

共鳴 X 線散乱 — f 電子系化合物における多極子秩序の観測 —

平成 18 年 12 月 27 日

東北大学 大学院理学研究科 物理学専攻

松村 武*

近年、放射光施設で得られる高強度の X 線を物性研究に利用した研究が世界各地で盛んに行われている。我々が研究対象にしている強相関電子系と呼ばれる物質で起きる様々な現象は、電子がもつ電荷・スピン・軌道の 3 つの自由度が複雑に絡み合うことに起因しているわけだが、それらを観測する手段として放射光 X 線が威力を発揮し、他の実験手法では得られない重要な情報が提出されるようになってきた。特に放射光の特徴である高強度・偏光・エネルギー可変性をフルに活用することで、X 線を単に結晶構造を調べる手段として使うだけでなく、価数（単極子）、磁気モーメント（双極子）や電気四極子、さらにはより高次の多極子の秩序構造やゆらぎまで調べることができ、実際にそれらを観測した例が最近多く報告されている。そこで用いられる手法は「共鳴 X 線散乱」と呼ばれており、X 線の散乱過程に原子内の準位間遷移が介在している。その意味で、実験室の装置で行われているような通常の X 線回折とは原理が異なっている。ここでは、共鳴 X 線散乱の原理から始め、実験方法、どのような情報が引き出されるのか、実際の物質への適用例、長所と短所について述べてみたい。

1 X 線散乱の理論

1.1 電子と電磁場との相互作用

X 線は電磁波であるから、電子が電磁場中におかれた状況から考えよう [1, 2]。まず 1 個の原子を想定し、その中の電子が電磁場の作用を受けるとき、系全体のハミルトニアンは次のように書ける。

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

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を表す [3, 4]。 m_e は電子の質量、 i, j は電子に付けた番号である。また、 $a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger$ は波数ベクトル \mathbf{k} 、偏光状態 λ の光子 (photon) を 1 個生成する演算子、 $a_{\mathbf{k}\lambda}$ は消滅させる演算子である。 $\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}\lambda}$ はその光子の偏光ベクトル、 $\omega_{\mathbf{k}}$ は角周波数である。指数 λ は、たとえば \mathbf{k} と \mathbf{k}' を含む散乱面に垂直 (σ) または平行 (π) な直線偏光や、右回りまたは左回りの円偏光のように、2 つの直交する偏光状態を表すのに使う。また、電磁波は横波なので、 $\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}\lambda} = 0$ の関係が成り立つ。

電場と磁場は、電磁場のポテンシャル ϕ と \mathbf{A} を用いて、Maxwell 方程式により次のように表される¹。

$$\mathbf{E} = -\nabla\phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \quad (2)$$

$$\mathbf{H} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (3)$$

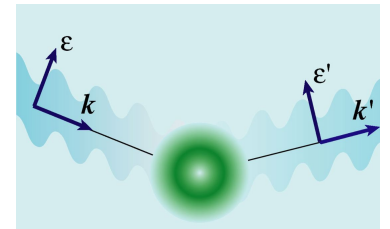


図 1: 原子に $(\mathbf{k}, \boldsymbol{\varepsilon})$ の電磁波が入射し、散乱されて $(\mathbf{k}', \boldsymbol{\varepsilon}')$ になる様子。

*E-mail: tmatsu@iiyo.phys.tohoku.ac.jp, <http://sheat.phys.tohoku.ac.jp/~tmatsu/>

¹ベクトルポテンシャル \mathbf{A} は、 $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ となるようにとる。

(1) に (2) を代入し、展開してまとめ直すと²、最終的に系のハミルトニアンは次のように表される。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_R + \mathcal{H}' \quad (4)$$

$$\mathcal{H}_0 = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_e} - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \sum_i \xi(\mathbf{r}_i) \hbar^2 \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{l}_i ; \quad \xi(\mathbf{r}) = \frac{e}{2m_e c^2} \frac{1}{r} \frac{d\phi(\mathbf{r})}{dr} \quad (5)$$

$$\mathcal{H}_R = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \hbar \omega_{\mathbf{k}} (a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger a_{\mathbf{k}\lambda} + \frac{1}{2}) \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}' &= \frac{e^2}{2m_e c^2} \sum_i A(\mathbf{r}_i)^2 - \frac{e^2 \hbar}{2m_e^2 c^4} \sum_i \mathbf{s}_i \cdot \left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \times \mathbf{A} \right) \\ &\quad - \frac{e}{m_e c} \sum_i \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{p}_i - \frac{e \hbar}{m_e c} \sum_i \mathbf{s}_i \cdot (\nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}_i)) \\ &\equiv \mathcal{H}'_1 + \mathcal{H}'_2 + \mathcal{H}'_3 + \mathcal{H}'_4 \end{aligned} \quad (7)$$

\mathcal{H}_0 は電子系のハミルトニアンであり、 (n, l, m) で表される量子数や全角運動量 (L, S, J) で表される固有状態をもつものである。 \mathcal{H}_R は電磁場のハミルトニアン、そして \mathcal{H}' が電磁場と電子との相互作用である。このうち、 \mathcal{H}'_1 と \mathcal{H}'_2 が電荷と電磁場との相互作用、 \mathcal{H}'_3 と \mathcal{H}'_4 がスピンと電磁場との相互作用になっている。

最後に、ベクトルポテンシャル \mathbf{A} は光子の生成消滅演算子を用いて

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \sqrt{\frac{2\pi \hbar c^2}{V \omega_{\mathbf{k}}}} (\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} a_{\mathbf{k}\lambda} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}^* a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}) \quad (8)$$

と表される [4]。

1.2 X 線の散乱断面積

電磁場との相互作用によって系の状態が始状態 $|i\rangle$ から終状態 $|f\rangle$ へ遷移する単位時間あたりの確率は、Fermi の黄金律により

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f | \mathcal{H}' | i \rangle + \sum_n \frac{\langle f | \mathcal{H}' | n \rangle \langle n | \mathcal{H}' | i \rangle}{E_i - E_n} \right|^2 \delta(E_i - E_f) \quad (9)$$

と書ける [3, 4]。電子系の状態が $|a\rangle$ 、波数ベクトル \mathbf{k} で偏光状態 λ の光子がいくつかある状態を始状態とする。その光子が 1 個消滅し、波数ベクトル \mathbf{k}' で偏光状態 λ' の別の光子が 1 個新たにでき、電子系の状態が $|a'\rangle$ になった状態を終状態とすると、これは光子の散乱を表す。 \mathcal{H}'_3 と \mathcal{H}'_4 は \mathbf{A} について 1 次であり、光子を 1 個作るか消すかのどちらかであるから、(9) の第 1 項の 1 次摂動の行列要素は持たない。 \mathbf{A} について 2 次である \mathcal{H}'_1 と \mathcal{H}'_2 が 1 次摂動での散乱を起こす。 \mathcal{H}'_3 と \mathcal{H}'_4 が散乱に寄与するのは (9) の第 2 項の 2 次摂動を通してである。このとき中間状態 $|n\rangle$ を経て始状態から終状態へ遷移する。中間状態 $|n\rangle$ は光子が 1 個生成または消滅し、電子系も中間状態 $|c\rangle$ になった状態である。実際に計算をしてみると、いずれの摂動項においても $|k\lambda\rangle$ の光子がまず消滅してから $|k'\lambda'\rangle$ の光子が生成される場合と、逆に $|k'\lambda'\rangle$ の光子が先に生成されてから $|k\lambda\rangle$ の光子が消滅する場合の 2 通りの過程が出てくる。

単位時間あたりの遷移確率 w が判れば散乱断面積を計算することができる。終状態の状態密度を $\rho(E_f)$ 、入射する電磁波のフラックスを $I_0 (= c/V)$ とすると、

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right) = \frac{w\rho(E_f)}{I_0} \quad (10)$$

$$\rho(E_f) = \frac{V\omega_{\mathbf{k}'}^2}{(2\pi)^3 \hbar c^3} \quad (11)$$

² スピン軌道相互作用における \mathbf{A} について 1 次の項は、(1) の第 1 項における \mathbf{A} についての 1 次の項よりも $\hbar\omega/m_e c^2$ のオーダーだけ小さいので、無視する。 $m_e c^2 \approx 511 \text{ keV}$ であるのに対し、通常の実験で用いる波長 1 \AA 程度の X 線の $\hbar\omega$ は、 $\lambda(\text{\AA}) = 12.398/E(\text{keV})$ の関係より、数 keV から十数 keV 程度である。

である．これは中性子の散乱断面積の計算と同じである [5]．

$|a, \mathbf{k}\lambda\rangle$ から $|a', \mathbf{k}'\lambda'\rangle$ への散乱断面積は，単純だが多少煩雑な計算の後，最終的に次のようになる．

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right) &= \left(\frac{e^2}{m_e c^2} \right)^2 \left| \langle a' | \sum_i e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} | a \rangle (\boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \boldsymbol{\varepsilon}) - i \frac{\hbar\omega}{m_e c^2} \langle a' | \sum_i \mathbf{s}_i e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} | a \rangle \cdot (\boldsymbol{\varepsilon}' \times \boldsymbol{\varepsilon}) \right. \\ &+ \frac{1}{m_e} \sum_{c,i,j} \left\{ \frac{\langle a' | (\boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \mathbf{p}_i - i\hbar \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{k}' \times \boldsymbol{\varepsilon}') e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}_i} | c \rangle \langle c | (\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{p}_j + i\hbar \mathbf{s}_j \cdot \mathbf{k} \times \boldsymbol{\varepsilon}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j} | a \rangle}{E_a - E_c + \hbar\omega_k + i\Gamma_c/2} \right. \\ &+ \left. \frac{\langle a' | (\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{p}_j + i\hbar \mathbf{s}_j \cdot \mathbf{k} \times \boldsymbol{\varepsilon}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j} | c \rangle \langle c | (\boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \mathbf{p}_i - i\hbar \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{k}' \times \boldsymbol{\varepsilon}') e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}_i} | a \rangle}{E_a - E_c - \hbar\omega_{k'} - i\Gamma_c/2} \right\}^2 \\ &\times \delta(E_a - E_{a'} + \hbar\omega_k - \hbar\omega_{k'}) \end{aligned} \quad (12)$$

ここで

$$\boldsymbol{\kappa} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$$

は，X線の散乱ベクトルである．次に，(12)の絶対値記号の中を順に説明しよう．

1.2.1 電荷による散乱 – Thomson 散乱 –

第1項の $\boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \boldsymbol{\varepsilon}$ に比例する部分が (7) の第1項 \mathcal{H}'_1 に起因する部分で，電磁場と電荷の相互作用によって生じる普通の X線散乱であり，Thomson 散乱と呼ばれる．振動する電場によって電子が揺さぶられることで，加速度を受ける電子が電磁波を発する現象であると考えればよい．原子内の全電子を記述する波動関数が $|a\rangle$ であるとき，

$$f_0(\boldsymbol{\kappa}) = \langle a | \sum_i e^{i\boldsymbol{\kappa}\cdot\mathbf{r}_i} | a \rangle \quad (13)$$

は電子密度のフーリエ変換，すなわち原子散乱因子である． $\boldsymbol{\kappa} = 0$ のときに全電子数に等しく， $\boldsymbol{\kappa}$ が大きくなるにつれて小さくなっていく．ここでは，散乱によって電子系の波動関数が変化するような効果は無視できるほど小さく， $|a'\rangle = |a\rangle$ と考えてよい³．

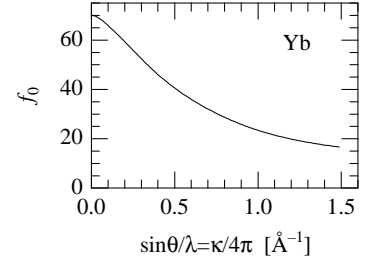


図 2: Yb 原子の原子散乱因子．

1.2.2 X線磁気散乱

第2項の $\boldsymbol{\varepsilon}' \times \boldsymbol{\varepsilon}$ に比例する部分は \mathcal{H}'_2 に起因する部分で，電磁場と電子スピンとの相互作用によって生じる X線磁気散乱である．ここで，

$$f_S(\boldsymbol{\kappa}) = \langle a | \sum_i \mathbf{s}_i e^{i\boldsymbol{\kappa}\cdot\mathbf{r}_i} | a \rangle \quad (14)$$

はスピン密度のフーリエ変換であり，磁気形状因子のスピン部分である．これも $\boldsymbol{\kappa} = 0$ のときに最大で， $\boldsymbol{\kappa}$ が大きくなるにつれて小さくなっていく．ここでも，Thomson 散乱と同様， $|a'\rangle = |a\rangle$ と考えてよい．

X線磁気散乱の強度は Thomson 散乱と比べると桁違いに弱い．まず $(\frac{\hbar\omega}{m_e c^2})^2$ の因子がかかる分だけ小さくなる⁴．さらに Thomson 散乱に寄与するのは原子内の全部の電子であるのに対して，磁気散乱に寄与するのは磁性を担う電子軌道内のたかだか数個の磁性電子だけであるから，散乱に寄与する電子数の2乗も強度比に効いてくる⁵．結局，X線磁気散乱の強度は Thomson 散乱に比べて 10^{-6} 程度しかないことになる．それでも高強度の放射光 X線を使えば十分に観測は可能である．

³閉殻部分の電子は変化しようがないから，変わるとすれば不完全殻の電子である．結晶場励起のような励起があればそれも可能であろうが，そのような効果よりも，変化しない部分による，弾性散乱による散乱振幅のほうが圧倒的に大きい．

⁴エネルギー 10keV (波長 1.2398Å) の X線では， $(\frac{10}{511})^2 = 3.8 \times 10^{-4}$ ．

⁵例えば原子番号 64 の Gd^{3+} イオンには 61 個の電子があるが，このうち磁気散乱に寄与するのは 4f 軌道にある 7 個だけである．従って，強度比は $(\frac{7}{61})^2 = 1.3 \times 10^{-2}$ ．

1.2.3 共鳴散乱

第3項の中間状態 $|c\rangle$ を含む散乱項が共鳴散乱である．先の2項はどのX線エネルギーでも起こる非共鳴型の散乱であるのに対し、この項は $\hbar\omega = E_c - E_a$ の近傍で増強され、激しいエネルギー依存性を示すため、異常散乱とも呼ばれる．この項が表しているのは、X線のエネルギーを原子の準位間エネルギーに一致させたときに、内殻の電子が外殻の非占有軌道に励起され、電子が再びもとの内殻軌道に戻るときに、同じエネルギーのX線が放出されるという現象である．つまり中間状態 $|c\rangle$ とは、内殻にホールが1個できて外殻の非占有軌道に電子が1個付け加わった状態のことであると考えればよい⁶．行列要素の中身を見るとわかるように、 $|a\rangle$ から $|c\rangle$ への遷移を引き起こす摂動の起源として、電子の運動量 p による部分と電子のスピン s による部分とがあるが、後に簡単な見積もりを示すように、スピンによる効果は圧倒的に小さい．始状態のエネルギーは $E_i = E_a + \hbar\omega_k$ 、中間状態のエネルギーは、入射光子が先に消滅する場合 $E_n = E_c$ 、散乱光子が先に生成される場合 $E_n = E_c + \hbar\omega_k + \hbar\omega_{k'}$ となるので、その違いがそれぞれ $\{ \}$ 内の第1項と第2項に現れている．また、中間状態の寿命に対応するエネルギー幅として、 Γ_c をここで導入した． $E_c > E_a$ であるから、ふつう共鳴条件に合わせるというのは $\hbar\omega_k = E_c - E_a$ に合わせるということである．そうすることで、(12)の共鳴散乱項の分母が小さくなり、散乱強度の増大が見込まれるのである．図3に弾性散乱を想定した場合の共鳴散乱過程の始状態、中間状態、終状態の模式図を示した．

X線のエネルギーが $E_c - E_a$ よりも高くなると、内殻から非占有軌道への電子励起が起こるためにX線の吸収が突然大きくなることから、このエネルギーは吸収端と呼ばれており、各元素に固有の値がある⁷．特に、遷移金属のK吸収端や希土類元素のL吸収端のエネルギーは数keVから十数keVの領域にあり、ちょうど回折実験で用いられるX線の波長領域と一致している⁸．この共鳴エネルギーのX線を使って回折実験を行い、(12)の共鳴散乱項による散乱強度を引き出すのが共鳴X線散乱という実験手法である．表1に希土類元素でよく使われるL吸収端のエネルギーを示した． L_{II} は $2p_{1/2} \leftrightarrow 5d$ 遷移、 L_{III} は $2p_{3/2} \leftrightarrow 5d$ 遷移に対応している．

中間状態として電子が1個付け加えられる非占有軌道にもいろいろな種類の軌道があるが、普通は軌道角運動量 l が内殻ホールと1だけ異なるような軌道への遷移、すなわち、内殻が s 軌道 ($l=0$) のときは p 軌道 ($l=1$) へ、内殻が p 軌道 ($l=1$) のときは d 軌道 ($l=2$) への遷移が最も強い．表1に示したのはそのような遷移に対応するエネルギーである．この吸収端はどの元素でも非常に明瞭に観測されるので、main-edge と呼ばれることが多い．それに対して、 l が2だけ異なるような軌道への遷移は、通常 main-edge よりも10 eV から数十 eV 程度低いエネルギー位置に弱く観測されるので、pre-edge と呼ばれる．この遷移による共鳴散乱では、遷移金属では $1s \leftrightarrow 3d$ 、

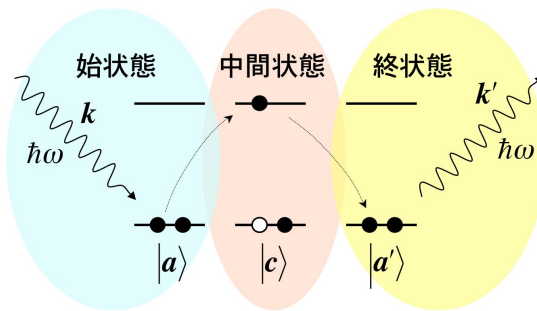


図3: 共鳴X線散乱の過程における始状態、中間状態、終状態．

⁶非占有軌道に励起された電子がそのままもとの内殻に戻ってくれば、散乱前後の電子状態は同じであり、 $|a'\rangle = |a\rangle$ 、 $\hbar\omega_k = \hbar\omega_{k'}$ 、すなわち弾性散乱である．中間状態で電子相関効果により内殻ホールや非占有軌道に加わった電子のスクリーニングが起こり、異なる電子状態から内殻ホールに戻る場合、 $|a'\rangle \neq |a\rangle$ 、 $\hbar\omega_k \neq \hbar\omega_{k'}$ であり、非弾性散乱となる．これを共鳴非弾性散乱と呼んでいる．

⁷例えば、Cu ターゲットを使った実験室のX線装置では、Cu- K_α 線 (8.04 keV) を通し Cu- K_β 線 (8.90 keV) を除去するためのフィルターとして、K 吸収端 8.33 keV の Ni フィルムが使われる．

⁸吸収端の名称はどの内殻軌道にホールができるかによって区別される．主量子数 n の違いによって K 端 ($n=1$)、L 端 ($n=2$)、M 端 ($n=3$) のように分類され、さらに軌道の違いによって $s_{1/2}$ のとき I、 $p_{1/2}$ のとき II、 $p_{3/2}$ のとき III、 $d_{3/2}$ のとき IV、 $d_{5/2}$ のとき V といった添え字が付けられる．

表 1: 希土類元素の L 吸収端のエネルギー (keV) . 波長は $\lambda(\text{\AA}) = 12.398/E(\text{keV})$ の関係式から容易に導出できる .

