

東京大学 大学院 新領域創成科学研究科 物質系専攻 修士論文

ユニバーサル X 線エリプソメーターを用いた
円偏光 DAFS 法の開発
ー反強磁性体 CoO のスピン構造の評価ー

指導教員： 雨宮慶幸 教授



学籍番号： 46133

氏名： 美才治 悠樹

18
平成 27 年 1 月

目次

第 1 章 序論	3
第 2 章 偏光	4
2.1 偏光とは？	4
2.1.1 ジョーンズベクトル	4
2.1.2 ジョーンズ行列	5
2.1.3 ストークスパラメーター	6
2.1.4 ミュラー行列	9
2.2 偏光と散乱	10
2.2.1 偏光と電荷	10
2.2.2 偏光と磁気光学効果（磁気カー効果）	12
第 3 章 DAFS	16
3.1 DAFS の歴史と特長	16
3.2 DAFS の理論	16
3.2.1 DAFS の原理	17
3.2.2 Site selectivity - $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の構造研究 -	18
第 4 章 X 線磁気散乱	23
4.1 X 線磁気散乱の歴史	23
4.2 X 線磁気散乱の理論	24
4.2.1 電子と電磁場との相互作用	24
4.2.2 散乱断面積	26
4.2.3 電荷散乱、非共鳴磁気散乱、共鳴散乱	27
・ 非共鳴磁気散乱	31
・ 共鳴散乱	33
4.2.4 共鳴 X 線磁気散乱と XMCD	37
第 5 章 実験装置	39
5.1 シンクロトロン放射光	39
5.2 実験ステーション	40
5.3 偏光素子と検出器	41

5.3.1	Hart-Rodrigues 型偏光子・検光子	41
5.3.2	回転型 X 線移相子	43
5.3.3	検出器	44
第 6 章	円偏光 DAFS 法 を用いた CoO の スピン分布の測定	49
6.1	CoO について	49
6.2	円偏光 DAFS 実験	51
6.2.1	実験光学系	51
6.2.2	実験方法	53
6.2.3	結果	57
6.3	散乱光の偏光解析実験	59
6.3.1	実験の目的	59
6.3.2	実験光学系	59
6.3.3	実験方法	61
6.3.4	結果	63
第 7 章	解析と考察	65
7.1	円偏光 DAFS 法 を用いた CoO の スピン分布の測定	65
7.1.1	スペクトル解析	65
7.1.2	シミュレーションとの比較	68
7.2	散乱光の偏光解析実験	71
第 8 章	まとめと展望	72
付録		74
謝辞		76
参考文献		77

第 1 章 序論

特定原子の局所構造を調べる新たな手法として開発された DAFS (Diffraction Anomalous Fine Structure)[1]は、透過光の強度ではなく、回折光の強度を測定することによって、従来の XAFS (X-ray Absorption Fine Structure)では平均化されてしまう情報をサイト別・空間別に得ることができるようになった。また、XAFS に偏光特性を積極的に取り入れた偏光 XAFS は、Templeton らによる XNLD(X-ray Natural Linear Dichroism)[2]の測定をはじめとして、今までに大きな成果を得てきた。これに対して、DAFS に偏光特性を取り入れた偏光 DAFS の手法は未開拓である。

また、X 線磁気散乱は、第 2 世代放射光々源の出現により誕生した新しい原子レベルの磁気構造プローブであるが、原子選択性やスピンモーメントと軌道モーメントの分離が可能であることなど、中性子散乱では持ち得ない特長を持っており、1990 年代から共鳴 X 線磁気散乱法を用いて薄膜や、磁化多層膜の磁気構造解析に応用されてきた。一方で、単結晶試料への共鳴 X 線磁気散乱の適用例は強磁性体に限られており、その報告例も少ない。また、これらの実験は、散乱光の偏光解析を行わずに、散乱光の強度を測定するのみであり、正確な原子散乱因子を算出するには不十分なものである。

そこで本研究は、DAFS 法および X 線磁気散乱法と、我々が開発した任意偏光を生成・解析できるユニバーサル X 線エリプソメーターを融合させることにより、偏光 DAFS という新たな測定手法を開発し、その応用を開拓することで、スピンや軌道モーメントも含めた未知試料の完全な構造決定を可能にする測定系を構築することを目的とした。

今回は、常温で反強磁性体である単結晶の CoO に左右の円偏光を入射して、その回折光の強度差を測定し、散乱光の偏光解析を行うことにより(円偏光 DAFS 法)、Co のスピン情報を回折面毎に分離して測定することを試みた。

本論文の構成としては、第 2 章で偏光一般について述べる。次に第 3 章で DAFS 法の原理、特長および XAFS 法との違いについて紹介する。第 4 章では X 線磁気散乱の歴史、理論および XMCD との比較について述べる。第 5 章では実験装置、偏光素子および検出器の原理について述べる。6 章では実験方法、光学系、試料について述べ、実験結果を報告する。7 章では解析方法について説明し、シミュレーションとの比較をしながら、考察を行っていく。8 章は本実験全体のまとめと、今後の実験に対する注意点などを述べる。

第 2 章 偏光

2.1 偏光とは？

偏光とは光波の振動ベクトルの振動方向が偏りを持った状態のことである。偏光は、光の進行方向に対して垂直な 2 つの方向の振動の振幅と位相によって定まるものであり、直感的に理解することが難しい。そのため、偏光状態と偏光光学素子による偏光状態の変化を取り扱うために、いくつかの工夫された表現方法（ジョーンズベクトル・ジョーンズ行列・ストークスパラメータ・ミュラー行列・ポアンカレ球）が考え出されている。以下ではそれらの表現方法について述べる。

2.1.1 ジョーンズベクトル

単色完全偏光の場合、振動ベクトルの x 成分と y 成分の位相差は確定であり、ある場所における電場ベクトル E は次式で表せる。

$$E = \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \end{bmatrix} e^{i(\omega t - \phi)} \quad (2.1)$$


E_x, E_y は複素数であり、 x 方向の振動と y 方向の振動の振幅比と位相差はベクトル

$$\begin{bmatrix} E_x \\ E_y \end{bmatrix} \quad (2.2)$$


で表現される。このベクトルをジョーンズベクトルとよび、ジョーンズベクトルによって完全偏光の偏光状態を表すことができる。

ジョーンズベクトルによる偏光状態表現の例

水平直線偏光

$$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$$


左回り円偏光

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} e^{i\frac{\pi}{4}} \\ e^{-i\frac{\pi}{4}} \end{bmatrix}$$


2.1.2 ジョーンズ行列

光波が偏光光学素子を透過すると、一般に振幅と位相に変化を受ける。ジョーンズベクトルにより偏光状態を表現した場合、偏光光学素子の作用は2行2列の行列で記述され、この行列をジョーンズ行列とよぶ。各偏光素子の作用を表すジョーンズ行列を以下に示す。

a) 旋光子(Rotator)

旋光子は偏光を回転させる偏光素子である。偏光を角度 α 回転させる旋光子の作用はジョーンズ行列で次のように表現される。

$$R(\alpha) = \begin{bmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha \\ \sin\alpha & \cos\alpha \end{bmatrix} \quad (2.3)$$

b) 移相子(Phase Retarder)

