

# テンソル演算子法による共鳴 X 線散乱強度

東北大理 楠瀬博明

## Abstract

共鳴 X 線散乱強度の基本式から出発し、Lovesey によって提案された理想散乱の考え方をを用いて、散乱振幅のテンソル演算子を用いた表現をまとめる。入射 X 線角度依存性やアジマス角依存性の具体的な表式をまとめ、 $O_h$  群の  $Ce_xLa_{1-x}B_6$  の八極子秩序に関する応用について述べる。

## 1. 共鳴 X 線散乱の基本式

電磁場中における電子系のハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = H_{\text{el}}(\{\mathbf{r}_i\}) + H_{\text{ph}}(\mathbf{A}(\mathbf{r})) + \mathcal{H}' \quad (1.1)$$

で与えられる。ここで、 $\mathcal{H}_{\text{el}}$  および  $\mathcal{H}_{\text{ph}}$  はそれぞれ電子系と光子系のハミルトニアンである。電子-光子系の相互作用は、四つの部分に分けられる:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}' &= \mathcal{H}'_{\text{min1}} + \mathcal{H}'_{\text{min2}} + \mathcal{H}'_{\text{SO}} + \mathcal{H}'_{\text{Zeeman}} \\ \mathcal{H}'_{\text{min1}} &= \frac{e^2}{2mc^2} \sum_i A^2(\mathbf{r}_i) \\ \mathcal{H}'_{\text{min2}} &= -\frac{e}{mc} \sum_i \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{p}_i \\ \mathcal{H}'_{\text{SO}} &= -\frac{e^2\hbar}{2m^2c^4} \sum_i \mathbf{s}_i \cdot \left( \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \times \mathbf{A} \right) \\ \mathcal{H}'_{\text{Zeeman}} &= -\frac{e\hbar}{mc} \sum_i \mathbf{s}_i \cdot (\nabla \times \mathbf{A}) \end{aligned} \quad (1.2)$$

それぞれ、 $\mathcal{H}'_{\text{min1}} + \mathcal{H}'_{\text{min2}}$  は minimal 相互作用、スピン軌道相互作用  $\mathcal{H}'_{\text{SO}}$ 、および、Zeeman 相互作用  $\mathcal{H}'_{\text{Zeeman}}$  である。ここでは、 $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$  のゲージを用いた。

電磁場との相互作用による単位時間あたりの遷移確率は、Fermi の黄金律より

$$P_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f | \mathcal{H}' | i \rangle + \sum_m \frac{\langle f | \mathcal{H}' | m \rangle \langle m | \mathcal{H}' | i \rangle}{E_i - E_m} \right|^2 \delta(E_i - E_f) \quad (1.3)$$

と書ける。散乱断面積は、終状態の状態密度を  $\rho(E_f)$ 、入射 X 線の flux を  $I_0 = c/V$  として

$$I_0 \left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right) = \rho(E_f) P_{fi}, \quad \rho(E_f) = \frac{V\omega_{\mathbf{k}'}^2}{(2\pi)^3\hbar c^3} \quad (1.4)$$

のように求めることが出来る。

電子系の初期状態でのエネルギーと中間状態でのエネルギーをそれぞれ  $E_a$ 、 $E_c$  とすると二次項の分母は入射 X 線のエネルギー  $\hbar\omega_k$  または反射 X 線のエネルギー  $\hbar\omega_{k'}$  を用いて、

$$E_i - E_m = \hbar\omega_k - (E_c - E_a) \quad \text{or} \quad = -\hbar\omega_{k'} - (E_c - E_a) \quad (1.5)$$

と書ける。入射 X 線のエネルギーが原子の吸収端のエネルギーに近い ( $\hbar\omega_k \sim E_c - E_a$ ) と、共鳴的に増大した二次項の寄与が重要となる<sup>\*1</sup>。従って、 $\mathcal{H}'_{\min 1}$  と  $\mathcal{H}'_{\text{Zeeman}}$  からの寄与を求めれば、共鳴散乱振幅が得られる [1,2]。その表式は

$$F_{\text{reso}} = -\frac{e^2}{m^2 c^2} \sum_{n,m} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{n}+\mathbf{d}_m)} \sum_c \frac{E_c - E_a}{\hbar\omega_k} \left[ \frac{\langle a' | \boldsymbol{\epsilon}' \cdot \mathbf{j}^\dagger(\mathbf{k}') | c \rangle \langle c | \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{j}(\mathbf{k}) | a \rangle}{\hbar\omega_k - (E_c - E_a) + i\Gamma_c/2} \right]_m \quad (1.6)$$

と与えられる。 $\mathbf{n}$  は  $n$  番目の単位格子の位置ベクトル、 $\mathbf{d}_m$  はその単位格子内の  $m$  番目の原子へのベクトル、 $E$  は入射 X 線のエネルギー、 $\mathbf{k}$  ( $\mathbf{k}'$ ) と  $\boldsymbol{\epsilon}$  ( $\boldsymbol{\epsilon}'$ ) はそれぞれ入射 (反射) X 線の波数ベクトルと電場の偏光ベクトルである。 $\boldsymbol{\kappa} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ 。  $c$  は中間状態を表し、その寿命に対応するエネルギー幅が  $\Gamma_c$  である。 $\mathbf{j}$  は電流密度演算子で

$$\mathbf{j}(\mathbf{k}) = \sum_{i \in m} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} (\mathbf{p}_i - i\hbar\mathbf{k} \times \mathbf{s}_i) \quad (1.7)$$

