

## D E1, E2, M1 共鳴項の導出

電流密度演算子  $J$  は,

$$\mathbf{J}(\mathbf{k}) = \sum_j e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j} (\mathbf{p}_j + i\hbar\mathbf{s}_j \times \mathbf{k}) \quad (\text{D.1})$$

と定義され、ここで

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \approx 1 + i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} + \dots$$

と近似すると、

$$\langle c | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{J}(\mathbf{k}) | a \rangle \approx \frac{im(E_c - E_a)}{\hbar} \sum_j \langle c | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r}_j (1 + \frac{i}{2} \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) | a \rangle + \frac{i\hbar}{2} \sum_j \langle c | (\mathbf{k} \times \boldsymbol{\varepsilon}) \cdot (\mathbf{l}_j + 2\mathbf{s}_j) | a \rangle \quad (\text{D.2})$$

$$\langle a' | \boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \mathbf{J}^\dagger(\mathbf{k}') | c \rangle \approx \frac{im(E'_a - E_c)}{\hbar} \sum_j \langle a' | \boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \mathbf{r}_j (1 - \frac{i}{2} \mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}_j) | c \rangle - \frac{i\hbar}{2} \sum_j \langle a' | (\mathbf{k}' \times \boldsymbol{\varepsilon}') \cdot (\mathbf{l}_j + 2\mathbf{s}_j) | c \rangle \quad (\text{D.3})$$

のようになる。これを導出しておこう。

まず、 $\mathbf{p}_j = -i\hbar\nabla_j$  なので、

$$\begin{aligned} \langle c | e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j} \{ \boldsymbol{\varepsilon} \cdot (\mathbf{p}_j + i\hbar\mathbf{s}_j \times \mathbf{k}) \} | a \rangle &= -i\hbar \langle c | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \nabla_j | a \rangle + \hbar \langle c | (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) (\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \nabla_j) | a \rangle \\ &\quad + i\hbar \langle c | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot (\mathbf{s}_j \times \mathbf{k}) | a \rangle + \dots \end{aligned} \quad (\text{D.4})$$

$$\begin{aligned} \langle a' | e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}_j} \{ \boldsymbol{\varepsilon}' \cdot (\mathbf{p}_j - i\hbar\mathbf{s}_j \times \mathbf{k}') \} | c \rangle &= -i\hbar \langle a' | \boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \nabla_j | c \rangle - \hbar \langle a' | (\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}_j) (\boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \nabla_j) | c \rangle \\ &\quad - i\hbar \langle a' | \boldsymbol{\varepsilon}' \cdot (\mathbf{s}_j \times \mathbf{k}') | c \rangle + \dots \end{aligned} \quad (\text{D.5})$$

となる。まず、(D.4)(D.5) の第1項について考えよう。電子系のハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \sum_j -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$$

の形で表されているから、 $j$  番目の電子の  $x$  座標と  $\mathcal{H}$  との交換関係は、

$$\begin{aligned} [\mathcal{H}, x_j] &= \mathcal{H}x_j - x_j\mathcal{H} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} x_j - x_j \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{m} \frac{\partial}{\partial x_j} \end{aligned}$$

となる。従って、

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_j} &= -\frac{m}{\hbar^2} [\mathcal{H}, x_j] \\ \nabla_j &= -\frac{m}{\hbar^2} [\mathcal{H}, \mathbf{r}_j] \end{aligned} \quad (\text{D.6})$$

と書けることがわかる。 $y_j$ 、 $z_j$  についても同様である。(D.6) を (D.4)(D.5) の第1項に代入し、 $\mathcal{H}|a\rangle = E_a|a\rangle$ 、 $\mathcal{H}|c\rangle = E_c|c\rangle$  の関係を適用すると、

$$\sum_j \langle c | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \nabla_j | a \rangle = i\frac{m}{\hbar} (E_c - E_a) \sum_j \langle c | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r}_j | a \rangle \quad (\text{D.7})$$

$$\sum_j \langle a' | \boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \nabla_j | c \rangle = i\frac{m}{\hbar} (E_{a'} - E_c) \sum_j \langle a' | \boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \mathbf{r}_j | c \rangle \quad (\text{D.8})$$