移相子は二つの主軸方向の振動の間に位相差を生ずる偏光素子である。 x 軸方向の振動の位相を y 軸方向の振動に対して δ 進める移相子(進相軸の方位角 $\theta = 0$ 、移相量 δ の移相子)の作用はジョーンズ行列で次のように表現される。

$$C(\delta, 0) = \begin{bmatrix} e^{i\frac{\delta}{2}} & 0 \\ 0 & e^{-i\frac{\delta}{2}} \end{bmatrix} \quad (2.4)$$

c) 偏光子(Polarizer)

偏光子はある軸に平行な偏光成分のみを通す偏光素子である。x 軸に平行な軸を持つ偏光子（方位角 $\theta = 0$ の偏光子）の作用はジョーンズ行列で次のように表現される。

$$P(0) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.5)$$

方位角 θ にある偏光素子の作用は、まず系を $-\theta$ だけ旋回させた後その作用を加え、次に再び系を θ だけ回転させて元に戻すことに等しい。したがって、例えば方位角 θ の偏光子の作用は

$$P(\theta) = R(\theta)P(0)R(-\theta) = \begin{bmatrix} \cos^2\theta & \sin\theta\cos\theta \\ \sin\theta\cos\theta & \sin^2\theta \end{bmatrix} \quad (2.6)$$

のように求めることができる。

2.1.3 ストークスパラメーター

ジョーンズベクトルで記述できるのは(2.1)式で表される完全偏光に限られる。非偏光（あらゆる状態の偏光を均等に含んだように見える光で、自然光ともよばれる）や、完全偏光と非偏光が混ざった光、いわゆる部分偏光を記述するためにはストークスパラメーター（ストークスベクトル）が用いられる。

光波の振動の x 成分, y 成分の振幅をそれぞれ a_1, a_2 とし、位相差を δ とする。平面波に対するストークスパラメーターは以下のように定義される量である。

$$\begin{bmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \langle a_1^2 \rangle + \langle a_2^2 \rangle \\ \langle a_1^2 \rangle - \langle a_2^2 \rangle \\ 2\langle a_1 a_2 \cos \delta \rangle \\ 2\langle a_1 a_2 \sin \delta \rangle \end{bmatrix} \quad (2.7)$$

ここで、 $\langle a \rangle$ は a の時間平均を表す。ストークスパラメータは強度の次元を持ち、測定値と以下のように対応する[6]。

$$\begin{aligned} S_0 &= I_x + I_y &&= (\text{光の全強度}) \\ S_1 &= I_x - I_y &&= (\text{水平直線偏光強度}) - (\text{垂直直線偏光強度}) \\ S_2 &= 2I_{45^\circ} - (I_x + I_y) &&= (45^\circ \text{ 直線偏光強度}) - (135^\circ \text{ 直線偏光強度}) \\ S_3 &= 2I_{Q,45^\circ} - (I_x + I_y) &&= (\text{右回り円偏光強度}) - (\text{左回り円偏光強度}) \end{aligned}$$

但し、 I_{45° は偏光子を 45° 傾けた時の強度、 $I_{Q,45^\circ}$ は偏光子の光源側に進相軸の方位を水平に設定した $\lambda/4$ 板を置いたときの強度であり、

$$\begin{aligned} I_{45^\circ} &= \left\langle \left| \frac{1}{\sqrt{2}} A_x e^{i\delta_x} + \frac{1}{\sqrt{2}} A_y e^{i\delta_y} \right|^2 \right\rangle \\ &= \frac{1}{2} \langle A_x^2 \rangle + \frac{1}{2} \langle A_y^2 \rangle + \langle A_x A_y \cos \delta \rangle \end{aligned} \quad (2.8)$$

$$I_{Q,45^\circ} = \frac{1}{2} \langle A_x^2 \rangle + \frac{1}{2} \langle A_y^2 \rangle + \langle A_x A_y \sin \delta \rangle$$

である。

完全偏光に対しては

$$S_0^2 = S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 \quad (2.9)$$

が成り立つ。このとき4つのパラメータの中で独立なのは3つであることが分かる。

一方、非偏光に対しては

$$S_1 = S_2 = S_3 = 0 \quad (2.10)$$

部分偏光に対しては

$$S_0^2 > S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 \quad (2.11)$$

が成り立つ。偏光度 P を部分偏光に占める完全偏光の割合と定義すると、次式を得る。

$$P = \frac{\sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2}}{S_0} \quad (2.12)$$

なお、強度を問題にせず偏光状態を扱う場合には、簡単のため強度 S_0 を 1 に規格化した基準化ストークスパラメータが用いられる。以下に、様々な偏光に対するストークスパラメータとジョーンズベクトルの例を示す。

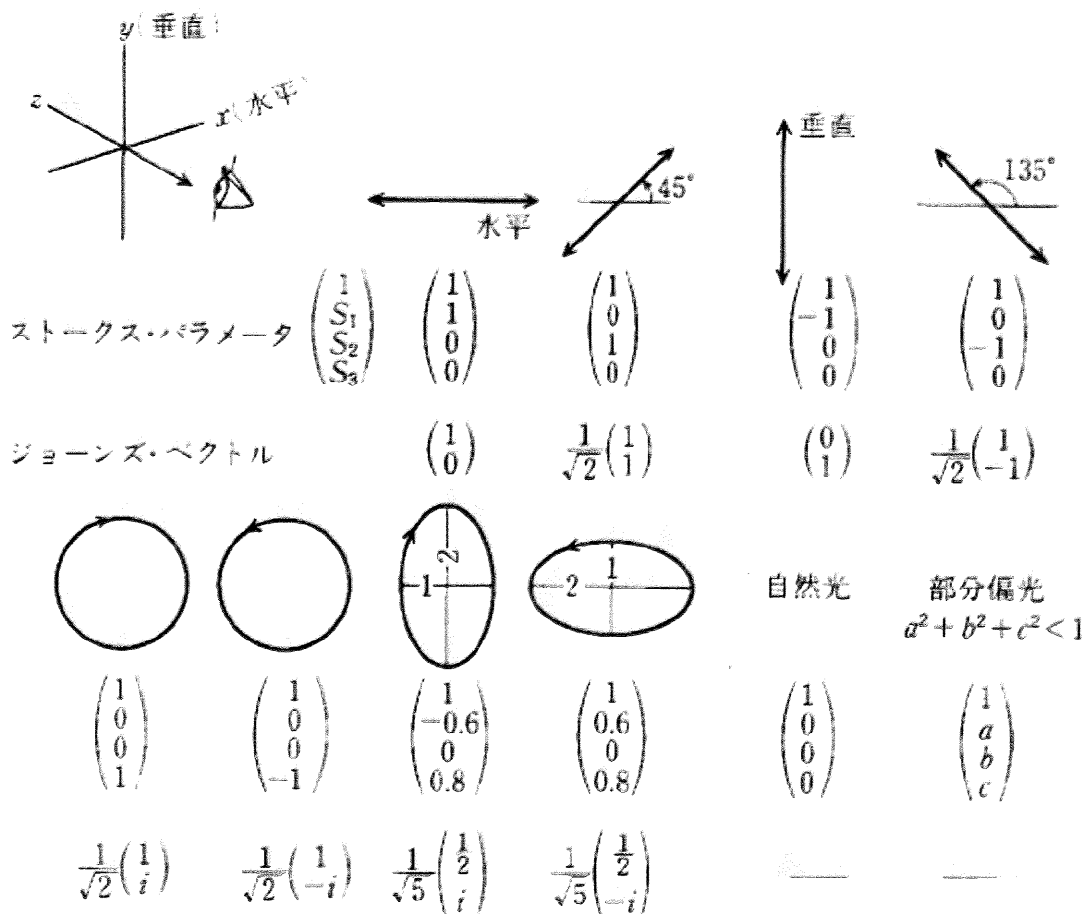


図 2.1 様々な偏光のストークスパラメータとジョーンズベクトルによる表現 [6]