と定義される時間反転に対して奇の極性ベクトルである。 $[\dots]_m$  は原子  $m$  についての量であることを示す。

共鳴の主要項を求めるために、 $\mathbf{j}(\mathbf{k})$  の表式において  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sim 1 + i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}$  と近似する。

$$\mathbf{p}_i = \frac{im}{\hbar} [H, \mathbf{r}_i], \quad (1.8)$$

$$(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \mathbf{p}_i = \frac{im}{2\hbar} [H, \mathbf{r}_i (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i)] - \frac{\hbar}{2} \mathbf{k} \times \mathbf{l}_i, \quad (\hbar \mathbf{l}_i = \mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i) \quad (1.9)$$

の関係を用いると

$$\langle c | \mathbf{j}(\mathbf{k}) | a \rangle \sim \sum_{i \in m} \left[ \left\langle c \left| \frac{im(E_c - E_a)}{\hbar} \mathbf{r}_i (1 + \frac{i}{2} \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \right| a \right\rangle - \left\langle c \left| \frac{i\hbar}{2} (\mathbf{k} \times \mathbf{M}_i) \right| a \right\rangle \right] \quad (1.10)$$

となる。ここで、 $\mathbf{M}_i = \mathbf{l}_i + 2\mathbf{s}_i$  は電子の磁気モーメントである。第一項は電気的な遷移、第二項は磁気的な遷移に対応する。 $\langle a' | \mathbf{j}^\dagger(\mathbf{k}') | c \rangle$  も同様。磁気遷移の散乱振幅は電気的なものに比べて  $\alpha^2 = (e^2/\hbar c)^2 \sim 10^{-4}$  程度小さく無視できる。以上より、電気的な遷移による共鳴散乱振幅は

$$F_{\text{reso}} = -\frac{1}{\hbar^2 c^2} \sum_{n,m} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{n}+\mathbf{d}_m)} \sum_c \frac{(E_c - E_a)^2 (E_c - E_{a'})}{\hbar\omega_k} \times \frac{\langle a' | \boldsymbol{\epsilon}' \cdot \mathbf{R}_m | c \rangle \langle c | \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{R}_m | a \rangle + \langle a' | \text{Tr}(\hat{X}' \hat{Q}_m) | c \rangle \langle c | \text{Tr}(\hat{X} \hat{Q}_m) | a \rangle}{\hbar\omega_k - (E_c - E_a) + i\Gamma_c/2} \quad (1.11)$$

となる。ここで、電気双極子  $R_m^\alpha = e \sum_{i \in m} r_{i\alpha}$ 、電気四極子  $\hat{Q}_m^{\alpha\beta} = e \sum_{i \in m} r_{i\alpha} r_{i\beta} / 2$ 、および、 $\hat{X}^{\alpha\beta} = k_\alpha \epsilon_\beta / 2$  とした。電気双極子による遷移を E1 遷移、電気四極子による遷移を E2 遷移と呼ぶ。

<sup>\*1</sup>共鳴エネルギーにもよるが、実際は非共鳴電気散乱と同程度となる場合がある。

## 2. 中間状態の簡略化による理想散乱振幅

前節で得られた散乱振幅において、中間状態の評価が難しい問題として残されている。Lovesey は、深いエネルギーにある内殻の詳細な情報が散乱振幅に与える影響は小さいと考え、中間状態の幾何学因子の依存性のみを重視した [3,4]。そこで、中間状態が全角運動量とその  $z$  成分 ( $\bar{j}, \bar{m}$ ) で記述され、すべての  $\bar{m}$  だけで近似的に完全系をなすと考える。例えば、希土類イオンの  $L_3$  吸収端の場合、光子の状態  $p$ 、不完全殻の電子状態  $e$ 、内殻  $p$  ホールの状態  $p_h$  を、 $|p\rangle|e, p_h\rangle$  と表すと

$$|k, \epsilon\rangle|\mu JM, 0\rangle \rightarrow \sum_{\bar{m}} |0/2\rangle|e_c, p_h; \bar{j}\bar{m}\rangle \rightarrow |k', \epsilon'\rangle|\mu' J' M', 0\rangle \quad (2.1)$$

という遷移を考える。不完全殻の電子状態は E1 遷移では  $5d$ 、E2 遷移では  $4f$  の状態を考えればよい。さらに、中間状態のエネルギーが状態  $c$  に依存しないと考えると、 $\bar{m}$  に関する和を具体的に実行できる。こうして理想化された散乱振幅は次のように求まる。

$$F_{\text{reso}} = -\frac{1}{\hbar^2 c^2} \frac{\Delta^2 \Delta'}{\hbar \omega_k (\hbar \omega_k - \Delta + i\Gamma/2)} \sum_{n,m} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{n}+d\mathbf{m})} \left[ Z^{(\text{E1})}(a, a'; m) + Z^{(\text{E2})}(a, a'; m) \right] \quad (2.2)$$

