

4 共鳴 X 線散乱

共鳴 X 線散乱法は様々な電子系自由度の秩序を観測する強力な手法である。電荷、スピン、軌道、そしてスピンと軌道が絡み合って発生する多極子に対し、高い感受率をもつ。中性子では直接観測できない電荷や軌道、電気四極子の秩序や、観測が困難な磁気八極子などの高次多極子の観測に威力を発揮する。もちろん、通常の磁気秩序の観測も可能であり、Sm, Eu, Gd など、中性子を吸収してしまう元素を含んだ物質の磁気秩序の観測では、中性子を凌駕する実験結果を得ることもできる。入射ビームの偏光制御と偏光解析、磁場反転効果も組み合わせると、共鳴 X 線散乱から貴重な情報が抽出される未開拓の可能性を秘めている [27]。

4.1 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、(1.32) 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、(1.18) の運動量密度演算子で

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \approx 1 + i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} + \dots \quad (4.1)$$

と近似することで得られる^{*43)}。かなり煩雑な計算になるが (Appendix)、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。

$$F_{\text{reso}} = -\frac{e^2}{mc^2} \sum_b \left\{ \frac{m\omega_{ba}^3}{\omega} \frac{\langle a | \sum_{j'} \boldsymbol{\varepsilon}'^* \cdot \mathbf{r}_{j'} (1 - \frac{i}{2} \mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}_{j'}) | b \rangle \langle b | \sum_j \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r}_j (1 + \frac{i}{2} \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) | a \rangle}{\hbar\omega - \hbar\omega_{ba} + i\Gamma_b} \right. \\ \left. + \frac{\hbar^2}{4m} \frac{\omega_{ba}}{\omega} \frac{\langle a | \sum_{j'} \boldsymbol{\varepsilon}'^* \cdot ((l_{j'} + 2\mathbf{s}_{j'}) \times \mathbf{k}') | b \rangle \langle b | \sum_j \boldsymbol{\varepsilon} \cdot ((l_j + 2\mathbf{s}_j) \times \mathbf{k}) | a \rangle}{\hbar\omega - \hbar\omega_{ba} + i\Gamma_b} \right\} \quad (4.2)$$

ただし、 $\hbar\omega_{ba} = E_b - E_a$ 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、

$$R_\alpha = \sum_j r_{j\alpha} \quad (4.3)$$

$$Q_{\alpha\beta} = \sum_j r_{j\alpha} r_{j\beta} \quad (4.4)$$

と書き表すと^{*44)}、(4.2) の第 1 項による共鳴散乱の散乱振幅は

$$F_{\text{reso}}^{(E)} = -\frac{e^2}{mc^2} \sum_b \frac{m\omega_{ba}^3}{\omega} \sum_{\alpha,\beta} \boldsymbol{\varepsilon}'^*_{\alpha} \boldsymbol{\varepsilon}_{\beta} \sum_{\gamma,\delta} \frac{\langle a' | R_\alpha - \frac{i}{2} Q_{\alpha\gamma} k'_\gamma | b \rangle \langle b | R_\beta + \frac{i}{2} Q_{\beta\delta} k_\delta | a \rangle}{\hbar\omega - \hbar\omega_{ba} + i\Gamma_b} \quad (4.5)$$

と表される。つまり、(4.2) 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^{*45)}。このうち、 $\langle a' | R_\alpha | b \rangle \langle b | R_\beta | a \rangle$ による散乱を**電気双極子 (E1) 遷移**による共鳴散乱、 $\langle a' | Q_{\alpha\gamma} | b \rangle \langle b | Q_{\beta\delta} | a \rangle$ による散乱を**電気四極子 (E2) 遷移**による共鳴散乱と呼ぶ。

遷移の選択則 E1 遷移の行列要素 $\langle b | R_\alpha | a \rangle$ がゼロでないためにはこれが偶関数でなければならない、 R_α は奇であるから、 $|a\rangle$ と $|b\rangle$ は違うパリティでなければならない^{*46)}。ということは、 $|a\rangle$ と $|b\rangle$ 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^{*47)}。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 $|b\rangle$ 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^{*48)}。

^{*43)} $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ の \mathbf{r} は原子半径程度の広がりであるから、X 線の波長 ($\lambda = 2\pi/k$) がこれよりずっと長いと思えば、 $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \approx 1$ としてよい。近似精度を 1 つ上げて、原子内での電磁場の変動を少し取り入れるのが、 $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \approx 1 + i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}$ とする近似である。

^{*44)} $r_{jx} = x_j, r_{jy} = y_j, r_{jz} = z_j$ ということ。

^{*45)} 磁気秩序の発生によって生じる共鳴散乱を「磁気散乱」と呼んでもよいが、後に少し述べるが、この言葉の使い方の問題は常に意識しておくべきである。

^{*46)} 一方が奇関数なら、もう一方は偶関数でなければならない。

^{*47)} したがって、希土類元素の L_2, L_3 吸収端では、 $2p \leftrightarrow 5d$ の遷移が起こり、3d 遷移金属元素の K 吸収端では $1s \leftrightarrow 4p$ の遷移が起こる。

^{*48)} 希土類元素の L_2, L_3 吸収端では、 $2p \leftrightarrow 4f$ の遷移が起こり、3d 遷移金属元素の L_2, L_3 吸収端では $2p \leftrightarrow 3d$ の遷移が起こる。すべての元素の吸収端エネルギーを集めたデータは、[47] にある。

E1-E2 および E2-E1 共鳴 (4.6) には E1 遷移によって $|a\rangle$ から $|b\rangle$ へ遷移し, E2 遷移によって $|b\rangle$ から $|a'\rangle$ へ戻ってくる過程, また, E2 遷移によって $|a\rangle$ から $|b\rangle$ へ遷移し, E1 遷移によって $|b\rangle$ から $|a'\rangle$ へ戻ってくる過程も考えられるが, それら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.

共鳴磁気散乱 (M1 遷移) (4.2) 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 $m\omega^2 a_0^2 = m\omega^2 (\frac{\hbar^2}{me^2})^2$, 磁気双極子遷移についている係数は $\frac{\hbar^2 k^2}{4m} = \frac{\hbar^2 \omega^2}{4mc^2}$ なので, その比は $\frac{1}{4}(\frac{e^2}{\hbar c})^2 \approx 10^{-5}$ となる.

中間状態の扱い 今考えているのは, ある一つの吸収端エネルギー $\hbar\omega_0$ 近傍での現象であり, 中間状態 $|b\rangle$ は $\hbar\omega_0$ の近傍に限られた領域に集中している^{*49)}. したがって, 中間状態 $|b\rangle$ についての和をとるとき, $m\omega_{ba}^3/\omega$ の部分に大きな変化はないので, $m\omega_{ba}^3\omega \approx m\omega_0^2$ として和の外に出してよい. すると, (4.5) は

$$F_{\text{reso}}^{(E)} = -\frac{e^2\omega_0^2}{c^2} \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta} \varepsilon_{\alpha}^{\prime*} \varepsilon_{\beta} \sum_b \frac{\langle a'|R_{\alpha} - \frac{i}{2}Q_{\alpha\gamma}k'_{\gamma}|b\rangle \langle b|R_{\beta} + \frac{i}{2}Q_{\beta\delta}k_{\delta}|a\rangle}{\hbar\omega - \hbar\omega_{ba} + i\Gamma_b} \quad (4.6)$$

と表される. ただし, $1/(\hbar\omega - \hbar\omega_{ba} + i\Gamma_b)$ の部分は $\hbar\omega$ に対して激しく変化するので, 和の外に出すことはできない. このエネルギースペクトルを単純に $|b\rangle$ によらず $1/(\hbar\omega - \hbar\omega_0 + i\Gamma)$ であると仮定して, 和の外に出してしまうことも考えられるが, これは後に述べるように, 異なる起源の散乱との間の重ね合わせ (干渉) を考えるときには正しい方法とはいえない.

4.2 共鳴散乱における原子散乱因子テンソル

4.2.1 E1 遷移による共鳴散乱

(4.6) のうち E1 遷移による部分だけ取り出すと,

$$F_{E1}(\omega) = -\frac{e^2\omega_0^2}{c^2} \sum_{\alpha,\beta} \varepsilon_{\alpha}^{\prime*} \varepsilon_{\beta} \sum_b \frac{\langle a|R_{\alpha}|b\rangle \langle b|R_{\beta}|a\rangle}{\hbar\omega - \hbar\omega_{ba} + i\Gamma_b} = \sum_{\alpha,\beta} \varepsilon_{\alpha}^{\prime*} \varepsilon_{\beta} f_{\alpha\beta} \quad (4.7)$$

$$f_{\alpha\beta} = -\frac{e^2\omega_0^2}{c^2} \sum_b \frac{\langle a|R_{\alpha}|b\rangle \langle b|R_{\beta}|a\rangle}{\hbar\omega - \hbar\omega_{ba} + i\Gamma_b} \quad (4.8)$$

α, β についての和の中身を個別に抜き出して, 3×3 の行列形式で表すと,

$$F_{E1}(\omega) = \begin{pmatrix} \varepsilon_x^{\prime*} & \varepsilon_y^{\prime*} & \varepsilon_z^{\prime*} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_{xx} & f_{xy} & f_{xz} \\ f_{yx} & f_{yy} & f_{yz} \\ f_{zx} & f_{zy} & f_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \end{pmatrix} \quad (4.9)$$

と表すこともできる. つまり, E1 共鳴に対する原子散乱因子 f は**2階テンソル**として表される^{*50)}. 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) 依存性のような効果が現れる. これは, 原子散乱因子がスカラーで表される通常の Thomson 散乱では得られない効果であり, これを利用することで貴重な情報が得られる.

独立パラメータの数 (4.8) 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, $f_{\alpha\beta}^{(i)} = (f_{xx} + f_{yy} + f_{zz})\delta_{\alpha\beta}/3$, $f_{\alpha\beta}^{(a)} = -f_{\beta\alpha}^{(a)}$, $f_{\alpha\beta}^{(s)} = f_{\beta\alpha}^{(s)}$ の関係から, 独立な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. それぞれ電気単極子 (電荷), 磁気双極子, 電気四極子に結びつけられるものと推察される^{*51)}.

^{*49)} $\hbar\omega_0$ に対して大きく見積もっても 1%未満の領域.

^{*50)} 成分が $xx, xy, xz, yx, yy, yz, zx, zy, zz$ の 9 つある. 3次元空間において, 1階テンソルはベクトル (x, y, z) のことであり, 3成分. 3階テンソルは成分が xxx とか xyz のように, $\alpha\beta\gamma$ ($\alpha, \beta, \gamma = x, y, z$) の形で表され, 27成分ある. 4階テンソルは 81成分である.

^{*51)} 単極子は電荷のことであり, 成分数 1 のスカラー量. 磁気双極子はベクトル量なので 3成分. 電気四極子は 5成分である.

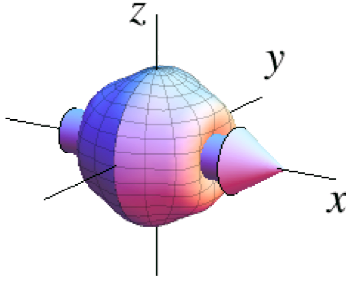


図 4.1: x 軸方向に磁気モーメントが発生し、同時に x 軸を主軸とするような回転対称性をもった電荷密度分布 (四極子) が発生した状態.

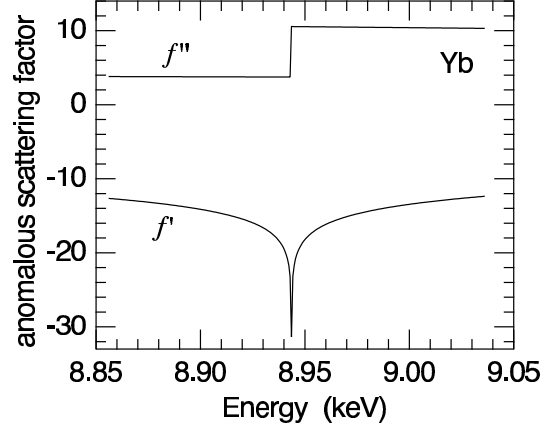


図 4.2: Yb の L_3 吸収端近傍における、原子散乱因子の異常散乱項 [46].