2.1.4 ミュラー行列

部分偏光が偏光素子を通過することによって別の部分偏光に変換されたとき、偏光状態をストークスパラメータで記述すると、偏光光学素子とその変換を行う4行4列の行列によって表すことができる。この行列をミュラー行列という。ミュラー行列を各偏光光学素子について求めると次のようになる。

a) 旋光子（旋光角 α ）

$$R(\alpha) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos 2\alpha & -\sin 2\alpha & 0 \\ 0 & \sin 2\alpha & \cos 2\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (2.13)$$

b) 移相子（移相量 δ ，方位角 $\theta = 0$ ）

$$C(\delta, 0) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos \delta & -\sin \delta \\ 0 & 0 & \sin \delta & \cos \delta \end{bmatrix} \quad (2.14)$$

c) 偏光子（方位角 $\theta = 0$ ）

$$P(\alpha) = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & \cos 2\alpha & \sin 2\alpha & 0 \\ \cos 2\alpha & \cos^2 \alpha & \sin 2\alpha \cos 2\alpha & 0 \\ \sin 2\alpha & \sin 2\alpha \cos 2\alpha & \sin^2 \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.15)$$

以上まとめると、

偏光状態の表現	対応する偏光変換行列	取り扱える偏光
ジョーンズ・ベクトル	ジョーンズ行列	完全偏光
ストークス・パラメーター	ミュラー行列	完全および部分偏光

のように対応する。

2.2 偏光と散乱

光の伝播は、異方性物質中において電荷や磁化と相互作用による様々な偏光特性を見せる。電気光学効果には、ポッケルス効果（電気複屈折）、電気カー効果などがあり、磁気光学効果には、ファラデー効果（磁気旋光性）、コットン・ムートン効果（磁気複屈折）、磁気円二色性、磁気カー効果などがある。このような多種多様な光学効果は、可視光の領域では古くから知られており、これまでに多くの研究行われてきた。以下では、散乱光の偏光特性の研究に関して簡単に述べる。

2.2.1 偏光と電荷

可視光の分野では、古くから散乱光の偏光を制御できるような素子が開発され、様々な分野に応用されてきた。ここでは、その例をいくつか紹介する。

■ ブリュースター角[7]

図 2.2 のように、空気中からガラスに向かって入射光が向かってくる場合を想定する。入射光はガラスを構成する原子中の電子を振動させる。この電子振動により、透過光、散乱光が発生するが、その振動方向は、電場ベクトル、つまり偏光の向きである。ここで、直線的に振動している電子は、振動方向に電場ベクトルを持つ光を発生させるので、図 2.3、図 2.4 のような場合には、反射光は発生できなくなる。このときの入射角のことをブリュースター角という。ブリュースター角 θ_B を求めるには、以下のように行う。

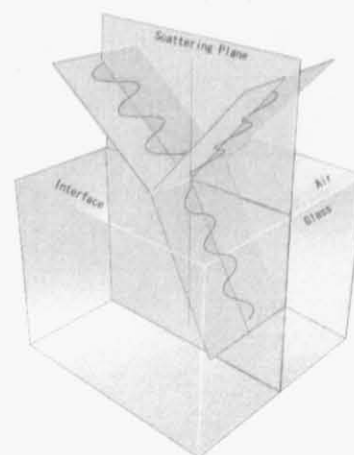


図 2.2 空気とガラスの間での反射の図

図 2.4 において、ブリュースター角を満たしているとき、

$$\theta_t + \theta_i = 90^\circ \quad (2.16)$$

(2.16)とスネルの法則より

$$n_i \sin \theta_i = n_t \sin \theta_t = n_t \cos \theta_i \quad (2.17)$$

よって、

$$\tan\theta_i = \tan\theta_B = \frac{n_t}{n_i} \quad (2.18)$$

となる。

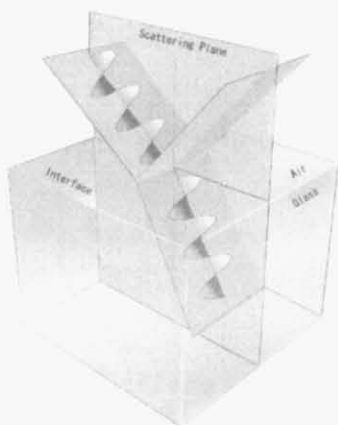


図 2.3 ブリュースター角のときの立体図

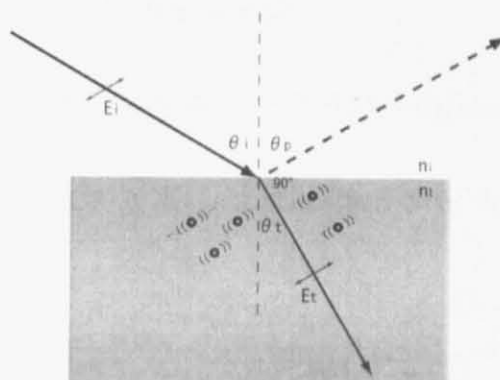
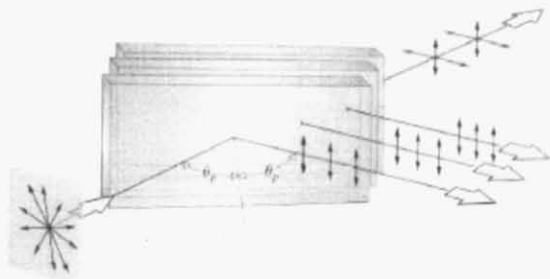


图 2.4 平面图

空気とガラスにおける、ブリュースター角は約 56° である ($n_i=1$, $n_t=1.5$)。また、この性質を利用して、*pile-of-plates polarizer* や、キューブ型直線偏光子など、様々な偏光子がつくられている。なお、X 線の分野においても、この原理を利用して偏光子が作られている。



☒ 2.5 pile-of-plates polarizer[7]

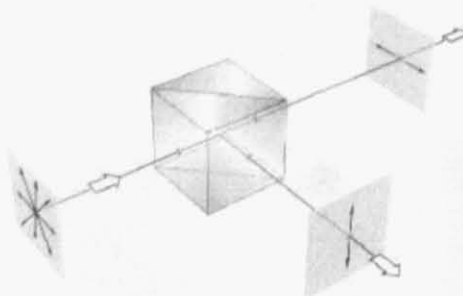


図 2.6 キューブ型直線偏光子 [7]