ここで、 $\Delta = E_c - E_a$ ,  $\Delta' = E_c - E'_a$  とおいた。  $Z(a, a'; m)$  はそれぞれの過程について

$$Z^{(\text{E1})}(a, a'; m) = e^2 \sum_{\alpha\beta} \epsilon'_\alpha \epsilon_\beta \sum_{\bar{m}} \langle \mu' J' M' | R_m^\alpha | \bar{j}\bar{m} \rangle \langle \bar{j}\bar{m} | R_m^\beta | \mu JM \rangle \quad (2.3)$$

$$Z^{(\text{E2})}(a, a'; m) = \frac{e^2}{4} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \epsilon'_\alpha \epsilon_\beta k'_\gamma k_\delta \langle \mu' J' M' | Q_m^{\alpha\gamma} | \bar{j}\bar{m} \rangle \langle \bar{j}\bar{m} | Q_m^{\beta\delta} | \mu JM \rangle \quad (2.4)$$

と表される。ここで、 $R^\alpha$  や  $Q^{\alpha\beta}$  の空間回転に関する変換性が 1 階、2 階の球テンソルと同じであることに注意すれば Wigner-Eckart の定理を用いて ( $J'M'$ ), ( $JM$ ) に関する行列要素を取り出すことができる<sup>\*2</sup>。結局、

$$Z^{(\text{E1})}(a, a'; m) = \sum_p A_1(\mu J', \mu' J'; p; \bar{j}) \sum_{q=-p}^p T_q^{(p)}(\mu JM, \mu' J' M') K_q^{(p)*}(\epsilon', \epsilon) \quad (2.5)$$

$$Z^{(\text{E2})}(a, a'; m) = \sum_p A_2(\mu J', \mu' J'; p; \bar{j}) \sum_{q=-p}^p T_q^{(p)}(\mu JM, \mu' J' M') H_q^{(p)*}(\mathbf{k}'\epsilon'; \mathbf{k}\epsilon) \quad (2.6)$$

と表すことができる。ここで、

$$K_q^{(p)}(\epsilon', \epsilon) = i^p \sum_{\alpha\beta=-1}^1 \epsilon'_\alpha \epsilon_\beta \langle 1\alpha, 1\beta | pq \rangle \quad (2.7)$$

$$H_q^{(p)} = i^p \sum_{\alpha\beta=-2}^2 h'_\alpha h_\beta \langle 2\alpha, 2\beta | pq \rangle, \quad h_\alpha = \sum_{\gamma\delta=-1}^1 \epsilon_\gamma k_\delta \langle 1\gamma, 1\delta | 2\alpha \rangle \quad (2.8)$$

<sup>\*2</sup> $\mathbf{R}$  と  $\mathbf{J}$  は、時間反転やパリティ変換の性質が異なるので、このような操作は不可能であるように見える。しかし、 $\epsilon \cdot \mathbf{R} \rightarrow \sum_{mM\sigma} |M\rangle \langle m| h_{m-M+\sigma}^\dagger p_\sigma$  と考えれば、共鳴散乱は中間状態で不完全殻 ( $f, d$ ) の電子数を変える散乱であり、不完全殻の状態遷移にだけ注目すれば、すべての行列要素は等価演算子  $\mathbf{J}$  を用いて記述可能である。数学的な構造は、Anderson 模型から  $p$ - $f$  交換相互作用を導く場合と類似性がある。

である。ここでの定義は Lovesey らのものと因子  $i^p$  だけとなる点に注意する [3,4]。これは、 $[A_q^{(p)}]^* = (-1)^q A_{-q}^{(p)}$  を満たすような位相を用いたため、 $q = 0$  成分が実数となる利点がある<sup>\*3</sup>。また、球表示のベクトルと直交座標におけるベクトルとの関係は、 $v_{\pm 1} = \mp(v_x \pm v_y i)/\sqrt{2}$ 、 $v_0 = v_z$  である。外殻にホールが一つある場合には、係数  $A$  が  $j-j$  もしくは LS 結合を用いて簡単に求められ、Lovesey の論文に表としてまとめられている [3,4]。

$T_q^{(p)}$  は球テンソル演算子であり、全角運動量  $J$  で構成される等価演算子を用いると、その行列要素は簡単に求められる。ここで、注意すべきことは、 $J$  は時間反転に対して奇の軸性ベクトルであるということである [5]。従って、奇数次の球テンソルは  $J$  と同じ対称性を持ち、磁気多極子を表す。一方、偶数次の球テンソルは、時間反転に対し偶の極性テンソルとなり、電気多極子を記述することになる。 $J$  を用いた等価演算子では表せない、偶数次の磁気多極子や奇数次の電気多極子は、パリティが同じ波動関数の間の行列要素が消えるので実用上問題は生じない。上の式では、多極子のスカラー積が現れている。従って、磁気多極子と結合する  $K_q^{(p)}$  や  $H_q^{(p)}$  は、軸性で時間反転に関して奇のもの（例えば、 $i\epsilon' \times \epsilon$ ）だけが許され、電気多極子の場合には、極性で時間反転偶のもののみ許される。