	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
L_{II}	6.164	6.440	6.722	7.312	7.617	7.930	8.252	8.581	8.918	9.264	9.617	9.978
L_{III}	5.723	5.964	6.208	6.716	6.977	7.243	7.514	7.790	8.071	8.358	8.648	8.944

希土類では $2p \leftrightarrow 4f$ の遷移を経由するので、中間状態がまさに磁性を担う軌道そのものの情報を含むことになって大変貴重であるが、普通は強度が弱く、どの物質でも常に観測できるわけではない。 l が 1 あるいは 2 だけ異なる軌道への遷移を、それぞれ双極子 (E1) 遷移および四極子 (E2) 遷移と呼ぶが、その意味は後で明らかになる。

1.2.4 Thomson 散乱, 磁気散乱, 共鳴散乱の整理

以上、電子の電荷による Thomson 散乱とスピンによる磁気散乱の 2 種類の非共鳴散乱、そして共鳴散乱の 3 つの散乱過程があることをみた。しかし (12) のままでは、軌道磁気モーメントによる非共鳴磁気散乱の存在が表に見えてこない。実はこれは第 3 項の共鳴散乱項の中に隠れているのである。詳しく解析すると、第 3 項には $\hbar\omega \gg E_c - E_a$ としても 0 にはならない成分があり、これを分離することで非共鳴の磁気散乱と共鳴散乱とが正しく記述される。計算結果を整理したものを散乱振幅の形で記すと次のようになる。なお、これ以後は簡単のため、始状態と終状態は等しく、弾性散乱であるとする⁹。

$$F = (F_{\text{charge}} + F_{\text{mag}}) + F_{\text{reso}} = F_{\text{nonreso}} + F_{\text{reso}}$$

$$F_{\text{charge}} = -\frac{e^2}{m_e c^2} \langle a | \sum_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} | a \rangle (\boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \boldsymbol{\varepsilon}) \quad (15)$$

$$F_{\text{mag}} = -\frac{e^2}{m_e c^2} \left(-i \frac{\hbar\omega}{m_e c^2}\right) \langle a | \sum_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \left\{ \frac{i}{\hbar\kappa^2} (\mathbf{p}_i \times \boldsymbol{\kappa}) \cdot \mathcal{A} + \mathbf{s}_i \cdot \mathcal{B} \right\} | a \rangle \quad (16)$$

$$F_{\text{reso}} = -\frac{e^2}{m_e c^2} \sum_c \frac{1}{m_e} \left(\frac{E_c - E_a}{\hbar\omega} \right) \frac{\langle a | \boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \mathbf{J}^\dagger(\mathbf{k}') | c \rangle \langle c | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{J}(\mathbf{k}) | a \rangle}{E_a - E_c + \hbar\omega + i\Gamma_c/2} \quad (17)$$

F_{reso} において、

$$\mathbf{J}(\mathbf{k}) = \sum_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} (\mathbf{p}_i - i\hbar\mathbf{k} \times \mathbf{s}_i) \quad (18)$$

は電子の運動量密度を表す演算子である。また、共鳴条件である $\hbar\omega = E_c - E_a$ の近傍では、(12) の共鳴散乱項の後半部分、 $\{ \}$ 内第 2 項は重要ではないので省略した。

F_{mag} において、 \mathcal{A} と \mathcal{B} は散乱前後の X 線の波数ベクトルと偏光ベクトルから決まる係数ベクトルであり、

$$\mathcal{A} = -2(1 - \hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{k}}') (\boldsymbol{\varepsilon}' \times \boldsymbol{\varepsilon}) = -4 \sin^2 \theta (\boldsymbol{\varepsilon}' \times \boldsymbol{\varepsilon}) = -\frac{\kappa^2}{k^2} (\boldsymbol{\varepsilon}' \times \boldsymbol{\varepsilon}) \quad (19)$$

$$\mathcal{B} = \{ (\boldsymbol{\varepsilon}' \times \boldsymbol{\varepsilon}) - (\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \hat{\mathbf{k}}') (\boldsymbol{\varepsilon}' \times \hat{\mathbf{k}}') + (\boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \hat{\mathbf{k}}) (\boldsymbol{\varepsilon} \times \hat{\mathbf{k}}) - (\hat{\mathbf{k}}' \times \boldsymbol{\varepsilon}') \times (\hat{\mathbf{k}} \times \boldsymbol{\varepsilon}) \} \quad (20)$$

と表される。ただし、 $\hat{\mathbf{k}}$ と $\hat{\mathbf{k}}'$ は、波数ベクトル方向の単位ベクトルである。ここで、

$$\mathbf{Q}(\boldsymbol{\kappa}) = \sum_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \left\{ \frac{i}{\hbar\kappa^2} (\mathbf{p}_i \times \boldsymbol{\kappa}) + \mathbf{s}_i \right\} \quad (21)$$

⁹通常の共鳴 X 線散乱実験では、入射 X 線のエネルギー分解能は数 eV、散乱 X 線のエネルギー分解能は、アナライザー結晶を使用した場合でも数十 eV であり、中間状態を細かく区別した測定にはなっていない。第 0 近似で、励起された電子がそのままの内殻に戻るものとする。中間状態を区別した測定を行うには、SPRING-8 の BL11XU に設置されているような、共鳴非弾性散乱専用の高エネルギー分解能の装置でなければならない。

という物理量は、実空間での磁気モーメント密度のフーリエ変換であり、中性子散乱の理論でも出てくる磁気形状因子である [5]．このうち第 1 項が軌道部分、第 2 項がスピン部分である．スピン部分は、実空間におけるスピン磁気モーメント密度 $M_S(\mathbf{r})$ と、フーリエ変換の関係

$$Q_S(\boldsymbol{\kappa}) = \sum_i e^{i\boldsymbol{\kappa}\cdot\mathbf{r}_i} \mathbf{s}_i = -\frac{1}{2\mu_B} \int M_S(\mathbf{r}) e^{i\boldsymbol{\kappa}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (22)$$

で結びつけられており、まさにスピン磁気モーメントの形状因子である．軌道部分も同様であるが、(21) の第 1 項は、実は実空間における軌道磁気モーメント密度 $M_L(\mathbf{r})$ のフーリエ変換、すなわち軌道磁気モーメントの形状因子 $Q_L(\boldsymbol{\kappa})$ 、の散乱ベクトル $\boldsymbol{\kappa}$ に垂直な成分になっていることに注意しなければならない．つまり、

$$\mathbf{Q}_{\perp L}(\boldsymbol{\kappa}) = \frac{i}{\hbar\kappa^2} \sum_i e^{i\boldsymbol{\kappa}\cdot\mathbf{r}_i} (\mathbf{p}_i \times \boldsymbol{\kappa}) = \hat{\boldsymbol{\kappa}} \times (\mathbf{Q}_L \times \hat{\boldsymbol{\kappa}}) \quad (23)$$

$$Q_L(\boldsymbol{\kappa}) = -\frac{1}{2\mu_B} \int M_L(\mathbf{r}) e^{i\boldsymbol{\kappa}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (24)$$

という関係になっている [5]．ここでは詳しくは述べないが、X 線磁気散乱を使うと、回折の幾何学的な配置を工夫することで、スピン磁気モーメントによる散乱と軌道磁気モーメントによる散乱とを分離して測定を行うことが可能であり、これは中性子散乱にはない特徴である [6, 7, 8, 9]．

2 共鳴 X 線散乱

2.1 電気双極子 (E1) 遷移と電気四極子 (E2) 遷移

X 線のエネルギーが原子の吸収端エネルギー近傍にあるとき、(17) により異常散乱が起きる．そのうち効果が最も大きな部分は、(18) の運動量密度演算子で

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \approx 1 + i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} + \dots \quad (25)$$

と近似することで得られる．かなり煩雑な計算になるが、弾性散乱の場合についての最終的な計算結果は次のように表される．

$$F_{\text{reso}} = -\frac{e^2}{m_e c^2} \sum_c \left\{ \frac{m_e \omega_{ca}^3}{\omega} \frac{\langle a | \sum_i \boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \mathbf{r}_i (1 - \frac{i}{2} \mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}_i) | c \rangle \langle c | \sum_j \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r}_j (1 + \frac{i}{2} \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) | a \rangle}{\hbar\omega - \hbar\omega_{ca} + i\Gamma_c/2} + \frac{\hbar^2}{4m_e} \frac{\omega_{ca}}{\omega} \frac{\langle a | \sum_i \boldsymbol{\varepsilon}' \cdot ((\mathbf{l}_i + 2\mathbf{s}_i) \times \mathbf{k}') | c \rangle \langle c | \sum_j \boldsymbol{\varepsilon} \cdot ((\mathbf{l}_j + 2\mathbf{s}_j) \times \mathbf{k}) | a \rangle}{\hbar\omega - \hbar\omega_{ca} + i\Gamma_c/2} \right\} \quad (26)$$

ただし、 $\hbar\omega_{ca} = E_c - E_a$ とおいた．ここで、原子の電気双極子および電気四極子を表す演算子を、 $\alpha, \beta = x, y, z$ として、

$$R_\alpha = \sum_i r_{i\alpha} \quad (27)$$

$$Q_{\alpha\beta} = \sum_i r_{i\alpha} r_{i\beta} \quad (28)$$

と書くと、(26) の第 1 項による共鳴散乱の散乱振幅は

$$F_{\text{reso}}^{(E)} = -\frac{e^2}{m_e c^2} \sum_c \frac{m_e \omega_{ca}^3}{\omega} \sum_{\alpha, \beta} \varepsilon'_\alpha \varepsilon_\beta \sum_{\gamma, \delta} \frac{\langle a' | R_\alpha - \frac{i}{2} Q_{\alpha\gamma} k'_\gamma | c \rangle \langle c | R_\beta + \frac{i}{2} Q_{\beta\delta} k_\delta | a \rangle}{\hbar\omega - \hbar\omega_{ca} + i\Gamma/2} \quad (29)$$

と書ける．つまり、(26) の第 1 項は電気双極子や電気四極子を通しての電氣的な遷移だといえる．このうち、 $\langle a' | R_\alpha | c \rangle \langle c | R_\beta | a \rangle$ による散乱を電気双極子 (E1) 遷移による共鳴散乱、 $\langle a' | Q_{\alpha\gamma} | c \rangle \langle c | Q_{\beta\delta} | a \rangle$ による散乱を電気四

極子 (E2) 遷移による共鳴散乱と呼ぶ。E1 遷移の行列要素 $\langle c|R_\alpha|a\rangle$ がゼロでないためにはこれが偶関数でなければならず、 R_α は奇であるから、 $|a\rangle$ と $|c\rangle$ は違うパリティでなければならない。ということは、 $|a\rangle$ と $|c\rangle$ の軌道角運動量 l は 1 だけ違っていなければならない。これが E1 遷移の選択則である。同様に考えると、E2 遷移では $Q_{\alpha\beta}$ は偶であるから、 $|a\rangle$ と $|c\rangle$ は同じパリティでなければならない。つまり、 l の差は 2 でなければならない。また、(29) には E2 遷移によって $|a\rangle$ から $|c\rangle$ へ遷移し、E1 遷移によって $|c\rangle$ から $|a'\rangle$ へ戻ってくる過程も考えられるが、それはその原子に反転対称性がないときに起こり得る過程で、反転対称性がある場合には消失する。

(26) の第 2 項は磁気双極子 (M1) 遷移による共鳴散乱であるが、こちらは第 1 項に比べると極端に小さく、無視してよい。簡単に見積もってみるため、電子位置の r の目安としてボーア半径 a_0 を使うと、E1 遷移についている係数は $m_e\omega^2 a_0^2 = m_e\omega^2 (\frac{\hbar^2}{m_e e^2})^2$ 、磁気双極子遷移についている係数は $\frac{\hbar^2 k^2}{4m_e} = \frac{\hbar^2 \omega^2}{4m_e c^2}$ なので、その比は $\frac{1}{4}(\frac{e^2}{\hbar c})^2 \approx 10^{-5}$ となる。

2.2 共鳴散乱における原子散乱因子テンソル

2.2.1 E1 遷移による共鳴散乱

(29) のうち E1 遷移による部分だけ取り出すと、

$$F_{\text{reso}}^{(E1)} = -\frac{e^2}{m_e c^2} \sum_c \frac{m_e \omega_{ca}^3}{\omega} \sum_{\alpha, \beta} \varepsilon'_\alpha \varepsilon_\beta f_{\alpha\beta} \quad (30)$$

ここで $f_{\alpha\beta}$ は E1 過程に対する原子散乱因子で、

$$f_{\alpha\beta} = \frac{\langle a|R_\alpha|c\rangle \langle c|R_\beta|a\rangle}{\hbar\omega - \hbar\omega_{ca} + i\Gamma/2} \quad (31)$$

と表され、 α と β によって表される 3×3 の行列、すなわち 2 階テンソルである。テンソルであるがゆえに、後に示す偏光依存性や方位角 (アジマス角) 依存性のよう、原子散乱因子がスカラーで表される通常の Thomson 散乱では考えられない効果が現れる。

(31) の原子散乱因子テンソル $f_{\alpha\beta}$ は、等方的スカラー部分 $f_{\alpha\beta}^{(i)}$ 、反対称部分 $f_{\alpha\beta}^{(a)}$ 、対称部分 $f_{\alpha\beta}^{(s)}$ に分けることができ、 $f_{\alpha\beta}^{(i)} = (\text{const.})\delta_{\alpha,\beta}$ 、 $f_{\alpha\beta}^{(a)} = -f_{\beta\alpha}^{(a)}$ 、 $f_{\alpha\beta}^{(s)} = f_{\beta\alpha}^{(s)}$ の関係から、パラメータの数は等方的スカラー部分が 1 個、反対称部分が 3 個、対称部分が 5 個、計 $9 = 3 \times 3$ 個となる。それぞれ単極子 (電荷)、磁気双極子、電気四極子に結びつけられるものと想像できる。ここでは、実験データの解析でよく使われる原子モデルの考え方を示そう。いま、着目している原子は、はじめ球対称な場の中にあったのが、相転移により、ある方向への一軸異方性が発生したとする。例えば、その方向への磁気モーメントが発生したり、その方向を主軸として電荷分布がパンケーキ型か葉巻型の異方性をもって四極子が発生したと考える。つまり、その主軸方向のまわりでの回転対称性だけが残っている状態である。このような一軸異方性の仮定をすることで、その主軸方向を表す単位ベクトル u と原子散乱因子テンソルとの関係が定まり、

$$f = \frac{1}{\hbar\omega - E_{ca} + i\Gamma/2} \left\{ d_0 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} - id_1 \begin{pmatrix} 0 & u_z & -u_y \\ -u_z & 0 & u_x \\ u_y & -u_x & 0 \end{pmatrix} + d_2 \begin{pmatrix} u_x^2 - \frac{1}{3} & u_x u_y & u_x u_z \\ u_y u_x & u_y^2 - \frac{1}{3} & u_y u_z \\ u_z u_x & u_z u_y & u_z^2 - \frac{1}{3} \end{pmatrix} \right\} \quad (32)$$