4.2.2 原子モデル

ここでは、最も単純化された原子モデルの考え方を示そう^{*52)}。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だが、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。図 4.1 に一例を示す。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 \mathbf{u} と原子散乱因子テンソルとの関係が定まり、

$$f = \sum_b \frac{1}{\hbar\omega - \hbar\omega_{ba} + i\Gamma_b} \left\{ d_0 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} - id_1 \begin{pmatrix} 0 & u_z & -u_y \\ -u_z & 0 & u_x \\ u_y & -u_x & 0 \end{pmatrix} + d_2 \begin{pmatrix} u_x^2 - \frac{1}{3} & u_x u_y & u_x u_z \\ u_y u_x & u_y^2 - \frac{1}{3} & u_y u_z \\ u_z u_x & u_z u_y & u_z^2 - \frac{1}{3} \end{pmatrix} \right\} \quad (4.10)$$

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、独立パラメータの数が 9 個から 3 個に減るので、最初 Hannon によって提案されて以来 [9]、実験データの解析に広く用いられてきた [13]。中間状態 $|b\rangle$ についての和をとらなければエネルギースペクトルがわからないという問題はあるが、ある特定のエネルギーに固定して考えるならば、エネルギースペクトルの部分も d パラメータに含めてしまってもよいだろう。

(4.10) のように書けるとき、(4.7) は次のようにも表される。

$$F_{E1}(\omega) = \sum_b \frac{1}{\hbar\omega - \hbar\omega_{ba} + i\Gamma_b} \times [(\boldsymbol{\epsilon}^* \cdot \boldsymbol{\epsilon})d_0 - i(\boldsymbol{\epsilon}^* \times \boldsymbol{\epsilon}) \cdot \mathbf{u}d_1 + \{(\boldsymbol{\epsilon}^* \cdot \mathbf{u})(\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{u}) - (\boldsymbol{\epsilon}^* \cdot \boldsymbol{\epsilon})/3\}d_2] \quad (4.11)$$

d_0 に比例する等方的スカラー部分は、 $\hbar\omega \approx \hbar\omega_0$ 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、Thomson 散乱を表す (1.19) 以外に、異常散乱項が加わって $f(\omega) = f_0 + f'(\omega) + if''(\omega)$

^{*52)} 基本的な考え方を理解するには、単純な考え方からはいるのがよいと思うからである。過去、共鳴 X 線回折を始めて間もない頃、[13] で原子モデルを使った解析を行った。しかし、現在の主流は、後に (4.29), (4.30) で示す長尾・五十嵐による多極子演算子を用いた方法である。

のように表されるが、この $f'(\omega) + if''(\omega)$ 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 $\hbar\omega_{ba}$ 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^{*53)}。図 4.2 に、例として Yb の原子散乱因子の異常散乱項を示した^{*54)}。

d_1 に比例する非対称部分は純粋に磁氣的な寄与、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^{*55)}。 \mathbf{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^{*56)}。

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氣的なものであることに注意してほしい。Hannon の論文 [9] で考察されているように、例えば希土類元素の L_3 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^{*57)}。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。

主軸が $\hat{x} = [100]$ である場合 磁気モーメントの向きが x 軸、すなわち $[1\ 0\ 0]$ 方向であるとき、(4.10) の $\{ \}$ 内第 2 項の反対称部分は、

$$-id_1 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.12)$$

となる。つまり、原子散乱因子テンソルの非対角要素 f_{yz} と f_{zy} が現れ、大きさが同じで、符号が逆になる。これは、要するに、磁気モーメントが x 軸方向を向いていることにより、その方向に進行する右回り円偏光と左回り円偏光の散乱振幅が異なる、ということに対応する。一方、対称部分である第 3 項は、

$$d_2 \begin{pmatrix} \frac{2}{3} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{3} \end{pmatrix} \quad (4.13)$$

となり、原子散乱因子の f_{yy} と f_{zz} が等しく、 f_{xx} だけが異なった値を持つ。このときの f_{xx} と f_{yy} の差が d_2 となる。電荷分布や局所場が x 軸の回りに軸対称であればこれでよいが、 y 方向と z 方向とが等価でない場合は、 f_{yy} と f_{zz} とが異なってくるであろう。その場合の原子散乱因子テンソルは

$$\begin{pmatrix} f_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & f_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & -f_{xx} - f_{yy} \end{pmatrix} \quad (4.14)$$

と書く必要がある。こうするとパラメータが一つ増え、 $d_2 = f_{xx} - f_{yy}$ のほかに $f_{xx} + f_{yy}$ もパラメータとなる。

^{*53)} 具体例は Yb₄As₃ での電荷秩序の観測 [19, 27].

^{*54)} (4.11) 式のエネルギー依存性 $1/(\hbar\omega - \hbar\omega_{ba} + i\Gamma_b)$ から出てくる実部 f' と虚部 f'' のエネルギー依存性は、図 4.2 のそれらとは大きく異なるが、それは (4.11) 式がたった一つの Lorentz 型の振動子を仮定したものである。本来の $f'(\omega)$ と $f''(\omega)$ は図 4.2 のようになる。

^{*55)} 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 (4.10) の対称部分が示すとおりである。

^{*56)} 後に示す多極子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。ただし、X 線散乱の理論上は、 d_2 項は散乱の 2 次のプロセスを表すものであり、散乱体の電気四極子そのものを反映するものではない。しかし、 d_2 項による有限の散乱があるということは、散乱体に 2 階テンソル量が発生していることを示すものであり、それは、(Wigner-Eckart の定理を考えれば) 結局は磁性を担う軌道に発生した 2 階テンソル量（すなわち四極子）と結びつけられてしかるべきものであろう。

^{*57)} 論文 [3] の Fig. 4.6 のイメージ。

4.2.3 電気四極子による原子散乱因子テンソル表記

(4.10) の d_2 項が電気四極子による原子散乱因子テンソルであるが、主軸方向ではなく、後に §4.10 で定義される電気四極子そのものを用いて表記したい場合もあるだろう。次のようにするとよい^{*58)}。

$$f_{\text{quad}} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}O_{20} + \frac{\sqrt{3}}{2}O_{22} & \frac{\sqrt{3}}{2}O_{xy} & \frac{\sqrt{3}}{2}O_{zx} \\ \frac{\sqrt{3}}{2}O_{xy} & -\frac{1}{2}O_{20} - \frac{\sqrt{3}}{2}O_{22} & \frac{\sqrt{3}}{2}O_{yz} \\ \frac{\sqrt{3}}{2}O_{zx} & \frac{\sqrt{3}}{2}O_{yz} & \frac{1}{2}O_{20} \end{pmatrix} \quad (4.15)$$

4.2.4 E2 遷移による共鳴散乱

(4.6) のうち電気四極子遷移による部分を取り出すと、

$$F_{E2}(\omega) = \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} \varepsilon_{\alpha}^{\prime*} \varepsilon_{\beta} k_{\gamma}^{\prime} k_{\delta} g_{\alpha\gamma, \beta\delta} \quad (4.16)$$

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

$$g_{\alpha\gamma, \beta\delta} = -\frac{e^2 \omega_0^2}{4c^2} \sum_b \frac{\langle a | Q_{\alpha\gamma} | b \rangle \langle b | Q_{\beta\delta} | a \rangle}{\hbar\omega - \hbar\omega_{ba} + i\Gamma_b} \quad (4.17)$$

であり、 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ は x, y, z を表す。ここでもやはり原子散乱因子はテンソルであるが³⁾、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。

以上は (4.4) 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

$$\begin{aligned} Q_1 &= \sum_j \frac{1}{2} (3z_j^2 - r_j^2) & K_1 &= \frac{1}{2} \{ 3\varepsilon_z k_z - (\varepsilon_x k_x + \varepsilon_y k_y + \varepsilon_z k_z) \} \\ Q_2 &= \sum_j \frac{\sqrt{3}}{2} (x_j^2 - y_j^2) & K_2 &= \frac{\sqrt{3}}{2} (\varepsilon_x k_x - \varepsilon_y k_y) \\ Q_3 &= \sum_j \frac{\sqrt{3}}{2} (y_j z_j + z_j y_j) & K_3 &= \frac{\sqrt{3}}{2} (\varepsilon_y k_z + \varepsilon_z k_y) \\ Q_4 &= \sum_j \frac{\sqrt{3}}{2} (z_j x_j + x_j z_j) & K_4 &= \frac{\sqrt{3}}{2} (\varepsilon_z k_x + \varepsilon_x k_z) \\ Q_5 &= \sum_j \frac{\sqrt{3}}{2} (x_j y_j + y_j x_j) & K_5 &= \frac{\sqrt{3}}{2} (\varepsilon_x k_y + \varepsilon_y k_x) \end{aligned} \quad (4.18) \quad (4.19)$$

という定義を用いて、

$$F_{E2}(\omega) = -\frac{e^2 \omega_0^2}{4c^2} \sum_{\alpha, \beta=1}^5 K_{\alpha}^{\prime*} K_{\beta} \sum_b \frac{\langle a | Q_{\alpha} | b \rangle \langle b | Q_{\beta} | a \rangle}{\hbar\omega - \hbar\omega_{ba} + i\Gamma_b} \quad (4.20)$$

と表される。四極子は本来 5 成分なので、こちらの定義のほうがすっきりしている。

独立パラメータの数 $g_{\alpha\beta}$ 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。しかし、これらの高次多極子による散乱振幅を、ここでの Q_{α} を用いて書き下すのは、複雑すぎて実用的ではない^{*59)}。後に示す、長尾・五十嵐によって定式化された多極子演算子法を用いるのがよい。

*58) 長尾・五十嵐の表記法と一致する。

*59) 論文 [10] でこの試みがなされているが、パラメータの意味がよくわからない結果になってしまっている。これを多極子の規約表現できちり整理して表記したのが長尾・五十嵐の式 (4.29), (4.30) である。

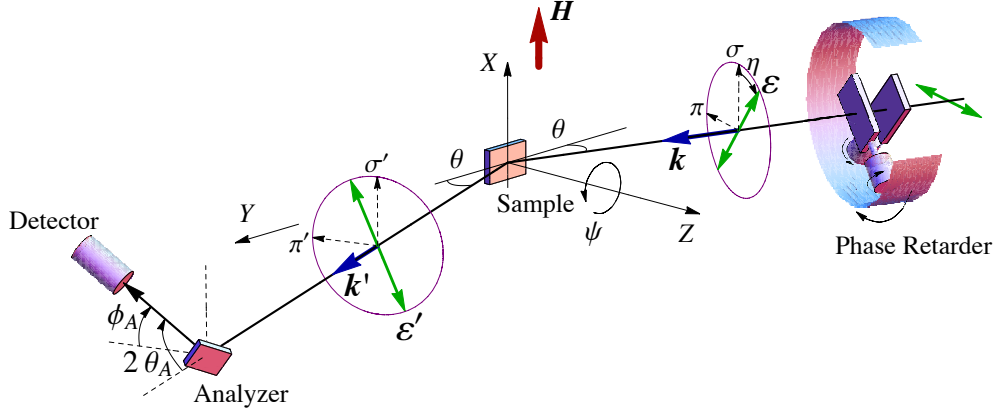


図 4.3: 実験室での XYZ 座標軸, 入射および散乱 X 線の波数ベクトル (\mathbf{k}, \mathbf{k}') と偏光ベクトル ($\boldsymbol{\varepsilon}, \boldsymbol{\varepsilon}'$), 散乱ベクトルまわりの試料の回転 ψ , 結晶アナライザーと検出器 ($2\theta_A, \phi_A$) の幾何学的関係. 移相子 (Phase Retarder) は, 水平面内で直線偏光した放射光源からの入射ビームの偏光ベクトルを自在に制御するためのシステム.

4.3 偏光依存性と方位角依存性

図 4.3 に示すような実験の配置で, 入射 X 線が直線偏光である場合の散乱過程を考える. ここで, \mathbf{k} と \mathbf{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 $\boldsymbol{\varepsilon}$ が偏光している光を σ 偏光, 電場ベクトル $\boldsymbol{\varepsilon}$ が散乱面内にある光を π 偏光という. 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) である. 図 4.3 のように定義された実験室の XYZ 座標系において, X 線の波数ベクトルと偏光ベクトルは次のように表される^{*60)}.

$$\begin{aligned} \mathbf{k} &= k(0, \cos \theta, -\sin \theta), & \mathbf{k}' &= k(0, \cos \theta, \sin \theta), \\ \boldsymbol{\varepsilon}_\sigma &= (1, 0, 0), & \boldsymbol{\varepsilon}'_\sigma &= (1, 0, 0), \\ \boldsymbol{\varepsilon}_\pi &= (0, -\sin \theta, -\cos \theta), & \boldsymbol{\varepsilon}'_\pi &= (0, \sin \theta, -\cos \theta). \end{aligned} \quad (4.21)$$

したがって, 散乱ベクトルは

$$\boldsymbol{\kappa} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} = (0, 0, 2k \sin \theta).$$

4.3.1 偏光依存性

図 4.3 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. 次のように, 4 つの散乱過程に対する散乱振幅を 2×2 行列の形で書き表す^{*61)}.

$$\begin{pmatrix} F_{\sigma\sigma'} & F_{\pi\sigma'} \\ F_{\sigma\pi'} & F_{\pi\pi'} \end{pmatrix}$$

^{*60)} 偏光ベクトルの向きに注意する. 円偏光まで含めて統一的に扱うためには, $\boldsymbol{\varepsilon}_\sigma \times \boldsymbol{\varepsilon}_\pi = \hat{\mathbf{k}}$ になるようにしておくのがよい. ただし, $\boldsymbol{\varepsilon}_\pi$ の z 成分が負になったり (少し気持ち悪い), 格子基本反射を 45° 直線偏光 ($\eta = -45^\circ$) で観測するときに, 強度最大になる ϕ_A が -45° になったりと, 少し違和感を感じることもある. 直線偏光しか扱わないなら, $\boldsymbol{\varepsilon}_\pi$ を反対向きにし, $\boldsymbol{\varepsilon}_\pi \times \boldsymbol{\varepsilon}_\sigma = \hat{\mathbf{k}}$ の関係になるように定義することで, この違和感は解消される. これまでそうしてきたのはこの理由による (文献 [29] の Fig. 2 など). しかし, 散乱振幅 $G_{\sigma\pi}$ と $G_{\pi\sigma}$ の符号が逆転するので注意が必要である. また, この定義で Stokes パラメータを使って円偏光を扱くと, 左右が逆転してしまう. このことに最近ようやく気付いたので, この改訂版では $\boldsymbol{\varepsilon}_\sigma \times \boldsymbol{\varepsilon}_\pi = \hat{\mathbf{k}}$ の定義を採用している.

^{*61)} §5 で説明するように, ある実験配置 (\mathbf{k}, \mathbf{k}' および試料の置き方) において, この 4 つの散乱過程に対する散乱振幅がわかれば, あらゆる入射 X 線の偏光状態に対する散乱断面積 (散乱強度) と散乱後の偏光状態を知ることができる. この散乱振幅行列がすべてを物語るというてもよい.