### 3. アジマス角依存性

前節で求めた散乱振幅の表式は  $\sum_q T_q^{(p)} X_q^{(p)*}$  というスカラー積になっている。従って、座標の回転で移ることの出来る任意の座標系において、その表式は不変である。ある多極子の自発秩序が生じた場合、適切な量子化軸  $\mathbf{u}$  をアジマス角の回転軸と取るのが自然である。結晶軸に固定した座標系（結晶座標系） $\mathbf{R} = (X, Y, Z)$  と量子化軸を  $z$  とする散乱座標系  $\mathbf{r} = (x, y, z)$  は、回転行列  $\hat{U}(\mathbf{u})$  を用いて  $\mathbf{R} = \hat{U}(\mathbf{u}) \cdot \mathbf{r}$  と関係づけられる。多極子演算子の結晶座標系における表現を  $\tilde{T}_\gamma^{(\Gamma)}(\mathbf{R})$  とすると、

$$\tilde{T}_\gamma^{(\Gamma)}(\mathbf{R}) = \tilde{T}_\gamma^{(\Gamma)}(\hat{U}(\mathbf{u})) = \sum_{\Gamma_\gamma} c_{\Gamma_\gamma} T_\gamma^{(\Gamma)}(\mathbf{r})$$

のように、散乱座標系での多極子の表現  $T_\gamma^{(\Gamma)}(\mathbf{r})$  の線形結合で表すことが出来る。自発秩序が生じた場合、対応する多極子の期待値  $\langle T_\gamma^{(\Gamma)}(\mathbf{r}) \rangle$  が有限の値を持つ。散乱振幅の表式は、散乱座標系では

$$\sum_{\Gamma_\gamma} T_\gamma^{(\Gamma)}(\mathbf{r}) X_\gamma^{(\Gamma)}(\mathbf{r})$$

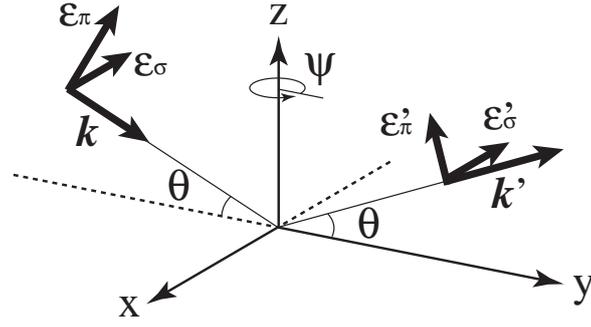
に比例する形に書けるので、 $\langle T_\gamma^{(\Gamma)}(\mathbf{r}) \rangle \neq 0$  である  $(\Gamma_\gamma)$  を持つ  $X_\gamma^{(\Gamma)}(\mathbf{r})$  が角度依存性を決定する。

散乱座標系における X 線の波数・偏向ベクトルを図 1 で示すようにとる。それぞれのベクトルは

$$\mathbf{k} = U(\psi)\mathbf{k}_0, \quad \mathbf{k}_0/k = (0, \cos \theta, -\sin \theta), \quad (3.1)$$

$$\mathbf{k}' = U(\psi)\mathbf{k}'_0, \quad \mathbf{k}'_0/k' = (0, \cos \theta, \sin \theta), \quad (3.2)$$

<sup>\*3</sup>Lovesey らの定義では  $[A_q^{(p)}]^* = (-1)^{p-q} A_{-q}^{(p)}$  であり、 $p$  が奇数の場合  $q = 0$  成分は純虚数となる。


 Fig. 1 散乱座標系  $(x, y, z)$  と入射および反射 X 線の波数・偏向ベクトルとの関係。

$$\epsilon_\sigma = U(\psi)\epsilon_{\sigma 0}, \quad \epsilon_{\sigma 0} = (-1, 0, 0), \quad (3.3)$$

$$\epsilon_\pi = U(\psi)\epsilon_{\pi 0}, \quad \epsilon_{\pi 0} = (0, \sin \theta, \cos \theta), \quad (3.4)$$

$$\epsilon'_\sigma = U(\psi)\epsilon'_{\sigma 0}, \quad \epsilon'_{\sigma 0} = (-1, 0, 0), \quad (3.5)$$

$$\epsilon'_\pi = U(\psi)\epsilon'_{\pi 0}, \quad \epsilon'_{\pi 0} = (0, -\sin \theta, \cos \theta) \quad (3.6)$$

と書ける。ここで、アジマス角  $\psi$  による回転行列は

$$U(\psi) = \begin{pmatrix} \cos \psi & \sin \psi & 0 \\ -\sin \psi & \cos \psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

である。

球テンソルを実数表示するため  $q > 0$  に対して、以下の線形結合を考える。

$$T_{cq}^{(p)} = (-1)^q [T_q^{(p)} + T_q^{(p)*}] / \sqrt{2}, \quad (3.8)$$

$$T_{sq}^{(p)} = (-1)^q [T_q^{(p)} - T_q^{(p)*}] / \sqrt{2}i \quad (3.9)$$

多極子の量子化軸を  $z$  としたとき、E1 遷移および E2 遷移で  $\sigma$ - $\sigma'$  散乱、 $\sigma$ - $\pi'$  散乱の場合を、表 1、表 2 にまとめておく。 $\psi = 0$  のときの偏向ベクトルを  $x$  軸に平行に取ったため、 $\sigma$ - $\sigma'$  散乱における  $\psi$  依存性は、多極子の  $\psi$  依存性と一致する。 $\sigma$ - $\pi'$  散乱の場合、光子のスピン量子数が変化するため、 $\sigma$ - $\sigma'$  散乱と比べて  $\psi$  依存性に  $\pi/2$  の位相が付加されることに注意する。