と書ける。この考え方はイオンの周りの結晶対称性を考慮に入れず、球対称な場を仮定しているという意味で、原子モデル (atomic model) と呼ばれる。このモデルでは著しく表式が簡単化され、パラメータの数が 3 つだけになるので、最初 Hannon によって提案されて以来 [10]、実験データの解析に広く用いられている。また、(32) の

ように書けるとき, (30) は次のようにも表される.

$$F_{\text{reso}}^{(E1)} = -\frac{e^2}{m_e c^2} \sum_c \frac{m_e \omega_{ca}^3}{\omega} \frac{1}{\hbar\omega - \hbar\omega_{ca} + i\Gamma/2} \times [(\boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \boldsymbol{\varepsilon})d_0 - i(\boldsymbol{\varepsilon}' \times \boldsymbol{\varepsilon}) \cdot \boldsymbol{u}d_1 + \{(\boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \boldsymbol{u})(\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{u}) - (\boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \boldsymbol{\varepsilon})/3\}d_2] \quad (33)$$

d_0 に比例する等方的スカラー部分は, $\hbar\omega \approx \hbar\omega_{ca}$ で必ず現れるその原子固有の異常散乱である. X線の原子散乱因子をスカラーで表すとき, (13) 以外に異常散乱項が加わって $f = f_0 + f' + if''$ のように表されるが, この $f' + if''$ の部分がこれに相当すると考えればよい. 電荷秩序を共鳴 X 線散乱で観測するときは, 価数によって $\hbar\omega_{ca}$ が数 eV 異なることをうまく利用するのだが, そのときはこの項を観測対象としている. 図 4 に, 例として Yb の原子散乱因子の異常散乱項を示した¹⁰.

d_1 に比例する非対称部分は純粋に磁気的な寄与, すなわち時間反転対称性の破れによるものである. 格子歪みや四極子の発生によって一軸異方性が発生していても, 磁気モーメントがゼロであれば $d_1 = 0$ である. それに対して d_2 に比例する対称部分は主に周囲の結晶場やそのイオンの電荷分布の異方性 (四極子) を起源とするものである¹¹. \boldsymbol{u} の向きを反転させても d_2 の項は不変であることから, 時間反転対称性とは関係がない. スピンによる磁気モーメントが生じて, 軌道角運動量がゼロで, 電荷分布が球対称であれば, $d_2 = 0$ である¹².

d_1 の項を通して磁気モーメントの出現を観測できるといっても, ここで測定しているのはあくまで電気双極子遷移という電気的なものであることに注意してほしい. Hannon の論文 [10] で考察されているように, 例えば希土類元素の L_{III} 吸収端では, $4f$ 軌道が担う磁気モーメントの影響を受けて $5d$ 軌道がスピン分裂を起こすことで, パラメータ d_1 が有限の値を持つ. 観測しているのは, $2p_{3/2}$ からスピン分裂した $5d$ 軌道への電気双極子遷移なのである. このメカニズムは Resonant Exchange Scattering と呼ばれている. 同様に, d_2 の項を通して四極子の発生を観測する場合も, 測定しているのは, $4f$ 軌道に四極子が発生することで分裂した $5d$ 軌道のエネルギー準位なのである. よく問題になるのは, $5d$ 軌道のエネルギー準位の分裂の原因が $4f$ とのクーロン相互作用なのか, それとも周囲の格子歪みによるものなのか, 簡単には判別できないことである. その意味で, E1 遷移を使った共鳴散乱は, 磁性軌道を直接見ない, 間接的な測定方法であるともいえる.

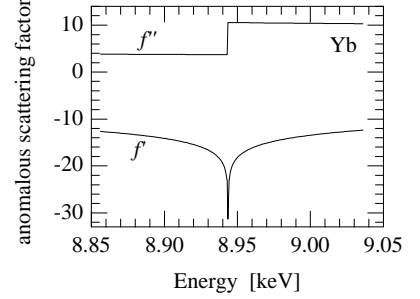


図 4: Yb の L_{III} 吸収端近傍における, 原子散乱因子の異常散乱項 [11].

2.2.2 E2 遷移による共鳴散乱

(29) のうち電気四極子遷移による部分を取り出すと,

$$F_{\text{reso}}^{(E2)} = -\frac{e^2}{m_e c^2} \sum_c \frac{m_e \omega_{ca}^3}{4\omega} \sum_{\alpha, \beta} \varepsilon'_\alpha \varepsilon_\beta \sum_{\gamma, \delta} G_{\alpha\gamma, \beta\delta} k'_\gamma k_\delta \quad (34)$$

ここで $G_{\alpha\gamma, \beta\delta}$ は E2 過程に対する原子散乱因子で,

$$G_{\alpha\gamma, \beta\delta} = \frac{\langle a | Q_{\alpha\gamma} | c \rangle \langle c | Q_{\beta\delta} | a \rangle}{\hbar\omega - \hbar\omega_{ca} + i\Gamma/2} \quad (35)$$

と書ける. ただし, $\alpha, \beta, \gamma, \delta = x, y, z$ である. ここでもやはり原子散乱因子はテンソルであるが, E2 過程の場合は $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ の 4 つによる $3 \times 3 \times 3 \times 3$ の 4 階テンソルになる.

¹⁰(33) 式のエネルギー依存性 $1/(\hbar\omega - \hbar\omega_{ca} + i\Gamma/2)$ から出てくる実部 f' と虚部 f'' のエネルギー依存性は, 図 4 のそれらとは大きく異なるが, それは (33) 式がたった一つの Lorentz 型の振動子を仮定したものである. 本当の f' と f'' は図 4 のようになる. 本稿で記述する式のエネルギー依存性は, 単に「そのエネルギーで共鳴が起きる」ということを示すだけの大雑把な意味しか持っていない.

¹¹例えば主軸が $\hat{z} = [001]$ のとき, 電荷分布は z 軸まわりに対称であるから, $f_{xx} = f_{yy}$ であり f_{zz} だけが異なることは直感的にわかる. d_2 とは f_{xx} と f_{zz} の差のことであり, これは $f_{xx} = f_{yy} = -d_2/3$, $f_{zz} = 2d_2/3$ という (32) の対称部分が示すとおりである.

¹²後に示すテンソル演算法による理論では, d_2 は 2 階のテンソル量, すなわち電気四極子と結びつけられる.

以上は (28) のように定義された四極子を使つての表式であるが、全く同等なことが

$$\begin{aligned}
Q_u &= \sum_i (3z_i^2 - r_i^2) & K_u &= \frac{1}{2}\varepsilon_z k_z \\
Q_v &= \sum_i \sqrt{3}(x_i^2 - y_i^2) & K_v &= \frac{1}{2\sqrt{3}}(\varepsilon_x k_x - \varepsilon_y k_y) \\
Q_{yz} &= \sum_i 2\sqrt{3}y_i z_i & K_{yz} &= \frac{1}{2\sqrt{3}}(\varepsilon_y k_z + \varepsilon_z k_y) \\
Q_{zx} &= \sum_i 2\sqrt{3}z_i x_i & K_{zx} &= \frac{1}{2\sqrt{3}}(\varepsilon_z k_x + \varepsilon_x k_z) \\
Q_{xy} &= \sum_i 2\sqrt{3}x_i y_i & K_{xy} &= \frac{1}{2\sqrt{3}}(\varepsilon_x k_y + \varepsilon_y k_x)
\end{aligned} \tag{36}$$

という定義を用いて、

$$F_{(\text{reso})}^{(E2)} = -\frac{e^2}{m_e c^2} \sum_c \frac{m_e \omega_{ca}^3}{4\omega} \sum_{\alpha, \beta} K'_\alpha K_\beta g_{\alpha\beta} \tag{38}$$

$$g_{\alpha\beta} = \frac{\langle a | Q_\alpha | c \rangle \langle c | Q_\beta | a \rangle}{\hbar\omega - \hbar\omega_{ca} + i\Gamma/2} \tag{39}$$

と表される。ただし $\alpha, \beta = u, v, yz, zx, xy$ である。四極子は本来 5 成分だけなので、こちらの定義のほうがすっきりしている。 $g_{\alpha\beta}$ もやはりスカラー部分、反対称部分、対称部分の 3 つに分けることができ、反対称部分は磁気的な効果によるもの、対称部分は周囲の結晶場や四極子の発生などの時間反転対称性を破らない効果によるものになっている。もともと $5 \times 5 = 25$ 個のパラメータがあり、 $25 = 1 + 3 + 5 + 7 + 9$ であること、 n 階テンソル量は $2n + 1$ 個の成分をもつことから考えて、E2 遷移の原子散乱因子は 0 階（単極子）から 4 階（十六極子）までの物理量と結びついていると推測できる。

2.3 偏光依存性と方位角依存性

図 5 に示すような実験の配置で、直線偏光の X 線の散乱過程を考える。ここで、 k と k' を含む面を散乱面と呼び、これに垂直な方向に電場ベクトルが偏光している光を σ 偏光、電場ベクトルが散乱面内にある光を π 偏光という。また、偏光ベクトルの向きは $\varepsilon_\sigma \times \varepsilon_\pi = \hat{k}$ の関係になるようにとる。 Ψ は結晶を Z 軸（散乱ベクトル）の周りに回転させるときの方位角（アジマス角, azimuthal angle）であり、 k と k' が YZ 面内にあるときを $\Psi = 0$ としている。Azimuth 角 $\Psi = 0$ のとき、X 線の波数ベクトルと偏光ベクトルは次のように書ける。

$$\begin{aligned}
\mathbf{k} &= k(0, \cos\theta, -\sin\theta) \\
\mathbf{k}' &= k(0, \cos\theta, \sin\theta) \\
\varepsilon_\sigma &= (-1, 0, 0) \\
\varepsilon_\pi &= (0, \sin\theta, \cos\theta) \\
\varepsilon'_\sigma &= (-1, 0, 0) \\
\varepsilon'_\pi &= (0, -\sin\theta, \cos\theta)
\end{aligned} \tag{40}$$

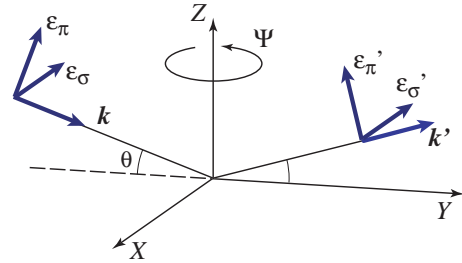


図 5: 結晶に固定された XYZ 座標軸と入射および散乱 X 線の関係。

2.3.1 偏光依存性

図 5 の実験配置で、直線偏光の X 線の散乱過程を計算してみよう。アジマス角 $\Psi = 0$ のとき、X 線の偏光ベクトルは (40) のように記述される。このとき E1 共鳴過程についての式 (33) 中に現れる 3 つの項の係数は表 2 のようになる。見てすぐわかるように、スカラー部分の偏光依存性は Thomson 散乱と同じであり、散乱前後で偏光が

変わることはない．また，磁気モーメントにより発生する反対称部分の特徴は σ - σ' 散乱過程がゼロであることである．一方，結晶場や四極子などにより発生する対称部分では，あらゆる偏光過程の散乱が起こり得る．E2 過程では極めて多数の項の寄与があるので，一般の u についての計算結果を記載すると極めて煩雑になる．どのような散乱過程がでてくるかは，具体的なモデル計算を試みるよりほかないであろう．

2.3.2 方位角依存性（アジマス角依存性）

通常の Thomson 散乱のように原子散乱因子がスカラーで表される場合，散乱ベクトル $\kappa = k - k'$ のまわりで結晶を回転させても散乱強度は変化しない．ところが原子散乱因子がテンソルで表される場合，散乱ベクトルのまわりで結晶の方位をどう向けるかによって散乱強度が変化する．これを方位角依存性あるいはアジマス角依存性と呼ぶ．

図 5 に示すような実験の配置で，直線偏光の X 線の散乱過程を考えると， $\Psi = 0$ の波数ベクトルと偏光ベクトルは (40) のように記述される．ここで試料を散乱ベクトルを固定したまま Z 軸の回りにアジマス角 Ψ だけ回転させると，(40) すべてに対して左側から回転行列

$$U(\Psi) = \begin{pmatrix} \cos \Psi & \sin \Psi & 0 \\ -\sin \Psi & \cos \Psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (41)$$

を作用させることになる．それを使って双極子遷移に対する散乱振幅 (30) や四極子遷移に対する散乱振幅 (34) を計算すると，いわゆるアジマス角依存性が求められる．

3 テンソル演算子を用いた共鳴散乱の理論

3.1 散乱振幅の理想化

共鳴 X 線散乱を考えるときにはやっかいなのが，中間状態をどのように評価するかという問題である．例えば，希土類イオンの L_{III} 吸収端の場合，内殻の $2p_{3/2}$ にホールができ，E1 の場合 $5d$ ，E2 の場合 $4f$ に電子が 1 個加わった状態が中間状態となる．内殻ホールの状態 $j = 3/2$ だけでも， $m_j = -3/2, -1/2, 1/2, 3/2$ の 4 つがあり，さらに遷移する先の非占有軌道の電子状態まで含めれば，無数の中間状態が散乱に関わっている．そのため前節までの散乱振幅では，考え得るすべての中間状態 $|c\rangle$ についての和をとっているのだが，具体的にどんな中間状態を考えるのかは曖昧にしてきた．内殻ホールに加えて，周囲のイオンの電子軌道との混成効果も含めて，非占有軌道に新たに電子が 1 個加わった状態を記述しなければ，行列要素 $\langle c | J(k) | a \rangle$ を計算することはできない．例えば，希土類の L_{III} 吸収端における E1 遷移 ($2p_{3/2} \leftrightarrow 5d$) についていうと，一口に $5d$ に電子が 1 個加わるといっても， d 軌道は 10 種類あり，しかもバンドを作っていて，それが内殻ホールによって多少 atomic な軌道に近づいた状態になっていると思われる．従って， $5d$ 軌道といっても，厳密には非常に多くの中間状態が可能である¹³．というわけで，中間状態についての和をとろうにも，実際のところ，正確にそれを行うのは大変困難なのである．

表 2: E1 共鳴過程で現れる 3 種類の項の偏光依存性．

	$(\epsilon' \cdot \epsilon)$	$(\epsilon' \times \epsilon) \cdot u$	$(\epsilon' \cdot u)(\epsilon \cdot u)$
σ - σ'	1	0	u_x^2
σ - π'	0	$-u_y \cos \theta - u_z \sin \theta$	$-u_x(u_z \cos \theta - u_y \sin \theta)$
π - σ'	0	$u_y \cos \theta - u_z \sin \theta$	$-u_x(u_z \cos \theta + u_y \sin \theta)$
π - π'	$\cos 2\theta$	$-u_x \sin 2\theta$	$u_z^2 \cos^2 \theta - u_y^2 \sin^2 \theta$

¹³このようなことを考えるのはまさに X 線吸収分光光学の世界である．

そこで, Lovesey は中間状態を大幅に簡略化し, 内殻ホールの $|j, m_j\rangle$ で記述される atomic な状態のみにしぼった. そうすることで中間状態の情報が式の表面から消え, 非占有軌道の電子状態についてのテンソル演算子の行列要素と散乱振幅とが直接に結びつくような定式化を行った. Lovesey の論文 [12, 13, 14, 15, 16] で **idealized scattering length** と呼ばれているのがそれである. 共鳴 X 線散乱とは, 本質的には X 線回折 (diffraction) と X 線分光 (spectroscopy) とが結びついた実験手法であるが, その解析にあたっては, diffraction を重視して spectroscopy は軽視するというわけである. その手続きの概略を述べると次のようになる.

まず, これまでの散乱振幅の式で中間状態のエネルギー E_c が \sum_c の後ろにあるように, 厳密には中間状態 $|c\rangle$ ごとに異なる E_c をもたずであるが, この違いを無視する. また, 原子が磁気モーメントをもっている場合, 内殻ホールの電子状態 $|j, m_j\rangle$ のエネルギーも m_j によって違ってくると思われるが, この違いも無視する. 実験的にも, 分解能のため, 共鳴非弾性散乱専用の装置でもない限り, これらが分離して観測されることはなく, E1 遷移のところの共鳴ピークは普通は 1 つにしか見えない. あらゆる中間状態の重ね合わせを 1 つのピーク強度として観測しているのであるから, これはまず妥当な仮定といってよいかもしいない. そうすると, ある一つの吸収端の E1 または E2 過程に議論を限れば, \sum_c の後ろにあるエネルギーの因子を \sum_c の前に出すことができる. E1 遷移のエネルギーを Δ_{E1} , E2 遷移のエネルギーを Δ_{E2} とし, 原子位置に反転対称性があるため, E1 で励起して E2 で戻ってくるような過程はないものとする, (29) は次のようになる.

$$\begin{aligned} F_{\text{reso}} &= -\frac{e^2}{m_e c^2} \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} \varepsilon'_\alpha \varepsilon_\beta \left[\frac{m_e \Delta_{E1}^3}{\hbar^3 \omega} \sum_c \langle a | R_\alpha | c \rangle \langle c | R_\beta | a \rangle + \frac{m_e \Delta_{E2}^3}{4 \hbar^3 \omega} \sum_c \langle a | Q_{\alpha\gamma} | c \rangle \langle c | Q_{\beta\delta} | a \rangle k'_\gamma k_\delta \right] \\ &\equiv -\frac{e^2}{m_e c^2} \left[\frac{m_e \Delta_{E1}^3}{\hbar^3 \omega} \frac{Z^{(E1)}}{\hbar\omega - \Delta_{E1} + i\Gamma_{E1}/2} + \frac{m_e \Delta_{E2}^3}{\hbar^3 \omega} \frac{Z^{(E2)}}{\hbar\omega - \Delta_{E2} + i\Gamma_{E2}/2} \right] \end{aligned} \quad (42)$$

ここで理想化された原子散乱因子 Z を定義した.

