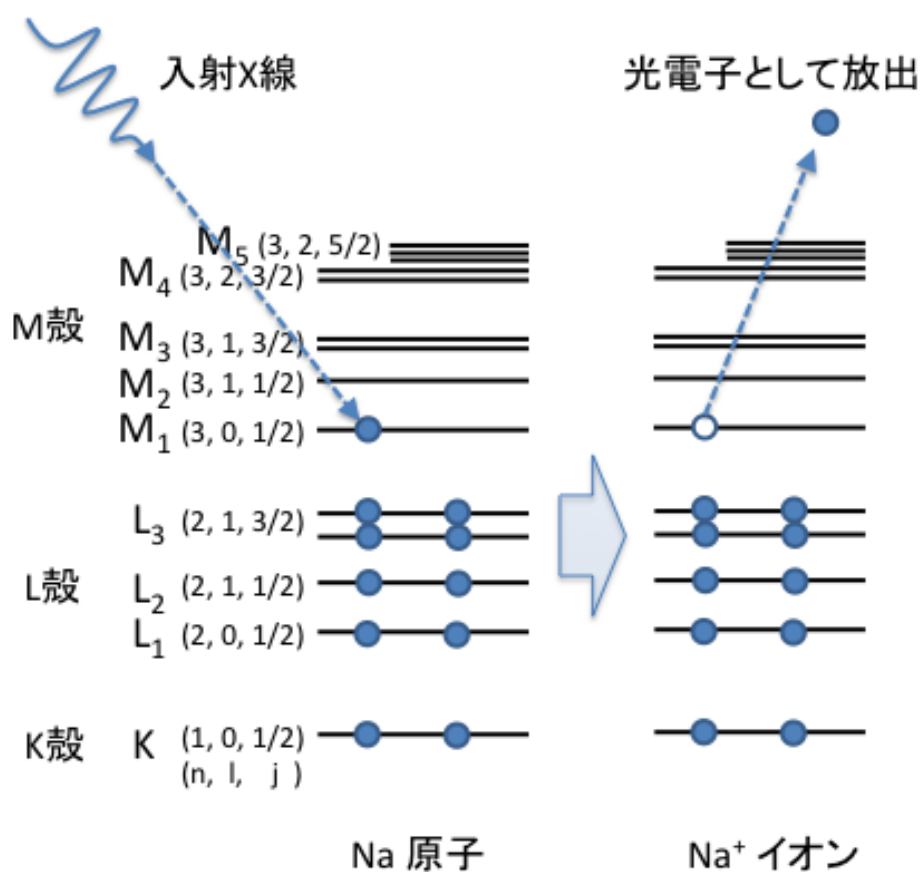


図 2.2.2 X 線の吸収と光電子の放出。光電子分光の Na 原子に X 線を照射すると、外殻電子が弾き飛ばされ Na⁺ イオンとなる。

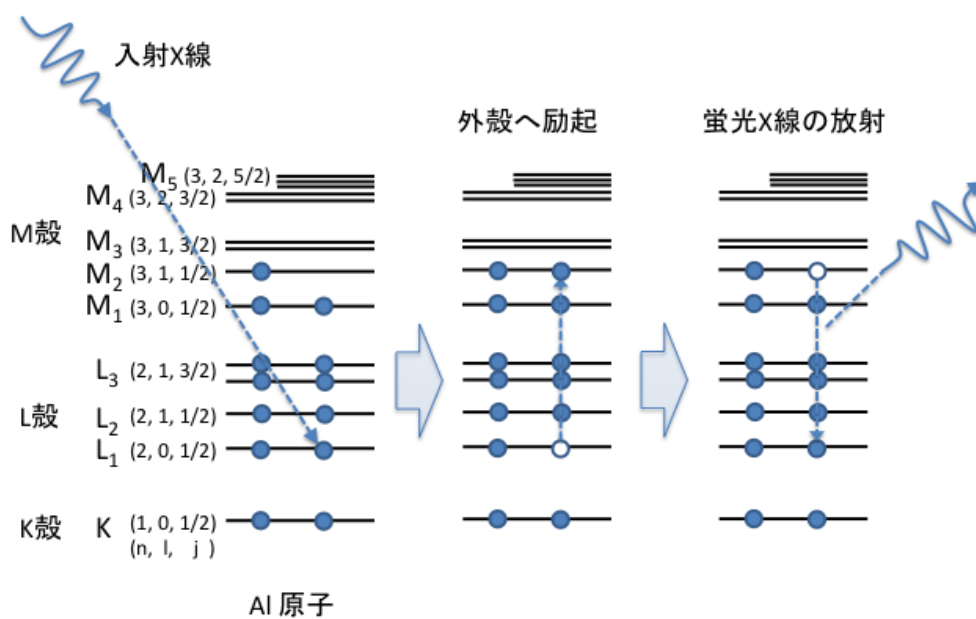


図 2.2.3 X 線の吸収と蛍光 X 線の放出。

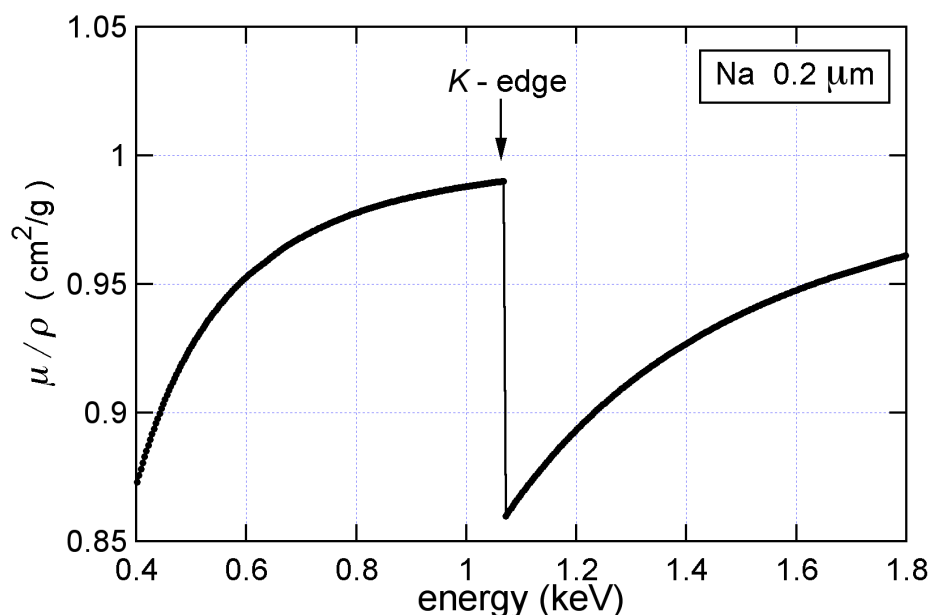


図 2.2.4 Na の透過率のエネルギー依存性 (K 吸収端近傍) の計算値 [5]。Na の厚さは $0.2\mu\text{m}$ で計算している。

燐光：スピン多重度が異なる 2 つの状態間での遷移に伴う放射である。

2.2.4 Auger(オージェ) 電子の放出

遷移する際の開放エネルギーは、蛍光 X 線や燐光 X 線のように X 線として放出されるだけではない。図. 2.2.6 のように、L 殻から K 殻へ遷移した開放エネルギーが別の外殻 (ここでは M 殻) の電子を原子外に放出する場合もある。このように二次的に放出された電子を Auger(オージェ) 電子と呼ぶ。

以上のように、吸収により、光電子や Auger 電子の放出、蛍光 X 線と燐光 X 線の放射が生じる。

2.3 遷移選択則と E1, E2 遷移

電子が他軌道へ遷移する場合、始状態 ($|i\rangle$, 遷移前) と終状態 ($|f\rangle$, 遷移後) を結びつける行列要素が必要である。波動関数の異方性を最も簡略化した近似は双極子近似であり、遷移行列要素は電気双極子モーメント $\mathbf{R} = -e\mathbf{l}(\mathbf{r})$ (e は電荷, $\mathbf{l}(\mathbf{r})$ は正電荷と負電荷の距離) である。

電気双極子モーメントによる遷移確率は、始状態と終状態の波動関数で遷移行列要素で挟んだ際の空間積分の二乗であるから、始状態と終状態の波動関数を ψ_i, ψ_f 、空間座標を τ とすると、

$$\langle f | \mathbf{R} | i \rangle = \int \psi_f^* \cdot \mathbf{R} \cdot \psi_i d\tau \quad (2.30)$$

の二乗に比例する。奇関数の空間積分は 0 であるため、奇関数の電気双極子モーメントを遷移行列要素にもつ E1 遷移の終始の波動関数 (ψ_i, ψ_f) は (偶関数, 奇関数) あるいは (奇関数, 偶関数) でなければならない。ここでは詳しく述べないが、この偶奇性 (パリティ) による制約の他に、Wigner-Eckart の定理等から遷移前後での軌道角運動量の変化 ΔL が ± 1 であることが導かれる。スピン角運動量 s も含めた条件 (選択則) は

$$\begin{aligned} \text{遷移前後での軌道角運動量の変化} & \quad \Delta l = \pm 1 \\ \text{遷移前後での全角運動量の変化} & \quad \Delta j = 0, \pm 1 \\ \text{遷移前後でのスピン角運動量の変化} & \quad \Delta s_z = 0 \end{aligned}$$

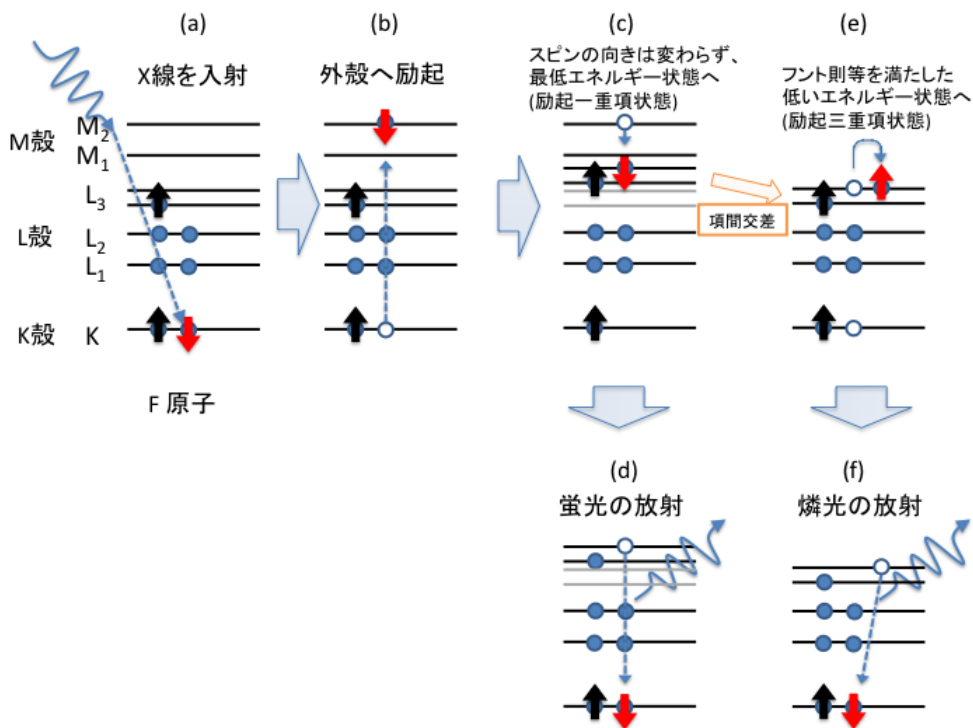


図 2.2.5 F 原子に X 線を入射し K 殻電子が M 殻へ遷移した場合を仮定した場合の蛍光 X 線 (c)-(d) と燐光 X 線 (e)-(f) の放射過程。ただし、蛍光 X 線は $K_{\alpha 2}$ の場合。

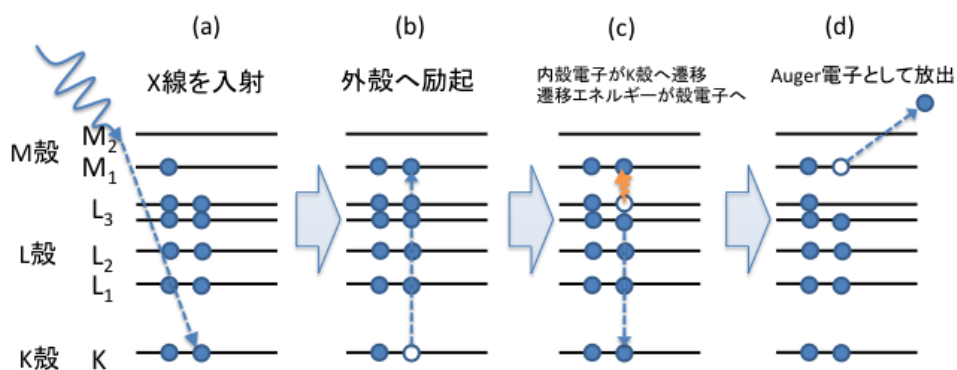


図 2.2.6 (a)(b) 入射 X 線により K 殻電子が M 殻へ励起される。(c) M 殻に励起された電子ではなく、別の内殻 (L 殻) の電子が K 殻へ遷移し、その遷移エネルギーが外殻の M 殻電子へ。(d) エネルギーを得た外殻電子が Auger 電子として放出される。

となる。ただし、上記は原則であり、細かな禁則条件も存在するので注意が必要である。電気双極子モーメントを遷移行列要素とする遷移が電気双極子 (E1) 遷移である。高次の多重極子モーメントを遷移行列要素とする遷移も存在し、電気四極子モーメントを遷移行列要素とする遷移が電気双四極子 (E2) 遷移と呼ばれる。一般に、高次になるほど遷移行列要素は小さくなる。E2 遷移の選択則は、

$$\begin{aligned}\Delta l &= \pm 2 \\ \Delta j &= 0, \pm 1, \pm 2 \\ \Delta s_z &= 0\end{aligned}$$

となる。こちらも細かな禁則条件に注意が必要である。

4*f* 電子系の希土類イオンでは、最外殻の 4*f* 軌道の内側に閉殻の 5*d* 軌道が存在する。そのため、希土類イオンの *L* 吸収端の E1 遷移と E2 遷移は表. 2 のようになる。E1 遷移と E2 遷移のエネルギーは数 eV 離れているが、私は E1 遷移と E2 遷移を別々に記載している文献に心当たりはない。基本的に、E2 遷移の遷移確率は、E1 遷移のものよりも小さい。そのため、吸収端エネルギーは E1 遷移を表記しているものと思われる。*L* 吸収端エネルギーは表. 2 のように *L*_{III}, *L*_{II}, *L*_I で記載されている。

表 2 希土類イオンの *L* 吸収端エネルギーと電気双極子 (E1) 遷移, 電気四極子 (E2) 遷移

	<i>L</i> _{III}	<i>L</i> _{II}	<i>L</i> _I
E1 遷移	2 <i>p</i> _{3/2} ↔ (5 <i>d</i> _{3/2} , 5 <i>d</i> _{5/2})	2 <i>p</i> _{1/2} ↔ 5 <i>d</i> _{3/2}	2 <i>s</i> _{1/2} ↔ (5 <i>p</i> _{1/2} , 5 <i>p</i> _{3/2})
E2 遷移	2 <i>p</i> _{3/2} ↔ (4 <i>f</i> _{5/2} , 4 <i>f</i> _{7/2})	2 <i>p</i> _{1/2} ↔ 4 <i>f</i> _{5/2}	2 <i>s</i> _{1/2} ↔ (5 <i>d</i> _{3/2} , 5 <i>d</i> _{5/2})
La	5.4827	5.8906	6.2663
Ce	5.7234	6.1642	6.5488
Pr	5.9643	6.4404	6.8348
Nd	6.2079	6.7215	7.1260
Pm	6.4593	7.0128	7.4279
Sm	6.7162	7.3118	7.7368
Eu	6.9769	7.6171	8.0520
Gd	7.2428	7.9303	8.3756
Tb	7.5140	8.2516	8.7080
Dy	7.7901	8.5806	9.0458
Ho	8.0711	8.9178	9.3942
Er	8.3579	9.2643	9.7513
Tm	8.6480	9.6169	10.1157
Yb	8.9436	9.9782	10.4864
Lu	9.2441	10.3486	10.8704

単位 [keV]

2.4 1つの原子による散乱と原子散乱因子

2.4.1 Thomson 散乱の偏光因子

完全な直線偏光状態の X 線を原子中の一つの電子に入射すると、Thomson 散乱波は式 (2.26) のような直線偏光となること示した。まずは、この Thomson 散乱の微分散乱断面積と偏光について整理する。直線偏光の電場は式 (1.3) のように表せるので、Thomson 散乱の前後で位相が π ずれることと弾性散乱であることに注意すると、Thomson 散乱における入射電場 E_{in} と散乱位置からの距離 R での散乱電場 E_{rad} の比は以下のように書ける。

$$\frac{E_{rad}(\mathbf{r}, t)}{E_{in}} = -r_e \frac{\exp(ikR)}{R} \sin\theta \quad (2.31)$$

$$= -r_e \frac{\exp(ikR)}{R} |\hat{\varepsilon}' \cdot \hat{\varepsilon}| \quad (2.32)$$

ここで $\mathbf{k}$ は入射 X 線の波数ベクトル、 $\hat{\varepsilon}, \hat{\varepsilon}'$ は散乱前後の単位偏光ベクトルである。

したがって、微分散乱断面積は式 (2.3) をもちいて

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_e^2 |\hat{\varepsilon}' \cdot \hat{\varepsilon}|^2 \quad (2.33)$$

となる。この式 (2.33) は、入射偏光と散乱偏光のなす角 θ で表わした式 (2.29) と同じことを示している。式 (2.33) で表わすことにより、Thomson 散乱の散乱断面積は偏光に依存しない項 (r_e^2) と偏光状態の項 $|\hat{\varepsilon}' \cdot \hat{\varepsilon}|^2$ に分離できることがわかる。偏光に依存しない r_e^2 は電子による散乱波の基本単位 (1つの電子による散乱強度) である。また、 r_e は電子の Thomson 散乱長と呼ばれる「1つの電子による散乱振幅」である。式 (2.31) で表わされるように、 r_e は偏光による散乱振幅の減衰 (偏光因子) を除いた散乱振幅となる。