となる。

次に、(D.4)(D.5) の第2項について考えよう。(D.6) を少し発展させて、次のような交換関係を導いておく。

$$\begin{aligned}
[\mathcal{H}, x_j^2] &= -\frac{\hbar^2}{m}(1 + 2x_j \frac{\partial}{\partial x_j}) \\
[\mathcal{H}, y_j^2] &= -\frac{\hbar^2}{m}(1 + 2y_j \frac{\partial}{\partial y_j}) \\
[\mathcal{H}, z_j^2] &= -\frac{\hbar^2}{m}(1 + 2z_j \frac{\partial}{\partial z_j}) \\
[\mathcal{H}, y_j z_j] &= -\frac{\hbar^2}{m}(y_j \frac{\partial}{\partial z_j} + z_j \frac{\partial}{\partial y_j}) = [\mathcal{H}, z_j y_j] \\
[\mathcal{H}, z_j x_j] &= -\frac{\hbar^2}{m}(z_j \frac{\partial}{\partial x_j} + x_j \frac{\partial}{\partial z_j}) = [\mathcal{H}, x_j z_j] \\
[\mathcal{H}, x_j y_j] &= -\frac{\hbar^2}{m}(x_j \frac{\partial}{\partial y_j} + y_j \frac{\partial}{\partial x_j}) = [\mathcal{H}, y_j x_j]
\end{aligned} \tag{D.9}$$

最初の3式からは、

$$\begin{aligned}
x_j \frac{\partial}{\partial x_j} &= -\frac{m}{2\hbar^2} [\mathcal{H}, x_j^2] - \frac{1}{2} \\
y_j \frac{\partial}{\partial y_j} &= -\frac{m}{2\hbar^2} [\mathcal{H}, y_j^2] - \frac{1}{2} \\
z_j \frac{\partial}{\partial z_j} &= -\frac{m}{2\hbar^2} [\mathcal{H}, z_j^2] - \frac{1}{2}
\end{aligned} \tag{D.10}$$

最後の3式からは、

$$\begin{aligned}
y_j \frac{\partial}{\partial z_j} &= -\frac{m}{2\hbar^2} [\mathcal{H}, y_j z_j] + \frac{1}{2}(y_j \frac{\partial}{\partial z_j} - z_j \frac{\partial}{\partial y_j}) = -\frac{m}{2\hbar^2} [\mathcal{H}, y_j z_j] + \frac{i}{2} l_{jx} \\
z_j \frac{\partial}{\partial y_j} &= -\frac{m}{2\hbar^2} [\mathcal{H}, y_j z_j] - \frac{1}{2}(y_j \frac{\partial}{\partial z_j} - z_j \frac{\partial}{\partial y_j}) = -\frac{m}{2\hbar^2} [\mathcal{H}, y_j z_j] - \frac{i}{2} l_{jx} \\
z_j \frac{\partial}{\partial x_j} &= -\frac{m}{2\hbar^2} [\mathcal{H}, z_j x_j] + \frac{1}{2}(z_j \frac{\partial}{\partial x_j} - x_j \frac{\partial}{\partial z_j}) = -\frac{m}{2\hbar^2} [\mathcal{H}, z_j x_j] + \frac{i}{2} l_{jy} \\
x_j \frac{\partial}{\partial z_j} &= -\frac{m}{2\hbar^2} [\mathcal{H}, z_j x_j] - \frac{1}{2}(z_j \frac{\partial}{\partial x_j} - x_j \frac{\partial}{\partial z_j}) = -\frac{m}{2\hbar^2} [\mathcal{H}, z_j x_j] - \frac{i}{2} l_{jy} \\
x_j \frac{\partial}{\partial y_j} &= -\frac{m}{2\hbar^2} [\mathcal{H}, x_j y_j] + \frac{1}{2}(x_j \frac{\partial}{\partial y_j} - y_j \frac{\partial}{\partial x_j}) = -\frac{m}{2\hbar^2} [\mathcal{H}, x_j y_j] + \frac{i}{2} l_{jz} \\
y_j \frac{\partial}{\partial x_j} &= -\frac{m}{2\hbar^2} [\mathcal{H}, x_j y_j] - \frac{1}{2}(x_j \frac{\partial}{\partial y_j} - y_j \frac{\partial}{\partial x_j}) = -\frac{m}{2\hbar^2} [\mathcal{H}, x_j y_j] - \frac{i}{2} l_{jz}
\end{aligned} \tag{D.11}$$