E1 共鳴の場合 ここでは簡単のため、結晶に固定された xyz 座標系と実験室の XYZ 座標系が一致しているとす^{*62)}。このとき、式 (4.11) に現れる 3 つの項を 2×2 行列の形で表すと、次のようになる。

$$\boldsymbol{\varepsilon}'^* \cdot \boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \cos 2\theta \end{pmatrix} \quad (4.22)$$

$$(\boldsymbol{\varepsilon}'^* \times \boldsymbol{\varepsilon}) \cdot \mathbf{u} = \begin{pmatrix} 0 & u_y \cos \theta - u_z \sin \theta \\ -u_y \cos \theta - u_z \sin \theta & -u_x \sin 2\theta \end{pmatrix} \quad (4.23)$$

$$(\boldsymbol{\varepsilon}'^* \cdot \mathbf{u})(\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{u}) = \begin{pmatrix} u_x^2 & -u_x(u_y \sin \theta + u_z \cos \theta) \\ u_x(u_y \sin \theta - u_z \cos \theta) & u_z^2 \cos^2 \theta - u_y^2 \sin^2 \theta \end{pmatrix} \quad (4.24)$$

見てすぐわかるように、スカラー部分 (d_0 項) 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 (d_1 項) の特徴は、 $\sigma\sigma'$ の散乱振幅がゼロであることである。 $\pi\pi'$ の散乱振幅は散乱面と垂直な磁気モーメント成分を反映し、 $2\theta = 90^\circ$ のとき最大になる。それに対して、 $\sigma\pi'$ と $\pi\sigma'$ の散乱振幅は散乱面内の磁気モーメント成分を反映する。一方、結晶場や四極子などにより発生する対称部分 (d_2 項) では、あらゆる偏光過程の散乱が起こり得る。

4.3.2 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 $\boldsymbol{\kappa} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ のまわりで結晶を回転させても散乱強度は変化しない^{*63)}。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^{*64)}。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 4.3 に示すような実験の配置で、 $\psi = 0$ のときに結晶の xyz 軸と実験室の XYZ 軸が一致しているとしよう。このときの波数ベクトルと偏光ベクトルは、 xyz 軸についても XYZ 軸についても、(4.21) のように記述される。ここで、散乱ベクトルを固定したまま、試料を Z 軸の回りにアジマス角 ψ だけ回転させる。結晶の xyz 軸で考えると、波数ベクトルと偏光ベクトルが回転されて、(4.21) すべてに対して左側から回転行列

$$U(\psi) = \begin{pmatrix} \cos \psi & \sin \psi & 0 \\ -\sin \psi & \cos \psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.25)$$

を作用させたことになる^{*65)}。それを使って $E1$ 遷移に対する散乱振幅 (4.7) や $E2$ 遷移に対する散乱振幅 (4.20) を計算すると、いわゆるアジマス角依存性が計算できる。

$\psi = 0$ のときに結晶の xyz 軸と実験室の XYZ 軸が一致していない一般の場合には、それらを一致させるような Euler Rotation の操作を (4.21) にほどこす必要がある^{*66)}。

^{*62)} (4.7) や (4.20) の計算をするときには、磁気双極子 $\langle a|R_\alpha|b \rangle$ や電気四極子 $\langle a|Q_\alpha|b \rangle$ を定義した座標軸と同じ座標で X 線の波数ベクトルや偏光ベクトルを表記しなければならない。式がそのように書かれているので当たり前ではあるが、注意が必要。ここでは、 xyz と XYZ が一致した状況を考えているので、 $u_X = u_x, u_Y = u_y, u_Z = u_z$ であり、(4.21) をそのまま使えばよい。

^{*63)} スカラー量に対する原子散乱因子は、 $\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}'$ に比例する。これは (4.22) で示されているように、 $\sigma\sigma'$ または $\pi\pi'$ の散乱過程しかもたず、 $\sigma\sigma'$ は一定値であり、 $\pi\pi'$ が散乱角 2θ に依存するだけである。結晶がどのような向きを向いているかは関係がない。

^{*64)} (4.23) や (4.24) の中には u_x, u_y, u_z が含まれており、結晶の方位が変わると、 $u_X \neq u_x, u_Y \neq u_y, u_Z \neq u_z$ となって、散乱振幅が変化する。 u_x, u_y, u_z は結晶の xyz 軸に対して定義されており、結晶が回転しても変わらない。

^{*65)} これは結晶の座標系 xyz で考える方法。磁気双極子や電気四極子など、結晶に付随した物理量は xyz 系で定義し、結晶を回転させても変わらないとするのが自然である。 X 線の波数ベクトルや偏光ベクトルを XYZ 系での表記 (4.21) から xyz 系での表記に変換するほうが、考え方が単純でわかりやすい。

^{*66)} 結晶の a, b, c 軸をそれぞれ x, y, z 軸にとるのが普通であるが、たとえば、 $\psi = 0$ の初期配置で、 a 軸が Z 軸、 b 軸が X 軸、 c 軸が Y 軸と一致しており、 a 軸まわりに結晶を回転させるような場合、(4.25) だけでは足りない。3 つの回転によって任意の方向に座標軸を変換する Euler Rotation の方法が必要である。ノート「Euler-Rotation の考え方」参照。

4.4 多極子演算子を使った散乱振幅の表記, およびエネルギースペクトルの扱い

4.4.1 共鳴の散乱振幅とそのエネルギー依存性

$E1$ および $E2$ 遷移による散乱振幅の表記 (4.7) と (4.20) をここで整理しておこう.

$$F_{E1}(\omega) = -\frac{e^2\omega_0^2}{c^2} \sum_{\alpha,\beta=1}^3 \varepsilon'_\alpha \varepsilon_\beta \sum_b \frac{\langle a|R_\alpha|b\rangle\langle b|R_\beta|a\rangle}{\hbar\omega - \hbar\omega_{ba} + i\Gamma_b}, \quad (4.26)$$

$$F_{E2}(\omega) = -\frac{e^2\omega_0^2}{4c^2} \sum_{\alpha,\beta=1}^5 K_\alpha(\mathbf{k}', \varepsilon'^*) K_\beta(\mathbf{k}, \varepsilon) \sum_b \frac{\langle a|Q_\alpha|b\rangle\langle b|Q_\beta|a\rangle}{\hbar\omega - \hbar\omega_{ba} + i\Gamma_b}, \quad (4.27)$$

ここで, $|a\rangle$ は基底状態, $|b\rangle$ は共鳴プロセスにおける中間状態^{*67)}を表し, $\hbar\omega_{ba} = \hbar\omega_b - \hbar\omega_a$ は基底状態と中間状態のエネルギー差, Γ は中間状態の寿命を表すエネルギー幅である. $|a\rangle$ から $|b\rangle$ への遷移が起きると, 軌道角運動量子数は $E1$ 遷移 (dipole transition) のとき 1, $E2$ 遷移 (quadrupole transition) のとき 2 だけ変化する. 例えば, $3d$ 遷移金属元素における K 吸収端の場合, $E1$ 遷移は $1s \leftrightarrow 4p$, $E2$ 遷移は $1s \leftrightarrow 3d$ の遷移に対応する. 希土類元素の $L_2(L_3)$ 吸収端の場合, $E1$ 遷移は $2p_{1/2} \leftrightarrow 5d(2p_{3/2} \leftrightarrow 5d)$, $E2$ 遷移は $2p_{1/2} \leftrightarrow 4f(2p_{3/2} \leftrightarrow 4f)$ の遷移に対応する.

$E1$ 共鳴の $\alpha, \beta = 1, 2, 3$ はそれぞれ x, y, z のことである. また, $E2$ 共鳴の 5 成分の因子 K は,

$$\begin{aligned} K_1(\mathbf{a}, \mathbf{b}) &= \frac{1}{2}(3a_z b_z - \mathbf{a} \cdot \mathbf{b}), & K_3(\mathbf{a}, \mathbf{b}) &= \frac{\sqrt{3}}{2}(a_y b_z + a_z b_y), \\ K_2(\mathbf{a}, \mathbf{b}) &= \frac{\sqrt{3}}{2}(a_x b_x - a_y b_y), & K_4(\mathbf{a}, \mathbf{b}) &= \frac{\sqrt{3}}{2}(a_z b_x + a_x b_z), \\ & & K_5(\mathbf{a}, \mathbf{b}) &= \frac{\sqrt{3}}{2}(a_x b_y + a_y b_x), \end{aligned} \quad (4.28)$$

で定義され, 四極子演算子も同様に, 因子 K を用いて, $Q_\alpha = K_\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{r})$ と表される.

エネルギースペクトル 共鳴 X 線散乱を考えるとにやっかいなのが, 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_3 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 $|b\rangle$ 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 $\langle b|\mathbf{J}(\mathbf{k})|a\rangle$ を計算することはできない. 例えば, 希土類の L_3 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. $5d$ 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^{*68)}. 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.

Lovesey の方法 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 $1/(\hbar\omega - \hbar\omega_{ba} + i\Gamma_b)$ の部分を和の外に出し, 共鳴を単独の振動子として扱うことにしたのである. そうして, 中間状態の情報を式の表面から消し, 非占有軌道の電子状態についての多極子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 [33] 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.

*67) 内殻軌道にホールができ, 遷移先の不完全殻の電子数が 1 個増えた状態.

*68) 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.

4.4.2 長尾・五十嵐の方法

しかし、エネルギー依存性を適切に考慮しないと、解析の上で困難に直面することもしばしばある。特に、いくつかの起源の散乱が互いに重なり合い、干渉し合っているような場合がそうである^{*69)}。そのような場合にも適切に解析が行われるような定式化が長尾と五十嵐によってなされた [35, 36, 37]。しかも、立方調和関数表記に基づいた多極子演算子が用いられており、実験結果の解析に適した形式になっている。長尾・五十嵐による表記法では、共鳴散乱による散乱振幅は次のように表される。

$$F_{E1}(\omega) = \sum_{\nu=0}^2 \alpha_{E1}^{(\nu)}(\omega) \sum_{\mu=1}^{2\nu+1} P_{E1,\mu}^{(\nu)}(\boldsymbol{\varepsilon}, \boldsymbol{\varepsilon}'^*) \langle z_{\mu}^{(\nu)} \rangle, \quad (4.29)$$

$$F_{E2}(\omega) = \sum_{\nu=0}^4 \alpha_{E2}^{(\nu)}(\omega) \sum_{\mu=1}^{2\nu+1} P_{E2,\mu}^{(\nu)}(\boldsymbol{\varepsilon}, \boldsymbol{\varepsilon}'^*, \mathbf{k}, \mathbf{k}') \langle z_{\mu}^{(\nu)} \rangle, \quad (4.30)$$

ここで、 $\langle z_{\mu}^{(\nu)} \rangle$ は rank- ν の多極子演算子 $z_{\mu}^{(\nu)}$ の期待値を表す。 μ は成分を表す番号である。多極子演算子の具体的な表記は §4.10 の表 4.1 にまとめた。例えば、 $z_1^{(1)} = J_x$ であり、 $z_5^{(2)} = \sqrt{3}(J_x J_y + J_y J_x)/2$ である。

$P_{E1,\mu}^{(\nu)}$ と $P_{E2,\mu}^{(\nu)}$ は $z_{\mu}^{(\nu)}$ に対する E1 および E2 共鳴の幾何学的構造因子である。E1 については、

$$\begin{aligned} P_{E1,1}^{(0)} &= (\boldsymbol{\varepsilon}'^* \cdot \boldsymbol{\varepsilon}), \\ P_{E1,\mu}^{(1)} &= -i(\boldsymbol{\varepsilon}'^* \times \boldsymbol{\varepsilon})_{\mu}, \\ P_{E1,\mu}^{(2)} &= K_{\mu}(\boldsymbol{\varepsilon}'^*, \boldsymbol{\varepsilon}). \end{aligned} \quad (4.31)$$

ただし、 $K_{\mu}(\boldsymbol{\varepsilon}'^*, \boldsymbol{\varepsilon})$ の K 因子の計算では、(4.28) を用いる。

E2 についての幾何学的構造因子は、複雑になるので §4.9 にまとめた。これらの幾何学的構造因子は Lovesey らによってまとめられた球テンソル演算子をつかった表記と全く等価である [34]。幾何学的構造因子は散乱の幾何学的配置によって一意に決まるため、データ解析では多極子の期待値 $\langle z_{\mu}^{(\nu)} \rangle$ を実験パラメータとして扱えばよい。この表記法では、原子モデルのような単純化をすることなく独立パラメータがそのまま残っており、しかも、考えやすい点群 O_h での演算子表記と直接対応がつくので、現時点では最良の方法だといえる^{*70)}。

例：磁気散乱 例として、磁気散乱の場合を考えよう。図 4.3 のように座標軸をとり、磁性イオンが磁気双極子 (m_x, m_y, m_z) を持っている場合、rank-1 の原子散乱因子は、 $\sigma\text{-}\sigma'$ 、 $\sigma\text{-}\pi'$ 、 $\pi\text{-}\sigma'$ および $\pi\text{-}\pi'$ の過程について、それぞれ、 $F_{E1}^{\sigma\sigma'} = 0$ 、 $F_{E1}^{\sigma\pi'} \propto (-m_y \cos \theta - m_z \sin \theta)$ 、 $F_{E1}^{\pi\sigma'} \propto (m_y \cos \theta - m_z \sin \theta)$ 、 $F_{E1}^{\pi\pi'} \propto -m_x \sin 2\theta$ となり、(4.23) と同じ結果になる。

rank に依存したスペクトル関数 $\alpha_{E1}^{(\nu)}(\omega)$ および $\alpha_{E2}^{(\nu)}(\omega)$ はそれぞれ E1 および E2 共鳴における rank- ν の項のエネルギー依存性を表す関数 (スペクトル関数) である。これらは複素関数であり、一般に $a'(\omega) + ia''(\omega)$ と表される。異なる rank からの散乱が共存する場合、それらの間の干渉効果をまじめに考える必要があり、そのような場合は特に、エネルギー依存性が散乱プロセスの rank に依存すると考えることが本質的に重要である^{*71)}。スペクトル関数の例を図 4.4 に示す。

^{*69)} $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ [24, 26, 29] や $\text{SmRu}_4\text{P}_{12}$ [28] の実験など、最近はそのようなケースを正面から扱うのがふつうになってきた。論文 [27] でもそこは強調した。

^{*70)} 球テンソル演算子法では、球面調和関数型の O_{lm} 型表記なので、これを点群 O_h の規約表現である立方調和関数型が多極子に変換する必要があり、面倒である。

^{*71)} 2005 年に [20] と [21] で DyB_2C_2 についての解析を Lovesey による球テンソル演算子法を使って行った。この頃から E1 と E2 の干渉効果を考えなければならない、そこに重要な情報が含まれているかもしれない、という意識が出てきたが、具体的にどうすればよいのかわからなかった。[20] と [21] での干渉の扱いは今から考えると非常にいいかげんである。