#### 4. $O_h$ 群において回転軸を $[111]$ に取った場合の例

$Ce_xLa_{1-x}B_6$  の IV 相では、 $\Gamma_5$  型の八極子の線形結合、

$$\tilde{T}_{5u}^{(3)} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left[ \left( -\sqrt{\frac{3}{8}}T_{c3}^{(3)} - \sqrt{\frac{5}{8}}T_{c1}^{(3)} \right) + \left( -\sqrt{\frac{3}{8}}T_{s3}^{(3)} + \sqrt{\frac{5}{8}}T_{s1}^{(3)} \right) + T_{c2}^{(3)} \right] \quad (4.1)$$

が秩序変数である可能性が高いと考えられている。これに、 $T_{c2}^{(3)} = (\sqrt{15}/2)(X^2 - Y^2)Z$  などの表式を代入すると

$$\tilde{T}_{5u}^{(3)}(\mathbf{R}) = \frac{\sqrt{5}}{2}(X - Y)(Y - Z)(Z - X)$$

となる。 $\mathbf{u} = [111]$  方向を回転軸  $z$  とする座標系  $(x, y, z)$  に移るには、回転行列

$$\hat{U}(\mathbf{u}) = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ 0 & -\frac{2}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \end{pmatrix}, \quad |\hat{U}(\mathbf{u})| = 1, \quad \mathbf{X} \times \mathbf{Y} = \mathbf{Z}$$

を用いて  $\mathbf{R} = \hat{U} \cdot \mathbf{r}$  を  $\tilde{T}_{5u}^{(3)}(\mathbf{R})$  の表式に代入すればよい。アジマス角  $\psi = 0$  のとき、結晶の  $[11\bar{2}]$  方向が  $\mathbf{k}$  に平行で  $y$  方向を向いている。結局、散乱座標系での  $\tilde{T}_{5u}^{(3)}(\mathbf{r})$  は

$$\tilde{T}_{5u}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{2}}x(x^2 - 3y^2) = T_{c3}^{(3)}(\mathbf{r}) \quad (4.2)$$

となる。こうして得られた  $c$  数表現に  $xy^2 \rightarrow (J_x J_y J_y + J_y J_x J_y + J_y J_y J_x)/3$  などの置き換えをすれば、対応する多極子の等価演算子表現が得られる。

$\tilde{T}_{5u}$  の自発秩序が現れている場合のアジマス角依存性は、表 2 の  $H_{c3}^{(3)}$  を読み取って、 $\sigma$ - $\sigma'$  偏光の場合

$$\frac{1}{4} \sin(2\theta) \cos(3\psi) \quad (4.3)$$

と求まり、 $\sigma$ - $\pi'$  偏光の場合

$$-\frac{1}{16}(\cos \theta + 3 \cos(3\theta)) \sin(3\psi) \quad (4.4)$$

となる。同様に  $\Gamma_{2u}, \Gamma_{4u}, \Gamma_{4g}, \Gamma_{5g}$  の場合を求めると

$$\tilde{T}_{4u}^{(1)} = T_0^{(1)} = z \quad (4.5)$$

$$\tilde{T}_{5g}^{(2)} = T_0^{(2)} = \frac{1}{2}(3z^2 - r^2) \quad (4.6)$$

$$\tilde{T}_{2u}^{(3)} = \frac{2}{3}T_{s3}^{(3)} + \frac{\sqrt{5}}{3}T_0^{(3)} = \frac{\sqrt{5}}{6}(\sqrt{2}(3x^2 - y^2)y - 3z(x^2 + y^2) + 2z^3) \quad (4.7)$$

$$\tilde{T}_{4u}^{(3)} = -\frac{2}{3}T_0^{(3)} + \frac{\sqrt{5}}{3}T_{s3}^{(3)} = \frac{5}{6\sqrt{2}}(3x^2 - y^2)y + z(x^2 + y^2) - \frac{2}{3}z^3 \quad (4.8)$$

$$\tilde{T}_{4g}^{(4)} = -T_{c3}^{(4)} = -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{35}{2}}(x^2 - 3y^2)zx \quad (4.9)$$

$$\tilde{T}_{5g}^{(4)} = \frac{2\sqrt{15}}{9}T_0^{(4)} + \frac{\sqrt{21}}{9}T_{s3}^{(4)} = \frac{1}{12}\sqrt{\frac{5}{3}}(7\sqrt{2}(3x^2 - y^2)yz + 35z^4 - 30z^2r^2 + 3r^4) \quad (4.10)$$

となるので、角度依存性は表 3 のようになる。

#### 4.1. $[111]$ と等価なドメインについて

IV 相の秩序変数の可能性が高い  $[111]$  方向の  $\Gamma_{5u}$  秩序は、これと等価な量子化軸を持つドメインについても考慮する必要がある。それぞれのドメインについての結果は次の通りである。

(A) [111] ドメイン

$$\tilde{T}_{5u}^{[111]}(\mathbf{R}) = \frac{\sqrt{5}}{2}(X - Y)(Y - Z)(Z - X) = T_{c3}^{(3)}(\mathbf{r})$$