次に, 中間状態 $|c\rangle$ として, 内殻にできたホールを atomic な波動関数 $|j, m_j\rangle$ ($m_j = -j, -j+1, \dots, j$) で表したものを扱うこととし, さらにこの $2j+1$ 個の状態だけに限ることとする. $1s$ とか $2p$ などの内殻は, 外側の不完全殻と違って, 結晶中でも原子の状態をよく保っているであろうから, atomic な波動関数を使うことに問題はないであろう. 理想化の最たる点は中間状態を内殻ホールの $2j+1$ 個の波動関数 $|j, m_j\rangle$ に限るところにあると思われるが, そうすることで, 次に示すように, Racah 代数¹⁴を用いた計算が可能になり, 中間状態を扱う困難さを避けることができるようになる.

始状態および終状態 $|a\rangle$ を遷移先の非占有軌道の電子状態を表す波動関数 $|\theta JM\rangle$ とする¹⁵. θ は l, S, L や電子数など, J 以外の量子数を表すための指標である. すると Z は, E1 と E2 それぞれの過程について,

$$Z^{(E1)} = \sum_{\alpha, \beta} \varepsilon'_\alpha \varepsilon_\beta \sum_{\bar{m}_j} \langle \theta JM | R_\alpha | \bar{l} j \bar{m}_j \rangle \langle \bar{l} j \bar{m}_j | R_\beta | \theta JM \rangle \quad (43)$$

$$Z^{(E2)} = \frac{1}{4} \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} \varepsilon'_\alpha \varepsilon_\beta k'_\gamma k_\delta \sum_{\bar{m}_j} \langle \theta JM | Q_{\alpha\gamma} | \bar{l} j \bar{m}_j \rangle \langle \bar{l} j \bar{m}_j | Q_{\beta\delta} | \theta JM \rangle \quad (44)$$

と表される. ここで $|\bar{l} j \bar{m}_j\rangle$ のように bar をつけたのは, 中間状態 (内殻ホール) を表すためである. このような形に表されると, Racah 代数を用いて行列要素の計算が可能になる.

¹⁴Wigner の $3j$ 記号 (Clebsch-Gordan 係数), $6j$ 記号, $9j$ 記号など, 原子の角運動量の性質を使った計算.

¹⁵ふつうは複数の M が混じり合った状態を形成するが, ここでは表記を簡単にするため, そのうちの一つだけを記すことにする. 本当は複数の M の線形結合であると考えてよい.

3.2 球テンソル演算子を用いて表した散乱振幅の表式

3.2.1 Lovesey が導いた結論

Lovesey は (43) と (44) の表式がそれぞれ次のように書けることを示した .

$$Z^{(E1)} = \{ (l|C(1)||\bar{l})\langle l|R|\bar{l} \rangle \}^2 \sum_{K=0}^2 \sqrt{2K+1} \begin{Bmatrix} 1 & K & 1 \\ l & \bar{l} & l \end{Bmatrix} \\ \times \sum_q \langle \theta JM | T_q^{(K)} | \theta JM \rangle X_{-q}^{(K)} (-1)^q \quad (45)$$

$$Z^{(E2)} = \frac{kk'}{6} \{ (l|C(2)||\bar{l})\langle l|R^2|\bar{l} \rangle \}^2 \sum_{K=0}^4 (-1)^K \sqrt{2K+1} \begin{Bmatrix} 2 & K & 2 \\ l & \bar{l} & l \end{Bmatrix} \\ \times \sum_q \langle \theta JM | T_q^{(K)} | \theta JM \rangle H_{-q}^{(K)} (-1)^q \quad (46)$$

ここで, $(l|C(n)||\bar{l})$ は還元行列要素, $\langle l|R^n|\bar{l} \rangle$ は外殻軌道と内角軌道の重なり積分, $\{ \}$ の部分は $6j$ 記号であり, いずれも定数因子になる. $T_q^{(K)}$ は球テンソル演算子¹⁶であり, その行列要素によって原子の電子状態が表される. J_x, J_y, J_z を用いて表される等価演算子を表 3 に示す. 一方, $X_q^{(K)}$ や $H_q^{(K)}$ は散乱に関わる X 線の状態を表すテンソルであり, $Z^{(E1)}$ においては,

$$X_q^{(K)} = \sum_{\mu, \mu'=-1}^1 \varepsilon'_\mu \varepsilon_{\mu'} \langle 1\mu 1\mu' | Kq \rangle \quad (47)$$

$Z^{(E2)}$ においては,

$$H_q^{(K)} = \sum_{\mu, \mu'=-2}^2 h'_{\mu'} h_\mu \langle 2\mu 2\mu' | Kq \rangle ; \quad h_\mu = \sum_{\nu, \nu'=-1}^1 \varepsilon_\nu k_{\nu'} \langle 1\nu 1\nu' | 2\mu \rangle \quad (48)$$

と表される. ただし, 偏光ベクトルと波数ベクトルは 1 階の球テンソルの形に直したのを使う¹⁷. 要するに (45) と (46) は, 電子状態を表す $T^{(K)}$ の行列要素と X 線の状態を表す $X^{(K)}$ や $H^{(K)}$ とのスカラー積¹⁸が散乱振幅に比例するという形になっているわけである. なぜこのような形になるのか, 簡単な仕組みを述べると次のようなことである.

E1 過程についての (43) では, R_α の行列要素と R_β の行列要素の積が現れる. ベクトル演算子である R は, 球テンソルの形になおすと 1 階テンソルであるから¹⁹, その積表現を回転群の規約表現に簡約すると, 0, 1, 2 階の球テンソルが現れる²⁰. 従って, 球テンソル演算子 $T^{(K)}$ として可能な階数は 0, 1, 2 となる. それと結合する電場ベクトルも, (43) では $\varepsilon'_\alpha \varepsilon_\beta$ のように積の形になっているから, これを球テンソルの形に直すと, (47) のように 1 階テンソルどうしの積の形に表され, $K = 0, 1, 2$ の $X^{(K)}$ が現れる. 結局, デカルト座標で表した (43) を球テンソルで表現すると, $T^{(K)}$ の行列要素と $X^{(K)}$ とのスカラー積の $K = 0, 1, 2$ についての和になるというわけである.

同様に E2 過程では, 2 階テンソルである $Q_{\alpha\gamma}$ と $Q_{\beta\delta}$ を球テンソルの形に直し²¹, その積表現を回転群の規約表現に簡約すると, 0, 1, 2, 3, 4 階のテンソルが現れる. 従って, 球テンソル演算子 $T^{(K)}$ として可能な階数は 0, 1, 2, 3, 4 となる. それと結合するのが, (44) にあるように, $\varepsilon'_\alpha \varepsilon_\beta k'_\gamma k_\delta$ であるが, これも球テンソルに直す必要がある. それには (48) で示されているように, ε と k の 1 階テンソルどうしの積から 2 階テンソル h を作り, 次に 2 階テンソル h どうしの積から K 階テンソル $H^{(K)}$ ($K = 0, 1, 2, 3, 4$) を作る. 結局, デカルト座標で表した (44) を球テンソルで表現すると, $T^{(K)}$ の行列要素と $H^{(K)}$ とのスカラー積の $K = 0, 1, 2, 3, 4$ についての和になるというわけである.

¹⁶球面調和関数のようなもの.

¹⁷表 3 の $K = 1$ の欄より, 例えば波数ベクトルの場合, $k_1 = -\frac{1}{2}(k_x + ik_y)$, $k_0 = k_z$, $k_{-1} = \frac{1}{2}(k_x - ik_y)$. 偏光ベクトルも同様.

¹⁸同じ階の球テンソル間で, $\mathbf{T}^{(K)}(i) \cdot \mathbf{T}^{(K)}(j) = \sum_{q=-K}^K (-1)^q T_q^{(K)}(i) T_{-q}^{(K)}(j)$ で定義される量のこと. $K = 1$ の場合はベクトルの内積と同じ.

¹⁹双極子演算子 R^α ($\alpha = x, y, z$) は, 球テンソルになおすと, $R_q = RC_q^{(1)}(\theta, \varphi)$ ($q = -1, 0, 1$) になる.

²⁰ $S = 1$ の 2 つのスピンを合成すると, $S = 0, 1, 2$ が可能になると同様.

²¹四重極子演算子 $Q^{\alpha, \beta}$ ($\alpha, \beta = x, y, z$) は, 球テンソルに直すと, $Q_q = R^2 C_q^{(2)}(\theta, \varphi)$ ($q = -2, -1, 0, 1, 2$) になる.

このような表記法を使うことにより、E1 共鳴過程では 2 階テンソル量（四極子）までの観測が可能であり、E2 共鳴過程では 4 階テンソル量（十六極子）までの観測が可能であることが示される。

3.2.2 始状態および終状態のとりかたとテンソルの行列要素の意味について

(45) と (46) によれば、球テンソル演算子 $T_q^{(K)}$ の行列要素

$$\langle \theta JM | T_q^{(K)} | \theta JM \rangle$$

を計算すれば散乱振幅が求められるわけだが、ここで波動関数はどのようなものと考えればよいのだろうか。

ここでは内殻の電子を外殻に励起すると考えるのではなく、外殻のホールを内殻に励起すると考えてみると、より素直に理解できると思われる²²。まず外殻ホールが入射 X 線によって励起され、内殻の電子状態に飛んで中間状態を形成する。その内殻ホールは再び外殻の電子状態に落ちてきて、散乱 X 線を放出する。このように考えると、 $|\theta JM\rangle$ は外殻ホールの始状態、 $|\bar{l}\bar{j}\bar{m}_j\rangle$ は内殻にできたホールの中間状態、 $|\theta JM\rangle$ は外殻に再びホールが戻ってきたときの終状態ということになる。もちろん実際の行列要素の計算は電子状態の波動関数を使えばよい。

当然、E1 遷移か E2 遷移かで考える外殻は異なってくる。たとえば希土類の L_{III} 吸収端であれば、E1 遷移の場合は $|\theta JM\rangle$ は $5d$ 軌道についての波動関数を考えなければならない。E2 遷移の場合は $4f$ 軌道の波動関数を考えればよい。中間状態は $\bar{l} = 1, \bar{j} = 3/2$ である。したがって、E1 遷移を考える場合、行列要素は

$$\langle \theta JM | T_q^{(K)} | \theta JM \rangle_{5d}$$

と書くべきで、テンソル量は当然 $5d$ 電子についてのものになる。 $4f$ 電子の磁性を E1 遷移を使って調べても、それはあくまで $5d$ 電子のもつテンソル量を測定しているにすぎない。四極子秩序の観測とは $4f$ 電子が 2 階のテンソル量をもつことを観測するということであるが、E1 遷移ではそれはできない。原子内のクーロン相互作用を通じて $5d$ 電子が $4f$ 電子の電子状態を反映するか、あるいは周囲のイオンの格子歪みによって結果的に 2 階のテンソル量をもてば観測にかかるが、その原因が何なのかは常に問題になる。磁気散乱を観測する場合も、E1 遷移で観測しているのは $5d$ 電子の 1 階テンソル量であって $4f$ 電子のそれではない。ただ磁気散乱の場合は $5d$ が 1 階テンソルをもつ原因は $4f$ にあると言って間違いはないであろう。奇数階テンソルは磁氣的なものなので、その起源は $4f$ に求めるよりほかないからである。

E2 遷移を考える場合は直接 $4f$ 電子の状態を観測しているといつてよい。行列要素は

$$\langle \theta JM | T_q^{(K)} | \theta JM \rangle_{4f}$$

と書いてよく、テンソル量は $4f$ 電子についてのものとなる。 $4f$ 電子系が磁気双極子をもてば 1 階テンソルが現れるだろうし、四極子をもてば 2 階テンソル、八極子をもてば 3 階テンソルが現れるであろう。E2 遷移を使えば原理的には 4 階テンソルまで観測することが可能である。もちろん実験的にこれらを分離するには非常な困難が予想される。

3.3 結晶構造因子

これまで計算してきた散乱振幅は、非共鳴も共鳴も、原子 1 個に対するものであった。実際の実験で観測するのは、結晶の周期性によって現れる回折ピークの強度である。この強度は、すべての原子からの散乱振幅にそれぞれの位相因子をかけて足し合わせた振幅の絶対値の 2 乗に比例する。磁気秩序状態や四極子秩序状態では、結晶格子と同じかそれより大きな単位格子が定義できて、それが周期的に繰り返されていると考える。 n を n 番目の単位格子の位置ベクトル、 d_m をその単位格子の中での m 番目の原子へのベクトルとすると、 $n + d_m$ にある原

²²Lovesey の原論文もこの考え方で記されている。

表 3: 点群 O_h の規約表現で分類した, 立方調和関数とテンソル演算子 $T_q^{(K)}$. 立方調和関数で $x/r, y/r, z/r$ をそれぞれ J_x, J_y, J_z で置き換え, $J_x J_y$ は $\frac{1}{2}(J_x J_y + J_y J_x)$, $J_x J_y J_z$ は $\frac{1}{6}(J_x J_y J_z + J_y J_z J_x + J_z J_x J_y + J_x J_z J_y + J_y J_x J_z + J_z J_y J_x)$ のように, 量子力学的な演算子としての性質を満たすように書き直したものが, テンソル演算子の等価演算子になる. $K = 0, 1, 2$ については具体的に記す. $T_q^{(K)}$ を球面調和関数 $C_q^{(K)} = \sqrt{\frac{4\pi}{2K+1}} Y_q^{(K)}$ で置き換えると, 立方調和関数になる. $K = 0$ は単極子, $K = 1$ は双極子, $K = 2$ は四極子, $K = 3$ は八極子, $K = 4$ は十六極子である. 八極子と十六極子の等価演算子は文献 [17, 18] を参照.

階数	規約表現	立方調和関数	テンソル演算子	等価演算子
$K = 0$	A_{1g}	1	$T_0^{(0)}$	1
$K = 1$	T_{1u}	x/r	$\frac{1}{\sqrt{2}}(-T_1^{(1)} + T_{-1}^{(1)})$	J_x
		y/r	$\frac{i}{\sqrt{2}}(T_1^{(1)} + T_{-1}^{(1)})$	J_y
		z/r	$T_0^{(1)}$	J_z
$K = 2$	E_g	$\frac{1}{2}(3z^2 - r^2)/r^2$	$T_0^{(2)}$	$\frac{1}{2}\{3J_z^2 - J(J+1)\}$
		$\frac{\sqrt{3}}{2}(x^2 - y^2)/r^2$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(T_2^{(2)} + T_{-2}^{(2)})$	$\frac{\sqrt{3}}{2}(J_x^2 - J_y^2)$
	T_{2g}	$\sqrt{3}yz/r^2$	$\frac{i}{\sqrt{2}}(T_1^{(2)} + T_{-1}^{(2)})$	$\frac{\sqrt{3}}{2}(J_y J_z + J_z J_y)$
		$\sqrt{3}zx/r^2$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(-T_1^{(2)} + T_{-1}^{(2)})$	$\frac{\sqrt{3}}{2}(J_z J_x + J_x J_z)$
		$\sqrt{3}xy/r^2$	$\frac{i}{\sqrt{2}}(-T_2^{(2)} + T_{-2}^{(2)})$	$\frac{\sqrt{3}}{2}(J_x J_y + J_y J_x)$
$K = 3$	A_{2u}	$\sqrt{15}xyz/r^3$	$\frac{i}{\sqrt{2}}(-T_2^{(3)} + T_{-2}^{(3)})$	
	T_{1u}	$\frac{5}{2}(x^3 - \frac{3}{5}xr^2)/r^3$	$\frac{1}{4}(-\sqrt{5}T_3^{(3)} + \sqrt{3}T_1^{(3)} - \sqrt{3}T_{-1}^{(3)} + \sqrt{5}T_{-3}^{(3)})$	
		$\frac{5}{2}(y^3 - \frac{3}{5}yr^2)/r^3$	$-\frac{i}{4}(\sqrt{5}T_3^{(3)} + \sqrt{3}T_1^{(3)} + \sqrt{3}T_{-1}^{(3)} + \sqrt{5}T_{-3}^{(3)})$	
		$\frac{5}{2}(z^3 - \frac{3}{5}zr^2)/r^3$	$T_0^{(3)}$	
	T_{2u}	$\frac{\sqrt{15}}{2}x(y^2 - z^2)/r^3$	$\frac{1}{4}(\sqrt{3}T_3^{(3)} + \sqrt{5}T_1^{(3)} - \sqrt{5}T_{-1}^{(3)} - \sqrt{3}T_{-3}^{(3)})$	
		$\frac{\sqrt{15}}{2}y(z^2 - x^2)/r^3$	$-\frac{i}{4}(\sqrt{3}T_3^{(3)} - \sqrt{5}T_1^{(3)} - \sqrt{5}T_{-1}^{(3)} + \sqrt{3}T_{-3}^{(3)})$	
$\frac{\sqrt{15}}{2}z(x^2 - y^2)/r^3$		$\frac{1}{2}(T_2^{(3)} + T_{-2}^{(3)})$		