2.2.2 偏光と磁気光学効果

■ 磁気カー効果[8]

磁気カー効果とは、巨視的な磁化を持った物質（強磁性体、フェリ磁性体）に直線偏光を入射したときに、主軸の向きが入射直線偏光の向きから傾いた楕円偏光が反射してくる現象である。磁気カー効果には、磁化の方向により、以下の三種類に分けられる。

① 極カー効果(polar Kerr effect)

反射面の法線方向に平行に磁化がある場合：この効果は光の波数ベクトルと磁化ベクトルのスカラー積に比例するので、垂直入射の場合に最も大きな値を示す。光磁気ディスクの再生に用いられる効果である。

② 縦カー効果(longitudinal Kerr effect),または、子午線カー効果(meridian Kerr effect)

磁化が反射面内にあって、かつ散乱面に含まれる場合：この効果は入射角に強く依存し、垂直入射では観測されない。

③ 横カー効果(transverse Kerr effect),または、赤道カー効果(equatorial Kerr effect)

磁化が反射面内にあって、かつ、散乱面に含まれない場合：磁気旋光・磁気円二色性などの偏光の変化をともなわず、反射光強度が磁化の向きと大きさに応じて変化する。検光子なしに磁気光学効果の測定ができるという特長をもつ。

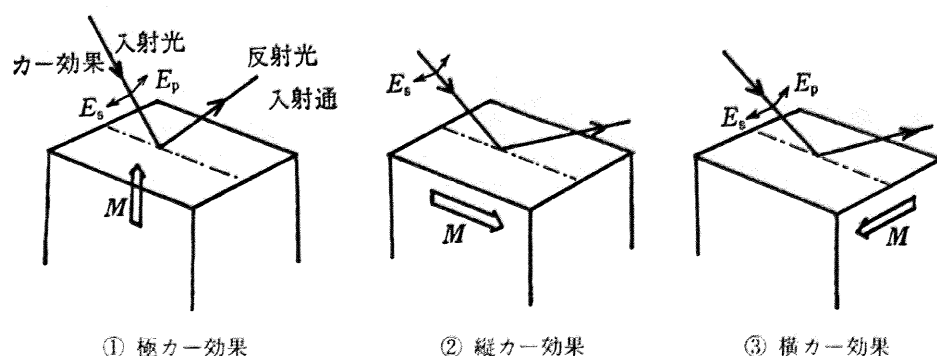


図 2.7 三種類のカー効果 [8]

このうち、極カー効果の原理を以下に示す。

入射光を z 軸に進み、 x 方向に振動する直線偏光であると仮定すると、

$$\mathbf{E}_{\text{in}} = E_0 e^{-i\omega t} \mathbf{i} = E_0 e^{-i\omega t} \frac{\mathbf{r} + \mathbf{l}}{\sqrt{2}} \quad (2.19)$$

$$\text{ただし、} \quad \mathbf{r} = \frac{(\mathbf{i} + i\mathbf{j})}{\sqrt{2}} \quad \mathbf{l} = \frac{(\mathbf{i} - i\mathbf{j})}{\sqrt{2}} \quad (2.20)$$

とおける。右円偏光に対しては、フレネル反射係数は $r^+ \exp(i\theta^+)$ 、左円偏光に対しては、 $r^- \exp(i\theta^-)$ であるとする、反射光は、

$$\mathbf{E}_{\text{out}} = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i\omega t} (r^+ e^{i\theta^+} \mathbf{r} + r^- e^{i\theta^-} \mathbf{l}) \quad (2.21)$$

となる。(2.21)に(2.20)を代入すると、

$$\mathbf{E}_{\text{out}} = \frac{1}{\sqrt{2}} r e^{(-i\omega t + i\theta)} \left\{ 2 \left(\cos \frac{\Delta\theta}{2} \mathbf{i} - \sin \frac{\Delta\theta}{2} \mathbf{j} \right) + i \frac{\Delta r}{r} \left(\sin \frac{\Delta\theta}{2} \mathbf{i} + \cos \frac{\Delta\theta}{2} \mathbf{j} \right) \right\}$$

$$\text{ただし、} \quad \left(\begin{array}{cc} \Delta r = r^+ - r^- & \Delta\theta = \theta^+ - \theta^- \\ r = \frac{(r^+ + r^-)}{2} & \theta = \frac{(\theta^+ + \theta^-)}{2} \end{array} \right) \quad (2.22)$$

ここで、 i, j を $-\Delta\theta/2$ だけ回転した座標系 i', j' を考えると、

$$\mathbf{i}' = \cos \frac{\Delta\theta}{2} \mathbf{i} - \sin \frac{\Delta\theta}{2} \mathbf{j} \quad (2.23)$$

$$\mathbf{j}' = \sin \frac{\Delta\theta}{2} \mathbf{i} + \cos \frac{\Delta\theta}{2} \mathbf{j} \quad (2.24)$$

であるので、 \mathbf{E}_{out} は、

$$\mathbf{E}_{\text{out}} = \frac{1}{\sqrt{2}} r e^{(-i\omega t + i\theta)} \left(2\mathbf{i}' + i \frac{\Delta r}{r} \mathbf{j}' \right) \quad (2.25)$$

となる。ここで、カー回転角を θ_k 、カー楕円率を η_k とすると、(2.25)により散乱光は、

$$\theta_k = -\frac{\theta_+ - \theta_-}{2} \equiv -\frac{\Delta\theta}{2} \quad (2.26)$$

の回転角を持ち、

$$\eta_k = \frac{|r_+^{\hat{r}}| - |r_-^{\hat{r}}|}{|r_+^{\hat{r}}| + |r_-^{\hat{r}}|} \equiv \frac{1}{2} \frac{\Delta r}{r} = \frac{1}{4} \frac{\Delta R}{R} \quad (2.27)$$

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{\Delta r^2}{r^2} = \frac{2r\Delta r}{r^2} = \frac{2\Delta r}{r} \quad (2.28)$$

の楕円率をもつ楕円偏光になっていることが証明される。

ここで、カー回転角 θ_k とカー楕円率 η_k をひとまとめにした複素カー回転角 Θ_k を考えると、

$$\Theta_k = \theta_k + i\eta_k = -\frac{\Delta\theta}{2} - i\frac{\Delta r}{2r} = -i\frac{\Delta\hat{r}}{2r} \approx \frac{i}{2} \ln\left(\frac{r_-^{\hat{r}}}{r_+^{\hat{r}}}\right) \quad (2.29)$$

である。また、右回り円偏光および左回り円偏光に対する振幅反射率は、

$$r_{\pm}^{\hat{r}} = \frac{\hat{N}_{\pm} - n_0}{\hat{N}_{\pm} + n_0} \approx 1 \pm \frac{in_0\epsilon_{xy}}{2\sqrt{\epsilon_{xx}}(n_0^2 - \epsilon_{xx})} \quad (2.30)$$