 $\sigma$ - $\sigma'$  散乱

$$f_{\sigma\sigma'}^{[111]} = \frac{1}{4} \sin(2\theta) \cos(3\psi)$$

 $\sigma$ - $\pi'$  散乱

$$f_{\sigma\pi'}^{[111]} = -\frac{1}{16} [\cos \theta + 3 \cos(3\theta)] \sin(3\psi)$$

 (B)  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  ドメイン

$$\tilde{T}_{5u}^{[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]}(\mathbf{R}) = -\frac{\sqrt{5}}{2}(X - Y)(Y + Z)(Z + X) = -\frac{1}{3} \left[ \frac{2\sqrt{15}}{3} T_{c1}^{(3)}(\mathbf{r}) - \frac{2\sqrt{3}}{3} T_{s2}^{(3)}(\mathbf{r}) - T_{c3}^{(3)}(\mathbf{r}) \right]$$

 $\sigma$ - $\sigma'$  散乱

$$f_{\sigma\sigma'}^{[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]} = \frac{1}{12} \sin(2\theta) [2 \cos(\psi) + \cos(3\psi)]$$

 $\sigma$ - $\pi'$  散乱

$$f_{\sigma\pi'}^{[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]} = -\frac{1}{48} [2(-5 \cos \theta + \cos(3\theta)) \sin(\psi) + (\cos \theta + 3 \cos(3\theta)) \sin(3\psi) - 8\sqrt{2} \cos^2 \theta \sin \theta \sin(2\psi)]$$

 (C)  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  ドメイン

$$\begin{aligned} \tilde{T}_{5u}^{[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]}(\mathbf{R}) &= -\frac{\sqrt{5}}{2}(X + Y)(Y + Z)(Z - X) \\ &= \frac{1}{3} \left[ \frac{\sqrt{15}}{3} T_{c1}^{(3)}(\mathbf{r}) - \frac{\sqrt{3}}{3} T_{s2}^{(3)}(\mathbf{r}) + T_{c3}^{(3)}(\mathbf{r}) + \sqrt{5} T_{s1}^{(3)}(\mathbf{r}) - T_{c2}^{(3)}(\mathbf{r}) \right] \end{aligned}$$

 $\sigma$ - $\sigma'$  散乱

$$f_{\sigma\sigma'}^{[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]} = -\frac{1}{12} \sin(2\theta) [2 \cos(\psi_+) + \cos(3\psi_+)]$$

 $\sigma$ - $\pi'$  散乱

$$f_{\sigma\pi'}^{[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]} = \frac{1}{48} [2(-5 \cos \theta + \cos(3\theta)) \sin(\psi_+) + (\cos \theta + 3 \cos(3\theta)) \sin(3\psi_+) + 8\sqrt{2} \cos^2 \theta \sin \theta \sin(2\psi_+)]$$

 (D)  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  ドメイン

$$\begin{aligned} \tilde{T}_{5u}^{[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]}(\mathbf{R}) &= -\frac{\sqrt{5}}{2}(X + Y)(Y - Z)(Z + X) \\ &= \frac{1}{3} \left[ \frac{\sqrt{15}}{3} T_{c1}^{(3)}(\mathbf{r}) - \frac{\sqrt{3}}{3} T_{s2}^{(3)}(\mathbf{r}) + T_{c3}^{(3)}(\mathbf{r}) - \sqrt{5} T_{s1}^{(3)}(\mathbf{r}) + T_{c2}^{(3)}(\mathbf{r}) \right] \end{aligned}$$

 $\sigma$ - $\sigma'$  散乱

$$f_{\sigma\sigma'}^{[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]} = -\frac{1}{12} \sin(2\theta) [2 \cos(\psi_-) + \cos(3\psi_-)]$$

 $\sigma$ - $\pi'$  散乱

$$f_{\sigma\pi'}^{[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]} = \frac{1}{48} [2(-5 \cos \theta + \cos(3\theta)) \sin(\psi_-) + (\cos \theta + 3 \cos(3\theta)) \sin(3\psi_-) + 8\sqrt{2} \cos^2 \theta \sin \theta \sin(2\psi_-)]$$

ここで、 $\psi_{\pm} = \psi \pm \pi/3$  とした。[111] 以外のドメインからの散乱確率を平均 ( $|f|^2 = (|f^{[11\bar{1}]}|^2 + |f^{[\bar{1}11]}|^2 + |f^{[\bar{1}\bar{1}1]}|^2)/3$ ) すれば、

$$|f_{\sigma\sigma'}|^2 = \frac{1}{288} \sin^2(2\theta) [\cos(6\psi) + 5]$$

および

$$|f_{\sigma\pi'}|^2 = \frac{1}{4608} \left[ 5(\cos(3\theta) - 5 \cos \theta)^2 - (3 \cos(3\theta) + \cos \theta)^2 \cos(6\psi) \right. \\ \left. + 32\sqrt{2} \cos^3 \theta (\sin(3\theta) - 7 \sin \theta) \cos(3\psi) \right]$$

となる。

## 4.2. 3-4u の場合

5u 型八極子と似た対称性を持つ  $T_{4u}^{(3)}$  についても、各ドメインに対する散乱振幅および平均散乱確率を求めておく。それぞれのドメインにおける 4u 型多極子の表式は

(A) [111] ドメイン

$$\tilde{T}_{4u}^{[111]}(\mathbf{R}) = -\frac{2}{3}T_0^{(3)}(\mathbf{r}) + \frac{\sqrt{5}}{3}T_{s3}^{(3)}(\mathbf{r})$$