$K = 4$	A_{1g}	$\frac{5\sqrt{7}}{4\sqrt{3}}(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4)/r^4$	$\frac{1}{12}(\sqrt{30}T_4^{(4)} + 2\sqrt{21}T_0^{(4)} + \sqrt{30}T_{-4}^{(4)})$
	E_g	$\frac{7\sqrt{15}}{6}[z^4 - \frac{x^4 + y^4}{2} - \frac{6}{7}\{z^2 - \frac{1}{2}(x^2 + y^2)\}r^2]/r^4$	$-\frac{1}{12}(\sqrt{42}T_4^{(4)} - 2\sqrt{15}T_0^{(4)} + \sqrt{42}T_{-4}^{(4)})$
		$\frac{7\sqrt{5}}{4}[x^4 - y^4 - \frac{6}{7}(x^2 - y^2)r^2]/r^4$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}(T_2^{(4)} + T_{-2}^{(4)})$
	T_{1g}	$\frac{\sqrt{35}}{2}yz(y^2 - z^2)/r^4$	$-\frac{i}{4}(T_3^{(4)} + \sqrt{7}T_1^{(4)} + \sqrt{7}T_{-1}^{(4)} + T_{-3}^{(4)})$
		$\frac{\sqrt{35}}{2}zx(z^2 - x^2)/r^4$	$\frac{1}{4}(T_3^{(4)} - \sqrt{7}T_1^{(4)} + \sqrt{7}T_{-1}^{(4)} - T_{-3}^{(4)})$
		$\frac{\sqrt{35}}{2}xy(x^2 - y^2)/r^4$	$\frac{i}{\sqrt{2}}(-T_4^{(4)} + T_{-4}^{(4)})$
	T_{2g}	$\frac{7\sqrt{5}}{2}yz(x^2 - \frac{r^2}{7})/r^4$	$\frac{i}{4}(\sqrt{7}T_3^{(4)} - T_1^{(4)} - T_{-1}^{(4)} + \sqrt{7}T_{-3}^{(4)})$
		$\frac{7\sqrt{5}}{2}zx(y^2 - \frac{r^2}{7})/r^4$	$\frac{1}{4}(\sqrt{7}T_3^{(4)} + T_1^{(4)} - T_{-1}^{(4)} - \sqrt{7}T_{-3}^{(4)})$
		$\frac{7\sqrt{5}}{2}xy(z^2 - \frac{r^2}{7})/r^4$	$\frac{i}{\sqrt{2}}(-T_2^{(4)} + T_{-2}^{(4)})$

子に対する位相因子は $e^{i\kappa \cdot (n+d_m)}$ であるから，共鳴散乱についての結晶全体の散乱振幅は，(30)，(34)，あるいは(42)より，

$$F_{\text{reso}} = -\frac{e^2}{m_e c^2} \sum_{n,m} e^{i\kappa \cdot (n+d_m)} \sum_{\alpha,\beta} \varepsilon'_\alpha \varepsilon_\beta \sum_c \frac{m_e \omega_{ca}^3}{\omega} \left(f_{\alpha\beta}^{(m)} + \frac{1}{4} \sum_{\gamma,\delta} G_{\alpha\gamma,\beta\delta}^{(m)} k'_\gamma k_\delta \right) \quad (49)$$

$$F_{\text{reso}} = -\frac{e^2}{m_e c^2} \sum_{n,m} e^{i\kappa \cdot (n+d_m)} \left(\frac{m_e \Delta_{E1}^3}{\hbar^3 \omega} \frac{Z^{(E1)}(m)}{\hbar \omega - \Delta_{E1} + i\Gamma_{E1}/2} + \frac{m_e \Delta_{E2}^3}{\hbar^3 \omega} \frac{Z^{(E2)}(m)}{\hbar \omega - \Delta_{E2} + i\Gamma_{E2}/2} \right) \quad (50)$$

となる．原子散乱因子は原子ごとに定義される量なので，単位格子内での原子の番号を表す添字 m をつけた²³．ここで， $\sum_n e^{i\kappa \cdot n}$ からは $\delta(\kappa - \tau)$ という因子がでてきて，散乱ベクトル κ が逆格子ベクトル τ に等しいときに回折ピークが現れることを示す．その強度は単位格子内の原子 m についての散乱振幅の和，すなわち結晶構造因子の絶対値の2乗に比例する．

4 実験方法

[放射光施設] 共鳴 X 線散乱実験を行うためには，ターゲットにする元素の吸収端に X 線のエネルギーを合わせ，その周辺でエネルギーを変化させる必要がある．しかも，共鳴によって散乱強度が増大するとはいえ，観測される強度は格子による基本反射と比較して5桁以上小さいのがふつつである．したがって，エネルギー可変であり，かつ実験室の X 線より何桁も強い X 線ビームである必要がある．これを満たすため，実験は大型放射光施設で行う．放射光というのは，高エネルギーで運動する電子が磁場によって曲げられて，軌道の曲率中心のほうへ加速度を受けるときに，接線方向へ放射される電磁波のことである．この電磁波は，まず第1に大強度であり，また電波から X 線領域にまでおよぶ広大な連続スペクトルをもち，さらに軌道面内に電場ベクトルがある直線偏光ビームである，といった特徴を持っている．連続スペクトルの中からモノクロ結晶の Bragg 反射で希望のエネルギーを選択することで，入射 X 線のエネルギーを自由に変化させることができる．また，共鳴散乱の原子散乱因子は

²³(49) では原子散乱因子のほうに添字 m をつけて区別したが，それぞれの原子がもつ主轴に合わせて原子ごとに異なる座標軸をとり， ε と ε' のほうに添字をつけてもよい．後にでてくる DyB_2C_2 の例ではそのようにしている．これは座標軸の取り方の問題である．

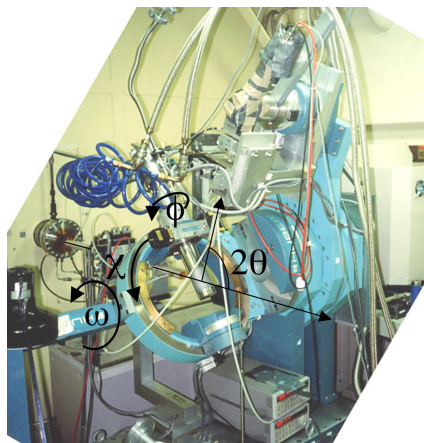


図 6: KEK, 放射光施設, BL-16A2 に設置されている 4 軸回折計 .

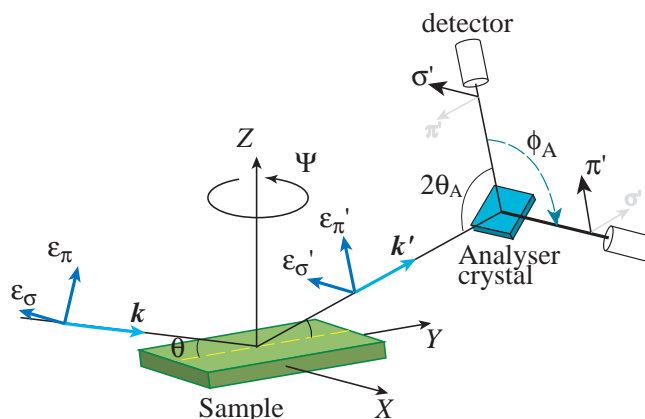


図 7: アナライザー結晶における $2\theta_A \approx 90^\circ$ の回折を使った偏光解析 . アナライザー結晶とディテクターとが k' を軸にして回転する .

テンソルで表されるので、本質的に散乱過程は X 線の偏光に強く依存する . この点で、入射ビームが直線偏光であり、また散乱の偏光依存性が測定可能であるということは、詳細な構造の議論や微視的な情報の抽出に大変強力な武器となる .

[4 軸回折計] 通常は図 6 のような 4 軸回折計を用いて実験を行う . 図に示すように、 ω 軸、 χ 軸、 ϕ 軸の 3 つの回転軸があり、 ω 軸の上に χ 軸、 χ 軸の上に ϕ 軸が固定されている . この 3 つの軸を使って試料を自在に回転させるのである . これら 3 軸と、散乱 X 線の方向にディテクターを備えるための 2θ 軸と合わせた 4 つの軸によって、逆格子空間を 3 次元的にスキャンできるようになっている . 2θ 軸を縦に振り上げるようにしてあるのは、まず垂直方向のビーム発散角のほうが水平面内よりも小さいために、縦振りのほうが角度分解能が高くなること、そして入射 X 線が水平面に偏光しているので、散乱面を垂直にとることによって入射ビームを σ 偏光にするためである . Thomson 散乱では偏光は変化せず、散乱振幅には $\epsilon \cdot \epsilon'$ の因子がつくので、 σ 偏光のときは散乱強度一定であるが、 π 偏光だと強度は $|\cos 2\theta|^2$ に比例して 2θ と共に小さくなってしまいうのである .

[アジマス角依存性] 試料を搭載した冷凍機は ϕ 軸に固定される . 図では ϕ 軸と散乱ベクトル $k - k'$ 、すなわち逆格子ベクトルとがだいたい一致している . ここで ϕ を回転させると、散乱ベクトル (逆格子ベクトル) を保ったまま結晶の方位だけを回転させることになり、アジマス角依存性の測定になる . ϕ 軸と逆格子ベクトルとがずれていると、 ϕ 軸を回転させたときに逆格子ベクトルが散乱ベクトルから外れてしまう . したがって、アジマス角依存性を測定するときには、あらかじめどの回折ピークの測定をするのかを決めておき、その逆格子ベクトルが ϕ 軸と平行になるように結晶をセットしなければならない²⁴ .

[偏光解析] 入射 X 線は水平面に偏光 (σ 偏光) しているが、これが試料に当たって共鳴散乱を起こした後、回折ピークとなって出てきた X 線がどのような偏光状態になっているかを調べるために、偏光解析装置が用いられる . 装置の模式図を図 7 に示す . σ 偏光なのか π 偏光なのかを判別するのにアナライザー結晶の格子基本 Bragg 反射を用いるのだが、そのときアナライザーでの散乱角 $2\theta_A$ が 90 度になるべく近くなるような反射面を使うのである . すると、回折強度は $(\epsilon \cdot \epsilon')^2$ に依存するので、たとえば図でディテクターの位置を $\phi_A = 0^\circ$ の位置に置いたとき、 σ 偏光の光はアナライザーで回折を起こしてディテクターに入るが、 π 偏光の光は $|\cos 2\theta_A|^2 = 0$ になってしまうために回折を起こすことができなくなり、アナライザーでカットされてしまう . また、 $\phi_A = 90^\circ$ の位置

²⁴結晶は手で置くので数度のずれはでてしまうが、それくらいであれば ω と χ を微調整することで逆格子ベクトルを散乱ベクトルに一致させることができる .

にディテクターをもってくると、こんどは σ 偏光の光が $|\cos 2\theta_A|^2 = 0$ のためにカットされ、 π 偏光の光だけが回折を起こしてディテクターに到達できる。このようにして散乱後の X 線の偏光を調べることができるのである。難しいのは、共鳴エネルギーが元素によって決まってしまうため、そのエネルギー（波長）の X 線がちょうど 90 度反射をおこすような面間隔をもつ適当な結晶を探してこなければならないことである。この弱点を補う新しい手法として、図 7 の YZ 面から外れた方向へ回折される X 線も測定できるような装置²⁵を用いて、散乱面を自在にとり、垂直散乱面から水平散乱面までの強度依存性を測定することで、偏光解析を可能にする方法が開発されている [19]。

5 実際の物質への適用例

5.1 DyB₂C₂ における四極子秩序と磁気秩序

5.1.1 実験結果

まずは f 電子系における四極子秩序の観測で共鳴 X 線散乱が最初に適用された典型物質 DyB₂C₂ について紹介しよう。DyB₂C₂ は正方晶の格子系に属しており、Dy³⁺ ($4f^9$, $J = 15/2$) の結晶場準位は 8 個の 2 重項に分裂する。本来どの準位も Kramers doublet であり、四極子の自由度はもたないはずであるが、 $T_Q = 24.7$ K で四極子秩序、 $T_N = 15.3$ K で磁気秩序を示すことが発見された [20]。 T_Q および T_N での放出エントロピーがそれぞれ $R \ln 4$ と $R \ln 2$ であることから、第 1 励起状態のエネルギーが極めて低く、基底状態と擬 4 重項を形成していることが四極子自由度の原因であると考えられており、最近実際に中性子非弾性散乱によってその強力な証拠が得られている [21]。

図 8 に結晶構造と磁気構造を示す。 c 軸方向に隣り合う Dy の磁気モーメントが互いに 90 度の角度をなすという、磁気相互作用だけでは考えにくい磁気構造になっているのが特徴で、これは四極子秩序の存在により磁気モーメントの方向がスピン軌道相互作用で制限されてしまったためであると考えられる。この磁気構造から予想される四極子秩序のモデルが図 9 である。これを共鳴 X 線散乱で観測するとどう見えるか。

まず、どの波数にピークが現れるかであるが、図 8 の四極子や磁気モーメントも含めた単位格子は結晶の単位格子と比べて c 軸方向に周期が 2 倍になっている。したがって c 軸の格子定数が 2 倍になったと考えて、指数で言うと $(0\ 0\ 1/2)$ のような l が半整数のところ Bragg ピークが現れるはずであり²⁶、実際に共鳴散乱ピークがそのような指数の位置に観測される [22, 23]。

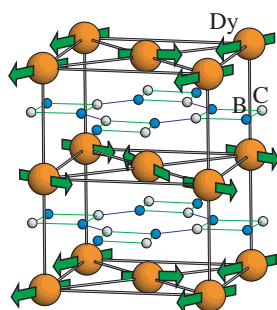


図 8: DyB₂C₂ の結晶構造と T_N 以下での磁気構造。

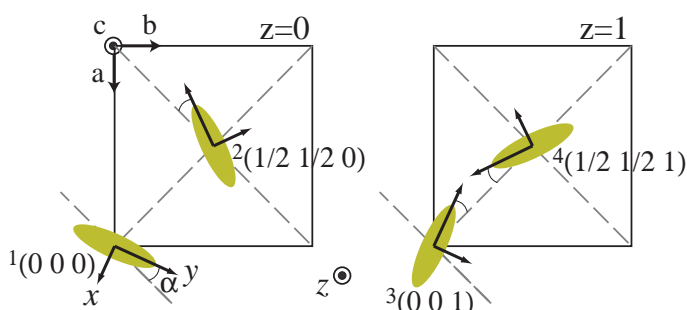


図 9: 四極子秩序のモデル。 $T < T_N$ で発生する磁気モーメントの向きを各々のイオンでの x 軸にとり、電荷分布は x 軸まわりに対称であるとする。図はそれを z 軸から見たもの。