2.4.2 1つの原子による散乱 ; Thomson 散乱と原子散乱因子

さて、式 (2.31) では、入射電場と散乱電場の比として表わしたため、散乱波の波数ベクトル $\mathbf{k}'$ が現れていなかった。これは、電子一つの散乱を考えていたためである。(図. 2.4.1(a))

ここからは、電荷密度 $\rho(\mathbf{r})$ で分布した複数個 (Z 個) の電子で構成された単一原子による X 線散乱を考える。図. 2.4.1(b) にその模式図を示す。入射 X 線は、電荷分布中の点 A や点 B で等の各所で散乱される。したがって、散乱波はこの電荷分布中の各所の体積要素からの散乱波の重ね合わせとなる。また、X 線の電子による散乱は、主に弾性散乱である Thomson 散乱である。そのため、入射 X 線の波数ベクトル $\mathbf{k}$ と散乱 X 線の波数ベクトル $\mathbf{k}'$ の大きさは変化しない ($|\mathbf{k}'|=|\mathbf{k}|$)。次に、電荷分布中の点 A と点 B が距離 $\mathbf{r}$ 離れているとして、それらの散乱波の位相差 $\Delta\delta(\mathbf{r})$ を考える。光路差を考えると、位相差 $\Delta\delta(\mathbf{r})$ は

$$\Delta\delta(\mathbf{r}) = (\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r} \equiv \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r} \quad (2.34)$$

となる。

電荷分布を考慮した原子による散乱で $\mathbf{k}$ と $\mathbf{k}'$ を必要とするのは干渉を考慮し、この位相差が現れるためなのである。逆を言えば、式 (2.31) で散乱波の波数ベクトル $\mathbf{k}'$ を必要としないのは電荷一つからの散乱では重ね合わせの概念がなく、位相差を考える必要がないからということである。さらに、 $\mathbf{k}$ と $\mathbf{k}'$ よりも $\mathbf{Q}$ を重要視するのは、 $\mathbf{r}$ 離れた点の位相差を決めるのは、入射 X 線や散乱波の個別の波数ベクトルと $\mathbf{r}$ の関係ではなく、常に $\mathbf{Q}$ と $\mathbf{r}$ の関係だからである。

ここで定義した $\mathbf{Q}$ は、散乱ベクトルと呼ばれ、図. 2.4.1(b) から想像できるように、弾性散乱では $Q=|\mathbf{Q}|=2|\mathbf{k}|\sin\theta=(4\pi/\lambda)\sin\theta$ である。

最後に、原子による散乱長を考える。ただし、ここでの散乱長は偏光による影響を除く。各体積要素からの散乱波の重ね合わせ (干渉) を考慮しなければ、位置 $\mathbf{r}$ における微少体積要素 $d\mathbf{r}$ の散乱振幅は Thomson 散乱長 $-r_e$ に電子数 ($\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$) を掛けるだけで良い。干渉を考慮すると、位相因子として $\exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r})$ をさらに加えるので、原子の全散乱長は

$$-r_e \int \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \equiv -r_e f_0(\mathbf{Q}) \quad (2.35)$$

となる。

このように、原子の全散乱長は電子一つからの Thomson 散乱長 ($-r_e$) とその係数に分解できる。係数部分の $f_0(\mathbf{Q})$ は、原子散乱因子あるいは原子形状因子と呼ばれ、電荷密度の異なる個々の原子に固有の値である。基準となる電子一つからの Thomson 散乱長 ($-r_e$) は、波数ベクトル $\mathbf{k}'$ が意味をもたないため $\mathbf{Q}$ 依存性をもたないが、原子一つからの全散乱長 ($-r_e f_0(\mathbf{Q})$) は図. 2.4.2(a) のような $\mathbf{Q}$ 依存性を示す。International Tables for Crystallography Vol. C には、

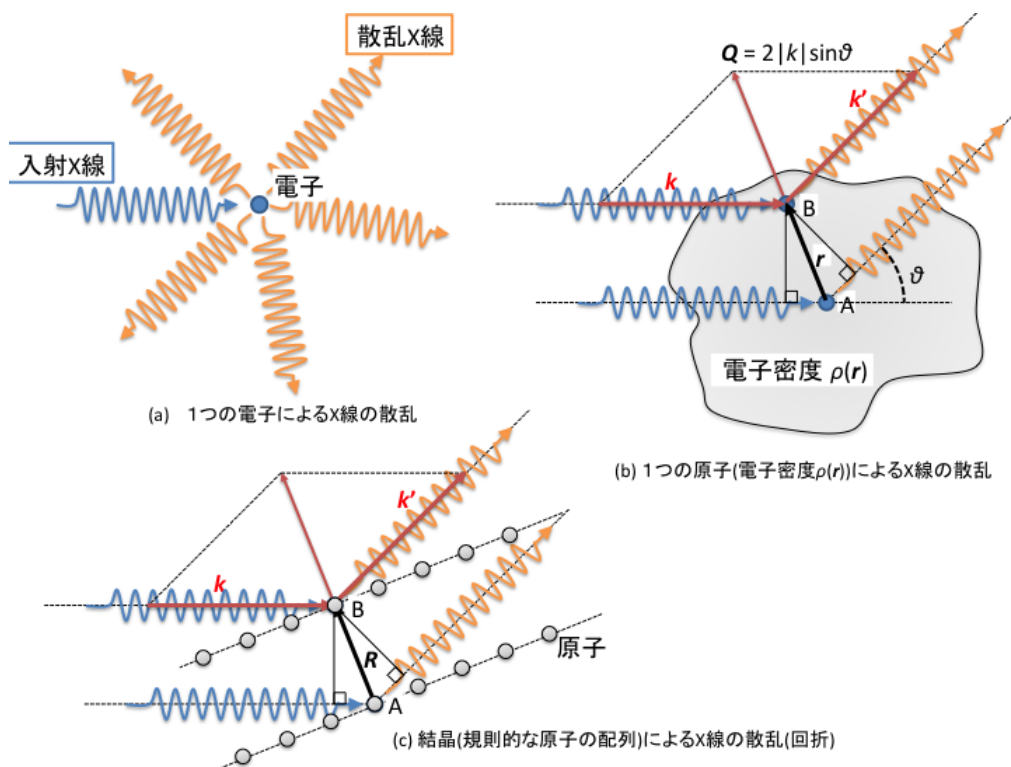


図 2.4.1 (a) 電子一つによる散乱と (b) 原子一つによる散乱, (c) 結晶による回折

原子の電子密度が球対称を持っているとみなせる場合の原子散乱因子が $(\sin\theta) / \lambda (=Q/4\pi)$ の関数として掲載されている。

式 (2.35) と後述の結晶構造因子は式の形は似通っているが、原子散乱因子は連続的な電荷分布での干渉であり、 Q 依存性にピーク構造をもたない (図. 2.4.2(a))。一方、連続的な分布ではなく、原子の周期的な配列による結晶構造因子の Q 依存性は、図. 2.4.2(c) のようにピーク構造をもつ。図. 2.4.2(c) の横軸を 2θ に変換し縦軸を結晶構造因子の 2 乗にとると、見慣れた X 線回折パターンに見える。ただし、当然ではあるが、実験で得られる回折強度は単純な結晶構造因子の 2 乗に比例せず、結晶構造因子に偏光因子やローレンツ因子等の補正項が加わっている。

偏光因子は、第 2.4.1 節で示したように $\hat{\epsilon}' \cdot \hat{\epsilon}$ であり、偏光因子を取り入れた原子散乱因子は

$$-r_e f_0(Q) (\hat{\epsilon}' \cdot \hat{\epsilon}) \quad (2.36)$$

である。

2.4.3 原子散乱因子の分散補正項

吸収を考える上でも触れたが、原子内の電子は量子力学的な離散的エネルギー準位をもち、原子核に束縛されている。K 殻電子のような内殻電子ほど強く束縛されるため、入射 X 線による電子振動が抑制された結果、吸収端近傍では原子散乱因子も小さくなる。すなわち、原子核による束縛を考慮した原子散乱因子では、吸収端近傍で式 (2.35)(b) の f_0 にはないエネルギー ($\hbar\omega$) 依存性が現れるということである。その原子散乱因子の減少分は、分散補正項 $f'(\hbar\omega) + if''(\hbar\omega)$ と呼ばれる複素数の形を取る。

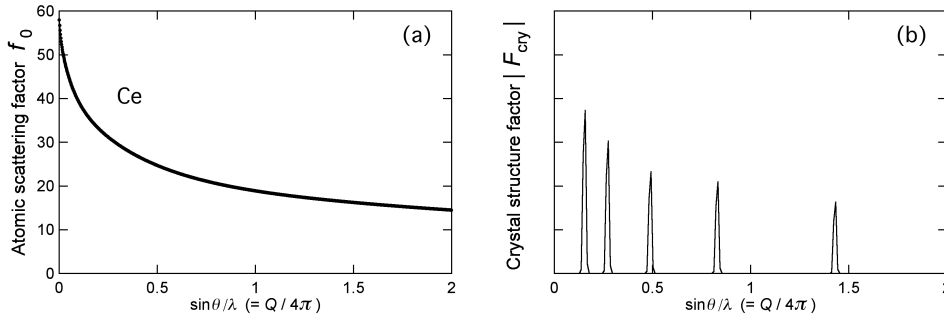


図 2.4.2 散乱因子の Q 依存性。(a) Ce の原子散乱因子 ($f_0(Q)$)；原子一つからの全散乱長は $-r_e f_0(Q)$ である。散乱体である電子は密度 $\rho(\mathbf{r})$ をもち、連続している。[6] (c) 結晶構造因子の模式図；原子散乱因子と異なり、散乱体は距離 $\mathbf{R}$ の間隔で周期的に配列している。そのため、 Q 依存性は周期構造のフーリエ変換で不連続になる。

電子のうける束縛を考慮すると、式 (2.21) は式 (2.26) のように $\omega_0 \rightarrow 0$ とみなすことはできない。そのため、式 (2.21) は

$$\begin{aligned}
 E_\theta &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 c^2 m_e} \frac{\sin\theta}{r} \frac{\omega^2 E_{in} \cos(\omega t + \delta)}{m_e [(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\rho^2 \omega^2]^{\frac{1}{2}}} \\
 &= -r_e \frac{\omega^2}{[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\rho^2 \omega^2]^{\frac{1}{2}}} \frac{\sin\theta}{r} E_{in} \cos(\omega t + \delta) \\
 &= -r_e \frac{\omega^2}{[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\rho^2 \omega^2]^{\frac{1}{2}}} \frac{\sin\theta}{r} E_{in} \cos(\omega t + \delta) \\
 &= -r_e \frac{\omega^2}{|(\omega_0^2 - \omega^2) + 2i\rho\omega|} \frac{\sin\theta}{r} E_{in} \cos(\omega t + \delta) \\
 &= -r_e \left(1 + \frac{\omega_0^2 + 2i\rho\omega}{(\omega^2 - \omega_0^2) + 2i\rho\omega} \right) \frac{\sin\theta}{r} E_{in} \cos(\omega t + \delta) \\
 &\simeq -r_e \left(1 + \frac{\omega_0^2}{(\omega^2 - \omega_0^2) - 2i\rho\omega} \right) \frac{\sin\theta}{r} E_{in} \cos(\omega t + \delta)
 \end{aligned} \tag{2.37}$$

となり、式 (2.31)-式 (2.35) と同様に偏光因子も考慮した原子の全散乱長は

$$\begin{aligned}
 &-r_e \left(1 + \frac{\omega_0^2}{(\omega^2 - \omega_0^2) + 2i\rho\omega} \right) \int \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
 &= -r_e \left(1 + \frac{\omega_0^2(\omega^2 - \omega_0^2)}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + 4\rho^2 \omega^2} + i \frac{2\omega_0^2 \rho \omega}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + 4\rho^2 \omega^2} \right) \int \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
 &\equiv -r_e (f_0(\mathbf{Q}) + f'(\hbar\omega) + i f''(\hbar\omega))
 \end{aligned} \tag{2.38}$$

となる。

また、原子核による束縛を考慮したのが分散補正項であるということは、分散補正項の散乱体は束縛された内殻電子である。束縛された内殻電子は、電子密度分布全体ではなく、原点に局在した状態であるため、原子の電子密度分布全体からの散乱である f_0 とは異なり散乱角依存性はほとんどなく、エネルギー依存性だけとみなせる。そのため、 Q 依存性に加えて、 $\hbar\omega$ 依存性も考慮した原子散乱因子 f^0 は

$$f^0(\mathbf{Q}, \hbar\omega) = f_0(\mathbf{Q}) + f'(\hbar\omega) + i f''(\hbar\omega) \tag{2.39}$$

となり、 $f'(\hbar\omega) + i f''(\hbar\omega)$ のように $\hbar\omega$ の関数として表記される。

例として、図 2.4.3 に Yb におけるエネルギー依存性を示す。各原子の分散補正項は <http://skuld.bmsc.washington.edu/scatter/> から得た。実験データの解析に分散補正項を用いる場合には、実験で得た吸収スペクトルを用いて分散補正項を得る。これは分散補正項の虚部 f'' が吸収断面積に比例することを利用しており、実部 f' は虚部 f'' との Kramers-Kronig の関係式を用いて求めている。

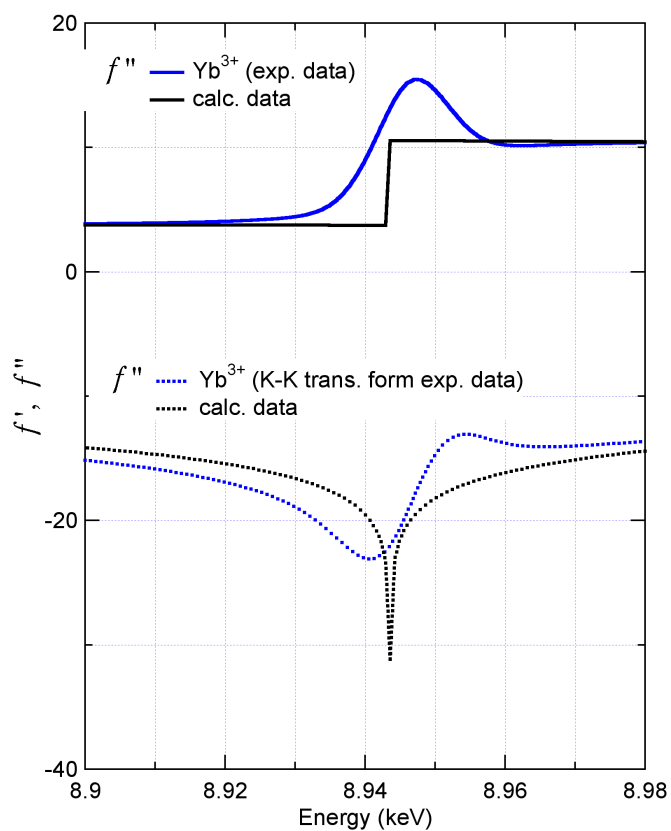


図 2.4.3 Yb における分散補正項のエネルギー依存性。 f'' は実験から得た吸収スペクトルから得ており、 f' は f'' の Kramers-Kronig 変換で求めている。吸収端近傍の分散補正項は複雑であり、一般には測定試料毎に実験から求められる。sasaki table は東工大の佐々木先生が公開されていた分散補正項のエネルギー依存性である。出典元は International Tables for Crystallography Vol. C と思われる。

2.5 回折

最後に我々が観測する結晶からの散乱因子を考える。結晶は、図. 2.4.1(c) のように単位格子が規則的に並んだ状態である。

まず、単位格子内の j 番目の原子からの散乱因子を f_j^0 とすると、単位格子全体からの散乱因子 F_{mol} は、

$$F_{mol}(\mathbf{Q}, \hbar\omega) = \sum_j f_j^0(\mathbf{Q}, \hbar\omega) \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (2.40)$$

となる。

結晶からの散乱因子 F_{cry} は、単位格子を基本とした格子ベクトル $\mathbf{R}$ を用いて、

$$F_{cry}(\mathbf{Q}, \hbar\omega) = F_{mol}(\mathbf{Q}, \hbar\omega) \sum_n \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_n) \quad (2.41)$$

である。ここで、格子ベクトル $\mathbf{R}$ は格子の基本ベクトル $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$ と整数 (n_1, n_2, n_3) をもちいて

$$\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (2.42)$$

で表わされる。

ここで、逆格子の単位ベクトル $(\mathbf{a}_1^*, \mathbf{a}_2^*, \mathbf{a}_3^*)$ と格子点 (h, k, l) を用いた逆格子ベクトル $\mathbf{G}$ を考えると、

$$\mathbf{G} = h\mathbf{a}_1^* + k\mathbf{a}_2^* + l\mathbf{a}_3^* \quad (2.43)$$

である。

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_n = 2\pi(hn_1 + kn_2 + ln_3) = 2\pi \times \text{整数} \quad (2.44)$$

であり、 $\mathbf{Q}=\mathbf{G}$ のときに、式 (2.41) の格子ベクトルに関する $\exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_n)$ の位相が揃うことがわかる。また、 $\exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_n)$ は $\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_n = 2\pi \times \text{整数}$ より ± 1 になる。

したがって、結晶構造因子の絶対値は

$$\begin{aligned} |F_{cry}(\mathbf{Q}, \hbar\omega)| &= |\pm F_{mol}(\mathbf{Q}, \hbar\omega)| \\ &= \left| \sum_j f_j^0(\mathbf{Q}, \hbar\omega) \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j) \right| \\ &= \left| \sum_j f_j^0(\mathbf{Q}, \hbar\omega) \exp(2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)) \right| \end{aligned} \quad (2.45)$$

と表記される。

実際、逆格子ベクトル $\mathbf{G}(h, k, l)$ における弾性散乱では、

$$\begin{aligned} \mathbf{G} &= \mathbf{k}' - \mathbf{k} \\ |\mathbf{k}| &= 2\pi/\lambda \end{aligned} \quad (2.46)$$

より、

$$\begin{aligned} \mathbf{k}' &= (\mathbf{G} + \mathbf{k}) \\ \mathbf{k}'^2 &= \mathbf{G}^2 + 2\mathbf{G} \cdot \mathbf{k} + \mathbf{k}^2 \\ \mathbf{G}^2 &= 2\mathbf{G} \cdot \mathbf{k} \\ &= 2k \cos\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right)^2 \\ &= 2 \frac{2\pi}{\lambda} \sin(\theta)^2 \end{aligned} \quad (2.47)$$