実験パラメータとしてのスペクトル関数 このスペクトル関数は物質によって当然異なってくるものであり、あらかじめわかっているものではない。図 4.4 の関数は理論家が特別に計算したものである^{*72)}。では、実験的に決まるかという、rank-0 の $\alpha^{(0)}(\omega)$ を除けば、それは難しい。実部と虚部を決めなければならないのである。したがって、当面の実験データの解析では、これを次のようにパラメータ化してしまう。

$$\alpha_{E1}^{(\nu)}(\omega) = \frac{A_1^{(\nu)} e^{i\phi_1^{(\nu)}}}{\hbar\omega - \Delta_1 + i\Gamma_1}, \quad (4.32)$$

$$\alpha_{E2}^{(\nu)}(\omega) = \frac{A_2^{(\nu)} e^{i\phi_2^{(\nu)}}}{\hbar\omega - \Delta_2 + i\Gamma_2}. \quad (4.33)$$

$E1, E2$ 共鳴それぞれについて、 Δ_1, Δ_2 は共鳴エネルギー、 Γ_1, Γ_2 は共鳴のエネルギー幅であり、これらは rank によらない共通パラメータとする。 $A_1^{(\nu)}, A_2^{(\nu)}$ は rank- ν のスペクトル強度である。そして、各スペクトルの位相を表すパラメータとして、 $\phi_1^{(\nu)}, \phi_2^{(\nu)}$ を導入する。各 rank の共鳴スペクトルを単独の振動子とみなすのであるが、位相因子を導入することで、ある程度は振動子の重ね合わせの効果をパラメータとして取り入れようという考え方である。実際は数多くの中間状態を経た散乱振幅の重ね合わせ、すなわち、 $1/(\hbar\omega - \hbar\omega_{ba} + i\Gamma)$ 型 (Lorentz 型) の振動子の重ね合わせである。たくさんの振動子が重ね合わせられた結果、実部と虚部が複雑に混じり合い、図 4.4 のようなスペクトルを形成している。これを 1 つの Lorentz 型振動子で近似し、振幅と位相の 2 パラメータで表すという考え方である。

多極子演算子の期待値 F_{E1} および F_{E2} 中の $\langle z_\mu^{(\nu)} \rangle$ は、中間状態が異なるため、厳密には同じものを表しているのではない。希土類の L 吸収端の場合、 F_{E1} での $\langle z_\mu^{(\nu)} \rangle$ は $5d$ 軌道の多極子を表し、 F_{E2} での $\langle z_\mu^{(\nu)} \rangle$ は $4f$ の多極子を表している。とはいえ、 $5d$ 軌道に現れる $\langle z_\mu^{(\nu)} \rangle$ のそもそもの起源は $4f$ 軌道での多極子にあり、それが系の本質的な自由度なのであるから、 $5d$ の $\langle z_\mu^{(\nu)} \rangle$ と $4f$ の $\langle z_\mu^{(\nu)} \rangle$ は比例するはずである^{*73)}。したがって、 F_{E1} と F_{E2} の両方で同じ記号 $\langle z_\mu^{(\nu)} \rangle$ を使うことにする。 $\langle z_\mu^{(\nu)} \rangle$ は $4f$ に生じた本物の多極子に比例するパラメータだと解釈してよいだろう。

座標軸 通常、多極子演算子 $z_\mu^{(\nu)}$ は結晶軸 xyz について定義される。一方で、図 4.3 に示されるとおり、 xyz は実験室系の座標軸 XYZ とは一致しない。したがって、 $\epsilon, \epsilon', \mathbf{k}, \mathbf{k}'$ を XYZ 座標系での表記から xyz 座標系での表記に変換し^{*74)}、その後で $P_{E1,\mu}^{(\nu)}$ と $P_{E2,\mu}^{(\nu)}$ を計算しなければならない。

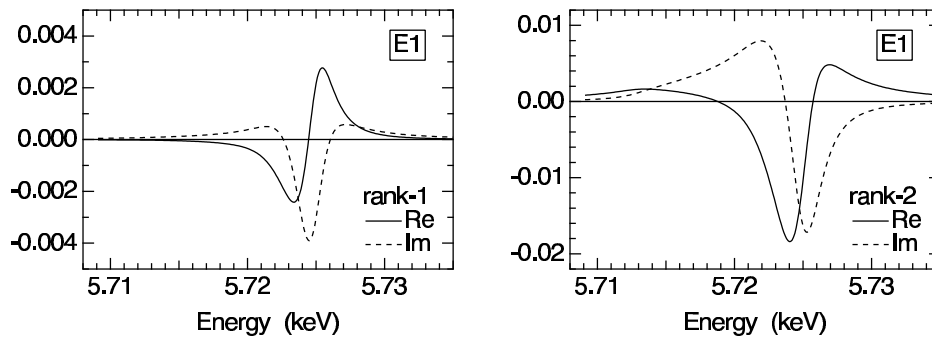


図 4.4: スペクトル関数の例 [37]. (左) $E1$ の rank-1 について、(右) $E1$ の rank-2 について。

*72) すべての物質について、計算のスペクトル関数が直ちに準備できるわけではない。

*73) これも Wigner-Eckart の定理といってもよい。

*74) Euler Rotation の方法で行う。ノート「Euler-Rotation の考え方」参照。

4.5 共鳴 X 線回折

4.5.1 結晶構造因子と回折強度

§1 の最後に説明したように、これまで扱ってきた F_{E1} と F_{E2} は、原子 1 個からの様々な起源の**散乱 (scattering)**^{*75)} を足し合わせたものである。実際の結晶では、原子が周期的に配列しており、非共鳴 Thomson 散乱や非共鳴磁気散乱も含め、各原子からの様々な起源の散乱が重ね合わされて全体の散乱振幅 F が決まる。この F のことを**結晶構造因子**と呼んでいる^{*76)}。結晶構造因子が 0 でないということは、多くの原子から散乱された波が重ね合わされたときに、互いに強め合うように干渉しあうということである。このような現象を**回折 (diffraction)**と呼ぶ。逆に、多くの原子からの散乱波が重ね合わされたとき、互いに弱めあう場合には、 $F = 0$ となる。

検出器で観測される X 線の回折強度は、結晶構造因子を F とするとき、 $|F|^2$ に比例する。結晶構造因子は単位格子に属する各原子からの散乱に位相因子をかけて重ね合わせることで計算できる。このとき、原子散乱因子は X 線のエネルギー $\hbar\omega$ に依存するので、構造因子もエネルギーに依存し、 $F(\omega)$ と表される。着目する原子の吸収端近傍では、共鳴項と非共鳴項との和で表されるから、一般に、

結晶構造因子は次のように表される。

$$F(\omega) = F_{\text{nonreso}} + F_{\text{reso}}(\omega) \\ = \sum_j \{F_{c,j} + F_{m,j} + F_{E2,j}(\omega) + F_{E1,j}(\omega)\} e^{-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}_j}, \quad (4.34)$$

ここで、 $\boldsymbol{\kappa} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ は散乱ベクトル、 \mathbf{r}_j は単位格子中の j 番目の原子の位置であり、和は単位格子内の原子すべてについてとる。また、 $F_{c,j}$ は電荷による Thomson 散乱、 $F_{m,j}$ は非共鳴磁気散乱、 $F_{E1,j}$ は E1 共鳴、 $F_{E2,j}$ は E2 共鳴による、原子 j からの散乱振幅を表す^{*77)}。共鳴部分の構造因子は次のように表される。

$$F_{\text{reso}}(\omega) = \sum_{\nu=0}^4 \alpha_{E2}^{(\nu)}(\omega) \sum_{\mu=1}^{2\nu+1} P_{E2,\mu}^{(\nu)}(\boldsymbol{\varepsilon}, \boldsymbol{\varepsilon}'^*, \mathbf{k}, \mathbf{k}') Z_{\mu}^{(\nu)} + \sum_{\nu=0}^2 \alpha_{E1}^{(\nu)}(\omega) \sum_{\mu=1}^{2\nu+1} P_{E1,\mu}^{(\nu)}(\boldsymbol{\varepsilon}, \boldsymbol{\varepsilon}'^*) Z_{\mu}^{(\nu)} \\ = \sum_{\nu=0}^4 \alpha_{E2}^{(\nu)}(\omega) G_{E2}^{(\nu)}(\boldsymbol{\varepsilon}, \boldsymbol{\varepsilon}'^*, \mathbf{k}, \mathbf{k}') + \sum_{\nu=0}^2 \alpha_{E1}^{(\nu)}(\omega) G_{E1}^{(\nu)}(\boldsymbol{\varepsilon}, \boldsymbol{\varepsilon}'^*) \quad (4.35)$$

ここで、 $Z_{\mu}^{(\nu)}$ は多極子構造因子である：

$$Z_{\mu}^{(\nu)} = \sum_j \langle z_{\mu}^{(\nu)} \rangle_j e^{-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}_j}. \quad (4.36)$$

*75) E1 共鳴散乱では、rank-0, rank-1, rank-2 のモーメントからの散乱、E2 共鳴散乱では、rank-0, rank-1, rank-2, rank-3, rank-4 のモーメントからの散乱。

*76) 結晶構造因子の基本的な考え方については Kittel の教科書 [42] 等を参照。波の位相因子 $(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)$ と $(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ の違い、フーリエ変換で $e^{-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}}$ とするか $e^{i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}}$ とするかの違いについては Appendix を参照。

4.6 具体例 I: DyB₂C₂ における反強磁性および反強四極子秩序の観測

DyB₂C₂ は $T_Q=25$ K, $T_N=15$ K で 2 段階の相転移を起こす。15 K での転移は反強磁性秩序であることが、帯磁率や中性子回折から明らかとなったが、25 K での相転移では、比熱ははっきりとした異常を示すにもかかわらず、これらの磁気測定に何ら目立った異常がみられなかった。そこで、25 K での相転移が電気四極子転移ではないかと推測されたのである [11]。

当時は、共鳴 X 線回折法が Mn 酸化物での軌道秩序や電荷秩序の直接観測^{*78)} に極めて有力であることが実証された直後でもあり [31, 32], f 電子系での軌道秩序ともいえる電気四極子秩序の観測にも共鳴 X 線回折法が有効かどうか試してみようという動機が高まった。そこで、新たに発見された DyB₂C₂ が、転移温度も高く、当時の設備ですぐに実験可能だったため、研究対象となったのである^{*79)}。実験は成功し、最初の報告が論文 [12] でなされた。その後、詳しい解析が論文 [13, 20, 21] でなされている。ここでは、これらの論文で報告されている $\kappa = (0, 0, 5/2)$ の反射について、構造因子を導いてみよう。ただし、論文で用いられている式は原子モデルであったり、わかりにくい球テンソル表記であったりするので、ここでは改めて (4.35), (4.36) を用いた最新の方法を試みることにする^{*80)}。原論文の図をみながら追っていただきたい。

秩序状態の構造と多極子構造因子 秩序相では、 c 軸方向に格子定数の 2 倍の周期構造ができており、 $a \times a \times 2c$ が単位格子となっている^{*81)}。この単位格子には 4 つの Dy 原子がある: $\mathbf{r}_1 = (0, 0, 0)$, $\mathbf{r}_2 = (1/2, 1/2, 0)$, $\mathbf{r}_3 = (0, 0, 1)$, $\mathbf{r}_4 = (1/2, 1/2, 1)$ 。したがって、 l を奇数とすると、 $(0, 0, l/2)$ 反射の多極子構造因子は、

$$Z_\mu^{(\nu)} = \sum_{j=1}^4 \langle z_\mu^{(\nu)} \rangle_j e^{-i\kappa \cdot \mathbf{r}_j} = \langle z_\mu^{(\nu)} \rangle_1 + \langle z_\mu^{(\nu)} \rangle_2 - \langle z_\mu^{(\nu)} \rangle_3 - \langle z_\mu^{(\nu)} \rangle_4 \quad (4.37)$$

である ($\mu = 1, 2, 3$)。論文 [21] の Fig. 1 のような磁気構造を仮定すると、4 つの Dy 原子についての rank-1 の磁気双極子は、結晶格子の abc 軸を xyz 軸とすると、

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{z}^{(1)} \rangle_1 &= (\cos \phi, \sin \phi, 0), & \langle \mathbf{z}^{(1)} \rangle_2 &= (-\sin \phi, -\cos \phi, 0), \\ \langle \mathbf{z}^{(1)} \rangle_3 &= (-\sin \phi, \cos \phi, 0), & \langle \mathbf{z}^{(1)} \rangle_4 &= (\cos \phi, -\sin \phi, 0) \end{aligned} \quad (4.38)$$

と表される^{*82)}。これを (4.37) に代入すると、 $Z_1^{(1)} = Z_3^{(1)} = 0$ であり、 y 成分に対応する $Z_2^{(1)} = 2(-\cos \phi + \sin \phi)$ だけが有限であることがわかる^{*83)}。

E1, rank-1 E1 の rank-1 に対する幾何学因子は (4.31) より、 $P_{E1,\mu}^{(1)} = -i(\boldsymbol{\varepsilon}' \times \boldsymbol{\varepsilon})_\mu$ ($\mu = 1, 2, 3$) である。ここで、 $\boldsymbol{\varepsilon}$ と $\boldsymbol{\varepsilon}'$ は、磁気双極子を定義したのと同じ座標系 xyz で表した偏光ベクトルであるから、これを計算する。いまの場合は、試料がアジマス角 $\psi = 0^\circ$ の初期位置にあるとき、結晶の abc 軸 (= xyz 軸) が実験室の XYZ 軸と一致している^{*84)}。このとき、原子にとっての波数ベクトルと偏光ベクトルは (4.21) で表される。その後、アジマス角 ψ の回転をほどこすと、(4.21) に対して左から (4.25) を作用させて得られる

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\varepsilon}_\sigma &= (\cos \psi, -\sin \psi, 0), & \boldsymbol{\varepsilon}'_\sigma &= (\cos \psi, -\sin \psi, 0), \\ \boldsymbol{\varepsilon}_\pi &= (-\sin \psi \sin \theta, -\cos \psi \sin \theta \cos \theta), & \boldsymbol{\varepsilon}'_\pi &= (\sin \psi \sin \theta, \cos \psi \sin \theta \cos \theta). \end{aligned} \quad (4.39)$$