²⁵ 図 7 でアナライザーの位置を Z 軸周りに回転させることができるような回折計が SPring-8 に設置されている。

²⁶ 整数で表されない指数をもつ Bragg 反射のことを、結晶格子よりも大きな単位格子を持つ構造からの Bragg 反射という意味で、超格子反射と呼ぶ。

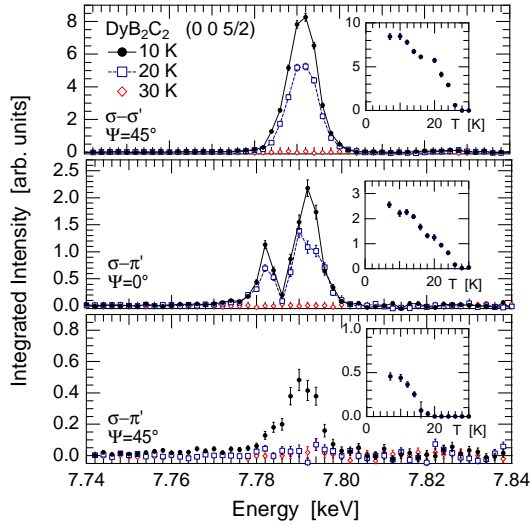


図 10: (0 0 5/2) 反射の入射エネルギー依存性．挿入図は 7.792 keV (main-edge) での強度の温度変化．

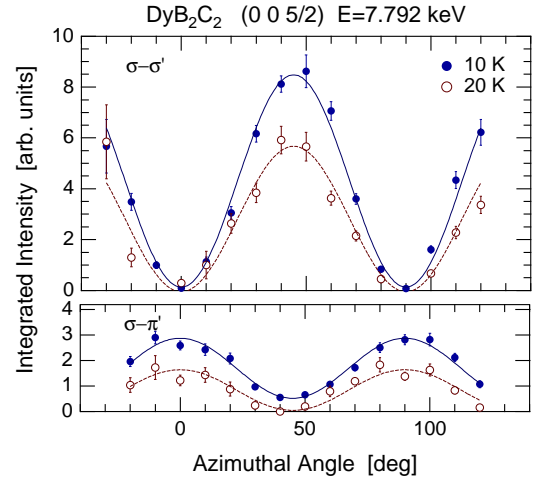


図 11: 7.792 keV (main-edge) での強度のアジマス角依存性．

図 10 は (0 0 5/2) 超格子反射の強度の入射エネルギー依存性である．アジマス角は、 k と k' の張る散乱面内に結晶の a 軸が来るときを $\Psi = 0^\circ$ と定義してある．まず、大きな共鳴ピークが 7.792 keV にあるのがわかる．これはちょうど Dy の L_{III} 吸収端に一致するので、E1 共鳴であると同定できる．このエネルギーでの強度の温度依存性が挿入図に示されており、それによると $\Psi = 45^\circ$ の σ - σ' 過程と $\Psi = 0^\circ$ の σ - π' 過程とが同様な温度変化を示して、 $T_Q = 25$ K 以上で強度が消える．従って、これらは四極子秩序を反映したピークであろうと推測できる．一方、 $\Psi = 45^\circ$ の σ - π' 過程では、強度が $T_N = 15$ K 以上で消えるので、磁気秩序を反映したものと推測できる．E1 共鳴ピークのアジマス角依存性を示したのが図 11 である．また、図 10 を見ると、 $\Psi = 0^\circ$ の σ - π' 過程の共鳴ピークは明らかに 2 つに分裂しており、7.782 keV にもピークが見える．これは E1 から約 10 eV 低いことから、E2 共鳴ではないかと推測される．ただしこのピークは σ - σ' 過程でははっきり見えない．

5.1.2 モデル計算

以上が実験結果であるが、これが図 9 のモデルで説明できるかどうか検証するのが次のステップである [24]．そのために、図 9 の単位格子内にある 4 つの Dy イオンそれぞれによる共鳴散乱の散乱振幅を、E1 の場合は (32) や (45)、E2 の場合は (34) や (46) を用いて計算し、それらを (49) のように $\sum_m e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_m}$ を付けて足し合わせた結晶構造因子を求める．今、 DyB_2C_2 では (0 0 5/2) 反射を観測しているので、図 5 の XYZ 座標は、 X が a 軸、 Y が b 軸、 Z が c 軸に一致するようにとればよい．次に X 線ベクトル (40) にアジマス角回転 (41) を施し、さらにそれを図 9 に示されている各 Dy イオンの座標軸 xyz に対する表記に変換する．それには、(40) を Z 軸回りに、Dy(1) については $-45 + \alpha$ 度、Dy(2) については $135 - \alpha$ 度、Dy(3) については $45 + \alpha$ 度、Dy(4) については $-135 - \alpha$ 度、回転させればよい．各イオンの主軸 u をそれぞれの x 軸にとれば、4 つの Dy の原子散乱因子はみな同じで、それと掛け合わせられる X 線ベクトルがそれぞれで異なるものになる．(32) を使って E1 共鳴に対する結晶構造因子を計算すると、

$$F_{\sigma\sigma'}^{(E1)} = -\frac{e^2}{m_e c^2} \frac{m_e \Delta_{E1}^3}{\hbar^3 \omega} \frac{2d_2 \cos 2\alpha \sin 2\Psi}{\hbar\omega - \Delta_{E1} + i\Gamma/2} \quad (51)$$

$$F_{\sigma\pi'}^{(E1)} = -\frac{e^2}{m_e c^2} \frac{m_e \Delta_{E1}^3}{\hbar^3 \omega} \frac{2d_2 \cos 2\alpha \cos 2\Psi \sin \theta + 2\sqrt{2}id_1 \sin \alpha \sin \Psi \cos \theta}{\hbar\omega - \Delta_{E1} + i\Gamma/2} \quad (52)$$

となる．ここで Δ_{E1} は E1 遷移の共鳴エネルギーであり，中間状態は $5d$ ということだけでひとくくりにして考えている．結局，(0 0 5/2)E1 共鳴反射の結果は非常にシンプルにこの 2 つの式で表されることになり，実際にこれで実験結果を非常によく再現できる．まず， σ - σ' 過程の強度は $|\sin 2\Psi|^2$ に比例することになり，これが実験とよく一致する．また式の係数が d_2 であることから，これは四極子を反映した信号であると言える．次に， σ - π' 過程では，係数が d_2 の部分の強度は $|\cos 2\Psi|^2$ に比例する．実験結果は $T_Q > T > T_N$ の 20 K では確かにそうになっている．この相では四極子秩序だけなので， $d_2 \neq 0$ であるが $d_1 = 0$ なのである． $T < T_N$ では $d_1 \neq 0$ になるので， $|\sin \Psi|^2$ に比例する部分加わる．しかしモーメントの向きが 90 度異なるドメインが存在するので， $|\cos \Psi|^2$ に比例する部分も存在し，両者をあわせると一定値になる． $T < T_N$ で $\Psi = 45^\circ$ のところが少しかさ上げされているのは，この磁気散乱が加わったためであると言える．

$\Psi = 0^\circ$ の σ - π' 過程で見えている E2 共鳴のほうも，(34) に原子モデルを当てはめて解析してみると，E1 共鳴と同様，四極子による信号強度が $|\cos 2\Psi|^2$ に比例するという結果になり，実験結果と矛盾しない．しかし，パラメータの数が増えて解釈が困難になってくるので，ここではテンソル演算子を用いた解析をしたほうが見通しがよくなる．偶数階テンソルについての構造因子を計算すると²⁷，E1 については，

$$F_{\sigma\sigma'}^{(E1)} = -\frac{A \sin 2\Psi \cos 2\alpha \langle T_2^{(2)} \rangle_{5d}}{E - \Delta_{E1} + i\Gamma_{E1}/2} \quad (53)$$

$$F_{\sigma\pi'}^{(E1)} = \frac{A \cos 2\Psi \sin \theta \cos 2\alpha \langle T_2^{(2)} \rangle_{5d}}{E - \Delta_{E1} + i\Gamma_{E1}/2} \quad (54)$$

となり，これは (51) および (52) で d_2 を $\langle T_2^{(2)} \rangle_{5d}$ に置き換えたものと同じである．E2 については，

$$F_{\sigma\sigma'}^{(E2)} = -\frac{B \sin 2\Psi \sin^2 \theta \cos 2\alpha \{3\sqrt{2} \langle T_2^{(2)} \rangle_{4f} - \sqrt{11} \langle T_2^{(4)} \rangle_{4f}\}}{E - \Delta_{E2} + i\Gamma_{E2}/2} \quad (55)$$

$$F_{\sigma\pi'}^{(E2)} = -\frac{B \cos 2\Psi \sin \theta \cos 2\alpha \{3\sqrt{2} \langle T_2^{(2)} \rangle_{4f} (3 - 4 \sin^2 \theta) + \frac{\sqrt{11}}{2} \langle T_2^{(4)} \rangle_{4f} (1 + \sin^2 \theta)\}}{E - \Delta_{E2} + i\Gamma_{E2}/2} \quad (56)$$

となる．ここで， A と B は (45) や (46) にでてくる還元行列要素などの各種定数因子からなる正の定数であると考えてよい．ここで $\langle T_2^{(2)} \rangle$ などのテンソル量は，図 9 のように原子での局所座標 xyz を定義したときのものであり， $\langle T_2^{(2)} \rangle$ は $(x^2 - y^2)$ 型の四極子， $\langle T_2^{(4)} \rangle$ は $\{x^4 - y^4 - \frac{6}{7}(x^2 - y^2)r^2\}$ 型の十六極子に比例した，いずれも E_g 規約表現に属する物理量である²⁸．E1 の場合は $5d$ 軌道のテンソル，E2 の場合は $4f$ 軌道のテンソルを観測しているのので，それを示す添字が付けられている．この計算結果から，E2 過程のアジマス角依存性も E1 過程と全く同じであることがわかる．実験結果も確かにそのようになっている．

5.1.3 E1-E2 の干渉とテンソルの符号の関係

以上で実験結果が一通り説明できたが，しかし，図 10 をよく見ると， σ - π' では E1 と E2 がはっきりと分離して見えているのに対して， σ - σ' では E2 があるのかどうかよく見えない．この原因を考察するのに，テンソル演算子を用いた表式 (53)–(56) は大変参考になる．1 つの説として，十六極子による効果である，という解釈がある [26]．E2 の σ - σ' の式 (55) を見ると， $\langle T_2^{(2)} \rangle_{4f}$ と $\langle T_2^{(4)} \rangle_{4f}$ とが引き算で打ち消し合っているのに対して， σ - π' の式 (56) では， $\langle T_2^{(2)} \rangle_{4f}$ と $\langle T_2^{(4)} \rangle_{4f}$ とが足し算で強め合っている．確かにこれでも説明は可能である．しかし，図 10 をよく見ると， σ - π' のスペクトルは E1 と E2 の間で急激に減少し，鋭く折れ曲がっている．強度が一度消失しているかのようである．これは，E1 の共鳴ピークと E2 の共鳴ピークが干渉していることを示しているのではないだろうか．E1 と E2 の共鳴散乱を同時に考えると，散乱強度は次の散乱振幅の絶対値の 2 乗に比例する．

$$F_{\lambda\lambda'} = \frac{F_{\lambda\lambda'}^{(E2)}}{\hbar\omega - \Delta_{E2} + i\Gamma_{E2}/2} + \frac{F_{\lambda\lambda'}^{(E1)}}{\hbar\omega - \Delta_{E1} + i\Gamma_{E1}/2} \quad (57)$$

²⁷奇数階テンソルについては，1 階は (52) の d_1 項と同じであるし，3 階（八極子）は表式がやや複雑になり，比較対象になる実験結果がまだないので，ここでは述べない．

²⁸ $(x^2 - y^2)$ 型の四極子は，正確には $(\langle T_2^{(2)} \rangle + \langle T_{-2}^{(2)} \rangle)/\sqrt{2}$ ， $\{x^4 - y^4 - \frac{6}{7}(x^2 - y^2)r^2\}$ 型の十六極子は，正確には $(\langle T_2^{(4)} \rangle + \langle T_{-2}^{(4)} \rangle)/\sqrt{2}$ と表されるが，ここでは $\langle T_2^{(2)} \rangle = \langle T_{-2}^{(2)} \rangle$ ， $\langle T_2^{(4)} \rangle = \langle T_{-2}^{(4)} \rangle$ なので，式には片方の球テンソル成分だけが書かれている．

ここで問題になるのは $F_{\lambda\lambda'}^{(E1)}$ と $F_{\lambda\lambda'}^{(E2)}$ の符号であり、これが同じか逆かで、絶対値の2乗にしたときの振る舞いが全く異なるのである。同符号である場合は Δ_{E1} と Δ_{E2} の間が急激に落ち込み鋭く折れ曲がるのに対して、逆符号である場合は両ピークの境界はただらとして明瞭ではなくなる。おそらく実験で観測されているのはこの干渉効果であると思われる [27]。2階テンソルだけを考慮して4階テンソルは無視すると、 $\sigma\text{-}\sigma'$ については (53) と (55) より、 $F_{\sigma\sigma'}^{(E1)}$ と $F_{\sigma\sigma'}^{(E2)}$ の先頭についている符号はどちらもマイナスであるから、これらの符号が逆になるためには、 $\langle T_2^{(2)} \rangle_{5d}$ と $\langle T_2^{(2)} \rangle_{4f}$ の符号が逆でなければならないことになる。また、 $\sigma\text{-}\pi'$ については (54) と (56) より、 $F_{\sigma\pi'}^{(E1)}$ と $F_{\sigma\pi'}^{(E2)}$ の先頭についている符号は逆であるから、これらの符号が同じになるためには、やはり $\langle T_2^{(2)} \rangle_{5d}$ と $\langle T_2^{(2)} \rangle_{4f}$ の符号が逆でなければならないことになる。この考察から、 $\langle T_2^{(2)} \rangle_{5d}$ と $\langle T_2^{(2)} \rangle_{4f}$ の符号が逆であるということ、すなわち、4f の電荷分布の伸びる方向と 5d の電荷分布の伸びる方向が互いに直交しているという結論が導かれる²⁹。

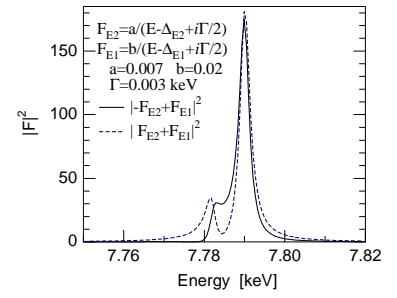


図 12: $F = \pm 0.007 / (\hbar\omega - \Delta_{E2} + i\Gamma/2) + 0.02 / (\hbar\omega - \Delta_{E1} + i\Gamma/2)$ のときの $|F|^2$ の振る舞い。実線は負符号の場合、破線は正符号の場合。

5.2 $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ の IV 相と八極子秩序の観測

CeB_6 は Ce イオンと B_6 八面体が CsCl 型の構造をなす立方晶化合物であり、 Γ_8 基底状態により四極子秩序を起こす物質として有名である。共鳴 X 線散乱実験も行われており、以前は中性子回折で観測される磁場誘起反強磁性秩序をもって無磁場での四極子秩序の証拠としてきたのが [29]、共鳴 X 線散乱で無磁場でも $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ の波数位置に回折ピークが観測されたことで、より直接的な証拠が得られている [30, 31]。しかし、アジマス角依存性の測定がまだ行われておらず、秩序変数になっている四極子の対称性の議論にまでは至っていない。また、非共鳴 X 線回折の信号も同じ波数位置に観測されており、これは AFQ 秩序で異方的になった 4f 電荷分布からの Thomson 散乱を観測したものとされている [32, 33]。

CeB_6 については、10 年ほど前までは Γ_8 の波動関数を持つ電気四極子と磁気双極子の 2 種類の自由度を考慮することで物性を議論していたが、それでは不十分で、最近では、より高次の多極子まで考慮することが重要であるとの認識が深まっている。 Γ_8 -4 重項が持ちうる自由度は全部で $4 \times 4 - 1 = 15$ 個、規約表現で分類すると、1 階テンソルは $T_{1u}(\Gamma_{4u})$ 、2 階テンソルは $E_g(\Gamma_{3g})$ と $T_{2g}(\Gamma_{5g})$ 、3 階テンソルは $A_{2u}(\Gamma_{2u})$ と $T_{1u}(\Gamma_{4u})$ と $T_{2u}(\Gamma_{5u})$ があり、すべてのランクが物性に影響を及ぼす役割を担っている。 CeB_6 の反強四極子秩序 (AFQ) 相、いわゆる II 相では、3 階テンソル (磁気八極子) が磁場中で誘起され、それをきちんと考慮することが大変重要であった [34]。

八極子まで考慮する必要はあるが、 CeB_6 の秩序変数は四極子であり、その上に磁気双極子や八極子が磁場によって誘起されるとの考え方で各種物性が説明される。一方、Ce を La で置換していくと、四極子秩序の転移温度は低下し、磁気転移温度とクロスする濃度 75% 以下になったところで、突如、II 相とは様相が全く異なる非常に奇妙な相が現れる。IV 相と名付けられているこの相の秩序変数は一体何なのか、長年の謎であった。図 13 に、この IV 相に関係する各種基礎物性の概略をまとめて示す [35, 36, 37, 38]。帯磁率がカスプを示すことから、なんらかの磁気秩序相ではないかと考えられるが、中性子回折に回折ピークは全く現れない [39]。弾性定数 C_{44} が巨大なソフト化を示すこと、その歪みに相当する自発歪みが現れることから、強四極子秩序ではないかとも考えられる。それなら 2 重項が基底状態に残るはずであるが、比熱からは IV 相の転移温度でかなりのエントロピーを放出しており、矛盾する。また、I 相での C_{44} の温度変化は、 CeB_6 と同様、反強四極子相互作用による Curie-Weiss 則に従ったソフト化を示しており、突如強四極子秩序が発生する根拠が見いだせない。

この謎に対する非常に有力な解釈が久保-倉本によって提出され、それによれば、秩序変数は八極子であると考えられることで各種物性がうまく説明される [40]。 $T_{2u}(\Gamma_{5u})$ 型の八極子が反強的に秩序化することで、同時に $T_{2g}(\Gamma_{5g})$ 型の四極子が Ferro 的に誘起され、これが C_{44} の巨大なソフト化と自発歪みを引き起こしているという筋書きで

²⁹ $(0 \ 0 \ 5/2)$ 反射では 2 階テンソルと 4 階テンソルが全く同じアジマス角依存性を示すので、どちらの説も否定できないが、 $(3 \ 0 \ 3/2)$ 反射の実験から、4 階テンソルは無視してよいことがわかる [28]。ただし、共鳴散乱の信号に 4 階テンソルの効果は現れていないということであって、4 階テンソルは存在しているはずである [28]。

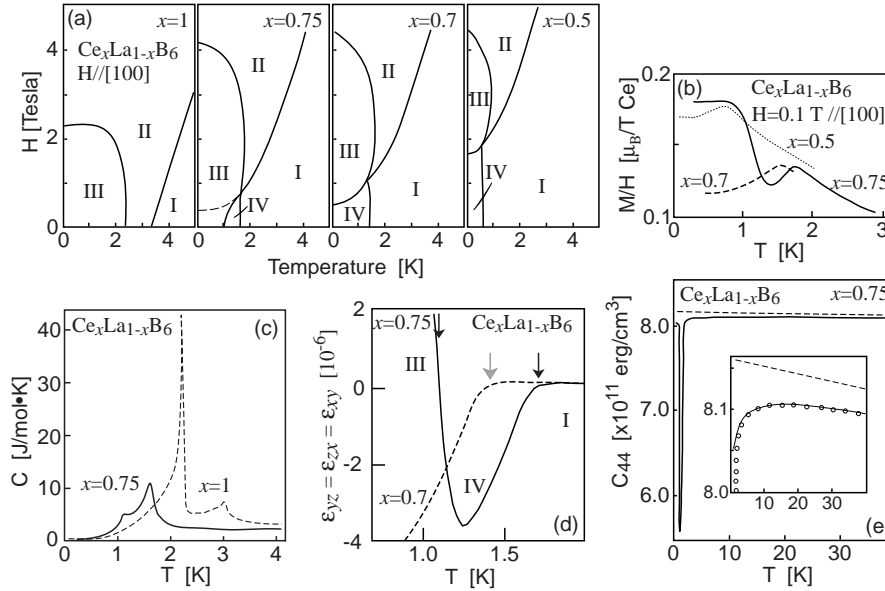


図 13: $Ce_xLa_{1-x}B_6$ の物性の概略図 . (a) 磁気相図の濃度依存性 [35] . (b) 帯磁率 [35] . (c) 比熱 [36, 37] . (d) 熱膨張率から求めた自発歪み [38] . (e) 弾性定数 C_{44} の温度依存性 . 点線は f 電子がない場合 [37] .