ここで、格子面間隔 d と逆格子ベクトル $\mathbf{G}$ の関係は、 $G=2n\pi/d$ (n ; 整数) であるから

$$\begin{aligned}\frac{2n\pi}{d} &= 2\frac{2\pi}{\lambda}\sin(\theta) \\ n\lambda &= 2d\sin\theta\end{aligned}\tag{2.48}$$

であり、 $\mathbf{Q}=\mathbf{G}$ は Bragg の条件を満たす。

原子散乱因子や結晶構造因子には、式 (2.33) で現れる偏光因子は省略されている。偏光因子も含めて、結晶からの微分散乱断面積を求めると、

$$\begin{aligned}\frac{d\sigma}{d\Omega} &= | -r_e F_{cry}(\mathbf{Q}, \hbar\omega) \hat{\varepsilon}' \cdot \hat{\varepsilon} |^2 \\ &= r_e^2 |F_{cry}(\mathbf{Q}, \hbar\omega) \hat{\varepsilon}' \cdot \hat{\varepsilon}|^2 \\ &= r_e^2 |(\hat{\varepsilon}' \cdot \hat{\varepsilon} \sum_j f_j^0(\mathbf{Q}, \hbar\omega) \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j))|^2\end{aligned}\tag{2.49}$$

となる。

3 量子力学的な記述における電子による X 線の散乱

前章では、X 線の電子による散乱は振動する電場によって電子を振動させることであり、散乱波は電子の振動による電磁波の放射として扱った。これは電磁波と電子の相互作用を古典的に扱ったモデルであり、Thomson 散乱と呼ばれる散乱であった。

この章では、X 線の電子による散乱を電子と電磁場との相互作用ハミルトニアンから考え、Thomson 散乱だけでなく非共鳴 X 線磁気散乱と共鳴線散乱の 3 つの散乱振幅を求める。共鳴 X 線実験では、散乱ベクトルと散乱前後の偏光をパラメーターとして得た散乱強度から秩序変数 (多重極子モーメント) を議論する。したがって、最終的に散乱振幅を散乱ベクトルと散乱前後の偏光、多重極子演算子の 3 つで整理する。

3.1 電子と電磁場との相互作用ハミルトニアン

一つの原子に X 線を入射した際に、原子に束縛されている電子が電磁場を受ける状況下では、電磁場を含める系全体のハミルトニアン $\mathcal{H}$ は以下のように表わされる。

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_i \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p}_i - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \right)^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{e\hbar}{mc} \sum_i \mathbf{s}_i \cdot (\nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}_i)) \\ & - \frac{e\hbar}{2m^2c^2} \sum_i \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_i) \times \left(\mathbf{p}_i - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \right) + \sum_{\mathbf{k},u} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \left(a_{\mathbf{k}u}^\dagger a_{\mathbf{k}u} + \frac{1}{2} \right) \end{aligned} \quad (3.1)$$

第 1 項は電磁場中における電子の運動エネルギー、第 2 項は原子核からのポテンシャル、第 3 項は電子間のクーロン相互作用、第 4 項は電子スピンと磁場との相互作用、第 5 項は相対論的效果によるスピン軌道相互作用、第 6 項は電磁場のエネルギーである。 $a_{\mathbf{k}u}^\dagger$ は波数ベクトル $\mathbf{k}$, 偏光状態 u の光子の生成演算子であり、 $a_{\mathbf{k}u}$ は消滅演算子である。また、 $\omega_{\mathbf{k}}$ は入射 X 線の振動数である。

ベクトルポテンシャル $\mathbf{A}$ を $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ となるようにとると、 $\mathbf{A}$ と運動量 $\mathbf{p} (= -i\hbar\nabla)$ との内積関係は

$$\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} = -i\hbar \nabla \cdot \mathbf{A} = 0 \quad (3.2)$$

である。

したがって、式 (3.1) の第 1 項は

$$\left(\mathbf{p}_i - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \right)^2 = \mathbf{p}_i^2 - 2\frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{p}_i + \frac{e^2}{c^2} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i)^2 \quad (3.3)$$

となり、第 1 項が電子系のハミルトニアン、第 2,3 項が電子と電磁場との相互作用のハミルトニアンと分離できる。

また、Maxwell 方程式から定義される電場と ψ , $\mathbf{A}$ の関係は

$$\mathbf{E} = -\nabla\psi - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A} \quad (3.4)$$

より式 (3.1) の第 5 項は

$$\begin{aligned} & -\frac{e\hbar}{2m^2c^2} \sum_i \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_i) \times \left(\mathbf{p}_i - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \right) \\ & \approx \frac{e\hbar}{2m^2c^2} \left\{ \sum_i \mathbf{s}_i \cdot (-\nabla\psi(\mathbf{r}_i) \times \mathbf{p}_i) + \frac{e}{c^2} \sum_i \mathbf{s}_i \cdot \left(\frac{\partial \mathbf{A}(\mathbf{r}_i)}{\partial t} \times \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \right) \right\} \end{aligned} \quad (3.5)$$

となる。 $\mathbf{A}$ の一次項は式 (3.1) の第 1 項の一次項と比較して $\hbar\omega/mc^2$ が係るだけ小さく、無視している。式 (3.1) を電子系のハミルトニアン $\mathcal{H}_0$, 電磁場のハミルトニアン $\mathcal{H}_R$, 電磁場と電子の相互作用のハミルトニアン $\mathcal{H}'$ の三つに分

類すると以下のように表わされる。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_R + \mathcal{H}' \quad (3.6)$$

$$\mathcal{H}_0 = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \sum_i \xi(\mathbf{r}_i) \hbar^2 \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{l}_i \quad (3.7)$$

$$\mathcal{H}_R = \sum_{k,u} \hbar \omega_k (a_{ku}^\dagger a_{ku} + \frac{1}{2}) \quad (3.8)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}' &= \frac{e^2}{2mc^2} \sum_i \mathbf{A}(\mathbf{r}_i)^2 - \frac{e^2 \hbar}{2m^2 c^4} \sum_i \mathbf{s}_i \cdot \left(\frac{\partial \mathbf{A}(\mathbf{r}_i)}{\partial t} \times \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \right) \\ &\quad - \frac{e}{mc} \sum_i \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{p}_i - \frac{e \hbar}{mc} \sum_i \mathbf{s}_i \cdot (\nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}_i)) \\ &\equiv \mathcal{H}'_1 + \mathcal{H}'_2 + \mathcal{H}'_3 + \mathcal{H}'_4 \end{aligned} \quad (3.9)$$

ただし、 $\xi(\mathbf{r}_i) = (e/2m^2 c^2 r)(d\psi(\mathbf{r}_i)/dr)$ である。これらのハミルトニアンの内、散乱に寄与するハミルトニアンは電磁場と電子の相互作用の $\mathcal{H}'$ になる。以降、 $\mathcal{H}'$ の4つの項を $\mathcal{H}'_1, \mathcal{H}'_2, \mathcal{H}'_3, \mathcal{H}'_4$ と呼称する。

また、 $\mathcal{H}'$ は入射電磁場のベクトルポテンシャル $\mathbf{A}$ の関数である。古典的な記述でも示したように、電場や磁場は $\mathbf{A}$ を求めることにより得られる。電磁波の場合、時間に依存しないベクトルポテンシャル $\mathbf{A}$ の演算子表記は

$$\mathbf{A} = \sum_{k,u} \sqrt{\frac{2\pi \hbar c^2}{V \omega_k}} (\varepsilon_{ku} a_{ku} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + \varepsilon_{ku}^* a_{ku}^\dagger e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}) \quad (3.10)$$

となる。 ε_{ku} は光子の偏光ベクトル、 V は系全体の体積である。

3.2 遷移確率と散乱断面積

量子力学的な散乱過程は、時間に依存する摂動論により記述される。入射 X 線と電子の系全体の始状態 $|i\rangle$ から終状態 $|f\rangle$ への遷移は、入射 X 線 (電磁場) と電子の相互作用ハミルトニアン $\mathcal{H}'$ により与えられる。二次の摂動論の Fermi の黄金則では、中間状態を $|n\rangle$ として、 $|i\rangle$ から $|f\rangle$ への遷移確率 W は以下のように表わされる。

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f | \mathcal{H}' | i \rangle + \sum_n \frac{\langle f | \mathcal{H}' | n \rangle \langle n | \mathcal{H}' | i \rangle}{E_i - E_n} \right|^2 \delta(E_i - E_f) \quad (3.11)$$

W は単位時間当りの遷移確率なので、終状態の状態密度を $\rho(E_f)$ とすると、(単位時間当りの散乱 X 線の光子数) $= W \rho(E_f)$ である。したがって、散乱 X 線強度 I_{rad} は検出器の立体角 $\Delta\Omega$ に入る単位時間当りの散乱 X 線の光子数であるから、

$$I_{rad} = W \rho(E_f) \Delta\Omega, \rho(E_f) = \frac{V \omega_{k'}^2}{(2\pi)^3 \hbar c^3} \quad (3.12)$$

となる。散乱断面積は入射 X 線のフラックス Φ_{in} を用いて以下のように表わせる。

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{I_{rad}}{\Delta\Omega \Phi_{in}} = \frac{W \rho(E_f)}{\Phi_{in}} \equiv \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \quad (3.13)$$

遷移エネルギーも関係してくるため、散乱断面積当りのみならずエネルギー当りも考慮しなければならないため、微分散乱断面積を $d^2\sigma/d\Omega dE$ と表記した。実験では $\Phi_{in}, \rho(E_f)$ は一定であるので、遷移確率は微分散乱断面積に比例する。

式 (3.11) に戻り、遷移確率の内容を考える。式 (3.11) の第1項が一次の摂動項、第2項が二次の摂動項となっている。まずは、 $\mathbf{A}$ に対して一次である $\mathcal{H}'_3$ を例に一次摂動、二次摂動を考える。 $\mathbf{A}$ の表式は式 (3.10) であるので、 $\mathbf{A}$ の一次である $\mathcal{H}'_3$ の一次摂動は「 $|i\rangle$ から $|f\rangle$ への遷移では、電子状態 $|a\rangle$ は変わらず、 a_{ku} あるいは $a_{ku}^\dagger$ による光子の消滅あるいは生成が生じる」ことを示す。すなわち、これは光電吸収 (内殻電子の入射 X 線の光子エネルギーの吸収によ

る高エネルギー準位の外殻への遷移と光子の消滅)である。ここで、 $|a\rangle$ を電子の始状態とし、X線と電子の系全体の始状態 $|i\rangle$ と区別する。) 一方、 $\mathcal{H}'_3$ の二次摂動は電子の中間状態 $|b\rangle$ を経ている。弾性散乱の場合、電子の始状態と終状態は同じ $|a\rangle$ であるので単純に解釈すると、 $\langle n|\mathcal{H}'_3|i\rangle$ では入射 X 線の吸収による電子状態の中間状態への遷移と入射光子の消失、 $\langle f|\mathcal{H}'_3|n\rangle$ では入射光子と同じエネルギーの散乱光子の生成と電子状態の中間状態から始状態 $|a\rangle$ への還元である。しかし、中間状態への遷移は、入射 X 線光子が消滅する場合のみならず散乱 X 線光子が生成された場合もあり得る。前者の場合は中間状態から終状態への遷移で散乱 X 線光子を生成し、後者の場合は入射 X 線光子が消滅する。そのため、中間状態を経由には 2 つの経路があり得る。

何れにしても、一次の $\mathbf{A}$ のでは、吸収過程である一次摂動 (光子の消失のみ) は散乱を与えず、二次摂動は中間状態を経た吸収と散乱 (光子の消失と生成) を与える。

次に $\mathbf{A}$ に対する二次の $\mathcal{H}'_1$ の一次摂動を考える。二次の $\mathbf{A}$ の一次摂動は「 $|i\rangle$ から $|f\rangle$ への一次遷移でも、電子状態 $|a\rangle$ は変わらず、 $a_{ku}a_{ku}^\dagger$ による散乱 (光子の消滅と生成) が生じる」ことを示す。これは、電子のエネルギー準位を基底状態に保ったまま散乱する Thomson 散乱である。

したがって、二次の $\mathbf{A}$ は一次摂動で散乱を与えることに比べて、一次の $\mathbf{A}$ は二次摂動でなければ散乱を与えず、二次摂動でのみ散乱を与える。また、 $\mathcal{H}'_2$ や $\mathcal{H}'_4$ はスピン $\mathbf{s}$ も含み、前者は一次摂動で与えられる電子スピンによる磁気散乱項、後者は二次摂動で与えられる磁気散乱項であることが判る。

$\mathcal{H}'_1, \mathcal{H}'_2, \mathcal{H}'_3, \mathcal{H}'_4$ を全て含んだ $\mathcal{H}'$ の微分散乱断面積 ($|a, \mathbf{k}u\rangle \rightarrow |a', \mathbf{k}'u'\rangle$) は以下ようになる。

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_{a,ku \rightarrow a',k'u'}} &= \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \left| \langle a' | \sum_j e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} | a \rangle (\boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \boldsymbol{\varepsilon}) - i \frac{\hbar\omega_k}{mc^2} \langle a' | \sum_j \mathbf{s}_j e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} | a \rangle \cdot (\boldsymbol{\varepsilon}' \times \boldsymbol{\varepsilon}) \right. \\ &\quad + \frac{1}{m} \sum_{b,j,j'} \left\{ \frac{\langle a' | (\boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \mathbf{p}_{j'} - i\hbar \mathbf{s}_{j'} \cdot \mathbf{k}' \times \boldsymbol{\varepsilon}') e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}_{j'}} | b \rangle \langle b | (\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{p}_j + i\hbar \mathbf{s}_j \cdot \mathbf{k} \times \boldsymbol{\varepsilon}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} | a \rangle}{E_a - E_b + \hbar\omega_k + i\Gamma_b/2} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\langle a' | (\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{p}_j + i\hbar \mathbf{s}_j \cdot \mathbf{k} \times \boldsymbol{\varepsilon}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} | b \rangle \langle b | (\boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \mathbf{p}_{j'} - i\hbar \mathbf{s}_{j'} \cdot \mathbf{k}' \times \boldsymbol{\varepsilon}') e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}_{j'}} | a \rangle}{E_a - E_b - \hbar\omega_k - i\Gamma_b/2} \right\} \Bigg|^2 \\ &\quad \times \delta(E_a - E_{a'} + \hbar\omega_k - \hbar\omega_{k'}) \end{aligned} \quad (3.14)$$

ここで、散乱ベクトルを $\boldsymbol{\kappa} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ と表わした。 $|a'\rangle, |a\rangle$ は電子の始状態と終状態。弾性散乱の場合は散乱の前後で電子状態に変化はないので $|a\rangle = |a'\rangle$ 。 $|b\rangle$ は電子の中間状態。二次摂動項である $\{\}$ 内の第 1 項と第 2 項は、それぞれ入射光子が先に消滅する場合と散乱光子が先に生成される場合を示し、始状態と中間状態の電子エネルギーを E_a, E_b とすると、それぞれの中間状態のエネルギー E_n は前者が $E_n = E_b$ 、後者が $E_n = E_b + \hbar\omega_k + \hbar\omega_{k'}$ 。始状態のエネルギーを $E_i = E_a + \hbar\omega_k$ であり、二次摂動項の分母は始状態と中間状態の差になる。 Γ_b は、中間状態の寿命に対応するエネルギー幅として導入している。この分母は、二次摂動が生じるのは”基本的に”入射 X 線の光子エネルギー $\hbar\omega_k$ が $|E_a - E_b|$ を中心とした Γ の幅の中である時のみであることを示す。このように、 $\hbar\omega_k$ と遷移エネルギーが一致したときのみ現れる散乱を共鳴散乱、 $\hbar\omega_k = |E_a - E_b|$ を共鳴条件と呼ぶ。また、共鳴エネルギーとは遷移エネルギー ($|E_a - E_b|$) を指す。一方、共鳴条件以外でも現れる一次摂動のような散乱を非共鳴散乱とよぶ。勘違いしないで頂きたいのは、非共鳴散乱は共鳴条件下でも現れる。ただし、軌道磁気モーメントによる非共鳴磁気散乱項は二次摂動で表わされ、式 (3.14) の第 3 項の中に紛れ込んでいる。そのため、二次摂動項=共鳴散乱項とならないことに注意しなければならない。

したがって、式 (3.14) の $\|\cdot\|$ 内は、結局第 1 項は $\mathcal{H}'_1$ の一次摂動である非共鳴散乱 (トムソン散乱)、第 2 項は $\mathcal{H}'_2$ の一次摂動である電子スピンによる非共鳴磁気散乱、第 3 項 ($\{\}$ 内) は $\mathcal{H}'_3$ と $\mathcal{H}'_4$ の二次摂動である共鳴磁気散乱 (+軌道磁気モーメントによる非共鳴磁気散乱) である。

次節では第 3 項を共鳴散乱項と非共鳴散乱項に分離し、散乱振幅を共鳴散乱項と非共鳴散乱項で整理する。

3.3 散乱振幅の共鳴散乱項と非共鳴散乱項

式 (3.14) に電子の運動密度を表す演算子

$$\mathbf{J}(\mathbf{k}) = \sum_j (\mathbf{p}_j - i\hbar \mathbf{k} \times \mathbf{s}_j) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (3.15)$$

を導入すると、散乱振幅 F は以下のように表わされる。

$$F = -\frac{e^2}{mc^2} \left\{ \langle a' | \sum_j e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} | a \rangle (\boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \boldsymbol{\varepsilon}) - i \frac{\hbar \omega_k}{mc^2} \langle a' | \sum_j \mathbf{s}_j e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} | a \rangle \cdot (\boldsymbol{\varepsilon}' \times \boldsymbol{\varepsilon}) \right. \\ \left. + \frac{1}{m} \sum_b \left(\frac{\langle a' | \boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \mathbf{J}^\dagger(\mathbf{k}') | b \rangle \langle b | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{J}(\mathbf{k}) | a \rangle}{E_a - E_b + \hbar \omega_k + i\Gamma_b/2} + \frac{\langle a' | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{J}(\mathbf{k}) | b \rangle \langle b | \boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \mathbf{J}^\dagger(\mathbf{k}') | a \rangle}{E_a - E_b - \hbar \omega_{k'} - i\Gamma_b/2} \right) \right\} \quad (3.16)$$