(B)  $[11\bar{1}]$  ドメイン

$$\tilde{T}_{4u}^{[11\bar{1}]}(\mathbf{R}) = \frac{10}{3\sqrt{15}}T_{c2}^{(3)}(\mathbf{r}) + \frac{2\sqrt{3}}{9}T_{s1}^{(3)}(\mathbf{r}) + \frac{\sqrt{5}}{9}T_{s3}^{(3)}(\mathbf{r}) - \frac{2}{9}T_0^{(3)}(\mathbf{r})$$

(C)  $[1\bar{1}1]$  ドメイン

$$\tilde{T}_{4u}^{[1\bar{1}1]}(\mathbf{R}) = \frac{1}{3}T_{c1}^{(3)}(\mathbf{r}) - \frac{5}{3\sqrt{15}}T_{c2}^{(3)}(\mathbf{r}) - \frac{1}{3\sqrt{3}}T_{s1}^{(3)}(\mathbf{r}) + \frac{5}{3\sqrt{5}}T_{s2}^{(3)}(\mathbf{r}) + \frac{5}{9\sqrt{5}}T_{s3}^{(3)}(\mathbf{r}) - \frac{2}{9}T_0^{(3)}(\mathbf{r})$$

(D)  $[\bar{1}11]$  ドメイン

$$\tilde{T}_{4u}^{[\bar{1}11]}(\mathbf{R}) = -\frac{1}{3}T_{c1}^{(3)}(\mathbf{r}) - \frac{5}{3\sqrt{15}}T_{c2}^{(3)}(\mathbf{r}) - \frac{1}{3\sqrt{3}}T_{s1}^{(3)}(\mathbf{r}) - \frac{5}{3\sqrt{5}}T_{s2}^{(3)}(\mathbf{r}) + \frac{5}{9\sqrt{5}}T_{s3}^{(3)}(\mathbf{r}) - \frac{2}{9}T_0^{(3)}(\mathbf{r})$$

である。平均散乱確率は、

$$|f_{\sigma\sigma'}|^2 = \frac{1}{12960} \sin^2(2\theta) [61 - 25 \cos(6\psi)]$$

および

$$|f_{\sigma\pi'}|^2 = \frac{1}{414720} \left[ 5330 + 1635 \cos(2\theta) + 50(\cos \theta + 3 \cos(3\theta))^2 \cos(6\psi) \right. \\ \left. - 3330 \cos(4\theta) - 1683 \cos(6\theta) + 320\sqrt{2}(14 \sin(2\theta) + 3 \sin(4\theta)) \cos(3\psi) \right]$$

となる。

## References

- [1] 松村武 <http://sheat.phys.tohoku.ac.jp/~tmatsu/notes/xrayscatt.pdf>.
- [2] 松村武 <http://sheat.phys.tohoku.ac.jp/~tmatsu/notes/RXStensor.pdf>.
- [3] S.W. Lovesey and E. Balcar, *J. Phys.: Condens. Matter* **8** 10983 (1996).
- [4] S.W. Lovesey, *J. Phys.: Condens. Matter* **8** 11009 (1996).
- [5] R. Chatterjee, J.A. Tuszyński and H.A. Buckmaster, *Can. J. Phys.* **61** 1613 (1983).

Table. 1 E1 遷移における散乱角およびアジマス角依存性 (z 軸が量子化軸)。

	$\sigma\sigma'$	$\sigma\pi'$
$K_0^{(0)}$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	0
$K_{c1}^{(1)}$	0	$\frac{1}{\sqrt{2}} \cos \theta \sin \psi$
$K_{s1}^{(1)}$	0	$\frac{1}{\sqrt{2}} \cos \theta \cos \psi$
$K_0^{(1)}$	0	$\frac{1}{\sqrt{2}} \sin \theta$
$K_{c2}^{(2)}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}} \cos(2\psi)$	$-\frac{1}{\sqrt{2}} \sin \theta \sin(2\psi)$
$K_{c1}^{(2)}$	0	$\frac{1}{\sqrt{2}} \cos \theta \cos \psi$
$K_{s2}^{(2)}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \sin(2\psi)$	$-\frac{1}{\sqrt{2}} \sin \theta \cos(2\psi)$
$K_{s1}^{(2)}$	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}} \cos \theta \sin \psi$
$K_0^{(2)}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	0