*78) これらの物理量は中性子散乱では直接は観測にかからない。

*79) 電気四極子秩序を起こす典型物質として、CeB₆ は最も有名であったが、転移温度が 3.3 K であり、X 線回折実験にとっては非常に低く、当時は到達不可能な温度領域であった。He ガス循環型の冷凍機を 4 軸回折計に取り付け、10 K を下回るくらいが標準的な最低温度であった。もちろんゼロ磁場である。

*80) もちろん、結論はおなじである。

*81) だから、 $(0, 0, l/2)$ の反射ができるのである。 l は奇数。

*82) 表記法は §4.10 の表 4.1 に従う。論文では、各 Dy 原子に局所的な xyz 軸を定義しているが、そうすると、すべての Dy 原子の磁気双極子が $(1, 0, 0)$ で表されることになる。そうして、各 Dy 原子ごとに波数ベクトルや偏光ベクトルを定義して計算しても同じではあるが (昔はそうしていた)、ややこしいので、現在では、 xyz 軸は結晶軸に固定して考えることにしている。論文 [21] の Fig. 1 の局所 xyz 軸は無視していただきたい。

*83) もちろん、 $\phi \neq \pi/4$ であることが必要。

*84) 正方晶で c 軸方向に伝播ベクトルが立っているため、このような簡単な配置になる。考えやすいラッキーなケースである。

を使うことになる。これを $P_{E1,\mu}^{(1)}$ の式に代入する。 $\sigma\pi'$ について幾何学因子 $P_{E1}^{(1)}$ を計算し、(4.35)にしたがって $Z^{(1)} = (0, 2(-\cos\phi + \sin\phi), 0)$ との内積をとると、

$$G_{E1,\sigma\pi'}^{(1)} = -2i \cos\theta (\cos\phi - \sin\phi) \sin\psi. \quad (4.40)$$

これが、rank-1 モーメント（磁気双極子）についての $E1$ 共鳴の（エネルギースペクトルを除いた）散乱振幅である。また、磁気構造にはドメインがあり、すべてのモーメントを 90° 回した構造も存在している。このドメインに対する散乱振幅は、 ψ を 90° ずらした形になり、

$$G_{E1,\sigma\pi'}^{(1)} = -2i \cos\theta (\cos\phi - \sin\phi) \cos\psi \quad (4.41)$$

となる。磁気ドメインが均等に分布していると考え、2つのドメインからの $|G_{E1,\sigma\pi'}^{(1)}|^2$ を足し合わせたものが、観測強度であり、これは ψ に対して一定値をとる。

E1, rank-2 電気四極子は、 $\langle O_{22} \rangle$ と $\langle O_{xy} \rangle$ の重ね合わせとして、

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{z}^{(2)} \rangle_1 &= (0, -\cos 2\phi, 0, 0, -\sin 2\phi), & \langle \mathbf{z}^{(2)} \rangle_2 &= (0, \cos 2\phi, 0, 0, -\sin 2\phi), \\ \langle \mathbf{z}^{(2)} \rangle_3 &= (0, \cos 2\phi, 0, 0, \sin 2\phi), & \langle \mathbf{z}^{(2)} \rangle_4 &= (0, -\cos 2\phi, 0, 0, \sin 2\phi) \end{aligned} \quad (4.42)$$

と仮定する^{*85)}。つまり、磁気モーメントが a 軸 (x 軸) を向き、論文の Fig. 1 にグレーの楕円で示した電荷分布が b 軸 (y 軸) に伸びているとき、 $\langle O_{22} \rangle = -1$ 、磁気モーメントが $[110]$ 方向を向き、電荷分布が $[1\bar{1}0]$ 方向に伸びているとき、 $\langle O_{xy} \rangle = -1$ と定義する。これを (4.37) に代入すると、 O_{xy} 成分にあたる $Z_5^{(2)} = -2 \sin 2\phi$ だけが有限であることがわかる。rank-2 についての幾何学因子 $P_{E1}^{(2)}$ を計算し、(4.35) にしたがって $Z^{(2)} = (0, 0, 0, 0, -2 \sin 2\phi)$ との内積をとると、rank-2 モーメント（電気四極子）についての $E1$ 共鳴の（エネルギースペクトルを除いた）散乱振幅が得られる。結果を $\sigma\sigma'$ と $\sigma\pi'$ について記すと、

$$G_{E1,\sigma\sigma'}^{(2)} = 2\sqrt{3} \sin 2\phi \sin 2\psi, \quad (4.43)$$

$$G_{E1,\sigma\pi'}^{(2)} = -2\sqrt{3} \sin 2\phi \sin\theta \cos 2\psi. \quad (4.44)$$

E2, rank-2 rank-2 モーメント（電気四極子）についての $E2$ 共鳴の散乱振幅は $P_{E2}^{(2)}$ との内積をとることで、

$$G_{E2,\sigma\sigma'}^{(2)} = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{6}{7}} \sin 2\phi \sin^2\theta \sin 2\psi, \quad (4.45)$$

$$G_{E2,\sigma\pi'}^{(2)} = 3\sqrt{\frac{3}{14}} \sin 2\phi \sin 3\theta \cos 2\psi. \quad (4.46)$$

実験結果との比較 実験結果はこれらの散乱振幅でよく説明できる。 $\psi = 45^\circ$ での $\sigma\sigma'$ と、 $\psi = 0^\circ$ での $\sigma\pi'$ の回折強度は 25 K 以下で出現する。これらの事実はまさに rank-2 の自由度（電気四極子）の秩序が 25 K 以下で発生したことを示している。 $E1$ のアジマス角依存性も、 $\sigma\sigma'$ が $\sin^2 2\psi$ 依存性、 $\sigma\pi'$ が $\cos^2 2\psi$ 依存性を示し、実験結果をよく再現する。 $\psi = 45^\circ$ での $\sigma\pi'$ は、rank-2 による強度はゼロであるが、rank-1 による強度が 15 K 以下で発生する。これもよく合っている。

E1 と E2 との干渉 実験のエネルギースペクトルをよく観察してみると、 $\psi = 45^\circ$ での $\sigma\sigma'$ のスペクトルと、 $\psi = 0^\circ$ での $\sigma\pi'$ のスペクトルが少し違っていることに気付く。後者には $E1$ の低エネルギー側に $E2$ 共鳴がはつきりと分離してみているが^{*86)}、前者には $E2$ 共鳴がないようにも見える。これは、(4.45) と (4.46) の絶対値がそれほど変わらないことを考えると奇妙なことである。これは $E1$ と $E2$ の干渉効果であると考えられる^{*87)} まず、

^{*85)} 表記法は §4.10 の表 4.1 に従う。

^{*86)} 変化のしかたが極端であり、 $E1$ と $E2$ の中間で強度が一度ゼロになっているかのようである。

^{*87)} 長いあいだ奇妙だとは思いつながら放置されていたが、 $E1$ と $E2$ の散乱振幅を重ね合わせたものの絶対値をとると、こういうことがあってもよいのではないかと考えてスペクトルを解析し、ある結論を導いたのが論文 [21] である。この論文での干渉のさせ方は、位相を強引に仮定しており、ずいぶんといいかげんなので、ここで (4.32)(4.33) で示した式を使って、もう少しまともな解析を試みる。

$\varepsilon\varepsilon'$ 過程の散乱振幅を次のような関数で表す.

$$F_{\varepsilon\varepsilon'}(\omega) = \frac{A_2 e^{i\phi_2}}{\hbar\omega - \Delta_2 + i\Gamma_2} G_{E_2, \varepsilon\varepsilon'}^{(2)} + \frac{A_1 e^{i\phi_1}}{\hbar\omega - \Delta_1 + i\Gamma_1} G_{E_1, \varepsilon\varepsilon'}^{(2)} \quad (4.47)$$

ここで, $G_{E_2, \varepsilon\varepsilon'}^{(2)}$ と $G_{E_1, \varepsilon\varepsilon'}^{(2)}$ には上記の計算結果を入れる. A_2 と A_1 は $\sigma\sigma'$ と $\sigma\pi'$ に共通のパラメータとする. そうして実験に合うように $\phi_1 - \phi_2$ を決めたところ, ほぼ $3.12 \approx \pi$ 付近が最適であった^{*88)}. スペクトルの計算結果を図 4.5 に示す. 論文 [21] の Fig. 2 とほぼ同様な結果になった. この結果から, $\psi = 45^\circ$ での $\sigma\sigma'$ のスペクトルに E_2 共鳴が見えないのは, E_1 と E_2 の干渉の結果, スペクトルが鈍ってしまっているからだといえる. その一方で, $\psi = 0^\circ$ での $\sigma\pi'$ のスペクトルは E_1 と E_2 の中間領域で, 一度構造因子がゼロになるかのような, 極端に鋭い変化を示す. これも干渉の効果である.

異常なスペクトルの原因は E_1 と E_2 の干渉効果であるという結論は論文 [21] のとおりである. では, 新しくわかった $\phi_1 - \phi_2 \approx \pi$ という結果は何かを意味するのであろうか. 論文 [21] の式 (1) では位相因子として $r = 1$ を仮定しているが, 今回ここで, $r = e^{i(\phi_1 - \phi_2)} \approx -1$ であるという結果が導かれたのである. しかし, 残念ながらこれだけでは新しいことはほとんどわからない. $r \approx -1$ という結果が, 本当にスペクトル関数の位相が $\phi_1 - \phi_2 \approx \pi$ であることによるものなのか, $G_{E_2, \varepsilon\varepsilon'}^{(2)}$ の中に含まれる $\langle z^{(2)} \rangle_{4f}$ と $G_{E_1, \varepsilon\varepsilon'}^{(2)}$ の中に含まれる $\langle z^{(2)} \rangle_{5d}$ の符号が逆なのか^{*89)}, 信頼できるスペクトル関数がわからない以上は, どちらであるともいえないからである^{*90)}.

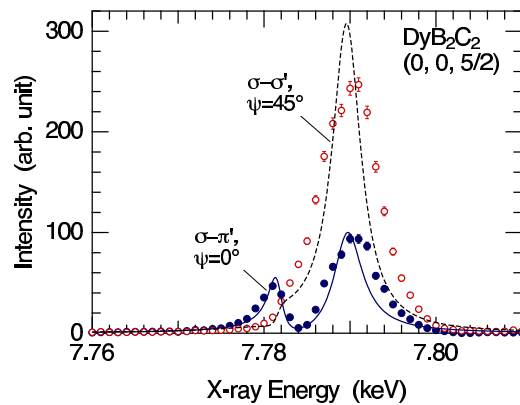


図 4.5: $\phi_1 - \phi_2 = 3.12$ (rad) を仮定して計算したエネルギースペクトル.

*88) ϕ_1 と ϕ_2 の差だけが, 絶対値をとったときにきいてくる.

*89) 論文 [21] では, $r = 1$ という過程に基づいて, これを主張していた.

*90) もしも, 論文で述べたように, $\langle z^{(2)} \rangle_{4f}$ と $\langle z^{(2)} \rangle_{5d}$ の符号関係がわかるというのであれば, それは極めて価値の高い情報であると思われる. ふつうそんなミクロな波動関数の情報はわかるものではない.

4.7 具体例 II: CeB₆ における磁場誘起磁気八極子秩序 — 磁場反転効果 —

CeB₆ は最もよく知られた *f* 電子系物質のひとつであり、その奇妙な磁気相図のため、30 年以上ものあいだ多くの研究者の注目を浴び、魅力を保ち続けている物質である。今日では、CeB₆ が $T_Q=3.3$ K で反強四極子秩序 (antiferroquadrupole order, AFQ), $T_N=2.3$ K で反強磁性秩序 (antiferromagnetic order, AFM) を起こすことはよく知られている。磁気相図と AFQ 相の模式図を図 4.6 に示す。

磁場をかけるとなぜ転移温度が上昇していくのか^{*91)}、長いあいだこれといった決定的な解釈がなかったが、1997 年に、AFQ 相で磁場をかけると T_{xyz} 型の磁気八極子が反強的に誘起されるのではないかと指摘がなされた [22]。この考え方により、解釈が矛盾していた中性子回折と NMR の実験結果が矛盾なく解釈され、*f* 電子系物質における多極子研究のさきがけとなった。ここでは、磁場中共鳴 X 線回折によってこの磁場誘起磁気八極子秩序を観測した実験結果を紹介する^{*92)}。

論文 [24] の Fig. 1, 論文 [26] の Fig. 7 に、磁場を [110] 方向にかけたときの $\kappa = (\frac{3}{2}, \frac{3}{2}, \frac{3}{2})$ の Bragg 反射のエネルギースペクトルがある^{*93)}。磁場を反転させるとスペクトルの形状がはっきりと変化しているのがわかる^{*94)}。これを解析するために、論文 [26] の Fig. 8 のように、平均スペクトル $I_{ave} = (I_+ + I_-)/2$ と差分スペクトル $\Delta I = (I_+ - I_-)/2$ に分ける。

なぜ、磁場を反転させると強度が変わるのか、散乱振幅の基本に立ち返って考えてみよう。まず、磁場を反転させたとき、Ce イオンがもつ多極子 $\langle z_\mu^{(\nu)} \rangle$ の値はそれぞれどのように変化するだろう。絶対値は変わらないだろうが、符号はどうだろうか。変わるものと変わらないものがあるはずだ。今の CeB₆ の場合、AFQ 相で磁場をかけている。ゼロ磁場において、rank-2 の四極子はある決まった値をもっており、磁場をかけると変化し、ゼロ磁場

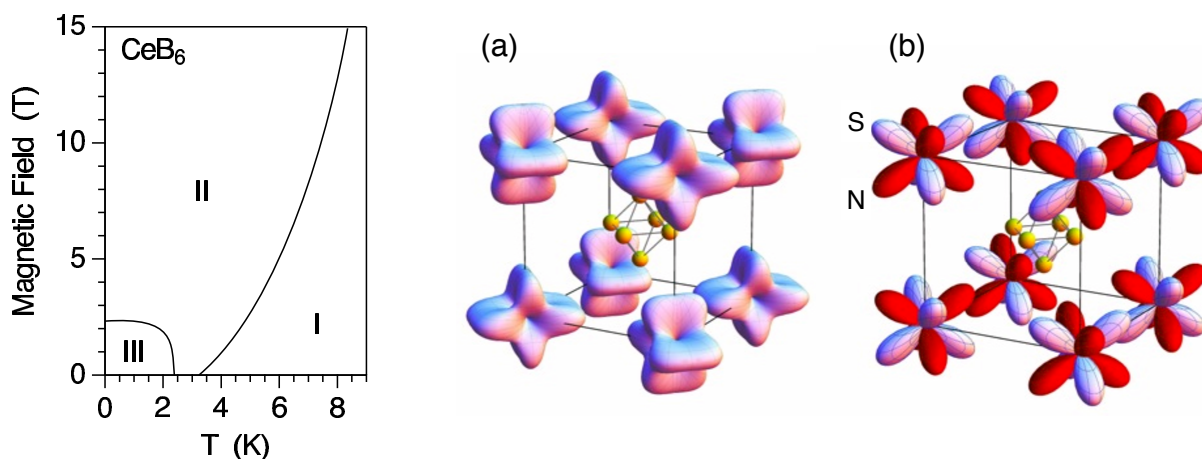


図 4.6: CeB₆ の磁気相図と秩序状態の模式図. (a) O_{xy} 型 AFQ 相での異方的電荷分布. (b) O_{xy} -AFQ 相で磁場をかけたときに誘起される T_{xyz} 型磁気八極子.