この散乱振幅をクロネッカーのデルタ $\delta_{\alpha\beta}$ と 3 階反対称テンソル $\varepsilon^{\alpha\beta\gamma}$ を用いると以下のように表記できる。

$$F = -\frac{e^2}{mc^2} \sum_{\alpha,\beta} \varepsilon'_\alpha \varepsilon_\beta \left\{ \langle a' | \sum_j e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} | a \rangle \delta_{\alpha\beta} - i \frac{\hbar \omega_k}{mc^2} \langle a' | \sum_j \mathbf{s}_j e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} | a \rangle \varepsilon^{\alpha\beta\gamma} \right. \\ \left. + \frac{1}{m} \sum_b \left(\frac{\langle a' | \mathbf{J}_\alpha^\dagger(\mathbf{k}') | b \rangle \langle b | \mathbf{J}_\beta(\mathbf{k}) | a \rangle}{E_a - E_b + \hbar \omega_k + i\Gamma_b/2} + \frac{\langle a' | \mathbf{J}_\beta(\mathbf{k}) | b \rangle \langle b | \mathbf{J}_\alpha^\dagger(\mathbf{k}') | a \rangle}{E_a - E_b - \hbar \omega_{k'} - i\Gamma_b/2} \right) \right\} \quad (3.17)$$

ここで、 $\alpha\beta$ は電子遷移の自由度に対応する。特に二次摂動項では E1 遷移に対しては $\Delta l = \pm 1$ なので、立法調和関数の $\alpha, \beta = x, y, z$ に対応する。E2 遷移でに対しては $\alpha, \beta = (3z^2 - r^2)/2, \sqrt{3}(x^2 - y^2), \sqrt{3}yz, \sqrt{3}zx, \sqrt{3}xy$ である。 γ は電子スピンの自由度で ± 1 に対応すると思われる。

さて、式 (3.14) の後に述べたように、軌道磁気モーメントによる非共鳴磁気散乱項は二次摂動にあるため、これではまだ共鳴成分と非共鳴成分の分離ができていない。すなわち式 (3.17) の第 3 項にある軌道磁気モーメントによる非共鳴磁気散乱項を抽出する必要がある。非共鳴磁気散乱項が存在するということは、 $E_b - E_a \gg \hbar \omega_k$ あるいは $E_b - E_a \ll \hbar \omega_k$ であっても 0 でない成分が存在するということであり、これを抽出すれば良い。

二次摂動項の分母部分に着目し、 $E_b - E_a \gg \Gamma_b$ かつ $E_b - E_a$ について Γ_b を無視すると以下の変形することができる。ここで、遷移エネルギーを $E_b - E_a = \hbar \omega_r$ と表記すると

$$\frac{1}{E_a - E_b + \hbar \omega_k + i\Gamma_b/2} = \frac{1}{\hbar \omega_k - \hbar \omega_r + i\Gamma_b/2} - \frac{1}{\hbar \omega_k} + \frac{1}{\hbar \omega_k} \\ \approx \left(\frac{\hbar \omega_r}{\hbar \omega_k} \right) \frac{1}{\hbar \omega_k - \hbar \omega_r + i\Gamma_b/2} + \frac{1}{\hbar \omega_k} \\ \frac{1}{E_a - E_b - \hbar \omega_k - i\Gamma_b/2} = \frac{1}{-(\hbar \omega_k - \hbar \omega_r + i\Gamma_b/2)} + \frac{1}{\hbar \omega_k} - \frac{1}{\hbar \omega_k} \\ \approx \left(\frac{\hbar \omega_r}{\hbar \omega_k} \right) \frac{1}{\hbar \omega_k - \hbar \omega_r + i\Gamma_b/2} - \frac{1}{\hbar \omega_k}$$

いまさらであるが、弾性散乱を考えているので、 $\hbar \omega_k = \hbar \omega'_k$ とした。2 式とも左辺より非共鳴項 (右辺第 2 項) を抽出することになる。上式を用いて式 (3.17) をもう一度表記すると

$$F = -\frac{e^2}{mc^2} \sum_{\alpha,\beta} \varepsilon'_\alpha \varepsilon_\beta \left\{ \langle a' | \sum_j e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} | a \rangle \delta_{\alpha\beta} - i \frac{\hbar \omega_k}{mc^2} \langle a' | \sum_j \mathbf{s}_j e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} | a \rangle \varepsilon^{\alpha\beta\gamma} \right. \\ \left. + \frac{1}{m} \frac{1}{\hbar \omega_k} \langle a' | \mathbf{J}_\alpha^\dagger(\mathbf{k}') \mathbf{J}_\beta(\mathbf{k}) - \mathbf{J}_\beta(\mathbf{k}) \mathbf{J}_\alpha^\dagger(\mathbf{k}') | a \rangle \right. \\ \left. + \frac{1}{m} \sum_b \left(\frac{\hbar \omega_r}{\hbar \omega_k} \right) \left(\frac{\langle a' | \mathbf{J}_\alpha^\dagger(\mathbf{k}') | b \rangle \langle b | \mathbf{J}_\beta(\mathbf{k}) | a \rangle + \langle a' | \mathbf{J}_\beta(\mathbf{k}) | b \rangle \langle b | \mathbf{J}_\alpha^\dagger(\mathbf{k}') | a \rangle}{\hbar \omega_k - \hbar \omega_r + i\Gamma_b/2} \right) \right\} \quad (3.18)$$

抽出した第3項に関しては、 $|b\rangle$ についての closure relation が適用でき、 $\sum_n \langle f|B|n\rangle \langle n|A|i\rangle = \langle f|BA|i\rangle$ となる。

式 (??) の第2項 (電子スピンによる非共鳴磁気散乱項) と第3項 (軌道磁気モーメントによる非共鳴磁気散乱項) をまとめると、散乱振幅は以下のように表わせる。

$$\begin{aligned}
 F = & -\frac{e^2}{mc^2} \sum_{\alpha,\beta} \varepsilon'_\alpha \varepsilon_\beta \left\{ \langle a' | \sum_j e^{-i\mathbf{\kappa} \cdot \mathbf{r}_j} | a \rangle \delta_{\alpha\beta} \right. \\
 & -i \frac{\hbar\omega_k}{mc^2} \langle a' | \sum_j e^{-i\mathbf{\kappa} \cdot \mathbf{r}_j} \left\{ i \frac{(\mathbf{p}_j \times \mathbf{\kappa})_\gamma}{\hbar\kappa^2} A^{\alpha\beta\gamma} + s_{j\gamma} B^{\alpha\beta\gamma} \right\} | a \rangle \\
 & \left. + \frac{1}{m} \sum_b \left(\frac{\hbar\omega_r}{\hbar\omega_k} \right) \left(\frac{\langle a' | \mathbf{J}_\alpha^\dagger(\mathbf{k}') | b \rangle \langle b | \mathbf{J}_\beta(\mathbf{k}) | a \rangle + \langle a' | \mathbf{J}_\beta(\mathbf{k}) | b \rangle \langle b | \mathbf{J}_\alpha^\dagger(\mathbf{k}') | a \rangle}{\hbar\omega_k - \hbar\omega_r + i\Gamma_b/2} \right) \right\} \quad (3.19)
 \end{aligned}$$

ただし、

$$\begin{aligned}
 A^{\alpha\beta\gamma} &= -2(1 - \hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{k}}') \varepsilon^{\alpha\beta\gamma} \\
 B^{\alpha\beta\gamma} &= \varepsilon^{\alpha\beta\gamma} - \varepsilon^{\alpha\delta\gamma} \hat{k}'_\delta \hat{k}'_\beta + \varepsilon^{\beta\delta\gamma} \hat{k}'_\delta \hat{k}'_\alpha \\
 &\quad - \frac{1}{2} \varepsilon^{\alpha\beta\delta} (\hat{k}'_\delta \hat{k}'_\gamma + \hat{k}_\delta \hat{k}'_\gamma) + \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{k}} \times \hat{\mathbf{k}}')_\alpha \delta_{\beta\gamma} + \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{k}} \times \hat{\mathbf{k}}')_\beta \delta_{\alpha\gamma}
 \end{aligned}$$

$\hat{\mathbf{k}}, \hat{\mathbf{k}}'$ は入射 X 線と散乱 X 線の波数ベクトルの単位ベクトルである。

最後に、 $\delta_{\alpha\beta}$ や $\varepsilon^{\alpha\beta\gamma}$ ではなく、偏光ベクトルを用いて式 (??) を表わすと

$$\begin{aligned}
 F &= (F_{charge} + F_{mag}) + F_{reso} \\
 &= F_{nonreso} + F_{reso} \\
 F_{charge} &= -\frac{e^2}{mc^2} \langle a' | \sum_j e^{-i\mathbf{\kappa} \cdot \mathbf{r}_j} | a \rangle (\boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \boldsymbol{\varepsilon}) \quad (3.20)
 \end{aligned}$$

$$F_{mag} = -\frac{e^2}{mc^2} \left(-i \frac{\hbar\omega_k}{mc^2} \right) \langle a' | \sum_j e^{-i\mathbf{\kappa} \cdot \mathbf{r}_j} \left\{ i \frac{(\mathbf{p}_j \times \mathbf{\kappa})}{\hbar\kappa^2} \cdot \mathbf{B} + s_{j\gamma} \cdot \mathbf{D} \right\} | a \rangle \quad (3.21)$$

$$F_{reso} = -\frac{e^2}{mc^2} \sum_{\alpha,\beta} \varepsilon'_\alpha \varepsilon_\beta \frac{1}{m} \sum_b \left(\frac{\hbar\omega_r}{\hbar\omega_k} \right) \left(\frac{\langle a' | \mathbf{J}_\alpha^\dagger(\mathbf{k}') | b \rangle \langle b | \mathbf{J}_\beta(\mathbf{k}) | a \rangle + \langle a' | \mathbf{J}_\beta(\mathbf{k}) | b \rangle \langle b | \mathbf{J}_\alpha^\dagger(\mathbf{k}') | a \rangle}{\hbar\omega_k - \hbar\omega_r + i\Gamma_b/2} \right) \quad (3.22)$$

ただし、

$$\begin{aligned}
 \mathbf{B} &= -\frac{\kappa^2}{k^2} (\boldsymbol{\varepsilon}' \times \boldsymbol{\varepsilon}) \\
 \mathbf{D} &= \{ (\boldsymbol{\varepsilon}' \times \boldsymbol{\varepsilon}) - (\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \hat{\mathbf{k}}') (\boldsymbol{\varepsilon}' \times \hat{\mathbf{k}}') + (\boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \hat{\mathbf{k}}) (\boldsymbol{\varepsilon} \times \hat{\mathbf{k}}) - (\hat{\mathbf{k}}' \times \boldsymbol{\varepsilon}') \times (\hat{\mathbf{k}} \times \boldsymbol{\varepsilon}) \}
 \end{aligned}$$

となる。

F_{reso} は共鳴散乱項であり、入射エネルギー $\hbar\omega_k$ が共鳴エネルギー $\hbar\omega_r$ 近傍の時 ($|\hbar\omega_k - \hbar\omega_r| < i\Gamma_b/2$) のみ値をもち得る。一方、 F_{charge} と F_{mag} は非共鳴散乱項であり、 $\hbar\omega_k$ が $\hbar\omega_r$ 近傍であろうとなかろうと値をもち得る。散乱振幅は、このように非共鳴散乱項 $F_{nonreso}$ と共鳴散乱項 F_{reso} に分離できる。

さて、これらの散乱振幅は電子の運動密度演算子 $\mathbf{J}(\mathbf{k})$ と電子位置 $\mathbf{r}$, 散乱ベクトル ($\mathbf{\kappa}$), 散乱前後の偏光 ($\boldsymbol{\varepsilon}, \boldsymbol{\varepsilon}'$) で書かれている。しかし、我々が秩序変数として議論する演算子は、運動密度演算子ではなく磁気双極子モーメントなどの多重極子演算子 (自由度) である。次節では、これら散乱項を多重極子演算子と波数ベクトル, 散乱前後の偏光ベクトルで整理する。

4 非共鳴散乱振幅における多重極子演算子と波数ベクトル, 偏光因子

4.1 Thomson 散乱：電荷 (単極子モーメント) からの非共鳴散乱

式 (3.21) は、第 3.2 節から導いたように A^2 の一次摂動項である。また、古典的な散乱原理から導かれる Thomson 散乱項と等しく、以下にそれを示す。

電荷を表わす電気単極子モーメント $\mathbf{q}$ は以下のように電荷密度の実空間積分であり、電荷密度 ρ のフーリエ変換の関係より

$$\mathbf{q}(\kappa) = \sum_j e^{-i\mathbf{\kappa} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (4.1)$$

$$= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{\kappa} \cdot \mathbf{r}} dv \quad (4.2)$$

したがって、式 (3.20) は、 $|a\rangle$ を電荷分布の電子系の波動関数として

$$\begin{aligned} -\frac{e^2}{mc^2} \langle a | \sum_j e^{-i\mathbf{\kappa} \cdot \mathbf{r}_j} | a \rangle (\boldsymbol{\epsilon}' \cdot \boldsymbol{\epsilon}) &= -\frac{e^2}{mc^2} \langle a | \mathbf{q}(\kappa) | a \rangle (\boldsymbol{\epsilon}' \cdot \boldsymbol{\epsilon}) \\ &= -\frac{e^2}{mc^2} \langle a | \mathbf{q}(\kappa) | a \rangle (\boldsymbol{\epsilon}' \cdot \boldsymbol{\epsilon}) \\ &= -\frac{e^2}{mc^2} \langle \mathbf{q} \rangle (\boldsymbol{\epsilon}' \cdot \boldsymbol{\epsilon}) \end{aligned} \quad (4.3)$$

あるいは

$$\begin{aligned} -\frac{e^2}{mc^2} \langle a | \sum_j e^{-i\mathbf{\kappa} \cdot \mathbf{r}_j} | a \rangle (\boldsymbol{\epsilon}' \cdot \boldsymbol{\epsilon}) &= -\frac{e^2}{mc^2} \int \psi^* \sum_j e^{-i\mathbf{\kappa} \cdot \mathbf{r}_j} \psi dv (\boldsymbol{\epsilon}' \cdot \boldsymbol{\epsilon}) \\ &= -\frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \rho e^{-i\mathbf{\kappa} \cdot \mathbf{r}} dv (\boldsymbol{\epsilon}' \cdot \boldsymbol{\epsilon}) \\ &= -\frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} f_0(\kappa) (\boldsymbol{\epsilon}' \cdot \boldsymbol{\epsilon}) \end{aligned} \quad (4.4)$$

である。

式 (4.4) より、古典的な散乱原理から導かれる「偏光因子を考慮した Thomson 散乱項 (式 (2.36))」と等しいことがわかる。

同時に、式 (4.3) と式 (4.4) より

$$\begin{aligned} f_0(\kappa) &= \int \rho e^{-i\mathbf{\kappa} \cdot \mathbf{r}} dv \\ &= 4\pi\epsilon_0 \langle a | \mathbf{q}(\kappa) | a \rangle \end{aligned} \quad (4.5)$$

であるから、 $\kappa=0$ のとき f_0 は電荷 (全電気単極子モーメント) であり、原子散乱因子 $f_0(\kappa) (= 4\pi\epsilon_0 \langle a | \mathbf{q}(\kappa) | a \rangle)$ は単極子モーメントの形状因子といえる。

最終的に、式 (3.21) は

$$\begin{aligned} F_{charge} &= -r_e 4\pi\epsilon_0 \langle \mathbf{q} \rangle (\boldsymbol{\epsilon}' \cdot \boldsymbol{\epsilon}) \\ &= (4\pi\epsilon_0 \times \text{Thomson 散乱長}) \times (\text{電気単極子モーメントの期待値 [電荷の大きさ]}) \times (\text{偏光因子}) \end{aligned} \quad (4.6)$$

または

$$\begin{aligned} &= -r_e f_0(\kappa) (\boldsymbol{\epsilon}' \cdot \boldsymbol{\epsilon}) \\ &= (\text{Thomson 散乱長}) \times (\text{電気単極子モーメントの形状因子 [原子散乱因子]}) \times (\text{偏光因子}) \end{aligned} \quad (4.7)$$

と表記できる

実験では、逆格子点 (h, k, l) で実験するので回折角 2θ は与えられ、原子の種類より $f_0(\kappa)$ あるいは $\langle \mathbf{q} \rangle$ も与えられるので、Thomson 散乱の実験的パラメーターは偏光因子 $(=\boldsymbol{\epsilon}' \cdot \boldsymbol{\epsilon})$ のみとなる。

4.2 磁気モーメント (スピン磁気モーメント, 軌道磁気モーメント) からの非共鳴散乱: 非共鳴磁気散乱

式 (3.21) は、 $\mathbf{s} \cdot (\frac{\partial \mathbf{A}(\mathbf{r}_i)}{\partial t} \times \mathbf{A}(\mathbf{r}_i))$ の 1 次摂動項であるスピン磁気モーメントに関する非共鳴散乱項と $\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$ の 2 次摂動項に紛れ込んでいる軌道磁気モーメントに関する非共鳴散乱項である。

電荷と同様にスピン磁気モーメントを表わす双極子モーメント $\mathbf{Q}_S$ は以下のようにスピン磁気モーメント密度 $\mathbf{m}_S$ の実空間積分であり、 $\mathbf{m}_S$ のフーリエ変換の関係より

$$\mathbf{Q}_S(\kappa) = \sum_j e^{-i\kappa \cdot \mathbf{r}_j} \mathbf{s}_j \quad (4.8)$$

$$= -\frac{1}{2\mu_B} \int \mathbf{m}_S(\mathbf{r}) e^{-i\kappa \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{v} \quad (4.9)$$

である。

電気単極子モーメントと原子散乱因子 (単極子モーメントの形状因子) との関係とくらべると、

$$\begin{aligned} f_{magS}(\kappa) (\text{スピン磁気双極子モーメントの形状因子}) &= \int \mathbf{m}_S(\mathbf{r}) e^{-i\kappa \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{v} \\ &= -2\mu_B \langle a | \mathbf{Q}_S(\kappa) | a \rangle \end{aligned} \quad (4.10)$$