Table. 2 E2 遷移における散乱角およびアジマス角依存性 (z 軸が量子化軸)。

	$\sigma\sigma'$	$\sigma\pi'$
$H_0^{(0)}$	$\frac{1}{2\sqrt{5}} \cos(2\theta)$	0
$H_{c1}^{(1)}$	$\frac{1}{2\sqrt{10}} \sin(2\theta) \cos \psi$	$\frac{1}{2\sqrt{10}} \cos(3\theta) \sin \psi$
$H_{s1}^{(1)}$	$-\frac{1}{2\sqrt{10}} \sin(2\theta) \sin \psi$	$\frac{1}{2\sqrt{10}} \cos(3\theta) \cos \psi$
$H_0^{(1)}$	0	$\frac{1}{2\sqrt{10}} \sin(3\theta)$
$H_{c2}^{(2)}$	$-\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{14}} \sin^2 \theta \cos(2\psi)$	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{14}} \sin(3\theta) \sin(2\psi)$
$H_{c1}^{(2)}$	0	$-\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{14}} \cos(3\theta) \cos \psi$
$H_{s2}^{(2)}$	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{14}} \sin^2 \theta \sin(2\psi)$	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{14}} \sin(3\theta) \cos(2\psi)$
$H_{s1}^{(2)}$	0	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{14}} \cos(3\theta) \sin \psi$
$H_0^{(2)}$	$-\frac{1}{4\sqrt{14}} (3 + \cos(2\theta))$	0
$H_{c3}^{(3)}$	$\frac{1}{4} \sin(2\theta) \cos(3\psi)$	$-\frac{1}{16} (\cos \theta + 3 \cos(3\theta)) \sin(3\psi)$
$H_{c2}^{(3)}$	0	$-\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2}} \cos^2 \theta \sin \theta \cos(2\psi)$
$H_{c1}^{(3)}$	$-\frac{1}{4} \sqrt{\frac{3}{5}} \sin(2\theta) \cos \psi$	$\frac{1}{8} \sqrt{\frac{3}{5}} \cos \theta (\cos(2\theta) - 3) \sin \psi$
$H_{s3}^{(3)}$	$-\frac{1}{4} \sin(2\theta) \sin(3\psi)$	$-\frac{1}{16} (\cos \theta + 3 \cos(3\theta)) \cos(3\psi)$
$H_{s2}^{(3)}$	0	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2}} \cos^2 \theta \sin \theta \sin(2\psi)$
$H_{s1}^{(3)}$	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{3}{5}} \sin(2\theta) \sin \psi$	$\frac{1}{8} \sqrt{\frac{3}{5}} \cos \theta (\cos(2\theta) - 3) \cos \psi$
$H_0^{(3)}$	0	$\frac{1}{4\sqrt{10}} \sin \theta (3 \cos(2\theta) - 1)$
$H_{c4}^{(4)}$	$-\frac{1}{2\sqrt{2}} \cos^2 \theta \cos(4\psi)$	$-\frac{1}{2\sqrt{2}} \sin \theta \cos^2 \theta \sin(4\psi)$
$H_{c3}^{(4)}$	0	$\frac{1}{4} \cos^3 \theta \cos(3\psi)$
$H_{c2}^{(4)}$	$-\frac{1}{\sqrt{14}} \sin^2 \theta \cos(2\psi)$	$\frac{1}{4\sqrt{14}} \sin \theta (\cos(2\theta) - 3) \sin(2\psi)$
$H_{c1}^{(4)}$	0	$-\frac{1}{8\sqrt{7}} \cos \theta (3 \cos(2\theta) - 5) \cos \psi$
$H_{s4}^{(4)}$	$\frac{1}{2\sqrt{2}} \cos^2 \theta \sin(4\psi)$	$-\frac{1}{2\sqrt{2}} \sin \theta \cos^2 \theta \cos(4\psi)$
$H_{s3}^{(4)}$	0	$-\frac{1}{4} \cos^3 \theta \sin(3\psi)$
$H_{s2}^{(4)}$	$\frac{1}{\sqrt{14}} \sin^2 \theta \sin(2\psi)$	$\frac{1}{4\sqrt{14}} \sin \theta (\cos(2\theta) - 3) \cos(2\psi)$
$H_{s1}^{(4)}$	0	$\frac{1}{8\sqrt{7}} \cos \theta (3 \cos(2\theta) - 5) \sin \psi$
$H_0^{(4)}$	$\frac{1}{4\sqrt{70}} (5 - 3 \cos(2\theta))$	0

Table. 3  $O_h$  群における主軸  $z \parallel [111]$  についての角度依存性 ( $\psi = 0$  のとき  $k \parallel [11\bar{2}]$ )

秩序	E1 $\sigma\sigma'$	E1 $\sigma\pi'$	E2 $\sigma\sigma'$	E2 $\sigma\pi'$
1-4u	0	$\frac{1}{\sqrt{2}} \sin \theta$	0	$\frac{1}{2\sqrt{10}} \sin(3\theta)$
2-5g	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	0	$-\frac{1}{4\sqrt{14}}(3 + \cos(2\theta))$	0
3-2u	-	-	$-\frac{1}{6} \sin(2\theta) \sin(3\psi)$	$\frac{1}{12}(3 \cos(2\theta) - 1) \cos \theta \times$ $\times \left[ \frac{1}{\sqrt{2}} \tan \theta - \cos(3\psi) \right]$
3-4u	-	-	$\frac{1}{6} \sin(2\theta) \sin(3\psi)$	$\frac{1}{12}(3 \cos(2\theta) - 1) \cos \theta \times$ $\times \left[ \frac{1}{\sqrt{2}} \tan \theta + \cos(3\psi) \right]$
3-5u	-	-	$\frac{1}{4} \sin(2\theta) \cos(3\psi)$	$-\frac{1}{16}(\cos \theta + 3 \cos(3\theta)) \sin(3\psi)$
4-4g	-	-	0	$-\frac{1}{4} \cos^3 \theta \cos(3\psi)$
4-5g	-	-	$\frac{1}{18} \sqrt{\frac{3}{14}}(5 - 3 \cos(2\theta))$	$-\frac{\sqrt{21}}{36} \cos^3 \theta \sin(3\psi)$