ある . 帯磁率のカスプも説明できる . 八極子秩序ならば時間反転対称性が破れているはずであるが , μ SR の実験結果はそれを示している [41] .

この八極子秩序を共鳴 X 線散乱で観測したという報告が最近なされた [42] . 実験は $x = 0.7$ の濃度の試料で行われており , この濃度では最低温度まで IV 相が続く . ($\frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2}$) 反射で測定された実験結果を , 図 14 に示す . まず , IV 相である $T = 1$ K でのエネルギー依存性を見ると , $\sigma-\pi'$ では E1 と E2 の両方で共鳴ピークが観測されているのに対し , $\sigma-\sigma'$ では E2 にしかピークが現れていない . E1 は $\sigma-\pi'$ だけであり , $\sigma-\sigma'$ がないということは , 表 2 より , $5d$ に誘起されているのは磁気双極子だけであり , 四極子は誘起されていないことを示している . もし $4f$ 軌道に波数ベクトル ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) の AFQ が存在していれば , $5d$ にそれが反映され , E1 の $\sigma-\sigma'$ が観測されるはずであるが , それはない . E2 では , 1 階から 4 階までの $4f$ 軌道のテンソル量がどちらの偏光にも寄与する . しかし今 , 2 階テンソルの存在が否定されたので , それと同じ規約表現に属する 4 階テンソルも同時に否定される³⁰ . 従って , E2 の共鳴ピークを出している秩序変数として考えられるのは , 磁気双極子と八極子のうちの一方か両方かということになる .

Mannix らの論文 [42] では $T_{1u}(\Gamma_{4u})$ 型の八極子を仮定してアジマス角依存性を説明しているが , これでは同じ規約表現 T_{1u} の磁気双極子が必ず誘起されているはずであり , 中性子回折で磁気秩序が見えないという実験結果と矛盾してしまう . 久保-倉本の論文では $T_{2u}(\Gamma_{5u})$ 型であるとされており , このモデルに基づいたアジマス角依存性の計算が楠瀬によってなされ , 実験結果をよく再現している [43] . それによれば , $\sigma-\sigma'$ の 60° 周期 , $\sigma-\pi'$ の 120° 周期のアジマス角依存性は , 主に観測しているドメインが違うことを反映している . つまり , T_{2u} 型八極子秩序の $[111]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$, $[\bar{1}11]$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ を主軸とする 4 つのドメインのうち , $\sigma-\sigma'$ では散乱ベクトル ($\frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2}$) と平行な $[111]$ ドメインからの信号が他のドメインからの信号よりもずっと強く , 逆に $\sigma-\pi'$ では他の 3 つのドメインからの信号が $[111]$ ドメインからの信号よりもずっと強いために , このようなアジマス角依存性になる .

不思議なのは , E2 の信号強度は IV 相の転移温度で消失するのに対して , E1 の信号は転移温度以上でも観測さ

³⁰4 階テンソルには A_{1g} , E_g , T_{1g} , T_{2g} の規約表現で分類される計 9 成分がある . Ce^{3+} の Γ_8 は 3 階テンソルまでの自由度で尽きると言ったが , それは独立な自由度としてであって , 2 階テンソルの同じ規約表現 E_g あるいは T_{2g} が有限になれば , 同時に 4 階テンソルも必然的に現れる . 例えば文献 [33] で , AFQ の異方的電荷分布による散乱強度の波数依存性をフィットするのに 4 階テンソルを必要としているのは , そういう理由による .

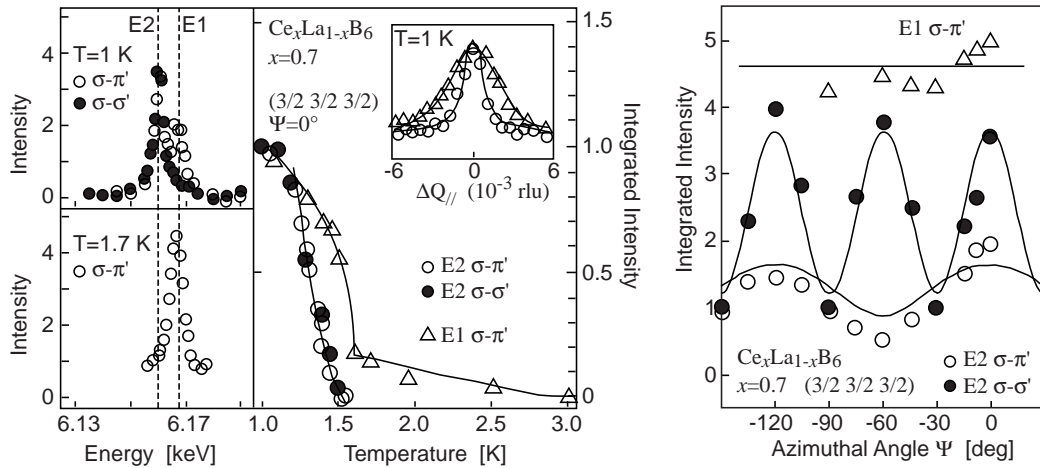


図 14: $\text{Ce}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{B}_6$ の共鳴 X 線散乱 [42] . Ce の L_{II} 吸収端を使用 . 散乱ベクトルは $(\frac{3}{2} \frac{3}{2})$ で $[1 \ 1 \ \bar{2}]$ が散乱面内にあるときが $\Psi = 0^\circ$. 縦軸は任意スケール .

れていることである . IV 相に入って八極子が秩序化すると , こちらも一緒に強度が増大するという意味で , 八極子の発生に伴って $5d$ に誘起された双極子と考えるのが妥当だが , なぜ転移温度以上でも見えるのか , なぜ転移温度直下での強度の立ち上がり E2 よりも急峻なのか , などよくわからない . また , 図 14 左の挿入図に示されているように , E2 のピークプロファイルはシャープで長距離秩序になっていると考えてよいのに対し , E1 のプロファイルはブロードで , $200 \sim 300 \text{ \AA}$ の相関長しかない点も着目しておくべき点である .

5.3 NpO_2 における八極子秩序

NpO_2 は立方晶 CaF_2 型の構造を持つ絶縁体である . Np は fcc 格子をなしており , 酸素は Np 四面体の中心 $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ の位置にある . 局在磁性と考えてよく , $5f^3$ の磁性体である . 図 15 に帯磁率と比熱の結果を示す [44, 45] . これを見ると明らかに磁気秩序が起きているようであるが , $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ のときと同様 , 中性子回折では何の磁気回折ピークも現れない . Np 核位置の内部磁場を観測できるはずの Mössbauer 効果でも , 転移温度以下でスペクトルが分裂するようなことは起きていない [46] . わずかに線幅が広がることから , 磁気モーメントは存在するとしても $0.02\mu_B$ 以下であると見積もられた . 一方 , μSR では , 転移温度以下で振動が観測され , 時間反転対称性が破れていることがわかった . しかし , 反強磁性秩序にしてはモーメントが小さすぎ , 比熱の大きな飛びと矛盾するので , 何の秩序なのかは謎のままであった . 実はこれも単純な磁気双極子の秩序ではなく , その詳細がわかったのはごく最近のことである .

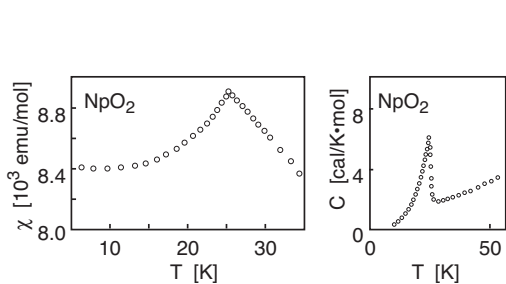


図 15: NpO_2 の帯磁率と比熱 [44, 45] .

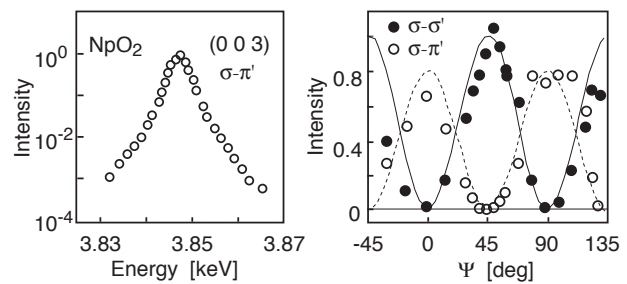


図 16: NpO_2 の共鳴 X 線散乱 [47] .

NpO_2 の結晶場準位は $\Gamma_8^{(2)}$ が基底状態で、第 1 励起状態が $\Gamma_8^{(2)}$ (50 meV)、第 2 励起状態が Γ_6 (~220 meV) である。第 1 励起状態のエネルギーが高いので、低温では基底状態の $\Gamma_8^{(2)}$ だけを考えればよい。従って、考慮すべき多極子自由度は、 $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ の Γ_8 と同様、 $T_{1u}(\Gamma_{4u})$ の双極子、 $E_g(\Gamma_{3g})$ と $T_{2g}(\Gamma_{5g})$ の四極子、そして $A_{2u}(\Gamma_{2u})$ と $T_{1u}(\Gamma_{4u})$ と $T_{2u}(\Gamma_{5u})$ の八極子の 15 個である。

秩序の詳細は Np の M_{IV} 吸収端で行われた共鳴 X 線散乱により明らかになった。図 16 に (003) 共鳴反射のエネルギー依存性とアジマス角依存性の概略を示す。観測されている共鳴は E1 共鳴である。 M_{IV} 吸収端なので、 $3d \leftrightarrow 5f$ の遷移を使っており、直接 $5f$ のテンソル量を観測していると考えてよい。アジマス角依存性で σ - σ' と σ - π' の両方が観測されていることから、電気四極子が現れていることがわかる。アジマス角依存性をフィットしている曲線は、 $q = (100)$ による triple- q の反強四極子構造、図 17 (c) の矢印方向を主軸とする Γ_5 型四極子の秩序、を仮定した場合のものであり、非常によく再現できている。従って、共鳴 X 線散乱からは、 Γ_5 型四極子の triple- q の反強秩序構造が生じているとすることができる。

しかし、四極子秩序では、帯磁率の明瞭なカスプや、 μSR で観測されている時間反転対称性の破れなどが説明できない。磁気双極子は中性子や Mössbauer で観測されていないので考えにくい。すると秩序変数として残る可能性は八極子になる。有限の Γ_5 型四極子が誘起されるような八極子といえば、 $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ のときと同様、 $T_{2u}(\Gamma_{5u})$ である。ただし、 $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ のときは、八極子の主軸が 1 つの [111] 方向に定まった、colinear な構造であったため、それに誘起されて生じる Γ_5 型四極子は、すべて同じ方向を主軸とする Ferro 的な構造となり、結果的に自発歪みや C_{44} の巨大なソフト化が観測された。 NpO_2 では、八極子の主軸が [111] 方向である点では同じだが、fcc 格子の 4 サイトでその向きがすべて異なる triple- q 構造をとっており、そのため八極子に誘起される形で現れる四極子の秩序も triple- q 構造になり、格子歪みは生じない。秩序構造が異なるだけで、八極子が秩序変数となり四極子を伴うという構図は、 $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ と全く同様である。

観測の立場からすると、 $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ の共鳴 X 線散乱では E2 共鳴を観測したので、これは直接 $4f$ の八極子を観測していると考えられるが³¹、 NpO_2 では $4f$ に誘起された四極子秩序を E1 共鳴で観測しているのであって、背景にある八極子秩序を直接捉えているわけではない。最近、徳永らにより、NMR の実験結果が報告されたが [48]、これも八極子秩序を背景に、磁場で誘起された双極子による超微細場を観測しているらしく、八極子からの信号を直接捉えているわけではない。その意味では、八極子を持ち出してくる議論にほとんど隙はないが、どちらもまだ間接的な観測であるとも言える。共鳴 X 線散乱で E2 を観測するか³²、精度を上げた中性子回折実験³³ に期待したい。

multi- q 構造について

ここで出てきた multi- q 構造とは何であるか、説明しておこう。 NpO_2 では、triple- q の四極子秩序ということだったが、磁気構造の場合について説明するのが解りやすいと思われる。まず、一般に、単位格子内に複数の磁性原子がある場合、位置ベクトル r にある単位格子内の d 番目の原子の磁気モーメント $\mu_d(r)$ は次のように表される。

$$\mu_d(r) = \sum_{q_j} \{ m_{jd} \cos(q_j \cdot r + \varphi_d) + m'_{jd} \sin(q_j \cdot r + \varphi_d) \} \quad (58)$$

ここで q_j は磁気秩序を記述する波数ベクトルであり、複数個あってもよいとする。 j はその番号である。 m_{jd} と m'_{jd} は互いに直交するベクトルで、波数ベクトルと原子ごとにそれぞれ定義される。 φ_d は異なる原子の間での位相関係を記述するのに必要である。

複数個ある q_j は、互いに逆格子ベクトルで結びつけることのできない波数ベクトルの集合である。例えば単純立方格子では、 $\frac{2\pi}{a}$ を単位として、 $q = (\frac{1}{2}00)$ と $(0\frac{1}{2}0)$ と $(00\frac{1}{2})$ の 3 つの反強磁性波数ベクトルは対称性の上で等

³¹考えられる、という断定を避ける表現にしてあるのは、6.16 keV の pre-edge ピークが本当に E2 か、という同定が、その可能性は非常に高いが、分光学的立場から証拠を提示するのは難しい、というニュアンスを含ませるためである。周りのイオンや伝導電子との混成で、 d 対称性をもった中間状態ができていて、そこに遷移しているのだとすると、共鳴エネルギーは違っても E1 である。ただ、八極子秩序を仮定したアジマス角依存性の計算が実験をよく再現しているの、今の場合は E2 と考えて間違いはなさそうである。

³²E2 が見えるかどうかはやってみなければわからない。

³³八極子の場合、波数ゼロでは強度ゼロになるが、有限の波数では強度が出るはずである。

価であるが、互いに逆格子ベクトルでは結びつけられない異なるベクトルである。格子を白丸と黒丸で塗り分けると、 $(\frac{1}{2}00)$ は $[100]$ 方向、 $(0\frac{1}{2}0)$ は $[010]$ 方向、 $(00\frac{1}{2})$ は $[001]$ 方向に周期が 2 倍になっており、これら 3 構造は異なる構造になっている。このようなベクトルの集合が multi- q 構造の要素となり得る。一方、 $q = (\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ の反強磁性の場合、 $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ と $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ と $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ も等価であるが、互いに逆格子ベクトルで結びつけられてしまうために、multi- q 構造の要素にはなれない。これらは全く同じベクトルであると見なされるのである。白黒格子を作ってみると一目瞭然であるが、 $[111]$, $[\bar{1}11]$, $[1\bar{1}1]$, $[11\bar{1}]$ のどの方向に周期を 2 倍にしても、結果的に区別できない同じ構造 (NaCl 格子) ができあがってしまう。

fcc 格子における $q = (100)$ の反強磁性では、 (010) と (001) も等価であり、multi- q 構造の要素となり得る。 q がブリルアンゾーン境界にあり、また、ちょうど逆格子ベクトルの半分に一致するとき、 $q \cdot r = n\pi$ (n は整数) になる。更に、基本単位格子に原子が 1 個しかないとする³⁴、 d の区別はなくなる。このような場合、(58) の第 2 項は必要なくなり、単純に、

$$\mu(\mathbf{r}) = \sum_{q_j} \mathbf{m}_j \cos(\mathbf{q}_j \cdot \mathbf{r}) \quad (59)$$