といえる。

式 (3.21) の第二項において、 $\mathbf{D}$ は電子状態とは関係がないので、式 (4.10) を用いて以下のように変形でき、スピン磁気双極子モーメントの形状因子の項であることがわかる。

$$\begin{aligned} F_{magS} &= -\frac{e^2}{mc^2} (-i \frac{\hbar \omega_k}{mc^2}) \langle a' | \sum_j e^{-i\kappa \cdot \mathbf{r}_j} \mathbf{s}_j \cdot \mathbf{D} | a \rangle \\ &= -\frac{e^2}{mc^2} (-i \frac{\hbar \omega_k}{mc^2}) (-2\mu_B) \langle a | \mathbf{Q}_S(\kappa) | a \rangle \cdot \mathbf{D} \\ &= -\frac{e^2}{mc^2} (-i \frac{\hbar \omega_k}{mc^2}) (-2\mu_B) \langle \mathbf{Q}_S \rangle \cdot \mathbf{D} \end{aligned} \quad (4.11)$$

軌道磁気モーメントを表わす双極子モーメント $\mathbf{Q}_L$ も以下のように軌道磁気モーメント密度 $\mathbf{m}_L$ の実空間積分であり、 $\mathbf{m}_L$ のフーリエ変換の関係より

$$\mathbf{Q}_L(\kappa) = -\frac{1}{\mu_B} \int \mathbf{m}_L(\mathbf{r}) e^{-i\kappa \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{v} \quad (4.12)$$

であり、軌道磁気双極子モーメントの形状因子は以下になる。

$$\begin{aligned} f_{magL}(\kappa) (\text{軌道磁気双極子モーメントの形状因子}) &= \int \mathbf{m}_L(\mathbf{r}) e^{-i\kappa \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{v} \\ &= -\mu_B \langle a | \mathbf{Q}_L(\kappa) | a \rangle \end{aligned} \quad (4.13)$$

したがって、磁気形状因子は以下のようになり、 $\kappa=0$ の場合がイオンの全磁気モーメントになる。

$$f_{magL}(\kappa) + f_{magS}(\kappa) = -\mu_B (\langle a | \mathbf{Q}_L(\kappa) | a \rangle + 2 \langle a | \mathbf{Q}_L(\kappa) | a \rangle) \quad (4.14)$$

式 (3.21) の第 1 項は、軌道磁気双極子モーメントの形状因子と関係がないように見えるが、実は以下に示すように κ に垂直な軌道双極子モーメントの形状因子成分の項である。

$$\begin{aligned} \mathbf{Q}_{\perp L}(\kappa) &= \sum_j e^{-i\kappa \cdot \mathbf{r}_j} \left(i \frac{(\mathbf{p}_j \times \kappa)}{\hbar \kappa^2} \right) \\ &= \hat{\kappa} \times (\mathbf{Q}_L \times \hat{\kappa}) \\ &= \mathbf{Q}_L - (\mathbf{Q}_L \cdot \hat{\kappa}) \hat{\kappa} \end{aligned} \quad (4.15)$$

より

$$F_{mag} = -\frac{e^2}{mc^2}(-i\frac{\hbar\omega_k}{mc^2})\langle a|(\mathbf{Q}_{\perp L} \cdot \mathbf{B} + \mathbf{Q}_S \cdot \mathbf{D})|a\rangle \quad (4.16)$$

と変形できる。 $\mathbf{B}, \mathbf{D}$ は、式 (3.23), 式 (3.23) のままである。

また、 F_{mag} は、 $\mathbf{Q}_{\perp L}$ ではなく $\mathbf{Q}_L$ を用いて、

$$F_{mag} = -\frac{e^2}{mc^2}(-i\frac{\hbar\omega_k}{mc^2})(\langle \mathbf{Q}_L \rangle \cdot \mathbf{B}_{\perp} + \langle \mathbf{Q}_S \rangle \cdot \mathbf{D}) \quad (4.17)$$

と変形できる。ここで、 κ に垂直な $\mathbf{B}$ を $\mathbf{B}_{\perp}$ として

$$\begin{aligned} \mathbf{B}_{\perp} &= \mathbf{B} - (\mathbf{B} \cdot \hat{\kappa})\hat{\kappa} = \hat{\kappa} \times (\mathbf{B} \times \hat{\kappa}) \\ &= 2(1 - \hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{k}}')\{\hat{\kappa} \times (\boldsymbol{\varepsilon}' \times \boldsymbol{\varepsilon}) \times \hat{\kappa}\} \end{aligned} \quad (4.18)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{Q}_{\perp L} \cdot \mathbf{B} &= \{\hat{\kappa} \times (\mathbf{Q}_L \times \hat{\kappa})\} \cdot \mathbf{B} \\ &= \{\mathbf{Q}_L - (\mathbf{Q}_L \cdot \hat{\kappa})\hat{\kappa}\} \cdot \mathbf{B} \\ &= \mathbf{Q}_L \cdot \{\mathbf{B} - (\mathbf{B} \cdot \hat{\kappa})\hat{\kappa}\} \\ &= \mathbf{Q} \cdot \mathbf{B}_{\perp L} \end{aligned} \quad (4.19)$$

を用いた。

実験では、逆格子点 (h, k, l) で実験するので回折角 2θ は与えられ、原子の種類より $f_0(\kappa)$ あるいは $\langle \mathbf{q} \rangle$ も与えられる。そのため、非共鳴磁気散乱の実験的パラメーターは、スピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントの大きさ、偏光/波数ベクトル因子 ($=\mathbf{B}, \mathbf{D}$) のみとなる。

4.3 非共鳴磁気散乱・共鳴散乱の回折実験配置

式 (4.17) に示したように、非共鳴磁気散乱項は磁気モーメントと X 線の偏光ベクトル、波数ベクトルを変数とする。したがって、実験における非共鳴磁気散乱強度と X 線の偏光ベクトル及び波数ベクトルの条件を把握できれば、磁気モーメントを観測できるということである。

後述するように、共鳴散乱項も非共鳴磁気散乱項と同様に、多重極子モーメントと X 線の偏光ベクトル、波数ベクトルを変数とする。そのため、実験方法としては共鳴散乱も非共鳴磁気散乱も変わらない。

その実験配置を図 (4.3.1) に示す。図右手側 (上流) より放射光 X 線が入射してくる。

入射 X 線

通常、入射されてくる放射光 X 線の偏光は水平偏光であり、下流の回折計が水平振りである場合には π 偏光 (偏光ベクトル $\parallel$ 散乱面) である。

入射 X 線の偏光制御と偏光角度

π 偏光である入射 X 線の偏光を自在に制御するのが、移相子 (Phase Retarder) である。移相子により π 偏光を直線偏光のみならず楕円偏光や円偏光へ変換することが可能である。

SPring-8 BL22XU では、ダイヤモンド結晶 2 枚を用いた移相子システムを構築している。ここでは詳しくは述べないが、結晶を 2 枚用いることにより入射 X 線の角度分散による偏光度低下を抑制しており、入射 X 線の直線偏光度 99.9% に対して偏光制御後の線偏光度 97% 以上を維持している。

非共鳴磁気散乱・共鳴散乱の回折実験では直線偏光を用いており、 σ 偏光に対する直線偏光角度を η と定義した。

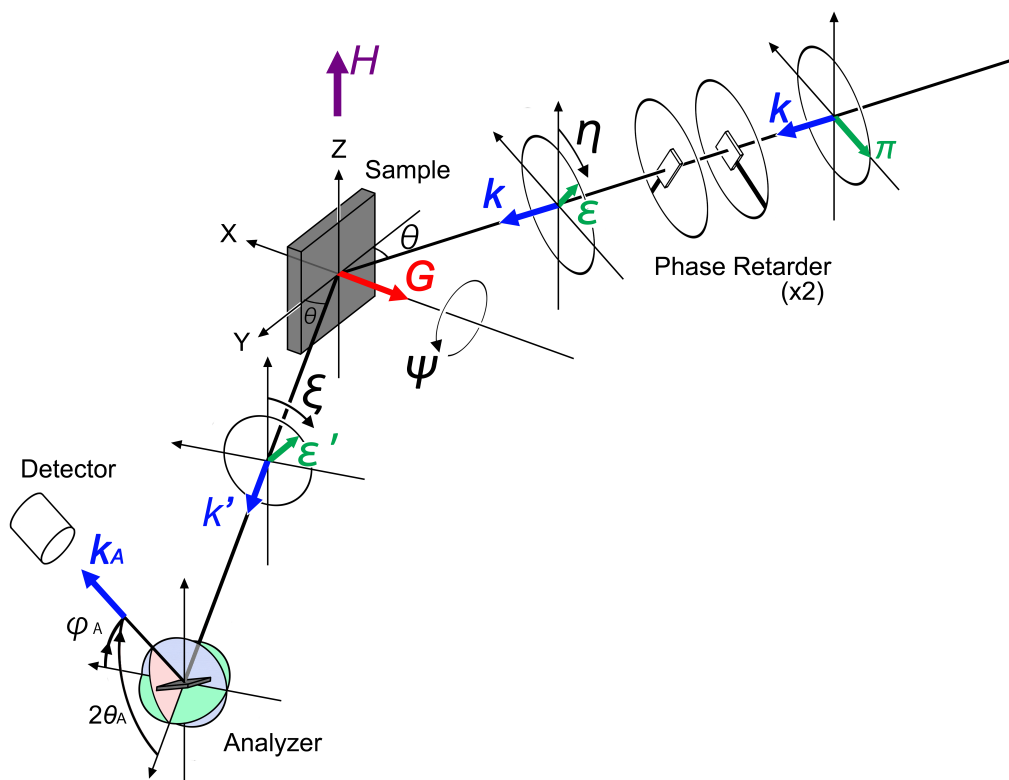


図 4.3.1 非共鳴磁気散乱・共鳴散乱の回折実験配置

試料での回折

試料での回折は、Bragg 則 ($\lambda = 2d\sin\theta$) に従い、実験室系の回折と基本的に変わりはない。異なる点はアジマス角 Ψ と呼ばれる散乱ベクトル $\mathbf{G}$ 周りの回転角である。 Ψ を回しても、散乱ベクトル $\mathbf{G}$ は変化しないため Bragg 則は満たされたままである。しかし、結晶内の磁気モーメントや電気四極子モーメントなどの双極子以上の多重極子モーメントは回転するため、多重極子モーメントと偏光/波数ベクトルの関係が変化し、非共鳴磁気散乱では式 (4.17) に従って散乱強度依存性が現れる。この強度依存性がアジマス角依存性と呼ばれる。

一方で、式 (4.7) に従う Thomson 散乱では、多重極子モーメントは単極子モーメントでありスカラー量である。そのため、アジマス角を回転させても単極子モーメントと偏光ベクトルの関係は変化せず、アジマス角依存性も現れない。

また、磁場印加方向は常に散乱面に垂直であり、アジマス角を回転させると磁場印加方向も変化する。

回折 X 線の偏光角度

直線偏光を用いた非共鳴磁気散乱・共鳴散乱の回折 X 線の偏光は直線偏光のままであるが、その偏光角度は変化する。回折後の偏光角度を ξ と定義した。

回折 X 線の偏光解析

回折 X 線の偏光は、高純度単結晶をアナライザー結晶とした偏光解析装置により解析する。原理的には Thomson 散乱を利用しており、実験のエネルギーにおいてアナライザー結晶の Bragg 角 $2\theta_A$ が 90° となるような格子面間隔をもつアナライザー結晶を選択すると、アナライザー結晶の散乱面に垂直な偏光のみを取り出すことができる。

ϕ_A は試料の散乱面からの角度であり、 $\phi_A=90^\circ$ のとき、回折 X 線の $\pi'(\xi=90^\circ)$ 偏光成分のみを取り出せる。また、 $\phi_A=0^\circ$ のとき、回折 X 線の $\sigma'(\xi=0^\circ)$ 偏光成分のみを取り出せる。

文章にすると、すこし混乱しそうになるが、 $\phi_A=90^\circ$ のとき、回折 X 線の π' 偏光成分はアナライザーにとって σ 偏光成分である。Thomson 散乱の偏光因子 $\varepsilon' \cdot \varepsilon$ では、 π 偏光成分に掛かる $\sin 2\theta_A$ が σ 偏光成分には掛からない。そのため、 $2\theta_A=90^\circ$ では π 偏光成分が 0 となり、 σ 偏光成分のみを取り出すことが出来る。ただし、 $2\theta_A$ が 90° から 5° ずれると π 偏光成分は 2% 程度混入してしまうので、一つのアナライザー結晶の反射指数では 500eV 程度しか利用できるエネルギー範囲がない。

偏光解析装置についてまとめると、 ϕ_A のとき回折 X 線の $\xi=\phi_A$ の偏光成分のみを取り出せるということである。

4.4 非共鳴磁気散乱の回折実験シミュレーション

式 (4.17) と図 (4.3.1) を用いて、非共鳴磁気散乱の回折実験での実験結果を計算する。
モデルとしては、以下の仮定で行う。

- 300 反射が禁制反射である結晶
- 磁気秩序の波数ベクトル $\mathbf{k}_{mag}=(1,0,0)$

計算する磁気反射指数 300 反射

(散乱ベクトル $\mathbf{G}=(3, 0, 0)$)

- $\langle \mathbf{Q}_S \rangle(x, y, z) = (0, 0, S_z)$
- $\langle \mathbf{Q}_L \rangle(x, y, z) = (0, L_y, 0)$
- $\Psi=0^\circ$ の時、実験室系の Z 軸は結晶系の c 軸と一致

4.4.1 非共鳴磁気散乱のアジマス角依存性 (π と σ)

第 4.3 節のアジマス角 Ψ の説明で触れたように、磁気モーメントや電気四極子モーメントなどの双極子以上の多重極子モーメントによる回折強度はアジマス角依存性をもち得る。実際に先に挙げたモデルでの確認する。式 (4.17) に従って、散乱振幅を計算する場合、結晶系 xyz 座標 (abc 軸) で表現し易い多重極子モーメントと実験室系 XYZ 座標で表現し易い波数ベクトルや偏光ベクトルを同じ座標系でまとめる必要がある。偏光状態を考える上では、実験室系 XYZ 座標でまとめるのが安易であろう。

そこで、実験室系 XYZ で表現された波数ベクトルや偏光ベクトルは下記のようなになる。

$$\begin{aligned} \mathbf{k} &= k(\sin\theta, \cos\theta, 0), & \mathbf{k}' &= k(-\sin\theta, \cos\theta, 0) \\ \varepsilon_\sigma &= (0, 0, 1), & \varepsilon'_\sigma &= (0, 0, 1) \\ \varepsilon_\pi &= (-\cos\theta, \sin\theta, 0), & \varepsilon'_\pi &= (-\cos\theta, -\sin\theta, 0) \end{aligned} \quad (4.20)$$

一方、結晶系 xyz 座標 (abc 軸) で表現されたスピン/軌道磁気モーメントは

$$\langle \mathbf{Q}_S \rangle(x, y, z) = (0, 0, S_z) \quad (4.21)$$

$$\langle \mathbf{Q}_L \rangle(x, y, z) = (0, L_y, 0) \quad (4.22)$$

である。

$\Psi=0^\circ$ と 90°

$\Psi=0^\circ$ では、スピン/軌道磁気モーメントを XYZ 軸で表現するのは容易であり、

$$\langle \mathbf{Q}_S \rangle (X, Y, Z)_{\Psi=0^\circ} = (0, 0, S_z) \quad (4.23)$$

$$\langle \mathbf{Q}_L \rangle (X, Y, Z)_{\Psi=0^\circ} = (0, -L_y, 0) \quad (4.24)$$

である。

$\Psi=90^\circ$ でも同様に、

$$\langle \mathbf{Q}_S \rangle (X, Y, Z)_{\Psi=90^\circ} = (0, S_z, 0) \quad (4.25)$$

$$\langle \mathbf{Q}_L \rangle (X, Y, Z)_{\Psi=90^\circ} = (0, 0, L_y) \quad (4.26)$$

である。

$\sigma\sigma', \sigma\pi', \pi\sigma', \pi\pi'$ 散乱過程における散乱振幅を 2×2 行列で表現すると

$$F_{mag} = -\frac{e^2}{mc^2}(-i\frac{\hbar\omega_k}{mc^2})(\langle \mathbf{Q}_L \rangle \cdot \mathbf{B}_\perp + \langle \mathbf{Q}_S \rangle \cdot \mathbf{D}) \quad (4.27)$$

$$= -\frac{e^2}{mc^2}(-i\frac{\hbar\omega_k}{mc^2}) \begin{pmatrix} F'_{\sigma\sigma'} & F'_{\pi\sigma'} \\ F'_{\sigma\pi'} & F'_{\pi\pi'} \end{pmatrix} \quad (4.28)$$

$$= \begin{cases} -\frac{e^2}{mc^2}(-i\frac{\hbar\omega_k}{mc^2}) \begin{pmatrix} S_z \sin 2\theta & -4L_y \cos\theta(1 - \cos 2\theta)^2 \\ 4L_y \cos\theta(1 - \cos 2\theta)^2 & S_z \sin 2\theta \end{pmatrix} & \Psi=0^\circ \\ -\frac{e^2}{mc^2}(-i\frac{\hbar\omega_k}{mc^2}) \begin{pmatrix} 0 & -S_z \cos\theta(1 - \cos 2\theta) \\ S_z \cos\theta(1 - \cos 2\theta) & 0 \end{pmatrix} & \Psi=90^\circ \end{cases}$$

となる。

$\pi\sigma'$ 散乱過程に注目すると、 $\Psi=0^\circ$ のときは軌道磁気モーメントからの信号を捉えているが、 $\Psi=90^\circ$ になるとスピン磁気モーメントからの信号を捉えるようになることがわかる。

このように、アジマス角が変われば、同じ $\pi\sigma'$ 散乱過程でも全く違った信号に変わり、それは他の $\sigma\sigma', \sigma\pi', \pi\pi'$ 散乱過程でも同じである。

任意の Ψ

今回のモデルの場合、任意の Ψ でのスピン/軌道磁気モーメントを XYZ 軸で表現するのは容易であり、

$$\langle \mathbf{Q}_S \rangle (X, Y, Z)_\Psi = (0, S_z \sin\Psi, S_z \cos\Psi) \quad (4.29)$$

$$\langle \mathbf{Q}_L \rangle (X, Y, Z)_\Psi = (0, -L_y \cos\Psi, L_y \sin\Psi) \quad (4.30)$$