*91) ふつうは磁場をかけると Zeeman 効果によって縮退が解かれるので、相転移は起こりにくくなり、転移温度は磁場とともに低下するはずである。磁場によるゆらぎの抑制効果などの解釈もあったが、決定的とはいえなかった。

*92) 共鳴 X 線回折による CeB₆ の AFQ 秩序の観測は論文 [23] の報告が最初である。現在では、KEK-PF や SPring-8 には縦磁場超伝導マグネットが設置されており、最低温度 2 K を下回る (SPring-8 では最低温度 0.6 K までの) 実験もルーチンワーク的に可能な状態であるが、この当時このような低温実験をすることは、大変な労力を伴うものであり、決して容易ではなかった。その後、2005 年に KEK-PF に 8 T 縦磁場超伝導マグネットが導入され、最低温度 1.8 K 程度までの低温磁場中実験が比較的容易にできるようになった。この研究はそのような研究環境の整備が進む中で派生してきたものだともいえる。

*93) 論文 [24] の Fig. 1 は吸収補正をほどこさない生のデータ。論文 [26] の Fig. 7 は吸収補正をほどこした後のデータ (理論と比較できるのはこちら)。

*94) そもそも、磁場反転しても強度が変わるはずはないだろうとふつうは思うのに、なぜ磁場を反転してエネルギースペクトルを測定したのか。実は私も、磁場反転してみたらどうなるだろうかと思ったのはこの実験のときが初めてである。このとき、後に論文 [26] の Fig. 2 となる Azimuth 角依存性を測定していた。順調に測定は進んでいたのだが、 $\psi = 180^\circ$ 近くになると強度がなぜか弱くなって測定しにくくなり、エネルギースペクトルもぼやけてしまった。何か変だと思ったが、 ψ はギアで機械的に回すので、回すうちにだんだんと試料の位置がビーム中心からずれていったのではないかということにした。しかし、どうも気になって、ならば強度が強くて出ている $\psi = 0^\circ$ で磁場を反対向きにしてみたらどうだろうか、試しにやってみようと思った。そうしたら明らかに違うスペクトルが見えてきて、これは本当だと思ったのである。以下に説明する理屈は、この実験のあと、2ヶ月くらいかけて考えたものである。

に戻すと元に戻るはずである。ということは、反対向きに磁場をかけても、ゼロ磁場でつながっていなければならないので、符号は変わらないはずだ。一方、磁気双極子は AFQ 相では方向は定まっているものの、向きは確定しておらず、常磁性状態であるといえる。磁場をかけると、AFQ 秩序のために向きが制限された状態で磁気双極子が誘起されるので、反強磁性が誘起されるという現象が起こる^{*95)}。磁場をゼロに戻すと、この反強磁性も消えて元に戻る。ということは、磁場を反対向きにかけると、反強磁性を形成する磁気双極子も各 Ce サイトでは反対を向くはずである。同様に、rank-3 多極子である磁気八極子も、 $J_x J_y J_z$ のように J の 3 乗の形で表されるので、磁場反転で符号を変える。また、rank-4 多極子である電気十六極子は符号を変えない。これらのことを考慮すると、 $+H$ と $-H$ の磁場中での回折強度は、偶数ランク多極子による散乱振幅は符号を変えず、奇数ランク多極子による散乱振幅は符号を変えるので、次のように表される。

$$I(\hbar\omega, \pm H) = \left| \alpha_{E1}^{(2)}(\omega)G_{E1}^{(2)}(H) + \alpha_{E2}^{(2)}(\omega)G_{E2}^{(2)}(H) + \alpha_{E2}^{(4)}(\omega)G_{E2}^{(4)}(H) \right. \\ \left. \pm i\{\alpha_{E1}^{(1)}(\omega)G_{E1}^{(1)}(H) + \alpha_{E2}^{(1)}(\omega)G_{E2}^{(1)}(H) + \alpha_{E2}^{(3)}(\omega)G_{E2}^{(3)}(H)\} \right|^2. \quad (4.48)$$

ここで、(4.35) のとおり、 $G^{(\nu)} = \sum_{\mu} P_{\mu}^{(\nu)} Z_{\mu}^{(\nu)}$ であり、図 4.6(a)(b) の 2 種類の Ce サイトを A, B とするとき、 $\kappa=(h, k, l)/2$ ($h, k, l=\text{odd}$) に対して、 $Z_{\mu}^{(\nu)} = \langle z_{\mu}^{(\nu)} \rangle_A - \langle z_{\mu}^{(\nu)} \rangle_B$ である。

次に、(4.48) の絶対値を展開して、 $I_{\text{ave}} = (I_+ + I_-)/2$ と $\Delta I = (I_+ - I_-)/2$ を計算する。

$$\Delta I(\hbar\omega, H) \equiv \{I(\hbar\omega, +H) - I(\hbar\omega, -H)\}/2 \\ = \Delta I_{E1E1} + \Delta I_{E1E2} + \Delta I_{E2E2}, \quad (4.49)$$

$$\Delta I_{E1E1} = 2\text{Im}\{\alpha_{E1}^{*(1)}\alpha_{E1}^{(2)}\}G_{E1}^{(1)}G_{E1}^{(2)}, \quad (4.50)$$

$$\Delta I_{E1E2} = 2\text{Im}\{\alpha_{E1}^{*(1)}\alpha_{E2}^{(2)}\}G_{E1}^{(1)}G_{E2}^{(2)} - 2\text{Im}\{\alpha_{E1}^{*(2)}\alpha_{E2}^{(3)}\}G_{E1}^{(2)}G_{E2}^{(3)} \\ - 2\text{Im}\{\alpha_{E1}^{*(2)}\alpha_{E2}^{(1)}\}G_{E1}^{(2)}G_{E2}^{(1)} + 2\text{Im}\{\alpha_{E1}^{*(1)}\alpha_{E2}^{(4)}\}G_{E1}^{(1)}G_{E2}^{(4)}, \quad (4.51)$$

$$\Delta I_{E2E2} = 2\text{Im}\{\alpha_{E2}^{*(1)}\alpha_{E2}^{(2)}\}G_{E2}^{(1)}G_{E2}^{(2)} - 2\text{Im}\{\alpha_{E2}^{*(2)}\alpha_{E2}^{(3)}\}G_{E2}^{(2)}G_{E2}^{(3)} \\ + 2\text{Im}\{\alpha_{E2}^{*(1)}\alpha_{E2}^{(4)}\}G_{E2}^{(1)}G_{E2}^{(4)} + 2\text{Im}\{\alpha_{E2}^{*(3)}\alpha_{E2}^{(4)}\}G_{E2}^{(3)}G_{E2}^{(4)}. \quad (4.52)$$

$$I_{\text{ave}}(\hbar\omega, H) \equiv \{I(\hbar\omega, +H) + I(\hbar\omega, -H)\}/2 \\ = I_{E1E1}^{\text{ave}} + I_{E1E2}^{\text{ave}} + I_{E2E2}^{\text{ave}}, \quad (4.53)$$

$$I_{E1E1}^{\text{ave}} = |\alpha_{E1}^{(1)}|^2(G_{E1}^{(1)})^2 + |\alpha_{E1}^{(2)}|^2(G_{E1}^{(2)})^2, \quad (4.54)$$

$$I_{E1E2}^{\text{ave}} = 2\text{Re}\{\alpha_{E1}^{*(1)}\alpha_{E2}^{(1)}\}G_{E1}^{(1)}G_{E2}^{(1)} + 2\text{Re}\{\alpha_{E1}^{*(2)}\alpha_{E2}^{(2)}\}G_{E1}^{(2)}G_{E2}^{(2)} \\ + 2\text{Re}\{\alpha_{E1}^{*(1)}\alpha_{E2}^{(3)}\}G_{E1}^{(1)}G_{E2}^{(3)} + 2\text{Re}\{\alpha_{E1}^{*(2)}\alpha_{E2}^{(4)}\}G_{E1}^{(2)}G_{E2}^{(4)}, \quad (4.55)$$

$$I_{E2E2}^{\text{ave}} = |\alpha_{E2}^{(1)}|^2(G_{E2}^{(1)})^2 + |\alpha_{E2}^{(2)}|^2(G_{E2}^{(2)})^2 + |\alpha_{E2}^{(3)}|^2(G_{E2}^{(3)})^2 + |\alpha_{E2}^{(4)}|^2(G_{E2}^{(4)})^2 \\ + 2\text{Re}\{\alpha_{E2}^{*(1)}\alpha_{E2}^{(3)}\}G_{E2}^{(1)}G_{E2}^{(3)} + 2\text{Re}\{\alpha_{E2}^{*(2)}\alpha_{E2}^{(4)}\}G_{E2}^{(2)}G_{E2}^{(4)}. \quad (4.56)$$

実験結果の解析 以上の式を用いて、論文 [26] では詳しい解析を行っている。最も重要なのは、異なるランクの多極子に対しては異なるスペクトル関数を用いることである^{*96)}。すべての項をまともに考えると、パラメータの数が多くなりすぎて、本質が見えなくなるので、解析では小さいと考えられる項を無視するなどして、議論を進めている。その結果、論文 [26] の Fig. 10 にあるような、 $\langle J_z \rangle$, $\langle O_{yz} - O_{zx} \rangle$, $\langle T_{xyz} \rangle$ のような多極子の磁場依存性という、通常の方法ではプロットできないような物理量の磁場依存性を図にすることができた。

^{*95)} $O_{xy} = \sqrt{3}(J_x J_y + J_y J_x)/2$ と表されるので、 O_{xy} 型の AFQ 秩序が起こると、 $\langle O_{xy} \rangle = +Q$ の Ce サイトでの磁気双極子は [110] 方向か $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向に限定され、 $\langle O_{xy} \rangle = -Q$ の Ce サイトでの磁気双極子は [110] 方向か $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向に限定される。ここで [100] 方向に磁場をかけると、 $\langle O_{xy} \rangle = +Q$ の Ce サイトでの磁気双極子は [110] 方向に誘起され、 $\langle O_{xy} \rangle = -Q$ の Ce サイトでは $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向に誘起される。こうして、磁場誘起反強磁性が起こる。

^{*96)} そうしないと、 ΔI_{E1E1} と ΔI_{E2E2} の項が消失し、実験結果は説明できない。

4.8 その他の例

4.8.1 $\text{Ce}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{B}_6$ における磁気八極子秩序

論文 [29] では $\text{Ce}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{B}_6$ における磁気八極子秩序とその磁場誘起相転移についてデータ解析を行っている。ここでは、ゼロ磁場で T^β 型磁気八極子秩序 (IV 相と呼ばれる) が実現しており、磁場をかけると、 CeB_6 と同様な O_{xy} 型 AFQ 相 (II 相と呼ばれる) へ転移する。この場合、ゼロ磁場で rank-3 の磁気八極子が秩序化しており、磁場をかけることで rank-2 の四極子が誘起されるので^{*97)}、 CeB_6 とは異なり、磁場反転で反転するのは AFQ の符号である。原理的には (4.48) と同じであるが、論文 [29] では、偶数ランクの多極子が磁場反転し、奇数ランクの多極子は磁場で反転しないというモデルで解析を行っている。Fig. 5 の $\sigma\sigma'$ に見られるような強い磁場反転非対称性が面白い結果である。これを解析することで、 T^β 型磁気八極子秩序相 (IV 相) 内で磁場をかけると、 O_{xy} 型 AFQ が強く誘起されることがわかった。平均場モデルでは、 T^β 型磁気八極子秩序相で磁場をかけると O_{20} 型 AFQ が強く誘起されるという計算になるので、平均場モデルでは説明できないゆらぎの効果が重要な働きをしていると考えられる。

4.8.2 $\text{SmRu}_4\text{P}_{12}$ における磁場誘起電荷秩序 — Thomson 散乱と $E2$ 共鳴散乱の干渉 —

論文 [28] は、 $\text{SmRu}_4\text{P}_{12}$ における磁場誘起電荷秩序を磁場中共鳴 X 線回折によって明らかにした論文である。もちろん、磁場と電荷は直接は結合しないのだが、 p - f 混成を通して結合するところがこの物質特有の新しい機構である。ここでは、磁場中で誘起される原子変位による磁場誘起 Thomson 散乱と、磁場と平行な方向に誘起される反強磁性による $E2$ 共鳴散乱との干渉を観測し、解析している^{*98)}。この場合、どちらの散乱も $\pi\pi'$ に有限の散乱振幅を持ち、全体の散乱振幅は、

$$\begin{aligned} F_{\pi\pi'}(\omega, H) &= F_{c,\pi\pi'}(H) + \alpha_{E2}^{(1)}(\omega) G_{E2,\pi\pi'}^{(1)}(H) \\ &= F_{c,\pi\pi'}(H) + \frac{Ae^{i\phi}}{\hbar\omega - \Delta_2 + i\Gamma} \mathbf{P}_{E2,\pi\pi'}^{(1)} \cdot \mathbf{Z}^{(1)}(H) \end{aligned} \quad (4.57)$$