であるので、(2.29) は、

$$\Theta_k \approx \frac{n_0\epsilon_{xy}}{(n_0^2 - \epsilon_{xx})} \sqrt{\epsilon_{xx}} \quad (2.31)$$

となり、磁気カー効果が誘電率の非対角成分 ϵ_{xy} に依存するのみならず、対角成分 ϵ_{xx} にも依存することが分かる。ここで、 ϵ_{xx} は、光学定数 n 、 κ によって、

$$\epsilon_{xx} = \epsilon_{xx'} + i\epsilon_{xx''} = (n^2 - \kappa^2) + 2in\kappa \quad (2.32)$$

のようにかける。これを(2.31) に代入して整理すると、回転角と楕円率に関して、

$$\theta_k = n_0 \frac{n(n_0^2 - n^2 + 3\kappa^2)\epsilon_{xy'} + \kappa(n_0^2 - 3n^2 + \kappa^2)\epsilon_{xy''}}{(n^2 + \kappa^2)\{(n_0^2 - n^2 - \kappa^2)^2 + 4n_0^2\kappa^2\}} \quad (2.33)$$

$$\eta_k = n_0 \frac{-\kappa(n_0^2 - 3n^2 + \kappa^2)\epsilon_{xy'} + n(n_0^2 - n^2 + 3\kappa^2)\epsilon_{xy''}}{(n^2 + \kappa^2)\{(n_0^2 - n^2 - \kappa^2)^2 + 4n_0^2\kappa^2\}} \quad (2.34)$$

を得る。

このように、散乱と偏光は単に偏光因子という関係だけで結びついているのではなく、様々な相互作用の結果として現れてくる。

第 3 章 DAFS

3.1 DAFS の歴史と特長

DAFS(Diffraction Anomalous Fine Structure)、邦訳 "回折吸収スペクトル法" [9] は、X 線回折強度が吸収端と等しい X 線エネルギーの入射に対し急激な強度異常を示す時、この回折強度スペクトルに微細構造が現れる現象を指す[10]。

この現象は、1950 年代より知られ、実験も行われている[11]。しかし、高輝度 X 線光原の登場に伴い XAFS 法が著しい発展を遂げた様に、この DAFS 法も新たな構造解析手法として脚光を浴び始め、1992 年、H.Stragier らの論文で始めて DAFS という言葉が登場した。

DAFS は観察される電子状態、振る舞い、遷移のモーメントなど、標的原子に起こりうる物理現象は XAFS に等しいと言える。だが、回折現象と吸収現象の本質的な相互関係は因果律により分散関係で表されることから、回折強度を観測する事によって、吸収強度の観測とは物理的に異なる視点から知見を得ることができる。

たとえば、XAFS スペクトルは標的原子の SRO (短距離秩序) を得るが、LRO (長距離秩序) は平均化され情報として取り出せない。一方、XRD (X 線回折法) は LRO を選択、分離して物質の幾何構造を得ることができる。XAFS と XRD を組み合わせた DAFS では、LRO を選択、分離した上で SRO の知見を得ることができる。すなわち、スペクトロスコピックな手段と結晶学的な手段の複合が DAFS 法の本質である。

H.Stragier の論文の発表後、今日までに DAFS 法の持つ LRO と SRO の分離、選択能を生かす、席選択性(site selectivity)や、空間選択性(spatial selectivity)を利用した研究がいくつか行われている。測定対象としては今日までに、粉末[12]、クラスター[13]、表面及び界面[14]等に適用され、DAFS 測定法についても幾種類のもものが提出、応用されている[15,16]。また、解析法も、XAFS と同様にフィッティングを用いた最初の方法[17]ばかりでなく、分散関係を利用した方法[18,19]など提案されている。

3.2 DAFS の理論

ここでは、DAFS 理論とその解析方法に関して説明する[20]。DAFS 理論に関しては、L.B.Sorensen[10]、解析方法に関しては Pickering[12]の方法を踏まえて記

述する。

3.2.1 DAFS の原理

X 線の物質による散乱は、物質を構成する各原子の原子散乱因子 f が重要な働きをする。この原子散乱因子は、散乱ベクトル \vec{Q} と入射 X 線エネルギー E の関数であり一般に、

$$f(\vec{Q}, E) = f_0(\vec{Q}) + f_1(E) + i f_2(E) \quad (3.1)$$

と表される。ここで f_1, f_2 は異常分散項と言われるもので、 f_2 は吸収係数に比例し、XAFS ではこれを直接観測している。吸収原子が孤立していれば、 f_2 は E に対してステップ関数的に変化するが、周りに他の原子が取り巻いていればその局所構造を反映して f_2 に振動(XAFS 振動)が観測されることはよく知られている。さらに f_1 は、 f_2 と Kramers - Kronig(K-K)の関係があり f_1 も振動することが容易に理解される。一方、回折強度 I の方は、 $|f|^2$ に比例している。特定元素の吸収端近傍で入射 X 線エネルギーを変えて I を測定すれば、 f_1, f_2 の振動を反映して I も振動することが予想され、これを解析することにより、回折ピークを与える LRO に関与している特定元素の周りの局所構造が観測されることが期待される。

まず、単位胞中に、 N 個の原子があり、そのうち M 個の格子位置に異常散乱を起こす元素が存在する場合を考える。異常散乱を起こす元素の X 線散乱因子を、入射エネルギーに対してスムーズに変化する部分と、周囲の原子構造に起因する振動項とを分けて、

$$f(\vec{Q}, E) = f_0(\vec{Q}) + f'_a(E) + i f''_a(E) + f''_a(E) \{ \chi'(E) + i \chi''(E) \} \quad (3.2)$$

として表すと、結晶構造因子は次式で表される。

$$F(\vec{Q}, E) = \sum_{j=1}^N \left\{ f_{0j}(\vec{Q}) + f'_{aj}(E) + i f''_{aj}(E) \right\} \exp(i \vec{Q} \cdot \vec{r}_j) + \sum_{k=1}^M f''_{ak}(E) \{ \chi'_k(E) + i \chi''_k(E) \} \exp(i \vec{Q} \cdot \vec{r}_k) \quad (3.3)$$

(3.3) において、振動項を含まない構造因子を $F_s(\vec{Q}, E)$ 、振動項の構造因子を χ_w として定義しなすと、

$$\begin{aligned} F(\vec{Q}, E) &= F_s(\vec{Q}, E) + \alpha \chi_w \\ F_s(\vec{Q}, E) &= \sum_{j=1}^N \left\{ f_{0j}(\vec{Q}) + f'_{0j}(E) + i f''_{0j}(E) \right\} \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j) \\ \chi_w &= \frac{1}{\alpha} \sum_{j=1}^M f''_{0j}(E) \left\{ \chi'_{1j}(E) + i \chi''_{1j}(E) \right\} \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j), \quad \alpha = \sum_{j=1}^M \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j) \end{aligned} \quad (3.4)$$