である。

$[3,0,0]$ のような単純な散乱ベクトル以外での XYZ 軸への変換は回転行列を利用する。

下記に一般的な xyz 軸から XYZ 軸への変換手順を示す。

”xyz 軸における散乱ベクトル $\mathbf{G}$ ”と $\Psi=0^\circ$ の時に Z 軸と一致する結晶軸を $\mathbf{H}_0(x, y, z)$ ”を

$$\mathbf{G}(x, y, z) = (H, K, L) \quad (4.31)$$

$$\mathbf{H}_0(x, y, z) = (H_0 dx, H_0 dy, H_0 dz) \quad (4.32)$$

とする。

ここで、xyz 軸の基底ベクトル $\hat{e}_{x0}$, $\hat{e}_{y0}$, $\hat{e}_{z0}$ は

$$\hat{e}_{z0}(x, y, z) = (0, 0, 1) \quad (4.33)$$

$$\hat{e}_{x0}(x, y, z) = (1, 0, 0) \quad (4.34)$$

$$\hat{e}_{y0}(x, y, z) = (0, 1, 0) \quad (4.35)$$

、 $\Psi=0^\circ$ の時 XYZ 軸 $(X, Y, Z)_{\Psi=0^\circ}$ の基底ベクトル $\hat{e}_{X0}$, $\hat{e}_{Y0}$, $\hat{e}_{Z0}$ は、

$$\hat{e}_{Z0}(x, y, z) = \hat{H}_0(x, y, z) \quad (4.36)$$

$$\hat{e}_{X0}(x, y, z) = -\hat{G}(x, y, z) \quad (4.37)$$

$$\hat{e}_{Y0}(x, y, z) = \hat{e}_{Z0}(x, y, z) \times \hat{e}_{X0}(x, y, z) \quad (4.38)$$

であるので、xyz 軸基底から XYZ 軸基底 ($\Psi=0^\circ$) への変換は

$$(\hat{e}_{X0}, \hat{e}_{Y0}, \hat{e}_{Z0}) \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix}_{\Psi=0^\circ} = (\hat{e}_{x0}, \hat{e}_{y0}, \hat{e}_{z0}) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (4.39)$$

$$\begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix}_{\Psi=0^\circ} = \begin{pmatrix} \hat{e}_{X0} \\ \hat{e}_{Y0} \\ \hat{e}_{Z0} \end{pmatrix} (\hat{e}_{x0}, \hat{e}_{y0}, \hat{e}_{z0}) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{e}_{X0} \\ \hat{e}_{Y0} \\ \hat{e}_{Z0} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (4.40)$$

となる。

さらに、ここから $\bar{X}_{\Psi=0^\circ}$ 軸周りの Ψ 軸回転を考えると

$$\begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix}_{\Psi} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\Psi & \sin\Psi \\ 0 & -\sin\Psi & \cos\Psi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix}_{\Psi=0^\circ} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\Psi & \sin\Psi \\ 0 & -\sin\Psi & \cos\Psi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{e}_{X0} \\ \hat{e}_{Y0} \\ \hat{e}_{Z0} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (4.41)$$

$$= \begin{pmatrix} \hat{e}_{X0} \\ \cos\Psi \hat{e}_{Y0} + \sin\Psi \hat{e}_{Z0} \\ -\sin\Psi \hat{e}_{Y0} + \cos\Psi \hat{e}_{Z0} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (4.42)$$

$$= \begin{pmatrix} R_{\Psi11} & R_{\Psi12} & R_{\Psi13} \\ R_{\Psi21} & R_{\Psi22} & R_{\Psi23} \\ R_{\Psi31} & R_{\Psi32} & R_{\Psi33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = R_{\Psi} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (4.43)$$

$$\begin{aligned} R_{\Psi11} &= -\frac{H}{|\mathbf{G}|}, & R_{\Psi12} &= -\frac{K}{|\mathbf{G}|}, & R_{\Psi13} &= -\frac{L}{|\mathbf{G}|} \\ R_{\Psi21} &= \frac{H_0 dx}{|\mathbf{H}_0|} \sin\Psi + \left(-\frac{H_0 dy}{|\mathbf{H}_0|} \frac{L}{|\mathbf{G}|} + \frac{H_0 dz}{|\mathbf{H}_0|} \frac{K}{|\mathbf{G}|} \right) \cos\Psi \\ R_{\Psi22} &= \frac{H_0 dy}{|\mathbf{H}_0|} \sin\Psi + \left(-\frac{H_0 dz}{|\mathbf{H}_0|} \frac{H}{|\mathbf{G}|} + \frac{H_0 dx}{|\mathbf{H}_0|} \frac{L}{|\mathbf{G}|} \right) \cos\Psi \\ R_{\Psi23} &= \frac{H_0 dz}{|\mathbf{H}_0|} \sin\Psi + \left(-\frac{H_0 dx}{|\mathbf{H}_0|} \frac{K}{|\mathbf{G}|} + \frac{H_0 dy}{|\mathbf{H}_0|} \frac{H}{|\mathbf{G}|} \right) \cos\Psi \\ R_{\Psi31} &= \frac{H_0 dx}{|\mathbf{H}_0|} \cos\Psi + \left(\frac{H_0 dy}{|\mathbf{H}_0|} \frac{L}{|\mathbf{G}|} - \frac{H_0 dz}{|\mathbf{H}_0|} \frac{K}{|\mathbf{G}|} \right) \sin\Psi \\ R_{\Psi32} &= \frac{H_0 dy}{|\mathbf{H}_0|} \cos\Psi + \left(\frac{H_0 dz}{|\mathbf{H}_0|} \frac{H}{|\mathbf{G}|} - \frac{H_0 dx}{|\mathbf{H}_0|} \frac{L}{|\mathbf{G}|} \right) \sin\Psi \\ R_{\Psi33} &= \frac{H_0 dz}{|\mathbf{H}_0|} \cos\Psi + \left(\frac{H_0 dx}{|\mathbf{H}_0|} \frac{K}{|\mathbf{G}|} - \frac{H_0 dy}{|\mathbf{H}_0|} \frac{H}{|\mathbf{G}|} \right) \sin\Psi \end{aligned} \quad (4.44)$$

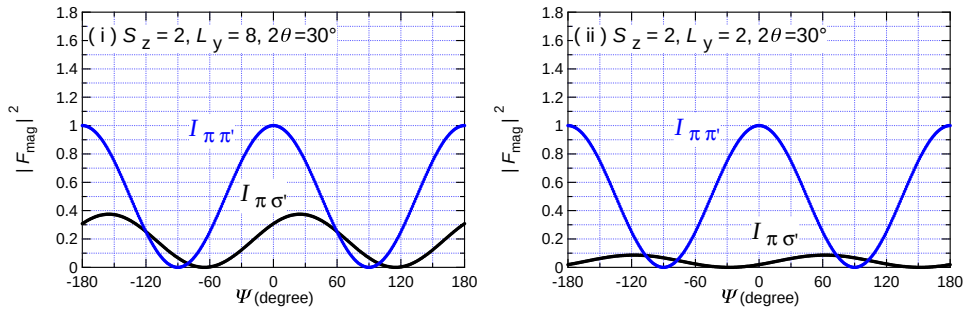


図 4.4.1 非共鳴磁気散乱の (300) 反射でのアジマス依存性。Ψ=0° において Z ∥ c。
 (i) S_z=2, L_y=8, 2θ=30°, (ii) S_z=2, L_y=2, 2θ=30°

式 (4.29), (4.30) を用いた各散乱過程における散乱振幅は

$$\begin{aligned}
 F_{mag} &= -\frac{e^2}{mc^2} \left(-i \frac{\hbar \omega_k}{mc^2} \right) (\langle \mathbf{Q}_L \rangle \cdot \mathbf{B}_\perp + \langle \mathbf{Q}_S \rangle \cdot \mathbf{D}) \\
 &= -\frac{e^2}{mc^2} \left(-i \frac{\hbar \omega_k}{mc^2} \right) \begin{pmatrix} F'_{\sigma\sigma'} & F'_{\pi\sigma'} \\ F'_{\sigma\pi'} & F'_{\pi\pi'} \end{pmatrix} \\
 F'_{\sigma\sigma'} &= S_z \sin 2\theta \cos \Psi \\
 F'_{\sigma\pi'} &= 4L_y \cos \theta (1 - \cos 2\theta)^2 \cos \Psi + S_z \cos \theta (1 - \cos 2\theta) \sin \Psi \\
 F'_{\pi\sigma'} &= -\{4L_y \cos \theta (1 - \cos 2\theta)^2 \cos \Psi + S_z \cos \theta (1 - \cos 2\theta) \sin \Psi\} \\
 F'_{\pi\pi'} &= S_z \sin 2\theta \cos \Psi
 \end{aligned} \tag{4.45}$$

となる。

非共鳴磁気散乱においては、 $F'_{\sigma\sigma'} = F'_{\pi\pi'}$, $F'_{\sigma\pi'} = -F'_{\pi\sigma'}$ であり、実験では図 (4.4.1) のように回折強度 $I'_{\pi\pi'} (= \|F'_{\pi\pi'}\|^2)$ と $I'_{\sigma\sigma'}$ 、あるいは $I'_{\sigma\sigma'}$ と $I'_{\sigma\pi'}$ のアジマス角依存性が得られる。

ここでは、(i) S_z=2, L_y=8, 2θ=30°, (ii) S_z=2, L_y=2, 2θ=30° でのアジマス依存性を示した。

S_z と L_y の値の違いで $I'_{\pi\pi'}$ と $I'_{\sigma\sigma'}$ の強度比が現れ、 $I'_{\sigma\pi'}$ では最大値をとる Ψ の位置が変化する。 $I'_{\pi\pi'}$ は S_z しか観測しないため (i) と (ii) で違いは現れない。これらの差から $\langle \mathbf{Q}_S \rangle$ と $\langle \mathbf{Q}_L \rangle$ を推定できる。

ただし、実験では $I'_{\pi\pi'}$ と $I'_{\sigma\sigma'}$ の双方に同じ大きさの Scale 因子が掛かるため、 $\langle \mathbf{Q}_S \rangle$ と $\langle \mathbf{Q}_L \rangle$ の絶対値を見積もることは難しい。

4.4.2 非共鳴磁気散乱の偏光依存性

前節でアジマス角依存性により磁気モーメントを推定できること説明した。本節では、偏光依存性もアジマス角依存性と同じ情報をもつことを示す。

式 (4.6) で示したように、散乱振幅は磁気モーメントと偏光因子の内積である。後述するように、共鳴散乱での散乱振幅も秩序変数である多重極子モーメントと偏光因子の内積外積である。アジマス角依存性は、偏光因子を固定し、試料に固定された多重極子モーメントをアジマス角周りで回して実験パラメータとしていた。逆に多重極子モーメントを固定して偏光因子を実験パラメータとする偏光依存性は、アジマス角依存性と比べて多重極子モーメントと偏光因子のどちらを実験パラメータとして動かしているかの違いしかなく、アジマス角依存性ともつ情報は同じである。

アジマス依存性と同様に偏光依存性を第 (4.4) 節のモデルで計算すると

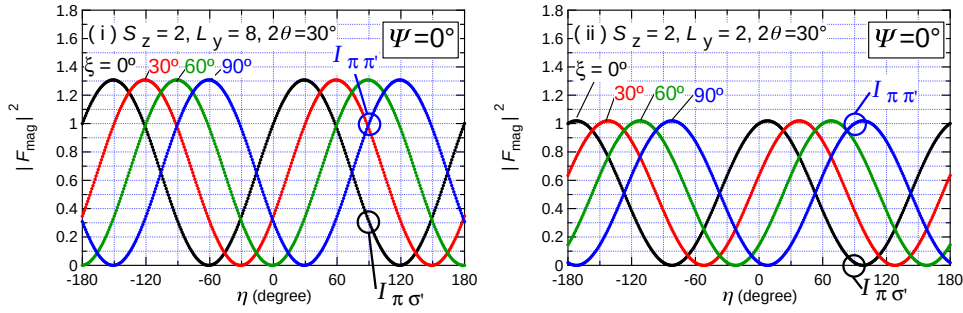


図 4.4.2 非共鳴磁気散乱の (300) 反射, $\Psi=0^\circ$ ($Z \parallel c$) での入射偏光依存性。

(i) $S_z=2$, $L_y=8$, $2\theta=30^\circ$, (ii) $S_z=2$, $L_y=2$, $2\theta=30^\circ$

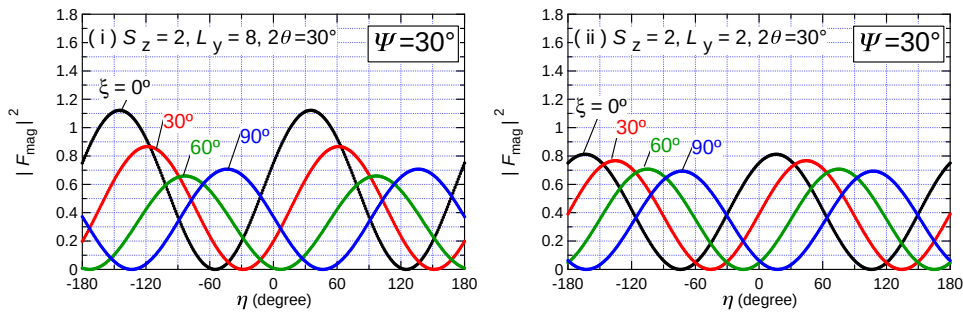


図 4.4.3 非共鳴磁気散乱の (300) 反射, $\Psi=30^\circ$ での入射偏光依存性。 $\Psi=0^\circ$ において $Z \parallel c$ 。

(i) $S_z=2$, $L_y=8$, $2\theta=30^\circ$, (ii) $S_z=2$, $L_y=2$, $2\theta=30^\circ$

$$F_{mag} = -\frac{e^2}{mc^2}(-i\frac{\hbar\omega_k}{mc^2})(\langle Q_L \rangle \cdot B_\perp + \langle Q_S \rangle \cdot D)$$

$$= -\frac{e^2}{mc^2}(-i\frac{\hbar\omega_k}{mc^2}) \quad (4.46)$$

$$(4L_y(1 - \cos 2\theta)^2 [\cos\theta \sin(\xi - \eta) \cos\Psi + \sin 2\theta \{ \cos(\xi + \eta) - \cos(\xi - \eta) \} \sin\Psi] \quad (4.47)$$

$$+ S_z [\cos\theta (1 - \cos 2\theta) \sin(\xi - \eta) \sin\Psi + \sin 2\theta \cos(\xi - \eta) \cos\Psi]) \quad (4.48)$$

$\Psi=0^\circ$ の場合の結果を図 (4.4.2) のように示す。

ここでは、図 (4.4.1) と比較できるように、(i) $S_z=2$, $L_y=8$, $2\theta=30^\circ$, (ii) $S_z=2$, $L_y=2$, $2\theta=30^\circ$ での入射偏光依存性を示した。回折 X 線の回折偏光成分として、 $\xi=0^\circ, 30^\circ, 60^\circ, 90^\circ$ を計算しているが、全て最大値が同じであり、アジマス依存性ほど (i) と (ii) の差が現れない。これはモデルにおける磁気モーメントの方向が単純すぎるためである。しかし、(i) では $\xi=0^\circ$ 成分が $\eta=30^\circ$ 偏光入射で最大値となる。つまり $\eta=30^\circ$ 偏光入射は回折により $\xi=0^\circ$ 偏光になる。それに対して、(ii) では $\eta=10^\circ$ 偏光入射が $\xi=0^\circ$ 偏光になる。

$\Psi=0^\circ$ では単純すぎたので、 $\Psi=30^\circ$ の場合の結果を図 (4.4.2) に示す。

$\Psi=0^\circ$ に比べて、回折偏光成分に明らかな差が現れる。このように偏光依存性には特徴が現れにくいアジマス角度と現れやすいアジマス角度が存在する。実験では可能な限り異なるアジマス角での偏光依存性測定をしておく必要がある。しかし、アジマス角を回すことにより磁場方向が変わってしまうことを考えると、異なる散乱ベクトル (反射指数 HKL) で測定することが有効だろう。

偏光依存性のメリット・デメリット

偏光依存性を測定するメリットをいくつか挙げる。

メリット

- － アジマス依存性と異なり、偏光依存性は印加磁場方向が変化しない。
- － 試料を回転させる必要がないため、X 線の試料への照射位置が動かない。
- － アジマス依存性測定中に生じる散乱ベクトルの微調整の必要がない。

デメリット

- － 入射偏光制御装置の立ち上げが必要
- － エネルギーを大きく (1keV 以上) 動かす場合、入射偏光制御装置に用いるダイヤモンドを変更し制御装置の再立ち上げが必要

偏光依存性を測定する最大のメリットは磁場中低温での磁気モーメントの推定が可能になることである。コンプレッサー型の冷凍機及び低磁場の小型の電磁石であれば試料と共に回転させることが可能であるが、3K 以下に到達可能なヘリウムフロー型の冷凍機や超伝導マグネットは試料を回転させることは出来ない。そのため、アジマス依存性測定ではマグネット中の試料のみを回転させていた。そのため、磁場中でのアジマス依存性測定を測定すると磁場方向は常に変化し、磁場中での多重極子モーメントの推定は非常に困難であった。アジマスの代わりに偏光を回すことにより、試料と磁場の関係が固定され安定した状態で磁場中の多重極子モーメントを観測可能である。

試料を動かさないことに付随するメリットは他にも存在する。アジマス角依存性の測定では、 Ψ 回転ステージの上に試料をセットするが、 1mm^2 以下の試料を狂いなく回転中心におくことや Ψ 回転軸と散乱ベクトルを 0.1° のズレもなく設置することは不可能である。そのため、実験ではアジマス角を動かす度に X 線の照射位置がわずかに変化し、物理とは非本質的な強度の変化が存在した。また、散乱ベクトルのズレを調整するため、 ωscan や χscan 等を常に行う必要があった。ダイヤモンド移相子による偏光制御は、X 線がダイヤを透過する際の π 偏光成分と σ 偏光成分の位相のズレを利用する。X 線の光路は変わることなく、偏光のみ変化するため試料への照射位置も変わらず非本質的な強度の変動もなく、散乱ベクトルの調整に伴う時間も省略できる。

