D　E1, E2, M1 共鳴項の導出

電流密度演算子 $\boldsymbol{J}$ は,

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

と定義され、ここで

$$e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \approx 1 + i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r} + \cdots$$

と近似すると、

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

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

のようになる。これを導出しておこう。

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

$$\begin{aligned}
\langle c|e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_j}\{\boldsymbol{\varepsilon}\cdot(\boldsymbol{p}_j + i\hbar\boldsymbol{s}_j\times\boldsymbol{k})\}|a\rangle &= -i\hbar\langle c|\boldsymbol{\varepsilon}\cdot\nabla_j|a\rangle + \hbar\langle c|(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_j)(\boldsymbol{\varepsilon}\cdot\nabla_j)|a\rangle \\
&\quad + i\hbar\langle c|\boldsymbol{\varepsilon}\cdot(\boldsymbol{s}_j\times\boldsymbol{k})|a\rangle + \cdots \qquad \text{(D.4)} \\
\langle a'|e^{-i\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{r}_j}\{\boldsymbol{\varepsilon}'\cdot(\boldsymbol{p}_j - i\hbar\boldsymbol{s}_j\times\boldsymbol{k}')\}|c\rangle &= -i\hbar\langle a'|\boldsymbol{\varepsilon}'\cdot\nabla_j|c\rangle - \hbar\langle a'|(\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{r}_j)(\boldsymbol{\varepsilon}'\cdot\nabla_j)|c\rangle \\
&\quad - i\hbar\langle a'|\boldsymbol{\varepsilon}'\cdot(\boldsymbol{s}_j\times\boldsymbol{k}')|c\rangle + \cdots \qquad \text{(D.5)}
\end{aligned}$$

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

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

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,

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

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,

$$\begin{aligned}
\sum_j\langle c|\boldsymbol{\varepsilon}\cdot\nabla_j|a\rangle &= i\frac{m}{\hbar}(E_c - E_a)\sum_j\langle c|\boldsymbol{\varepsilon}\cdot\boldsymbol{r}_j|a\rangle \qquad \text{(D.7)} \\
\sum_j\langle a'|\boldsymbol{\varepsilon}'\cdot\nabla_j|c\rangle &= i\frac{m}{\hbar}(E_{a'} - E_c)\sum_j\langle a'|\boldsymbol{\varepsilon}\cdot\boldsymbol{r}_j|c\rangle \qquad \text{(D.8)}
\end{aligned}$$

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．$\boldsymbol{l}_j = -i(\boldsymbol{r}_j \times \nabla_j)$ は電子の軌道角運動量である[*154)]．これらを用いると、

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

[*154)] $\hbar$ を単位としている。

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

$$\begin{aligned}
\hbar\langle c|(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_j)(\boldsymbol{\varepsilon}\cdot\nabla_j)|a\rangle &= -\frac{m}{2\hbar}(E_c-E_a)\sum_j\langle c|(\boldsymbol{\varepsilon}\cdot\boldsymbol{r}_j)(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_j)|a\rangle+\frac{i\hbar}{2}\sum_j\langle c|(\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{\varepsilon})\cdot\boldsymbol{l}_j|a\rangle \quad \text{(D.13)}\\
-\hbar\langle a'|(\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{r}_j)(\boldsymbol{\varepsilon}'\cdot\nabla_j)|c\rangle &= \frac{m}{2\hbar}(E_{a'}-E_c)\sum_j\langle c|(\boldsymbol{\varepsilon}'\cdot\boldsymbol{r}_j)(\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{r}_j)|a\rangle-\frac{i\hbar}{2}\sum_j\langle c|(\boldsymbol{k}'\times\boldsymbol{\varepsilon}')\cdot\boldsymbol{l}_j|a\rangle \quad \text{(D.14)}\\
& \quad \text{(D.15)}
\end{aligned}$$

となる。

最後に、(D.4)(D.5) の第 3 項は、

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

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。