結晶物質からの散乱ベクトル \vec{Q} での回折強度 $I(E)$ は、(3.2)式の構造因子の二乗に比例し、吸収因子 $A(\vec{Q}, E)$ を使って、

$$I(E) = C |F(\vec{Q}, E)|^2 A(\vec{Q}, E) \quad (3.5)$$

で表される。したがって、(3.4) を(3.5) に代入して展開すると、 $I(E)$ は、次式で与えられる。

$$I(E) = C \left\{ |F_s|^2 + 2 \left[\text{Re}[F_s] \times \text{Re}[\alpha \chi_w] + \text{Im}[F_s] \times \text{Im}[\alpha \chi_w] \right] + |\alpha \chi_w|^2 \right\} A(\vec{Q}, E) \quad (3.6)$$

この中の振動項 $\chi(E)$ は、異常散乱を起こす原子が結晶の中で中心対称性をもっている場合（マフィンティン・ポテンシャル近似）を考えると、次式で与えられる。

$$\chi(E) = \frac{I(E) / A - C |F_s|^2}{2C |F_s|} = \alpha (\cos \Phi_s \chi'_w + \sin \Phi_s \chi''_w) + \frac{\alpha^2 |\chi_w|^2}{2 |F_s|} \quad (3.7)$$

$$\chi'_w = \frac{1}{\alpha} \sum_{j=1}^M f''_{0j}(E) \chi'_{1j}(E) \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j), \quad \chi''_w = \frac{1}{\alpha} \sum_{j=1}^M f''_{0j}(E) \chi''_{1j}(E) \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j) \quad (3.8)$$

$$\cos \Phi_s = \text{Re}[F_s] / |F_s|, \quad \sin \Phi_s = \text{Im}[F_s] / |F_s| \quad (3.9)$$

ここで、(3.7)の右辺第三項は、二次の振動項であり通常無視することができる。この結果、DAFS 振動は XAFS 振動 χ''_w と比較して位相が異なるだけであり、XAFS 同様の解析手法が適用できることが分かる。

また、Pickering らはこの方法とは別に、異常散乱項 f' と f'' の間の Kramers-Kronig の関係を使い、回折強度を繰り返しフィッティングすることで直接、異常散乱項の虚数項を決定し、XAFS 振動を求める方法を提唱している。

$F_s = F_0 \exp(i\theta_0)$ 、 $\beta = \alpha / F_0$ と定義し、(3.8) を用いて、振動の二次の項を無視して (3.6) を書き直すと、回折強度は次式で与えられる。

$$I(\vec{Q}, E) = CF_0^2 \left\{ \cos \phi_0 + \beta \chi'_w(\vec{Q}, E) \right\}^2 + \left\{ \sin \phi_0 + \beta \chi''_w(\vec{Q}, E) \right\}^2 A(\vec{Q}, E) \quad (3.10)$$

したがって、

$$\chi'_w(\vec{Q}, E) = \frac{1}{\beta} \left\{ \pm \frac{I(\vec{Q}, E)}{CF_0^2 A(\vec{Q}, E)} - \left(\sin \phi_0 + \beta \chi''_w(\vec{Q}, E) \right)^2 - \cos^2 \phi_0 \right\} \quad (3.11)$$

となる。構造が既知の物質では、理論的に予想されるスムーズな異常分散項 $f'a$ 、 $f''a$ を用いて χ'_w 、 χ''_w を求め、(3.10) が実験値と合うようなパラメータ C 、 F_0 、 ϕ_0 を最小二乗法で求める。これらのパラメータおよび $f'a$ を用いて計算される χ''_w を使って、(3.11) から χ'_w を計算する。この χ'_w から Kramers-Kronig の関係を使って χ''_w を見積もる。この新しい χ'_w 、 χ''_w のセットを用いて上の操作を繰り返し、最終的に実験値と最もよい一致を与える χ''_w が求められる。

実際の DAFS 振動解析において特に問題となるのは、(3.6) に含まれる吸収項 $A(\vec{Q}, E)$ の存在である。吸収項 $A(\vec{Q}, E)$ に含まれる線吸収係数 μ は、試料の厚みを t とすると、

$$A(\vec{Q}, E) = \frac{t}{\sin \theta} \left(1 - \mu \cdot \frac{t}{\sin \theta} \right) \quad (3.12)$$

となり、 $\mu t / \sin \theta \ll 1$ の場合を除いて吸収係数 μ が回折強度に関わってくる。ここで、異常分散項の虚数部に比例しており、(3.7)に新たに χ''_w が加わることになってしまう。したがって、DAFS 測定では試料の吸収を同時に測定し、それを補正に利用することや吸収が十分に無視できるような希薄な物質や薄膜などを測走対象とするような工夫が行われている[12]。

3.2.2 Site selectivity - $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の構造研究 -

ここで、DAFS 法の一つの特徴である、席選択性(Site selectivity)を活用した実験例を紹介する[21]。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の結晶は、酸化物高温超伝導体として研究が続けられているが、図 3.1 に見るように orthorhombic 型の unit cell を持っており、この中に 2 種類の Cu-site が存在している。一つは 5 つの酸素で囲まれた plane site の Cu(Cu(1))、もう一つは 4 つの酸素で囲まれた chain site の Cu(Cu(2))である。超伝導機構を探るためにも Cu 原子周りの局所構造を詳細に調べることが重要であると言われており、そのためにもこの 2 つの site を分離した議論が望まれていた。しかし、放射光の偏光の利用と単結晶による XAFS 以外、通常の XAFS では分離することは不可能であったが、DAFS はそれを可能にした。

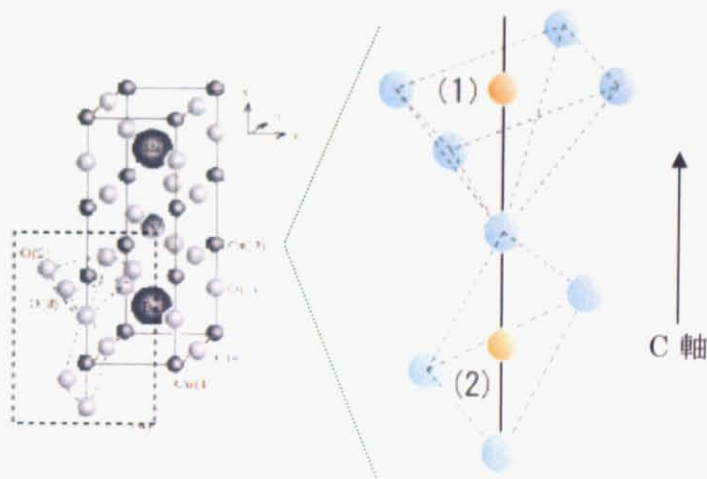


図 3.1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の構造(茶丸: Cu 青丸: O)

図 3.1 からわかるように C 軸に垂直な面内で plane site の Cu(1)と chain site の Cu(2)が分離している。そのため(0 0 l)の、l に依存して Cu(1)と Cu(2)の結晶構造因子への寄与が異なっている。図 3.2 に、 $l=1,2,6$ の時の DAFS 測定と XAFS 測定を示す。図 3.2 を見て分かるように、結晶構造因子の違いによって DAFS 信号も大きく異なっていることがわかる。