一方、偏光依存性のデメリットは入射偏光制御装置の立ち上げの手間である。入射偏光制御装置の立ち上げ時間は 4-6 時間掛かる。また、アナライザーと同様に一つのセッティングで利用できるエネルギー範囲は狭く、同一元素の L_{II} 吸収端での実験後は L_{III} 吸収端で再度調整する必要がある。しかし、偏光制御のメリットは制御装置の立ち上げの手間を大きく上回る。

5 共鳴散乱振幅における多重極子演算子と波数ベクトル, 偏光因子

5.1 共鳴散乱：多重極子モーメントからの共鳴散乱

第3.2節から導いたように、式 (3.22) は、 $\mathbf{A}$ の二次摂動項である。非共鳴散乱では、式 (3.20), (3.21) より各々電気単極子モーメント (電荷) と磁気双極子モーメント (磁気モーメント) からの非共鳴散乱 (式 (4.6), (4.17)) を導いたが、式 (3.22) からは、電気単極子, 磁気双極子, 電気四極子, 磁気八極子モーメントからの共鳴散乱が導かれる。その際、第2.3節で述べたように共鳴過程には E1 遷移と E2 遷移があるため、各々の遷移で異なる散乱項が導かれる。以下に簡略的に各散乱項の導出を示す。

式 (3.22) において、式 (3.15) の運動量密度演算子を

$$\mathbf{J}(\mathbf{k}) = \sum_j (\mathbf{p}_j - i\hbar \mathbf{k} \times \mathbf{s}_j)(1 + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (5.1)$$

と近似すると、

$$F_{reso} = -\frac{e^2}{mc^2} \sum_b \left(\frac{m\omega_r^3}{\omega_k} \frac{\langle a' | \sum_{j'} \boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \mathbf{r}_{j'} (1 - \frac{i}{2} \mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}_{j'}) | b \rangle \langle b | \sum_j \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r}_j (1 + \frac{i}{2} \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) | a \rangle}{\hbar\omega_k - \hbar\omega_r + i\Gamma_b/2} \right. \quad (5.2)$$

$$\left. + \frac{\hbar^2 \omega_r}{4m \omega_k} \frac{\langle a' | \sum_{j'} \boldsymbol{\varepsilon}' \cdot ((\mathbf{l}_{j'} + 2\mathbf{s}_{j'}) \times \mathbf{k}') | b \rangle \langle b | \sum_j \boldsymbol{\varepsilon} \cdot ((\mathbf{l}_j + 2\mathbf{s}_j) \times \mathbf{k}) | a \rangle}{\hbar\omega_k - \hbar\omega_r + i\Gamma_b/2} \right) \quad (5.3)$$

さらに、下記のような原子の電気双極子と磁気双極子及び電気四極子の演算子を導入すると

$$R_\alpha = \sum_j r_{j\alpha} \quad (5.4)$$

$$M_\alpha = \frac{1}{2m} \sum_j (l_{j\alpha} + 2s_{j\alpha}) \quad (5.5)$$

$$Q_{\alpha\beta} = \sum_j r_{j\alpha} r_{j\beta} \quad (5.6)$$

$$F_{reso} = -\frac{e^2}{mc^2} \left(\sum_b \frac{m\omega_r^3}{\omega_k} \sum_{\alpha,\beta} \varepsilon'_\alpha \varepsilon_\beta \sum_{\gamma,\delta} \frac{\langle a' | R_\alpha - \frac{i}{2} Q_{\alpha\gamma} k'_\gamma | b \rangle \langle b | R_\beta + \frac{i}{2} Q_{\beta\delta} k_\delta | a \rangle}{\hbar\omega_k - \hbar\omega_r + i\Gamma_b/2} \right. \quad (5.7)$$

$$\left. + \sum_b \frac{\hbar^2 \omega_r}{2 \omega_k} \sum_{\alpha,\beta} \varepsilon'_\alpha \varepsilon_\beta \sum_{\gamma,\delta} \frac{\langle a' | M_\alpha \times k'_\gamma | b \rangle \langle b | M_\beta \times k_\delta | a \rangle}{\hbar\omega_k - \hbar\omega_r + i\Gamma_b/2} \right) \quad (5.8)$$

となる。

式 (5.7) の第1項は電氣的な遷移であり、 $\langle a' | R_\alpha | b \rangle \langle b | R_\beta | a \rangle$ の電気双極子 (E1) 遷移と $\langle a' | Q_{\alpha\gamma} | b \rangle \langle b | Q_{\beta\delta} | a \rangle$ の電気四極子 (E2) 遷移による散乱項である。これらの電気双極子や電気四極子は遷移を媒介するモーメントであり、秩序変数の電気双極子や電気四極子ではないので、混同しないこと。

式 (5.7) の第2項は磁氣的な遷移 (M1 遷移) であるが、電氣的な E1 遷移に比べて5桁程度小さく無視できる。

次節からは、E1, E2 遷移による散乱項を秩序変数 (電気単極子, 磁気双極子, 電気四極子, 磁気八極子モーメントの大きさ) と偏光/波数ベクトルで表わす。

5.2 E1,E2 遷移

秩序変数と偏光/波数ベクトルを用いた E1, E2 遷移の散乱の記述はいくつかあるが、最近では長尾さんと五十嵐さんにより記述された以下の定式を用いている。

$$F_{reso}^{(E1)} = \sum_{\nu=0}^2 \alpha_{E1}^{(\nu)}(\omega_k) \sum_{\mu=1}^{2\nu+1} P_{E1,\mu}^{(\nu)}(\boldsymbol{\varepsilon}, \boldsymbol{\varepsilon}') \langle z_{\mu}^{(\nu)} \rangle, \quad (5.9)$$

$$F_{reso}^{(E2)} = \sum_{\nu=0}^4 \alpha_{E2}^{(\nu)}(\omega_k) \sum_{\mu=1}^{2\nu+1} P_{E2,\mu}^{(\nu)}(\boldsymbol{\varepsilon}, \boldsymbol{\varepsilon}', \mathbf{k}, \mathbf{k}') \langle z_{\mu}^{(\nu)} \rangle \quad (5.10)$$

この定式は、E1 遷移と E2 遷移の干渉などのエネルギー依存性に対応しており、 $\alpha_{E1}^{(\nu)}(\omega_k)$ と $\alpha_{E2}^{(\nu)}(\omega_k)$ がエネルギー依存をもつ係数である。 ν は多重極子モーメントの rank であり、表 (3) の通りである。E1 遷移では四極子モーメント以下、E2 遷移では十六極子以下であるため、それぞれ $\nu \leq 2$, $\nu \leq 4$ である。アジマス依存性や偏光依存性はエネルギーを固定して測定する。そのため、これらの依存性を測定する際には、 $\alpha_{E1}^{(\nu)}(\omega_k)$ と $\alpha_{E2}^{(\nu)}(\omega_k)$ は一定値として扱って良く、scale 因子と変わらない。

続いて、 $\langle z_{\mu}^{(\nu)} \rangle$ は多重極子演算子の期待値 (各多重極子モーメントの大きさ) である。 μ は各多重極子モーメントにおける独立成分であり、 $\langle z_{\mu}^{(\nu)} \rangle$ とともに表 (3) に定義している。

最後に、 $P_{E1,\mu}^{(\nu)}(\boldsymbol{\varepsilon}, \boldsymbol{\varepsilon}')$ と $P_{E2,\mu}^{(\nu)}(\boldsymbol{\varepsilon}, \boldsymbol{\varepsilon}', \mathbf{k}, \mathbf{k}')$ は、 $\langle z_{\mu}^{(\nu)} \rangle$ に対応した偏光/波数ベクトル因子である。具体的な表式は表 (4) に示している。例えば、 $P_{E1,\mu}^{(1)}(\boldsymbol{\varepsilon}, \boldsymbol{\varepsilon}')$ における $\mu=1,2,3$ は J_x, J_y, J_z に対応し、以下のようなになる。

$$P_{E1,1}^{(1)}(\boldsymbol{\varepsilon}, \boldsymbol{\varepsilon}') = -i'(\boldsymbol{\varepsilon}' \times \boldsymbol{\varepsilon})_{\mu=1} \quad (5.11)$$

$$= \begin{pmatrix} \varepsilon'_y \varepsilon_z - \varepsilon'_z \varepsilon_y \\ \varepsilon'_z \varepsilon_x - \varepsilon'_x \varepsilon_z \\ \varepsilon'_x \varepsilon_y - \varepsilon'_y \varepsilon_x \end{pmatrix}_1 \quad (5.12)$$

$$= \varepsilon'_y \varepsilon_z - \varepsilon'_z \varepsilon_y \quad (5.13)$$

$$P_{E1,2}^{(1)}(\boldsymbol{\varepsilon}, \boldsymbol{\varepsilon}') = -i'(\boldsymbol{\varepsilon}' \times \boldsymbol{\varepsilon})_{\mu=2} \quad (5.14)$$

$$= \varepsilon'_z \varepsilon_x - \varepsilon'_x \varepsilon_z \quad (5.15)$$

$$P_{E1,3}^{(1)}(\boldsymbol{\varepsilon}, \boldsymbol{\varepsilon}') = -i'(\boldsymbol{\varepsilon}' \times \boldsymbol{\varepsilon})_{\mu=3} \quad (5.16)$$

$$= \varepsilon'_x \varepsilon_y - \varepsilon'_y \varepsilon_x \quad (5.17)$$

表 3 多重極子演算子の rank と点群 O_h の規約表現で分類した多極子演算子の慣用表記。また、 $\overline{J_x J_y J_z} = J_x J_y J_z + J_y J_z J_x + J_z J_x J_y$ 。

		Norton		等価演算子	立方調和関数
rank(ν)	規約表現	ν			
0	$\Gamma_{1g} (A_{1g})$	1 $z_1^{(0)}$		1	1
1	$\Gamma_{4u} (T_{1u})$	1 $z_1^{(1)}$		J_x	x
		2 $z_2^{(1)}$		J_y	y
		3 $z_3^{(1)}$		J_z	z
2	$\Gamma_{3g} (E_g)$	1 $z_1^{(2)}$	$O_{20} = \frac{1}{2}\{3J_z^2 - J(J+1)\}$		$\frac{1}{2}(3z^2 - r^2)$
		2 $z_2^{(2)}$	$O_{22} = \frac{\sqrt{3}}{2}(J_x^2 - J_y^2)$		$\frac{\sqrt{3}}{2}(x^2 - y^2)$
	$\Gamma_{5g} (T_{2g})$	3 $z_3^{(2)}$	$O_{yz} = \frac{\sqrt{3}}{2}(J_y J_z + J_z J_y)$		$\sqrt{3}yz$
		4 $z_4^{(2)}$	$O_{zx} = \frac{\sqrt{3}}{2}(J_z J_x + J_x J_z)$		$\sqrt{3}zx$
		5 $z_5^{(2)}$	$O_{xy} = \frac{\sqrt{3}}{2}(J_x J_y + J_y J_x)$		$\sqrt{3}xy$
3	$\Gamma_{2u} (A_{2u})$	1 $z_1^{(3)}$	$T_{xyz} = \frac{\sqrt{15}}{6}\overline{J_x J_y J_z}$		$\sqrt{15}xyz$
	$\Gamma_{4u} (T_{1u})$	2 $z_2^{(3)}$	$T_x^\alpha = \frac{1}{2}(2J_x^3 - \overline{J_x J_y^2} - \overline{J_z^2 J_x})$		$\frac{1}{2}x(5x^2 - 3r^2)$
		3 $z_3^{(3)}$	$T_y^\alpha = \frac{1}{2}(2J_y^3 - \overline{J_y J_z^2} - \overline{J_x^2 J_y})$		$\frac{1}{2}y(5y^2 - 3r^2)$
		4 $z_4^{(3)}$	$T_z^\alpha = \frac{1}{2}(2J_z^3 - \overline{J_z J_x^2} - \overline{J_y^2 J_z})$		$\frac{1}{2}z(5z^2 - 3r^2)$
	$\Gamma_{5u} (T_{2u})$	5 $z_5^{(3)}$	$T_x^\beta = \frac{\sqrt{15}}{6}(\overline{J_x J_y^2} - \overline{J_z^2 J_x})$		$\frac{\sqrt{15}}{2}x(y^2 - z^2)$
		6 $z_6^{(3)}$	$T_y^\beta = \frac{\sqrt{15}}{6}(\overline{J_y J_z^2} - \overline{J_x^2 J_y})$		$\frac{\sqrt{15}}{2}y(z^2 - x^2)$
		7 $z_7^{(3)}$	$T_z^\beta = \frac{\sqrt{15}}{6}(\overline{J_z J_x^2} - \overline{J_y^2 J_z})$		$\frac{\sqrt{15}}{2}z(x^2 - y^2)$
4	$\Gamma_{1g} (A_{1g})$	1 $z_1^{(4)}$	$H_4^0 = \frac{5}{4}\sqrt{\frac{7}{3}}[J_x^4 + J_x^4 + J_x^4 - \frac{3}{5}J(J+1)\{J(J+1) - \frac{1}{3}\}]$		$\frac{5\sqrt{21}}{12}(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4)$
		2 $z_2^{(4)}$	$H_2^4 = -\frac{\sqrt{5}}{4}[\frac{7}{6}(\overline{J_x^2} - \overline{J_y^2})\overline{J_z^2} - \{J(J+1) - \frac{5}{6}\}(\overline{J_x^2} - \overline{J_y^2})]$		$\frac{\sqrt{15}}{12}\{7(2z^4 - x^4 - y^4) - 6(3z^2 - r^2)r^2\}$
		3 $z_3^{(4)}$	$H_4^4 = \frac{\sqrt{5}}{48}[35J_z^4 - 30J(J+1)J_z^2 + 3J(J+1)J(J+1) - 2 + 25J_z^2 - 7J_x^4 + J_y^4 - J_x^2 J_y^2]$		$\frac{\sqrt{15}}{4}(x^2 - y^2)(r^2 - 7z^2)$
	$\Gamma_{4g} (T_{1g})$	4 $z_4^{(4)}$	$H_x^\alpha = \frac{\sqrt{35}}{8}(\overline{J_y^3 J_z} - \overline{J_y J_z^3})$		$\frac{\sqrt{35}}{2}yz(y^2 - z^2)$
		5 $z_5^{(4)}$	$H_y^\alpha = \frac{\sqrt{35}}{8}(\overline{J_z^3 J_x} - \overline{J_z J_x^3})$		$\frac{\sqrt{35}}{2}zx(z^2 - x^2)$
		6 $z_6^{(4)}$	$H_z^\alpha = \frac{\sqrt{35}}{8}(\overline{J_x^3 J_y} - \overline{J_x J_y^3})$		$\frac{\sqrt{35}}{2}xy(x^2 - y^2)$
	$\Gamma_{5g} (T_{2g})$	7 $z_7^{(4)}$	$H_x^\beta = \frac{\sqrt{5}}{8}[2\overline{J_x^2 J_y J_z} - (\overline{J_y^3 J_z} + \overline{J_y J_z^3})]$		$\frac{\sqrt{5}}{2}yz(7x^2 - r^2)$
		8 $z_8^{(4)}$	$H_y^\beta = \frac{\sqrt{5}}{8}[2\overline{J_y^2 J_z J_x} - (\overline{J_z^3 J_x} + \overline{J_z J_x^3})]$		$\frac{\sqrt{5}}{2}zx(7y^2 - r^2)$
		9 $z_9^{(4)}$	$H_z^\beta = \frac{\sqrt{5}}{8}[2\overline{J_z^2 J_x J_y} - (\overline{J_x^3 J_y} + \overline{J_x J_y^3})]$		$\frac{\sqrt{5}}{2}xy(7z^2 - r^2)$

5.3 散乱の結晶構造因子

ここまで扱った $F_{reso}^{(E1)}, F_{reso}^{(E2)}$ は、いわば原子散乱因子である。

従って、例えばサイト n が 3 つの多重極子秩序状態の結晶構造因子 F は、結晶周期 $e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_n}$ を掛けたものとなる。

そこで、 O_2^2 型の四極子秩序が存在し z 軸方向に磁気秩序が誘起されたとすると、その E1 遷移を考えた F は

$$F = \alpha_{E1,n=1}^{(1)}(\omega_k)P_{E1,3}^{(1)}(\epsilon, \epsilon')\langle z_3^{(1)} \rangle e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_1} + \alpha_{E1,n=1}^{(2)}(\omega_k)P_{E1,2}^{(2)}(\epsilon, \epsilon')\langle z_2^{(2)} \rangle e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_1} \quad (5.18)$$

$$+ \alpha_{E1,n=2}^{(1)}(\omega_k)P_{E1,3}^{(1)}(\epsilon, \epsilon')\langle z_3^{(1)} \rangle e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_2} + \alpha_{E1,n=2}^{(2)}(\omega_k)P_{E1,2}^{(2)}(\epsilon, \epsilon')\langle z_2^{(2)} \rangle e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_2} \quad (5.19)$$

$$+ \alpha_{E1,n=3}^{(1)}(\omega_k)P_{E1,3}^{(1)}(\epsilon, \epsilon')\langle z_3^{(1)} \rangle e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_3} + \alpha_{E1,n=3}^{(2)}(\omega_k)P_{E1,2}^{(2)}(\epsilon, \epsilon')\langle z_2^{(2)} \rangle e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_3} \quad (5.20)$$