が導かれる。 $l_j = -i(\mathbf{r}_j \times \nabla_j)$  は電子の軌道角運動量である<sup>\*176)</sup>。これらを用いると、

$$\begin{aligned}
(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j)(\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \nabla_j) &= (k_x x_j + k_y y_j + k_z z_j)(\varepsilon_x \frac{\partial}{\partial x_j} + \varepsilon_y \frac{\partial}{\partial y_j} + \varepsilon_z \frac{\partial}{\partial z_j}) \\
&= -\left(\frac{m}{2\hbar^2} [\mathcal{H}, x_j^2] + \frac{1}{2}\right) k_x \varepsilon_x - \left(\frac{m}{2\hbar^2} [\mathcal{H}, x_j y_j] - \frac{i}{2} l_{jz}\right) k_x \varepsilon_y - \left(\frac{m}{2\hbar^2} [\mathcal{H}, x_j z_j] + \frac{i}{2} l_{jy}\right) k_x \varepsilon_z \\
&\quad - \left(\frac{m}{2\hbar^2} [\mathcal{H}, y_j x_j] + \frac{i}{2} l_{jz}\right) k_y \varepsilon_x - \left(\frac{m}{2\hbar^2} [\mathcal{H}, y_j^2] + \frac{1}{2}\right) k_y \varepsilon_y - \left(\frac{m}{2\hbar^2} [\mathcal{H}, y_j z_j] - \frac{i}{2} l_{jx}\right) k_y \varepsilon_z \\
&\quad - \left(\frac{m}{2\hbar^2} [\mathcal{H}, z_j x_j] - \frac{i}{2} l_{jy}\right) k_z \varepsilon_x - \left(\frac{m}{2\hbar^2} [\mathcal{H}, z_j y_j] + \frac{i}{2} l_{jx}\right) k_z \varepsilon_y - \left(\frac{m}{2\hbar^2} [\mathcal{H}, z_j^2] + \frac{1}{2}\right) k_z \varepsilon_z \\
&= -\frac{m}{2\hbar^2} \sum_{\alpha\beta} k_\alpha \varepsilon_\beta [\mathcal{H}, r_{j\alpha} r_{j\beta}] + \frac{i}{2\hbar} (\mathbf{k} \times \boldsymbol{\varepsilon}) \cdot \mathbf{l}_j - \frac{1}{2} \mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \\
&= -\frac{m}{2\hbar^2} [\mathcal{H}, (\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r}_j)(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j)] + \frac{i}{2} (\mathbf{k} \times \boldsymbol{\varepsilon}) \cdot \mathbf{l}_j
\end{aligned} \tag{D.12}$$

<sup>\*176)</sup>  $\hbar$  を単位としている。

ここで、X線は横波なので、 $\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} = 0$ であることを使った。従って、

$$\hbar \langle c | (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) (\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \nabla_j) | a \rangle = -\frac{m}{2\hbar} (E_c - E_a) \sum_j \langle c | (\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r}_j) (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) | a \rangle + \frac{i\hbar}{2} \sum_j \langle c | (\mathbf{k} \times \boldsymbol{\varepsilon}) \cdot \mathbf{l}_j | a \rangle \quad (\text{D.13})$$

$$-\hbar \langle a' | (\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}_j) (\boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \nabla_j) | c \rangle = \frac{m}{2\hbar} (E_{a'} - E_c) \sum_j \langle c | (\boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \mathbf{r}_j) (\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}_j) | a \rangle - \frac{i\hbar}{2} \sum_j \langle c | (\mathbf{k}' \times \boldsymbol{\varepsilon}') \cdot \mathbf{l}_j | a \rangle \quad (\text{D.14})$$

$$(\text{D.15})$$

となる。

最後に、(D.4)(D.5)の第3項は、

$$\begin{aligned} i\hbar \langle c | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot (\mathbf{s}_j \times \mathbf{k}) | a \rangle &= i\hbar \langle c | \mathbf{s}_j | a \rangle \cdot (\mathbf{k} \times \boldsymbol{\varepsilon}) \\ -i\hbar \langle a | \boldsymbol{\varepsilon}' \cdot (\mathbf{s}_j \times \mathbf{k}') | c \rangle &= -i\hbar \langle a | \mathbf{s}_j | c \rangle \cdot (\mathbf{k}' \times \boldsymbol{\varepsilon}') \end{aligned}$$

と変形される。

以上の結果をまとめると、(D.2)(D.3)が導かれる。