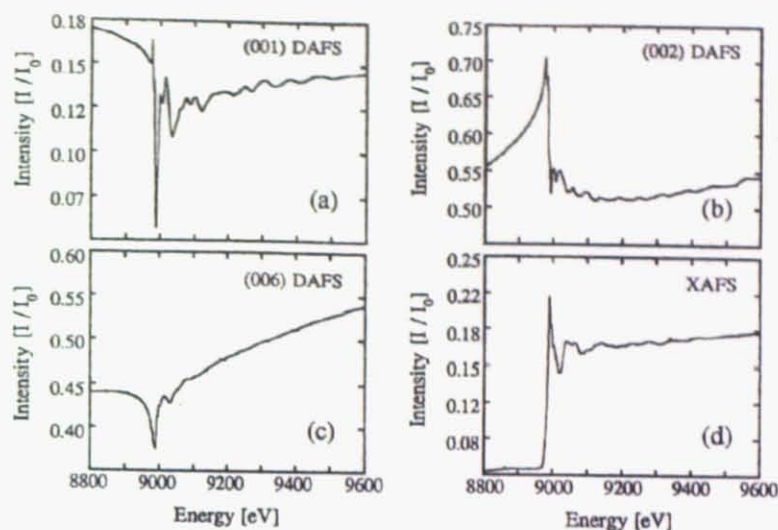


図 3.2 (0 0 1) の $l=1$ (a), 2 (b), 6 (c) の DAFS 結果と XAFS 結果(d) [21]

XAFS法



DAFS法



図 3.3 XAFS 法と DAFS 法の違いのイメージ

また、 l の異なった 2 組のデータセットから Cu(1) と Cu(2) の XAFS 振動を分離することができ、それをフーリエ変換した結果を図 3.4 に示す。この実験の場合は、結晶構造は分かっているので理論的に計算することもでき、図にはその結果も合わせて示している。

実験値と計算値とは非常によく一致しており、DAFS によりきれいに site を分離して局所構造を解析できていることが分かる。

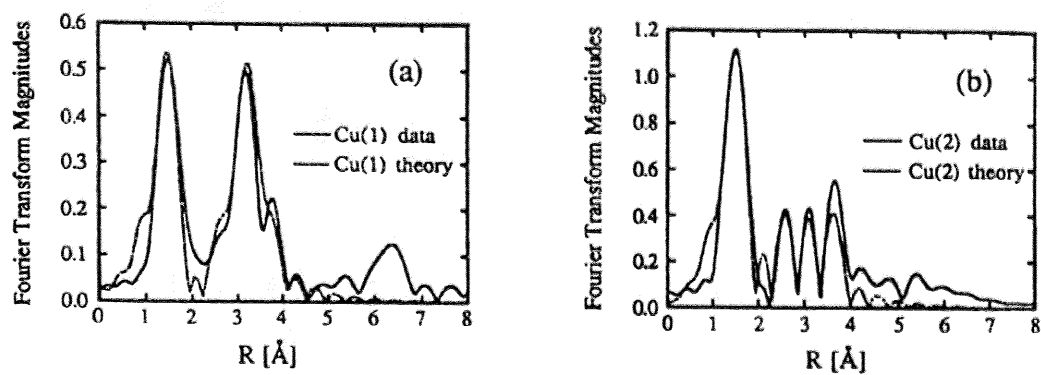


図 3.4 Cu(1)サイトと Cu(2)サイトの実験結果とシミュレーション結果との比較 [21]

なお、この実験では、吸収補正に蛍光 X 線を用いており、 $A(\mathbf{Q}, E)$ は

$$A(\mathbf{Q}, E, t) = \begin{cases} 1, & E < E_0; \\ \frac{\mu_N}{\mu_N + \mu_f} \frac{1 - e^{-2(\mu_N + \mu_f)t / \sin \theta}}{1 - e^{-2\mu_N t / \sin \theta}}, & E \geq E_0 \end{cases} \quad (3.13)$$

としている。

第 4 章 X 線磁気散乱

4.1 X 線磁気散乱の歴史

磁性モーメントによるX 線磁気散乱はディラック方程式の発見およびクライナー-仁科のコンプトン散乱断面積の計算以来よく知られており、たとえば、円偏光した γ 線の強磁性体によるコンプトン散乱強度が磁性体の磁化の向きによって異なる現象は、 γ 線の円偏光度の測定に利用されている。一方で、結晶によるX 線の磁気ブラッグ反射が始めて観察されたのは1972年のことであり[23]、観測は難しいものであった。

磁気モーメントは電荷に比べて、非常に弱いX 線散乱体である。散乱断面積は、 $\tau^2 r_e^2$ の程度（ τ は光子エネルギーと静止電子のエネルギーの比、 r_e は古典電子半径）であるが、硬X 線領域では $\tau = \hbar\omega / mc^2 \sim 10^{-2}$ なので、電子の電荷散乱断面積 r_e^2 より4桁小さい。このため、従来、物質の磁気構造解析は中性子線、主に偏極中性子回折法(PNR)の独壇場であった。

しかし、共鳴X 線磁気散乱の発見[24]や、共鳴X 線磁気散乱理論の発表[3、25]、第3世代放射光々源の出現により、X 線磁気散乱が新しい原子レベルの磁気構造プローブとして登場した。X 線磁気散乱は、

- ① 精密ゴニオメトリーにより高運動量分解能が実現できる。
- ② 微小角配置でモノレーヤの表面敏感性が得られる。
- ③ 原子の吸収端で起こる共鳴散乱に原子選択性がある。
- ④ 大きな散乱ベクトルが使えるので高実空間分解能が得られる。
- ⑤ スピンモーメントと軌道モーメントの分離決定が可能である。
- ⑥ 試料が小体積で足りる。

など、中性子散乱や他の方法に見られない特長をもち、薄膜や表面の磁気構造解析を画期的に発展させると期待され、様々な研究が行われてきた。

以下では、X 線磁気散乱および共鳴X 線磁気散乱についての、理論的な説明を行う。X 線磁気散乱理論においては、偏光を考慮した原子散乱因子の拡張を行うが、個々の因子については等方的であると仮定して、テンソルの形にはしない。なお、個々の因子について異方性を考慮してテンソルに拡張して行われる実験はATS(Anisotropy of the Tensor of Susceptibility)散乱と呼ばれ、軌道秩序の観測に用いられている[26]。

4.2 X 線磁気散乱の理論

X 線の磁気散乱は、ディラック方程式によって記述される、相対論的散乱現象であるが、X 線領域では、 $(\hbar/mc)^2$ のオーダーまで相対論的効果を取り入れた、非相対論的パウリ近似のハミルトニアンを用いて記述することができる。以下では、非相対論的パウリ近似のハミルトニアンから散乱断面積、散乱振幅と求めていく過程を記述していき、最終的に、Blume および、Hannon の理論を元にした、磁気散乱と偏光を考慮した原子散乱因子の簡単な形(4.74) 式を導出する[3,27]。なお、ハミルトニアンの展開に関しては、松村武さんの方法を参考にさせていただいている。