ここで、四極子秩序が単純な反強的であり、 $n=1,3$ を A 副格子、 $n=2$ が A 副格子とは反転した B 副格子とする。同様に磁気秩序も単純な反強的であるとする。また、結晶周期の位相を ϕ として $(n, \phi) = (1, 0), (1, \pi), (2, 2\pi)$ とすると、

$$F = \alpha_{E1,n=A}^{(1)}(\omega_k)P_{E1,3}^{(1)}(\epsilon, \epsilon')\langle z_3^{(1)} \rangle (+1) + \alpha_{E1,n=A}^{(2)}(\omega_k)P_{E1,2}^{(2)}(\epsilon, \epsilon')\langle z_2^{(2)} \rangle (+1) \quad (5.21)$$

$$+ \alpha_{E1,n=B}^{(1)}(\omega_k)P_{E1,3}^{(1)}(\epsilon, \epsilon')(-\langle z_3^{(1)} \rangle)(-1) + \alpha_{E1,n=B}^{(2)}(\omega_k)P_{E1,2}^{(2)}(\epsilon, \epsilon')(-\langle z_2^{(2)} \rangle)(-1) \quad (5.22)$$

$$+ \alpha_{E1,n=A}^{(1)}(\omega_k)P_{E1,3}^{(1)}(\epsilon, \epsilon')\langle z_3^{(1)} \rangle (+1) + \alpha_{E1,n=A}^{(2)}(\omega_k)P_{E1,2}^{(2)}(\epsilon, \epsilon')\langle z_2^{(2)} \rangle (+1) \quad (5.23)$$

$$= 2\{\alpha_{E1,n=A}^{(1)}(\omega_k)P_{E1,3}^{(1)}(\epsilon, \epsilon')\langle z_3^{(1)} \rangle + \alpha_{E1,n=A}^{(2)}(\omega_k)P_{E1,2}^{(2)}(\epsilon, \epsilon')\langle z_2^{(2)} \rangle\} \quad (5.24)$$

$$+ \{\alpha_{E1,n=B}^{(1)}(\omega_k)P_{E1,3}^{(1)}(\epsilon, \epsilon')\langle z_3^{(1)} \rangle + \alpha_{E1,n=B}^{(2)}(\omega_k)P_{E1,2}^{(2)}(\epsilon, \epsilon')\langle z_2^{(2)} \rangle\} \quad (5.25)$$

副格子が異なってもほとんどエネルギー依存性が変わらないのであれば、 $\alpha_{E1,n=A}^{(2)}(\omega_k) = \alpha_{E1,n=B}^{(2)}(\omega_k)$ として、

$$F = 3\alpha_{E1}^{(1)}(\omega_k)P_{E1,3}^{(1)}(\epsilon, \epsilon')\langle z_3^{(1)} \rangle + 3\alpha_{E1}^{(2)}(\omega_k)P_{E1,2}^{(2)}(\epsilon, \epsilon')\langle z_2^{(2)} \rangle \quad (5.26)$$

実験的に $\alpha_{E1}^{(2)}(\omega_k)$ を決定することは難しい。 $\alpha_{E1}^{(2)}(\omega_k)$ を決定できない場合は、 $3\alpha_{E1}^{(1)}(\omega_k)\langle z_3^{(1)} \rangle$ と $3\alpha_{E1}^{(2)}(\omega_k)\langle z_2^{(2)} \rangle$ を係数 A_3^1 と A_2^2 として

$$F = A_3^1 P_{E1,3}^{(1)}(\epsilon, \epsilon') + A_2^2 P_{E1,2}^{(2)}(\epsilon, \epsilon') \quad (5.27)$$

となるため、共鳴 X 線回折実験で $\alpha_{E1}^{(2)}(\omega_k)$ を決定できない場合は、秩序変数の絶対値を求めることは出来ない。しかし、共鳴 X 線回折という一つのプローブで複数の秩序変数の温度変化や磁場変化などの相対変化を詳細に追うことが可能である。そのため、複数の秩序変数が絡み合う多重極子秩序変数の研究には非常に有用である。

第 4.4 節と同様に、実験室系 XYZ 座標と結晶系 xyz 座標に注意し、アジマス角依存性や偏光依存性を計算出来る。実験で得たアジマス角依存性や偏光依存性の結果を説明できるモデルを探し出すことで、秩序変数の絞り込みを行うことが可能となる。共鳴 X 線回折実験は、中性子回折実験で磁気構造を調べることと非常に似ている。共鳴 X 線回折実験で得られる結果は、多重極子秩序の構造モデルを絞り込むことが可能であって、決定できるわけではない。また、秩序変数として複数の多重極子モーメントの秩序構造情報を得られることはメリットではあるが、反面、実験結果を再現するためのパラメータが多くなり間違ったパラメータで実験結果を再現できてしまう可能性がある。したがって当然ではあるが、共鳴 X 線回折実験において解析を行う上では、磁気双極子に関しては中性子回折実験を参考にすべきであるし、その他の物性を熟慮してモデルを立てなければならない。

表 4 多重極子モーメントの独立成分に対応した幾何学 (偏光/波数ベクトル) 因子。

$P_{E1,\mu}^{(0)}$	$= (\boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \boldsymbol{\varepsilon})$	$;\mu = 1$
$P_{E1,\mu}^{(1)}$	$= -i(\boldsymbol{\varepsilon}' \times \boldsymbol{\varepsilon})_\mu$	$;\mu = 1, 2, 3$
$P_{E1,\mu}^{(2)}$	$= K_\mu(\boldsymbol{\varepsilon}', \boldsymbol{\varepsilon})$	$;\mu = 1, 2, 3, 4, 5$
$P_{E2,\mu}^{(0)}$	$= \frac{3}{4\sqrt{5}}\{(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{k})(\boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \boldsymbol{\varepsilon}) + (\mathbf{k}' \cdot \boldsymbol{\varepsilon})(\boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \mathbf{k})\}$	$;\mu = 1$
$P_{E2,\mu}^{(1)}$	$= -i\frac{3}{4\sqrt{10}}\{(\boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \boldsymbol{\varepsilon})(\mathbf{k}' \times \mathbf{k}) + (\mathbf{k}' \cdot \mathbf{k})(\boldsymbol{\varepsilon}' \times \boldsymbol{\varepsilon})$ $+ (\mathbf{k}' \cdot \boldsymbol{\varepsilon})(\boldsymbol{\varepsilon}' \times \mathbf{k}) + (\boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \mathbf{k})(\mathbf{k}' \times \boldsymbol{\varepsilon})\}_\mu$	$;\mu = 1, 2, 3$
$P_{E2,\mu}^{(2)}$	$= -\frac{3}{2\sqrt{14}}\{(\boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \boldsymbol{\varepsilon})K_\mu(\mathbf{k}, \mathbf{k}') + (\mathbf{k}' \cdot \mathbf{k})K_\mu(\boldsymbol{\varepsilon}, \boldsymbol{\varepsilon}')$ $+ K_\mu(\mathbf{k}' \times \mathbf{k}, \boldsymbol{\varepsilon} \times \boldsymbol{\varepsilon}')\}$	$;\mu = 1, 2, 3, 4, 5$
$P_{E2,\mu=1}^{(3)}$	$= i\frac{1}{4\sqrt{2}}\sum_{j=1}^3\{(\mathbf{k}' \times \mathbf{k})_j K_{j+2}(\boldsymbol{\varepsilon}', \boldsymbol{\varepsilon}) + (\boldsymbol{\varepsilon}' \times \boldsymbol{\varepsilon})_j K_{j+2}(\mathbf{k}', \mathbf{k})$ $+ (\mathbf{k}' \times \boldsymbol{\varepsilon})_j K_{j+2}(\boldsymbol{\varepsilon}', \mathbf{k}) + (\boldsymbol{\varepsilon}' \times \mathbf{k})_j K_{j+2}(\mathbf{k}', \boldsymbol{\varepsilon})\}$	
$P_{E2,\mu=j+1}^{(3)}$	$= i\frac{3}{8}\sqrt{\frac{5}{2}}\{(\mathbf{k}' \times \mathbf{k})_j \varepsilon'_j \cdot \varepsilon_j + (\boldsymbol{\varepsilon}' \times \boldsymbol{\varepsilon})_j k'_j \cdot \mathbf{k}_j$ $+ (\mathbf{k}' \times \boldsymbol{\varepsilon})_j \varepsilon'_j \cdot \mathbf{k}_j + (\boldsymbol{\varepsilon}' \times \mathbf{k})_j k'_j \cdot \varepsilon_j\} + \frac{1}{2}P_{E2,j}^{(1)}$	$;(j = 1, 2, 3)$
$P_{E2,\mu=j+4}^{(3)}$	$= i\frac{3}{16}\sqrt{\frac{3}{2}}\{(\mathbf{k}' \times \mathbf{k})_j \sum_{j',j''} \varepsilon_{jj'j''}(\varepsilon'_{j'}\varepsilon_{j''} - \varepsilon'_{j''}\varepsilon_{j'})$ $+ (\boldsymbol{\varepsilon}' \times \boldsymbol{\varepsilon})_j \sum_{j',j''} \varepsilon_{jj'j''}(k'_{j'}k_{j''} - k'_{j''}k_{j'})$ $+ (\mathbf{k}' \times \boldsymbol{\varepsilon})_j \sum_{j',j''} \varepsilon_{jj'j''}(\varepsilon'_{j'}k_{j''} - \varepsilon'_{j''}k_{j'})$ $+ (\boldsymbol{\varepsilon}' \times \mathbf{k})_j \sum_{j',j''} \varepsilon_{jj'j''}(k'_{j'}\varepsilon_{j''} - k'_{j''}\varepsilon_{j'})\}$	$;(j = 1, 2, 3)$
$P_{E2,\mu=1}^{(4)}$	$= \sqrt{\frac{2}{15}}\{\frac{15}{4}(k'_x k_x \varepsilon'_x \varepsilon_x + k'_y k_y \varepsilon'_y \varepsilon_y + k'_z k_z \varepsilon'_z \varepsilon_z) - \sqrt{5}P_{E2,1}^{(0)}\}$	
$P_{E2,\mu=2}^{(4)}$	$= \frac{\sqrt{42}}{4}(k'_x k_x \varepsilon'_x \varepsilon_x + k'_y k_y \varepsilon'_y \varepsilon_y - 2k'_z k_z \varepsilon'_z \varepsilon_z)$ $- \frac{1}{2}\sqrt{\frac{6}{7}}\{(\mathbf{k}' \times \mathbf{k})K_2(\boldsymbol{\varepsilon}', \boldsymbol{\varepsilon}) + (\boldsymbol{\varepsilon}' \times \boldsymbol{\varepsilon})K_2(\mathbf{k}', \mathbf{k})$ $+ (\mathbf{k}' \times \boldsymbol{\varepsilon})K_2(\boldsymbol{\varepsilon}', \mathbf{k}) + (\boldsymbol{\varepsilon}' \times \mathbf{k})K_2(\mathbf{k}', \boldsymbol{\varepsilon})\}$	
$P_{E2,\mu=3}^{(4)}$	$= \frac{3\sqrt{14}}{4}(k'_x k_x \varepsilon'_x \varepsilon_x + k'_y k_y \varepsilon'_y \varepsilon_y)$ $- \frac{3}{2}\sqrt{\frac{2}{21}}\{(\mathbf{k}' \times \mathbf{k})K_1(\boldsymbol{\varepsilon}', \boldsymbol{\varepsilon}) + (\boldsymbol{\varepsilon}' \times \boldsymbol{\varepsilon})K_1(\mathbf{k}', \mathbf{k})$ $+ (\mathbf{k}' \times \boldsymbol{\varepsilon})K_1(\boldsymbol{\varepsilon}', \mathbf{k}) + (\boldsymbol{\varepsilon}' \times \mathbf{k})K_1(\mathbf{k}', \boldsymbol{\varepsilon})\}$	
$P_{E2,\mu=j+3}^{(4)}$	$= \frac{2}{8\sqrt{6}}\{K_{j+2}(\mathbf{k}', \mathbf{k}) \sum_{j',j''} \varepsilon_{jj'j''}(\varepsilon'_{j'}\varepsilon_{j''} - \varepsilon'_{j''}\varepsilon_{j'})$ $+ K_{j+2}(\boldsymbol{\varepsilon}', \boldsymbol{\varepsilon})_j \sum_{j',j''} \varepsilon_{jj'j''}(k'_{j'}k_{j''} - k'_{j''}k_{j'})$ $+ K_{j+2}(\mathbf{k}', \boldsymbol{\varepsilon})_j \sum_{j',j''} \varepsilon_{jj'j''}(\varepsilon'_{j'}k_{j''} - \varepsilon'_{j''}k_{j'})$ $+ K_{j+2}(\boldsymbol{\varepsilon}', \mathbf{k})_j \sum_{j',j''} \varepsilon_{jj'j''}(k'_{j'}\varepsilon_{j''} - k'_{j''}\varepsilon_{j'})\}$	$;(j = 1, 2, 3)$
$P_{E2,\mu=j+6}^{(4)}$	$= \frac{3}{4\sqrt{42}}[7k'_j k_j - 3(\mathbf{k}', \mathbf{k})]K_{j+2}(\boldsymbol{\varepsilon}', \boldsymbol{\varepsilon})$ $+ \{7\varepsilon'_j \varepsilon_j - 3(\boldsymbol{\varepsilon}', \boldsymbol{\varepsilon})\}K_{j+2}(\mathbf{k}', \mathbf{k})$ $= + \{7\varepsilon'_j k_j - 3(\boldsymbol{\varepsilon}', \mathbf{k})\}K_{j+2}(\mathbf{k}', \boldsymbol{\varepsilon})$ $+ \{7k'_j \varepsilon_j - 3(\mathbf{k}', \boldsymbol{\varepsilon})\}K_{j+2}(\boldsymbol{\varepsilon}', \mathbf{k})]$	$;(j = 1, 2, 3)$
$K_1(\mathbf{a}, \mathbf{b})$	$= \frac{1}{2}(3a_z b_z - \mathbf{a} \cdot \mathbf{b})$	
$K_2(\mathbf{a}, \mathbf{b})$	$= \frac{\sqrt{3}}{2}(a_x b_x - a_y b_y)$	
$K_3(\mathbf{a}, \mathbf{b})$	$= \frac{\sqrt{3}}{2}(a_y b_z + a_z b_y)$	
$K_4(\mathbf{a}, \mathbf{b})$	$= \frac{\sqrt{3}}{2}(a_z b_x + a_x b_z)$	
$K_5(\mathbf{a}, \mathbf{b})$	$= \frac{\sqrt{3}}{2}(a_x b_y + a_y b_x)$	
$\varepsilon_{jj'j''}$	$= +1$	$;(jj'j'' = xyz, yzx, zxy)$
	$= -1$	$;(jj'j'' = xzy, zyx, yxz)$
	$= 0$	$;(jj'j'' = \text{otherwise})$

まとめ

共鳴 X 線散乱は直感的に取り扱うことが難しく、共鳴 X 線散乱だけを理解しようとしても非共鳴と共鳴の区別をもつことも怪しくなってくる。また、実験室系での X 線回折実験では散乱に伴う「X 線の偏光」を意識することが少なく、偏光状態の観測が重要になる共鳴 X 線回折実験を理解し難い。

そこで、第一章と第二章では、X 線を照射された電子の運動を古典的に取り扱った場合の X 線の散乱や吸収を解説し、非共鳴の散乱や散乱に伴う偏光状態の直感的なイメージを示した。これは、比較的イメージし易い古典的な描像と比較しながら、量子力学的な記述で求められる共鳴 X 線散乱を理解することにより、共鳴 X 線散乱の描像を直感的に得やすくなると考えたためである。

第三章では、古典的な解釈では定量的に表現できない共鳴散乱を二次摂動を取り入れることにより、表式化し Thomson 散乱, 非共鳴磁気散乱, 共鳴散乱の 3 つの項に分離できることまでを示した。これで、共鳴散乱と非共鳴散乱の区別がイメージできれば良い。実験では、「散乱 X 線の偏光ベクトルが入射 X 線に対してどのように変化したかという偏光ベクトルの変化」さらに、「その偏光ベクトルと散乱ベクトルの関係」という幾何学的な関係を得る。したがって、第三章で表式化した各々の散乱項において、偏光ベクトルと散乱ベクトルが秩序変数に対してどのような関係をもつかが実験結果を解析するために必要となってくる。

第四章では、実験で得られるあるいは与えるパラメータである偏光ベクトルと散乱ベクトルが、秩序変数とどのような関係であるかを具体的な表式で紹介した。実際に実験で得られるアジマス依存性や偏光依存性を一度計算するとよいだろう。また、今回は触れなかったが、これまでは E1 遷移による共鳴散乱と E2 遷移による共鳴散乱の干渉を実験データの解析に取り入れることが困難であり、それぞれ単独に扱われてきたが、近年の理論家による定式化により、我々実験家にも解析できるようになるなど、この数年で解析方法が進歩し続けている。実験法に関しても、移相子を用いた入射偏光の制御と 1K 冷凍機, 超伝導マグネットの組み合わせにより、極低温・強磁場での研究が可能になった。X 線検出器も SDD (Silicon Drift Detector) の普及により蛍光 X 線の分離やエネルギー分解能の上昇, 検出下限の向上などの発展を続けている。

第四章以降に関しては、広島大学の松村准教授がまとめられている [9]。松村氏のテキストは非常に丁寧に書かれており、私は共鳴 X 線回折の基本の多くをここから学んだ。最近、テキストを更新され、私が盛り込みたかった内容も触れられている。勝手ながら、読者にはそちらを参照して頂きたい。松村氏のテキストを読むにあたり、もっていた方がよい基礎知識やイメージをこのテキストの第一章や第二章に書いたつもりである。イメージし易い古典的な X 線回折の知識と量子力学的な記述の比較は、量子力学的な記述である共鳴散乱の理解の一助になるはずである。

謝辞

最後に、テキストを編集して頂いた野原実教授 (岡山大学) や藤秀樹教授 (神戸大学) 及び播磨尚朝教授 (領域代表, 神戸大学) には、この様な執筆の機会を頂き、大変感謝しております。また、本稿の内容が書けるようになるまで多くの方々にお世話になっております。特に稲見俊哉主任研究員 (量子科学技術研究開発機構)、松村武准教授 (広島大学) には深く感謝致します。

参考文献

- [1] Values are from J. A. Bearden, "X-Ray Wavelengths", Review of Modern Physics, (January 1967) pp. 86-99
- [2] <http://www.med.harvard.edu/jpnm/physics/refs/xrayemis.html>
- [3] 大橋 治彦, 平野馨一 編, 放射光ビームライン光学技術入門, 日本放射光学会, (April 2009) pp.236
- [4] 雨宮慶幸 他, X 線物理学の基礎, 講談社, (May 2012) pp.8
- [5] http://henke.lbl.gov/optical_constants/filter2.html
- [6] International Tables for Crystallography
- [7] 桜井敏雄, X 線結晶解析の手引き, 裳華房, (May 1994)
- [8] 橋爪弘雄, 岩住俊明, 放射光 X 線磁気分光と散乱, IPC, (April 2007)
- [9] 松村武, 非共鳴及び共鳴 X 線回折を利用した磁気および多極子秩序状態の観測
<http://home.hiroshima-u.ac.jp/tmatsu/Matsumura/Research.html>