と表される。第 1 項の F_c は Thomson 散乱による散乱振幅でエネルギーにはよらない。第 2 項は、 $E2$ 共鳴散乱による散乱振幅で、 $\pi\pi'$ では散乱面と垂直な、すなわち磁場と平行な反強磁性秩序による散乱を表す^{*99)}。この場合、磁場を反転させると原子変位の向きも反転するので、 F_c の符号が逆転する。実験の磁場反転スペクトルを説明するためには、磁場反転したときに第 2 項の符号が変わってはならない。つまり、 $Z^{(1)}$ (磁気構造因子) の符号は磁場反転で変わらない。この様子を図にしたのが、論文 [28] の Fig. 1 である。反強磁性秩序状態に磁場をかけると、ふつうは磁気モーメントは磁場と垂直な方向を向いて、Zeeman エネルギーと反強磁性秩序を両立させようとするのだが、この物質では、磁場と平行な磁気モーメントに長短を生じさせることで反強磁性を作り、 p - f 混成による電荷秩序形成の利得も実現させるという、不思議な状態を作るのである。

*97) ゼロ磁場では Ferro の O_{xy} 型四極子秩序が存在しているが、AFQ とは対称性が違うので、別物。

*98) $E1$ 共鳴もあるが、吸収端と重なっていて、吸収補正が必要なため、まともには扱っていない。

*99) 体心立方格子の頂点位置にある Sm を 1, 体心位置にある Sm を 2 とすると、 $\kappa = (3, 0, 0)$ に対する構造因子は $Z^{(1)} = \langle z^{(1)} \rangle_1 - \langle z^{(1)} \rangle_2$ と表される。

4.9 長尾・五十嵐による共鳴 X 線散乱の表式

式 (4.29), (4.30) に記した長尾・五十嵐による共鳴散乱振幅の表記は次のとおり。

$$F_{E1}(\omega) = \sum_{\nu=0}^2 \alpha_{E1}^{(\nu)}(\omega) \sum_{\mu=1}^{2\nu+1} P_{E1,\mu}^{(\nu)}(\boldsymbol{\varepsilon}, \boldsymbol{\varepsilon}'^*) \langle z_{\mu}^{(\nu)} \rangle, \quad (4.29)$$

$$F_{E2}(\omega) = \sum_{\nu=0}^4 \alpha_{E2}^{(\nu)}(\omega) \sum_{\mu=1}^{2\nu+1} P_{E2,\mu}^{(\nu)}(\boldsymbol{\varepsilon}, \boldsymbol{\varepsilon}'^*, \mathbf{k}, \mathbf{k}') \langle z_{\mu}^{(\nu)} \rangle, \quad (4.30)$$

ここで、 $\langle z_{\mu}^{(\nu)} \rangle$ は rank- ν の多極子演算子 $z_{\mu}^{(\nu)}$ の期待値を表す。 μ は成分を表す番号である。 具体的な表記は表 4.1 にまとめた。 例えば、 $z_1^{(1)} = J_x$ であり、 $z_5^{(2)} = \sqrt{3}(J_x J_y + J_y J_x)/2$ である。

$P_{E1,\mu}^{(\nu)}$ と $P_{E2,\mu}^{(\nu)}$ は $z_{\mu}^{(\nu)}$ に対する $E1$ および $E2$ 共鳴の幾何学的構造因子である。 $E1$ については、

$$\begin{aligned} P_{E1,1}^{(0)} &= (\boldsymbol{\varepsilon}'^* \cdot \boldsymbol{\varepsilon}), \\ P_{E1,\mu}^{(1)} &= -i(\boldsymbol{\varepsilon}'^* \times \boldsymbol{\varepsilon})_{\mu}, \\ P_{E1,\mu}^{(2)} &= K_{\mu}(\boldsymbol{\varepsilon}'^*, \boldsymbol{\varepsilon}). \end{aligned} \quad (4.31)$$

ただし、 $K_{\mu}(\boldsymbol{\varepsilon}'^*, \boldsymbol{\varepsilon})$ の K 因子の計算では、次の (4.28) を用いる。

$$\begin{aligned} K_1(\mathbf{a}, \mathbf{b}) &= \frac{1}{2}(3a_z b_z - \mathbf{a} \cdot \mathbf{b}), \\ K_2(\mathbf{a}, \mathbf{b}) &= \frac{\sqrt{3}}{2}(a_x b_x - a_y b_y), \\ K_3(\mathbf{a}, \mathbf{b}) &= \frac{\sqrt{3}}{2}(a_y b_z + a_z b_y), \\ K_4(\mathbf{a}, \mathbf{b}) &= \frac{\sqrt{3}}{2}(a_z b_x + a_x b_z), \\ K_5(\mathbf{a}, \mathbf{b}) &= \frac{\sqrt{3}}{2}(a_x b_y + a_y b_x), \end{aligned} \quad (4.28)$$

E2 共鳴散乱の散乱振幅を表す式 (4.30) における幾何学因子 $P_{E2,\mu}^{(\nu)}$ は次のとおり [35, 36, 37]^{*100)}.

$$P_{E2,1}^{(0)} = \frac{3}{4\sqrt{5}}\{(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{k})(\boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \boldsymbol{\varepsilon}) + (\mathbf{k}' \cdot \boldsymbol{\varepsilon})(\boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \mathbf{k})\} \quad (4.58)$$

$$P_{E2,j}^{(1)} = -i\frac{3}{4\sqrt{10}}\{(\boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \boldsymbol{\varepsilon})(\mathbf{k}' \times \mathbf{k}) + (\mathbf{k}' \cdot \mathbf{k})(\boldsymbol{\varepsilon}' \times \boldsymbol{\varepsilon}) + (\mathbf{k}' \cdot \boldsymbol{\varepsilon})(\boldsymbol{\varepsilon}' \times \mathbf{k}) + (\boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \mathbf{k})(\mathbf{k}' \times \boldsymbol{\varepsilon})\}_j; (j = 1, 2, 3) \quad (4.59)$$

$$P_{E2,j}^{(2)} = -\frac{3}{2\sqrt{14}}\{(\boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \boldsymbol{\varepsilon})K_j(\mathbf{k}, \mathbf{k}') + (\mathbf{k}' \cdot \mathbf{k})K_j(\boldsymbol{\varepsilon}, \boldsymbol{\varepsilon}') + K_j(\mathbf{k}' \times \mathbf{k}, \boldsymbol{\varepsilon}' \times \boldsymbol{\varepsilon})\}; (j = 1, 2, 3, 4, 5) \quad (4.60)$$

$$P_{E2,1}^{(3)} = i\frac{1}{4\sqrt{2}}\sum_{j=1}^3\{(\mathbf{k}' \times \mathbf{k})_j K_{j+2}(\boldsymbol{\varepsilon}', \boldsymbol{\varepsilon}) + (\boldsymbol{\varepsilon}' \times \boldsymbol{\varepsilon})_j K_{j+2}(\mathbf{k}', \mathbf{k}) + (\mathbf{k}' \times \boldsymbol{\varepsilon})_j K_{j+2}(\boldsymbol{\varepsilon}', \mathbf{k}) + (\boldsymbol{\varepsilon}' \times \mathbf{k})_j K_{j+2}(\mathbf{k}', \boldsymbol{\varepsilon})\} \quad (4.61)$$

$$P_{E2,j+1}^{(3)} = i\frac{3}{8}\sqrt{\frac{5}{2}}\{(\mathbf{k}' \times \mathbf{k})_j \varepsilon'_j \varepsilon_j + (\boldsymbol{\varepsilon}' \times \boldsymbol{\varepsilon})_j k'_j k_j + (\mathbf{k}' \times \boldsymbol{\varepsilon})_j \varepsilon'_j k_j + (\boldsymbol{\varepsilon}' \times \mathbf{k})_j k'_j \varepsilon_j\} + \frac{1}{2}P_{E2,j}^{(1)}; (j = 1, 2, 3) \quad (4.62)$$

$$P_{E2,j+4}^{(3)} = i\frac{3}{16}\sqrt{\frac{3}{2}}\{(\mathbf{k}' \times \mathbf{k})_j \sum_{j'j''} \epsilon_{jj'j''}(\varepsilon'_{j'} \varepsilon_{j''} - \varepsilon'_{j''} \varepsilon_{j'}) + (\boldsymbol{\varepsilon}' \times \boldsymbol{\varepsilon})_j \sum_{j'j''} \epsilon_{jj'j''}(k'_{j'} k_{j''} - k'_{j''} k_{j'}) + (\mathbf{k}' \times \boldsymbol{\varepsilon})_j \sum_{j'j''} \epsilon_{jj'j''}(\varepsilon'_{j'} k_{j''} - \varepsilon'_{j''} k_{j'}) + (\boldsymbol{\varepsilon}' \times \mathbf{k})_j \sum_{j'j''} \epsilon_{jj'j''}(k'_{j'} \varepsilon_{j''} - k'_{j''} \varepsilon_{j'})\}; (j = 1, 2, 3) \quad (4.63)$$

$$P_{E2,1}^{(4)} = \sqrt{\frac{2}{15}}\left\{\frac{15}{4}(k'_x k_x \varepsilon'_x \varepsilon_x + k'_y k_y \varepsilon'_y \varepsilon_y + k'_z k_z \varepsilon'_z \varepsilon_z) - \sqrt{5}P_{E2,1}^{(0)}\right\} \quad (4.64)$$

$$P_{E2,2}^{(4)} = -\frac{\sqrt{42}}{4}(k'_x k_x \varepsilon'_x \varepsilon_x + k'_y k_y \varepsilon'_y \varepsilon_y - 2k'_z k_z \varepsilon'_z \varepsilon_z) - \frac{1}{2}\sqrt{\frac{6}{7}}\{(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{k})K_1(\boldsymbol{\varepsilon}', \boldsymbol{\varepsilon}) + (\boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \boldsymbol{\varepsilon})K_1(\mathbf{k}', \mathbf{k}) + (\mathbf{k}' \cdot \boldsymbol{\varepsilon})K_1(\boldsymbol{\varepsilon}', \mathbf{k}) + (\boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \mathbf{k})K_1(\mathbf{k}', \boldsymbol{\varepsilon})\} \quad (4.65)$$

$$P_{E2,3}^{(4)} = \frac{3\sqrt{14}}{4}(k'_x k_x \varepsilon'_x \varepsilon_x - k'_y k_y \varepsilon'_y \varepsilon_y) - \frac{3}{2}\sqrt{\frac{2}{21}}\{(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{k})K_2(\boldsymbol{\varepsilon}', \boldsymbol{\varepsilon}) + (\boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \boldsymbol{\varepsilon})K_2(\mathbf{k}', \mathbf{k}) + (\mathbf{k}' \cdot \boldsymbol{\varepsilon})K_2(\boldsymbol{\varepsilon}', \mathbf{k}) + (\boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \mathbf{k})K_2(\mathbf{k}', \boldsymbol{\varepsilon})\} \quad (4.66)$$

$$P_{E2,j+3}^{(4)} = \frac{2}{8\sqrt{6}}\{K_{j+2}(\mathbf{k}', \mathbf{k}) \sum_{j'j''} \epsilon_{jj'j''}(\varepsilon'_{j'} \varepsilon_{j''} - \varepsilon'_{j''} \varepsilon_{j'}) + K_{j+2}(\boldsymbol{\varepsilon}', \boldsymbol{\varepsilon}) \sum_{j'j''} \epsilon_{jj'j''}(k'_{j'} k_{j''} - k'_{j''} k_{j'}) + K_{j+2}(\mathbf{k}', \boldsymbol{\varepsilon}) \sum_{j'j''} \epsilon_{jj'j''}(\varepsilon'_{j'} k_{j''} - \varepsilon'_{j''} k_{j'}) + K_{j+2}(\boldsymbol{\varepsilon}', \mathbf{k}) \sum_{j'j''} \epsilon_{jj'j''}(k'_{j'} \varepsilon_{j''} - k'_{j''} \varepsilon_{j'})\}; (j = 1, 2, 3) \quad (4.67)$$

$$P_{E2,j+6}^{(4)} = \frac{3}{4\sqrt{42}}[\{7k'_j k_j - 3(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{k})\}K_{j+2}(\boldsymbol{\varepsilon}', \boldsymbol{\varepsilon}) + \{7\varepsilon'_\mu \varepsilon_\mu - 3(\boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \boldsymbol{\varepsilon})\}K_{j+2}(\mathbf{k}', \mathbf{k}) + \{7\varepsilon'_j k_j - 3(\boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \mathbf{k})\}K_{j+2}(\mathbf{k}', \boldsymbol{\varepsilon}) + \{7k'_j \varepsilon_j - 3(\mathbf{k}' \cdot \boldsymbol{\varepsilon})\}K_{j+2}(\boldsymbol{\varepsilon}', \mathbf{k})]; (j = 1, 2, 3) \quad (4.68)$$

^{*100)} $jj'j'' = xyz, zxy, yzx$ のとき $\epsilon_{jj'j''} = 1$, $jj'j'' = xzy, zyx, yxz$ のとき $\epsilon_{jj'j''} = -1$, その他の場合は $\epsilon_{jj'j''} = 0$.