と表される。この式を基に記述される磁気構造は様々であるが、その中から代表的な例を図 17 に示した。(a) は $q = (100)$, $m = [100]$ として記述される、縦波の single- q 構造である。 $q \parallel m$ なので縦波と呼ぶ。この構造が実現する場合、 $q = (010)$, $m = [010]$ と $q = (001)$, $m = [001]$ の 2 つの構造も同等であり、普通はドメインとして同時に出現する。(b) は $q_1 = (100)$, $m_1 = [100]$, $q_2 = (010)$, $m_2 = [010]$ として記述される、縦波の double- q 構造である。最大の特徴は、磁気モーメントが互いに平行でない、non-colinear 構造になってしまう点である。この場合は、 $q_1 = (100)$, $m_1 = [100]$, $q_2 = (001)$, $m_2 = [001]$ のドメインと $q_1 = (010)$, $m_1 = [010]$, $q_2 = (001)$, $m_2 = [001]$ のドメインも同時に出現する。(c) は $q_1 = (100)$, $m_1 = [100]$, $q_2 = (010)$, $m_2 = [010]$, $q_3 = (001)$, $m_3 = [001]$ として記述される、縦波の triple- q 構造である。この構造が実現した場合、ドメインはこれ 1 つしかない。

(d)(e)(f) は $q \perp m$ となっている横波構造である。(d) は $q = (100)$, $m = [001]$ で記述される single- q 構造である。縦波構造との違いは、磁気モーメントの向きが異なるドメインも出てくる点である。(d) では $m = [010]$ も同等であり、ドメインを形成する。 q が 3 通り、 m がそれぞれ 2 通り可能なので、全部で 6 個のドメインができあがる。(e) は $q_1 = (010)$, $m_1 = [100]$, $q_2 = (001)$, $m_2 = [010]$ で記述される、横波の double- q 構造である。 q の選び方が 3 通り、 m の選び方がそれぞれの q の組に 3 通りずつあるので、計 9 個のドメインができる。(f) は

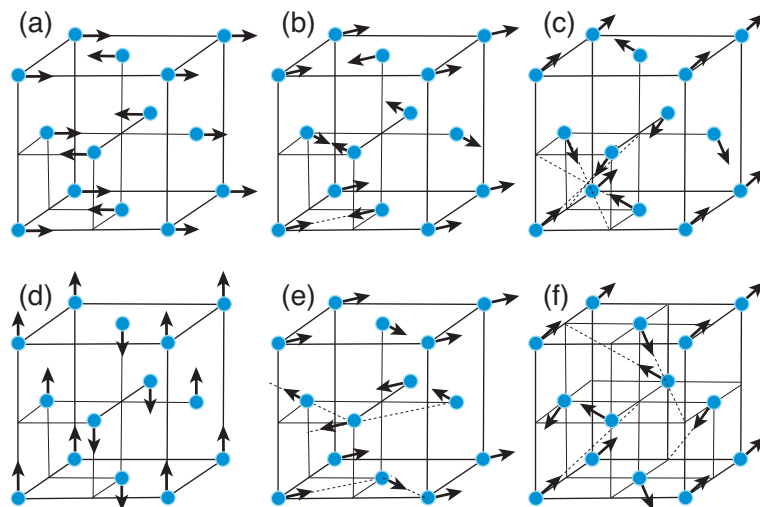


図 17: fcc 格子における $q = \frac{2\pi}{a}(1\ 0\ 0)$ 反強磁性秩序で起こり得る multi- q 構造。(a)(d) は single- q , (b)(e) は double- q , (c)(f) は triple- q 。また、(a)(b)(c) は縦波、(d)(e)(f) は横波である。

³⁴fcc の基本単位格子は $\mathbf{a}_1 = (\frac{a}{2}\frac{a}{2}0)$, $\mathbf{a}_2 = (\frac{a}{2}0\frac{a}{2})$, $\mathbf{a}_3 = (0\frac{a}{2}\frac{a}{2})$ が単位ベクトルである。

$q_1 = (100)$, $m_1 = [010]$, $q_2 = (010)$, $m_2 = [001]$, $q_3 = (001)$, $m_3 = [100]$ で記述される, 横波の triple- q 構造である. m の選び方が 2 通りあるので, ドメインは 2 個である.

磁気構造の解析には中性子回折が用いられる. 縦波か横波かの区別は, $\kappa \parallel q$ の磁気反射強度がゼロになるかどうかで見分けられる. しかし, single- q 構造か multi- q 構造かを判断するのは難しい. まず, 粉末パターンでは, single- q でも multi- q でも, 全く同じ結果になってしまう. ドメインなのか multi- q なのかを区別できないのである. 単結晶でも無磁場常圧では状況は同じである. 磁場や一軸圧をかけるなどして 1 つのドメインを優勢にし, どの q_j が生き残るかを調べる必要がある. single- q であれば 1 つの q_j しか生き残らないが, double- q ならば 2 つ, triple- q ならば 3 つの q_j の強度が等しく生き残る.

6 おわりに

物性研究者にとって, 中性子散乱には文献 [5] のような定番の教科書があるが, X 線散乱には, Thomson 散乱を原理とする様々な構造解析的な技術の教科書はあっても, 磁気散乱や共鳴散乱といった, 物性研究のためのツールとなる散乱機構については, 原論文を読みこなさなければならない. これらが大型放射光施設でなければできない実験であり, また手法自体が比較的新しいとか, まだあまりポピュラーではないといった理由によるものと思われる. そこでこの場を借りて, 散乱機構についてやや長めの解説を行った.

まず, X 線散乱の基本原理は, 電子と電磁場との相互作用であり, そこから電荷による散乱, 磁気モーメントによる散乱, 原子内準位間遷移を経る共鳴散乱が現れることをみた. そして本稿では, 特に共鳴散乱に着目し, 電気双極子 (E1) 遷移と電気四極子 (E2) 遷移による散乱振幅を求め, それぞれどのような準位間の遷移に対応するのか, 磁性を担う f 軌道や d 軌道を直接観測することができるのかどうかについて述べた. また, 現在の共鳴 X 線散乱が抱える弱点として, 中間状態の不明瞭さについても少し言及した. その不明瞭さには目をつぶり, 磁性を担う電子軌道に発生する磁気双極子, 電気四極子, 磁気八極子, 電気十六極子といった, 物性の発現に直接関わる物理量と散乱強度とを結びつけ, データ解析に役立てるための理論として, Lovesey によるテンソル演算子を用いた理論を紹介した. これにより, E1 遷移では 2 階テンソルまで, E2 遷移では 4 階テンソルまでの物理量を観測できることなどが, より明瞭に示される.

実際の物質への適用例として, DyB_2C_2 では, 四極子秩序と磁気秩序の観測, モデル計算との比較, E1-E2 共鳴の干渉を解析することで $4f$ と $5d$ に生じているテンソルの符号関係まで言及できること, などを示した. $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ では, E2 共鳴を観測したことで八極子秩序の直接的な証拠が得られたことを紹介した. NpO_2 での観測内容も, E1 で誘起四極子を観測したものである点でやや間接的ではあるが, 八極子秩序を起源とする物理的側面は $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ と非常によく似ている. これらは共鳴 X 線散乱が物性の理解に大きな貢献をした例である.

最後に, 我々がテーマとしているスクッテルダイト化合物では, $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ における四極子秩序を Pr の L 吸収端での E1 共鳴で観測した例と [49], $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ における十六極子秩序を, これも L 吸収端での E1 共鳴で, $5d$ に誘起された何らかの異常を通して間接的に観測した例がある [50]. いずれも $h+k+l = \text{奇数}$ の禁制反射位置に強度が現れることから, 単位格子内の 2 つの Pr サイトにおける電子状態が違うものになったことを示している. 後者の例では, σ - σ' の偏光依存性しか観測されないという結果から, 恐らく原子散乱因子テンソルは等方的成分, (32) の d_0 の項のみで表されているであろうと考察し, $5d$ 軌道における単極子である d_0 の値が 2 つの Pr サイトで異なる値を持つ起源として, $4f$ 軌道における十六極子と結びつけている. ただ, いずれの実験でも E2 の共鳴が見えていないのが残念である. 特に八極子以上のテンソル量を議論する場合, E1 共鳴の結果を基に議論しても, 多くの仮定を盛り込んだ間接的なものにならざるを得ない. スクッテルダイトに限らず, いろいろな物質の実験を振り返ると, E1 は必ずと言っていいほど見えるのに対し, E2 は見える物質と見えない物質があるらしいことに気付く. 現状では, 何がそれを決めているのか, よくわからない.

共鳴 X 線散乱による多極子秩序の観測というのは, 比喩表現で言うと, とても細かいバットを振っているようなものである. 当たれば非常に鋭い打球を打ち返すことができるが, そう簡単にバットに当たってはくれない. 特に E2 共鳴をねらった実験などは, バットも細く, スイートスポットも小さい. 当てる技術がまだ未熟であることも否定できない. ねらい所をよく定めてバットを振らなければならないと思う. 特に, どの吸収端を使うか, どの

波数ベクトルを中心に調べるか、どのアジマス角で測定するかは、実験施設とビームラインの選択、実験のセットアップ、試料の切り出し方のように、実験の計画段階である程度は決まってしまう条件である。現状は、なんとかバットにボールが当たるよう、いろいろな経験を積み重ねつつあるといったところだろうか。

参考文献

- [1] M. Blume, in *Resonant Anomalous X-ray Scattering, Theory and Applications*, edited by G. Materlik, C. J. Sparks, and K. Fischer (Elsevier Science, Amsterdam, 1994), p. 495.
- [2] M. Blume, *J. Appl. Phys.* **57**, 3615 (1985).
- [3] L. I. Schiff, *Quantum Mechanics* (McGraw-Hill), 3rd edition, §24, §44, §52, §53.
- [4] 小出昭一郎, 「量子力学 I, II」(裳華房), §12, §13.
- [5] G. L. Squires, *Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering* (Dover).
- [6] S. W. Lovesey and S. P. Collins, *X-Ray Scattering and Absorption by Magnetic Materials* (Oxford).
- [7] M. Ito, N. Tuji, F. Itoh, H. Adachi, E. Arakawa, K. Namikawa, H. Nakao, Y. Murakami, Y. Taguchi, and Y. Tokura, *J. Phys. Chem. Solids* **65**, 1993 (2004).
- [8] M. Ito, *Journal of the Crystallographic Society of Japan (日本結晶学会誌)* **39**, 60 (1997).
- [9] M. Ito, *Journal of the Crystallographic Society of Japan (日本結晶学会誌)* **44**, 365 (2002).
- [10] J. P. Hannon, G. T. Trammell, M. Blume, and D. Gibbs, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1245 (1988); **62**, 2644(E) (1989).
- [11] <http://lipro.msl.titech.ac.jp/index.html>
- [12] S. W. Lovesey and E. Balcar, *J. Phys: Condens. Matter* **8**, 10983 (1996).
- [13] S. W. Lovesey, *J. Phys: Condens. Matter* **8**, 11009 (1996).
- [14] S. W. Lovesey and E. Balcar, *J. Phys: Condens. Matter* **9**, 4237 (1997).
- [15] S. W. Lovesey and E. Balcar, *J. Phys: Condens. Matter* **9**, 7501 (1997).
- [16] S. W. Lovesey and E. Balcar, *J. Phys: Condens. Matter* **10**, 501 (1998).
- [17] R. Shiina, H. Shiba, and P. Thalmeier, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 1741 (1997).
- [18] R. Shiina, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 2257 (2004).
- [19] H. Ohsumi, M. Mizumaki, S. Kimura, M. Takata, and H. Suematsu, *Physica B* **345** 258 (2004).
- [20] H. Yamauchi, H. Onodera, K. Ohoyama, T. Onimaru, M. Kosaka, M. Ohashi, and Y. Yamaguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 2057 (1999).
- [21] A. D. Hillier, D. T. Adroja, P. Manuel, R. I. Bewley, W. Kockelmann, and B. D. Rainford, *Physica B* **359-361**, 968 (2005).
- [22] K. Hirota, N. Oumi, T. Matsumura, H. Nakao, Y. Wakabayashi, Y. Murakami, and Y. Endoh, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2706 (2000).

- [23] Y. Tanaka, T. Inami, T. Nakamura, H. Yamauchi, H. Onodera, K. Ohoyama, and Y. Yamaguchi, *J. Phys: Condens. Matter* **11**, L505 (1999).
- [24] T. Matsumura, N. Oumi, K. Hirota, H. Nakao, Y. Murakami, Y. Wakabayashi, T. Arima, S. Ishihara, and Y. Endoh, *Phys. Rev. B* **65**, 094420 (2002).
- [25] S. W. Lovesey and K. S. Knight, *Phys. Rev. B* **64**, 094401 (2001).
- [26] Y. Tanaka, T. Inami, S. W. Lovesey, K. S. Knight, F. Yakhou, D. Mannix, J. Kokubun, M. Kanazawa, K. Ishida, S. Nanao, T. Nakamura, H. Yamauchi, H. Onodera, K. Ohoyama, and Y. Yamaguchi, *Phys. Rev. B* **69**, 024417 (2004).
- [27] T. Matsumura, D. Okuyama, N. Oumi, K. Hirota, H. Nakao, Y. Murakami, and Y. Wakabayashi, *Phys. Rev. B* **71**, 012405 (2005).
- [28] T. Matsumura, D. Okuyama, N. Oumi, K. Hirota, H. Nakao, Y. Murakami, and Y. Wakabayashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 1500 (2005).
- [29] J. M. Effantin, J. Rossat-Mignod, P. Burlet, H. Bartholin, S. Kunii, and T. Kasuya, *J. Magn. Magn. Mater.* **47&48**, 145 (1985).
- [30] H. Nakao, K. Magishi, Y. Wakabayashi, Y. Murakami, K. Koyama, K. Hirota, Y. Endoh, and S. Kunii, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 1857 (2001).
- [31] F. Yakhou, V. P. Plakhty, H. Suzuki, S. V. Gavrilov, P. Burlet, L. Paolasini, C. Vettier, and S. Kunii, *Phys. Lett. A* **285**, 191 (2001).
- [32] T. Nagao and J. Igarashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 2381 (2003).
- [33] Y. Tanaka, K. Katsumata, S. Shimomura, and Y. Onuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 2201 (2005).
- [34] R. Shiina, O. Sakai, H. Shiba, and P. Thalmeier, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 941 (1998).
- [35] T. Tayama, T. Sakakibara, K. Tenya, H. Amitsuka, and S. Kunii, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 2268 (1997).
- [36] T. Furuno, N. Sato, S. Kunii, T. Kasuya, and W. Sasaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 1899 (1985).
- [37] O. Suzuki, T. Goto, S. Nakamura, T. Matsumura, and S. Kunii, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 4243 (1998).
- [38] M. Akatsu, T. Goto, Y. Nemoto, O. Suzuki, S. Nakamura, and S. Kunii, *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 205 (2003).
- [39] K. Iwasa, K. Kuwahara, M. Kohgi, P. Fisher, A. Donni, L. Keller, T. C. Hansen, S. Kunii, N. Metoki, Y. Koike, and K. Ohoyama, *Physica B* **329-333**, 582 (2003).
- [40] K. Kubo and Y. Kuramoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 216 (2004).
- [41] H. Takagiwa, K. Ohishi, J. Akimitsu, W. Higemoto, R. Kadono, M. Sera, and S. Kunii, *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 31 (2002).
- [42] D. Mannix, Y. Tanaka, D. Carbone, N. Bernhoeft, and S. Kunii, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 117206 (2005).
- [43] H. Kusunose and Y. Kuramoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 3139 (2005).
- [44] D. W. Osborne and E. F. Westrum, *J. Chem. Phys.* **21**, 1884 (1953).
- [45] P. Erdös, G. Solt, Z. Zolnierrek, A. Blaise, and J. M. Fournier, *Physica* **102B**, 164 (1980).

- [46] J. M. Friedt, F. J. Litterst, and J. Rebizant, *Phys. Rev. B* **32**, 257 (1985).
- [47] J. A. Paixao, C. Detlefs, M. J. Longfield, R. Caciuffo, P. Santini, N. Bernhoeft, J. Rebizant, and G. H. Lander, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 187202 (2002).
- [48] Y. Tokunaga, Y. Homma, S. Kambe, D. Aoki, H. Sakai, E. Yamamoto, A. Nakamura, Y. Shiokawa, R. E. Walstedt, and H. Yasuoka, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 137209 (2005).
- [49] K. Ishii, T. Inami, Y. Murakami, L. Hao, K. Iwasa, M. Kohgi, Y. Aoki, H. Sugawara, H. Sato, S. Imada, H. Nakao, H. Sawa, and Y. Wakabayashi, *Physica B* **329-333**, 467 (2003).
- [50] K. Ishii, S. Tsutsui, L. Hao, T. Hasegawa, K. Iwasa, M. Tsubota, T. Inami, Y. Murakami, S. R. Saha, H. Sugawara, and H. Sato, to appear in the proceeding of ICM2006.