4.10 多極子と多極子演算子

4.10.1 多極子

点群 O_h の規約表現で分類した多極子の立方調和関数型表記を表 4.1 に示す。また、図 4.7 には、rank-3 までの多極子について、角度依存性を図で示す。図 4.8 には、実際に電気四極子や磁気八極子をもつ実際の電荷密度分布や磁気モーメント密度の様子を示す。これらの図は、要するに、次のようなことを表す。

まず、第 0 近似では、電荷分布は図 4.7(a) のように球対称な電荷分布に見える。近似の精度を上げると、球対称からずれた電荷分布が見えてきて、その最低次での様子は、図 4.7(c) の電気四極子を足し合わせることで表現できる。足し合わせた結果でかかってくる電荷分布を図 4.8(a) に示す。たとえば、 O_{20} が発生しているということは、電荷分布が z 方向に伸びたり縮んだりしていることを表す。伸びているか縮んでいるかは O_{20} の符号で表現される。また、 O_{22} が発生しているということは、 O_{22} の符号により、 x 方向または y 方向に伸びていることを表す。どのような違法的な電荷分布の形も、これら 5 種類の四極子の重ね合わせで表すことができる。

次に、磁気モーメントは、第 0 近似では、一本の矢印で表すのがふつうである。図 4.7(b) は、これを等方的に球対称分布した N 極と S 極の形で表したものである。もし、rank-0 の球対称な電荷分布が z 方向に磁化されたとすると、この状況は z 軸上に一對の N 極と S 極を図 4.7(b) のように置くことで表される。この状態は磁気双極子だけをもった状態である。

磁気八極子は、磁気モーメント密度が磁気双極子の状態からずれている状況を表現したものである。例を図 4.8(b)

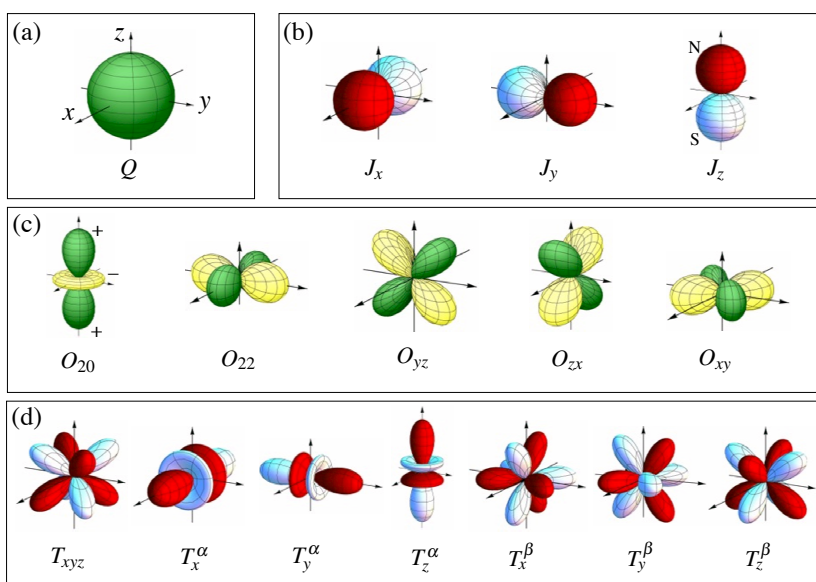


図 4.7: 表 4.1 にある多極子の角度依存性の図 (rank-3 まで) : (a) 球対称な電荷分布, (b) 磁気双極子, (c) 電気四極子, (d) 磁気八極子.

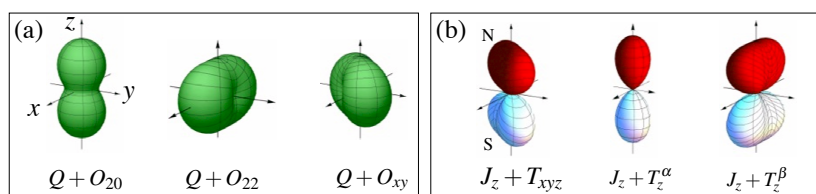


図 4.8: (a) 四極子をもつ電荷密度分布の例. (b) 磁気双極子と磁気八極子をもつ磁気モーメント密度の例.

に示す。 J_z 型磁気双極子に T_{xyz} 型磁気八極子を足し合わせると、結果的に、磁気モーメント密度は [110] 方向に伸びた形になる。これを $Q + O_{xy}$ の電荷分布と見比べると、互いに矛盾しない形になっていることがわかるだろうか。これはつまり、 O_{xy} 型電荷分布をもつ系に対し、 z 方向に磁場をかけて磁気モーメントを誘起させると、磁気双極子 J_z に加えて、 T_{xyz} 型磁気八極子が必然的に誘起されることを意味する。逆に、ゼロ磁場で T_{xyz} 型磁気八極子だけが存在していて、磁気双極子が存在しないとき、 z 方向に磁場をかけると、必然的に O_{xy} 型電荷分布が誘起され、磁気双極子 J_z も誘起される。

このように、電気的な軌道の自由度と磁気的な自由度とは、磁場中ではスピン軌道相互作用を通じて結合するのである。もう一点重要なことは、たとえば、 T_z^α 型磁気八極子と磁気双極子 J_z とは、図からもわかるように、同じ対称性に属することである（他成分も同様）。したがって、片方が誘起されればもう片方も必然的に誘起される。

これらの基本概念は、局在性のつよい f 電子系を考える上で特に重要である。異なる希土類サイト間での、伝導電子を介した RKKY 相互作用による高次多極子相互作用は、高次であるがゆえに小さいのではないかという気もするが、実際はランクによらない大きさを持っている [38]。これは、電気四極子や磁気八極子が、磁気双極子と同様、それ自身が秩序変数となって秩序化できることを意味している。

4.10.2 多極子演算子

単純かつ系統的に多極子を記述し、計算するために、次のような球テンソル演算子を導入し、それを使って多極子演算子を表記する [44]。

$$\hat{T}_l^{(l)} = (-1)^l \sqrt{\frac{(2l-1)!!}{(2l)!!}} (J_+)^l \quad (4.69)$$

$$[J_-, \hat{T}_m^{(l)}] = \sqrt{(l+m)(l-m+1)} \hat{T}_{m-1}^{(l)} \quad (4.70)$$

l は多極子のランクを表し、 l 階のテンソルは $2l+1$ 個の成分をもつ。この式を使っていけば、 l 階の多極子演算子が J_+ , J_- , J_z を全部で l 回かけ合わせた演算子として書けることがわかる。この表記が、多極子の互いの相対的な数値関係も含めた正確な表記である。ただし、実際に高次多極子までを、 J_+ , J_- , J_z を使って記述するとなると大変複雑である^{*101}。実際には、演算子を記述できなくても、行列要素 $\langle JM | T_m^{(l)} | JM' \rangle$ が計算できればよいわけだから、(4.69), (4.70) が正確な定義だということだけ明確であればよい。行列要素は Clebsch-Gordan 係数を使って次の式で計算できる。

$$\langle JM | T_m^{(l)} | JM' \rangle = \frac{1}{2^l \sqrt{2J+1}} \sqrt{\frac{(2J+l+1)!}{(2J-l)!}} \langle JM | JM' K m \rangle. \quad (4.71)$$

球テンソル演算子は立方調和関数型の演算子に、表 4.1 に示す関係式を使って変換することができる。したがって、点群 O_h の規約表現で分類した立方調和関数型の高次多極子演算子の行列要素も、上記の行列要素 $\langle JM | T_m^{(l)} | JM' \rangle$ から計算することができる。

^{*101} たとえば八極子演算子 T_{xyz} を $\frac{\sqrt{15}}{6} (J_x J_y J_z + J_y J_z J_x + J_z J_x J_y + J_x J_z J_y + J_y J_x J_z + J_z J_y J_x)$ と書いてこれを計算すること。

表 4.1: 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, 球テンソル演算子 $T_q^{(K)}$ を使った多極子演算子の表記, および立方調和関数. 立方調和関数で x, y, z 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, 等価演算子である. $\hat{T}_q^{(K)}$ 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.

rank	規約表現	Notation	球テンソル演算子による等価演算子	立方調和関数	
0	$\Gamma_{1g} (A_{1g})$	Q	$z_0^{(0)} \quad \hat{T}_0^{(0)} = 1$	1	
1	$\Gamma_{4u} (T_{1u})$	J_x	$z_1^{(1)} \quad (-\hat{T}_1^{(1)} + \hat{T}_{-1}^{(1)})/\sqrt{2} = J_x$	x	
		J_y	$z_2^{(1)} \quad i(\hat{T}_1^{(1)} + \hat{T}_{-1}^{(1)})/\sqrt{2} = J_y$	y	
		J_z	$z_3^{(1)} \quad \hat{T}_0^{(1)} = J_z$	z	
2	$\Gamma_{3g} (E_g)$	O_{20}	$z_1^{(2)} \quad \hat{T}_0^{(2)} = \{3J_z^2 - J(J+1)\}/2$	$(3z^2 - r^2)/2$	
		O_{22}	$z_2^{(2)} \quad (\hat{T}_2^{(2)} + \hat{T}_{-2}^{(2)})/\sqrt{2} = \sqrt{3}(J_x^2 - J_y^2)/2$	$\sqrt{3}(x^2 - y^2)/2$	
	$\Gamma_{5g} (T_{2g})$	O_{yz}	$z_3^{(2)} \quad i(\hat{T}_1^{(2)} + \hat{T}_{-1}^{(2)})/\sqrt{2} = \sqrt{3}(J_y J_z + J_z J_y)/2$	$\sqrt{3}yz$	
		O_{zx}	$z_4^{(2)} \quad (-\hat{T}_1^{(2)} + \hat{T}_{-1}^{(2)})/\sqrt{2} = \sqrt{3}(J_z J_x + J_x J_z)/2$	$\sqrt{3}zx$	
		O_{xy}	$z_5^{(2)} \quad i(-\hat{T}_2^{(2)} + \hat{T}_{-2}^{(2)})/\sqrt{2} = \sqrt{3}(J_x J_y + J_y J_x)/2$	$\sqrt{3}xy$	
		T_{xyz}	$z_1^{(3)} \quad i(-\hat{T}_2^{(3)} + \hat{T}_{-2}^{(3)})/\sqrt{2}$	$\sqrt{15}xyz$	
3	$\Gamma_{2u} (A_{2u})$	T_x^α	$z_2^{(3)} \quad (-\sqrt{5}\hat{T}_3^{(3)} + \sqrt{3}\hat{T}_1^{(3)} - \sqrt{3}\hat{T}_{-1}^{(3)} + \sqrt{5}\hat{T}_{-3}^{(3)})/4$	$x(5x^2 - 3r^2)/2$	
		T_y^α	$z_3^{(3)} \quad -i(\sqrt{5}\hat{T}_3^{(3)} + \sqrt{3}\hat{T}_1^{(3)} + \sqrt{3}\hat{T}_{-1}^{(3)} + \sqrt{5}\hat{T}_{-3}^{(3)})/4$	$y(5y^2 - 3r^2)/2$	
		T_z^α	$z_4^{(3)} \quad \hat{T}_0^{(3)}$	$z(5z^2 - 3r^2)/2$	
	$\Gamma_{5u} (T_{2u})$	T_x^β	$z_5^{(3)} \quad (\sqrt{3}\hat{T}_3^{(3)} + \sqrt{5}\hat{T}_1^{(3)} - \sqrt{5}\hat{T}_{-1}^{(3)} - \sqrt{3}\hat{T}_{-3}^{(3)})/4$	$\sqrt{15}x(y^2 - z^2)/2$	
		T_y^β	$z_6^{(3)} \quad -i(\sqrt{3}\hat{T}_3^{(3)} - \sqrt{5}\hat{T}_1^{(3)} - \sqrt{5}\hat{T}_{-1}^{(3)} + \sqrt{3}\hat{T}_{-3}^{(3)})/4$	$\sqrt{15}y(z^2 - x^2)/2$	
		T_z^β	$z_7^{(3)} \quad (\hat{T}_2^{(3)} + \hat{T}_{-2}^{(3)})/\sqrt{2}$	$\sqrt{15}z(x^2 - zy^2)/2$	
4	$\Gamma_{1g} (A_{1g})$	H^0	$z_1^{(4)} \quad (\sqrt{30}\hat{T}_4^{(4)} + 2\sqrt{21}\hat{T}_0^{(4)} + \sqrt{30}\hat{T}_{-4}^{(4)})/12$	$5\sqrt{21}(x^4 + y^4 + z^4 - 3r^4/5)/12$	
		$\Gamma_{3g} (E_g)$	H_1^2	$z_2^{(4)} \quad -(\sqrt{42}\hat{T}_4^{(4)} - 2\sqrt{15}\hat{T}_0^{(4)} + \sqrt{42}\hat{T}_{-4}^{(4)})/12$	$\sqrt{15}\{7(2z^4 - x^4 - y^4) - 6(3z^2 - r^2)r^2\}/12$
			H_2^2	$z_3^{(4)} \quad -(\hat{T}_2^{(4)} + \hat{T}_{-2}^{(4)})/\sqrt{2}$	$\sqrt{15}(x^2 - y^2)(r^2 - 7z^2)/4$
	$\Gamma_{4g} (T_{1g})$	H_x^α	$z_4^{(4)} \quad -i(\hat{T}_3^{(4)} + \sqrt{7}\hat{T}_1^{(4)} + \sqrt{7}\hat{T}_{-1}^{(4)} + \hat{T}_{-3}^{(4)})/4$	$\sqrt{35}yz(y^2 - z^2)/2$	
		H_y^α	$z_5^{(4)} \quad (\hat{T}_3^{(4)} - \sqrt{7}\hat{T}_1^{(4)} + \sqrt{7}\hat{T}_{-1}^{(4)} - \hat{T}_{-3}^{(4)})/4$	$\sqrt{35}zx(z^2 - x^2)/2$	
		H_z^α	$z_6^{(4)} \quad i(-\hat{T}_4^{(4)} + \hat{T}_{-4}^{(4)})/\sqrt{2}$	$\sqrt{35}xy(x^2 - y^2)/2$	
	$\Gamma_{5g} (T_{2g})$	H_x^β	$z_7^{(4)} \quad i(\sqrt{7}\hat{T}_3^{(4)} - \hat{T}_1^{(4)} - \hat{T}_{-1}^{(4)} + \sqrt{7}\hat{T}_{-3}^{(4)})/4$	$\sqrt{5}yz(7x^2 - r^2)/2$	
		H_y^β	$z_8^{(4)} \quad (\sqrt{7}\hat{T}_3^{(4)} + \hat{T}_1^{(4)} - \hat{T}_{-1}^{(4)} - \sqrt{7}\hat{T}_{-3}^{(4)})/4$	$\sqrt{5}zx(7y^2 - r^2)/2$	
		H_z^β	$z_9^{(4)} \quad i(-\hat{T}_2^{(4)} + \hat{T}_{-2}^{(4)})/\sqrt{2}$	$\sqrt{5}xy(7z^2 - r^2)/2$	