4.2.1 電子と電磁場との相互作用

電磁場中に電子が存在するとき、系全体のハミルトニアンは次のように書かれる。

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_i \frac{1}{2m_e} \left(p_i - \frac{e}{c} A(r_i) \right)^2 + \sum_{i,j} V(r_{ij}) - \frac{e\hbar}{m_e c} \sum_i s_i \cdot \nabla \times A(r_i) \\ & - \frac{e\hbar^2}{2m_e^2 c^2} \sum_i s_i \cdot E(r_i) \times \left(p_i - \frac{e}{c} A(r_i) \right) + \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \hbar \omega_k (a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger a_{\mathbf{k}\lambda} + \frac{1}{2}) \end{aligned} \quad (4.1)$$

第1項は電磁場中における電子の運動エネルギー、第2項は電子間のクーロン相互作用、第3項は電子スピンと磁場との相互作用、第4項は相対論的効果によるスピン軌道相互作用、第5項は電磁場のエネルギーである。ここで、電磁場のポテンシャル ϕ と \mathbf{A} を用いて、電場と磁場は次のように書かれる。

$$\mathbf{E} = -\nabla \phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \quad (4.2)$$

$$\mathbf{H} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (4.3)$$

また、ベクトルポテンシャル \mathbf{A} は、

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0 \quad (4.4)$$

となるようにとる。(4.1) の第一項に関して、演算子の順序に注意しながら展開すると、

$$\begin{aligned}
(p - \frac{e}{c}A)^2 &= p^2 - \frac{e}{c}(p \cdot A + A \cdot p) + \frac{e^2}{c^2}A^2 \\
&= p^2 - \frac{e}{c}\{2A \cdot p + (p \cdot A)\} + \frac{e^2}{c^2}A^2 \\
&= p^2 - 2\frac{e}{c}A \cdot p + \frac{e^2}{c^2}A^2
\end{aligned} \tag{4.5}$$

となる。第 1 式の $p \cdot A$ では、 p は A だけでなく、その右側についてくる演算子や波動関数にまで作用が及ぶ。そのことまで考慮した結果が第 2 式であり、 $(p \cdot A)$ は単に p と A の内積である。 $p = -i\hbar\nabla$ なので、(4.4) より $(p \cdot A) = 0$ である。

また、(4.1) の第 4 項 H_{so} について、(4.2) を代入すると、

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_{so} &= \frac{e\hbar}{2m_e^2c^2} \sum_i \mathbf{s}_i \cdot \left(\nabla\phi(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right) \times \left(p_i - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \\
&\simeq -\frac{e\hbar}{2m_e^2c^2} \left\{ \sum_i \mathbf{s}_i \cdot (-\nabla\phi_i \times p_i) + \frac{e}{c^2} \sum_i \mathbf{s}_i \cdot \left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \times \mathbf{A} \right) \right\}
\end{aligned} \tag{4.6}$$

となる。ここで $\phi(\mathbf{r}_i)$ を ϕ_i と略した。また、 A も $A(\mathbf{r}_i)$ のことである。スピン軌道相互作用における A について 1 次の項は(1) の第 1 項における 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。すると、最終的に系のハミルトニアンは次のように表される。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_R + \mathcal{H}' \tag{4.7}$$

$$\mathcal{H}_0 = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_e} + \sum_{i,j} V(r_{ij}) + \sum_i \xi(r_i) \hbar^2 \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{l}_i \tag{4.8}$$

$$\xi(r) = \frac{e}{2m_e^2c^2} \frac{1}{r} \frac{d\phi(r)}{dr} \tag{4.9}$$

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

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}' &= \frac{e^2}{2m_e c^2} \sum_i A(r_i)^2 - \frac{e^2 \hbar}{2m_e^2 c^4} \sum_i \mathbf{s}_i \cdot \left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \times \mathbf{A} \right) \\
&\quad - \frac{e}{m_e c} \sum_i A(r_i) \cdot p_i - \frac{e\hbar}{m_e c} \sum_i \mathbf{s}_i \cdot (\nabla \times \mathbf{A}(r_i)) \\
&\equiv \mathcal{H}'_1 + \mathcal{H}'_2 + \mathcal{H}'_3 + \mathcal{H}'_4
\end{aligned} \tag{4.10}$$

H_0 は電子系のハミルトニアン、 H_R は電磁場のハミルトニアン、そして H' が電磁場と電子との相互作用である。ベクトルポテンシャル \mathbf{A} は光子(photon) の生成消滅演算子を用いて、

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_{\mathbf{k}}}} (\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}\lambda} a_{\mathbf{k}\lambda} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}\lambda}^* a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}) \quad (4.11)$$

と表される。 $a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger$ は波数ベクトル \mathbf{k} 、偏光状態 λ の光子を 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、 V は規格化のための系全体の体積である。指数 λ は、たとえば散乱面に平行(σ) または垂直(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、

$$\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}\lambda} = 0 \quad (4.12)$$

の関係が成り立つ。

4.2.2 散乱断面積

電磁場との相互作用によって系の状態が初期状態 $|i\rangle$ 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、

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f | H' | i \rangle + \sum_n \frac{\langle f | H' | n \rangle \langle n | H' | i \rangle}{E_i - E_n} \right|^2 \delta(E_i - E_f) \quad (4.13)$$

と書ける。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 $|b\rangle$ 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。 H_3' と、 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、(4.13) 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 H_1' と H_2' が 1 次摂動での散乱を起こす。 H_3' と、 H_4' が散乱に寄与するのは(4.13) 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。いずれの摂動項においても $|\mathbf{k}\lambda\rangle$ の光子がまず消滅してから $|\mathbf{k}'\lambda'\rangle$ 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。

次に、 ω を用いて散乱断面積を計算する。終状態の状態密度を $\rho(E_f)$ 、入射する電磁波の flux を $I_0 (= c/V)$ とすると、 $|a, k\lambda\rangle$ から $|b, k'\lambda'\rangle$ への散乱断面積は、

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right) = \frac{w\rho(E_f)}{I_0} \quad (4.14)$$

$$\rho(E_f) = \frac{V\omega_k^2}{(2\pi)^3\hbar c^3} \quad (4.15)$$

を用いて、

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)_{a, k\lambda \rightarrow b, k'\lambda'} &= \left(\frac{e^2}{m_e c^2} \right)^2 \left| \langle b | \sum_i e^{i\kappa \cdot \mathbf{r}_i} | a \rangle (\boldsymbol{\epsilon}' \cdot \boldsymbol{\epsilon}) - i \frac{\hbar\omega}{m_e c^2} \langle b | \sum_i s_i e^{i\kappa \cdot \mathbf{r}_i} | a \rangle \cdot (\boldsymbol{\epsilon}' \times \boldsymbol{\epsilon}) \right. \\ &\quad + \frac{1}{m_e} \sum_{c, i, j} \left\{ \frac{\langle b | (\boldsymbol{\epsilon}' \cdot \mathbf{p}_i - i\hbar s_i \cdot \mathbf{k}' \times \boldsymbol{\epsilon}') e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}_i} | c \rangle \langle c | (\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p}_j + i\hbar s_j \cdot \mathbf{k} \times \boldsymbol{\epsilon}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} | a \rangle}{E_a - E_c + \hbar\omega_k + i\Gamma_c/2} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\langle b | (\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p}_j + i\hbar s_j \cdot \mathbf{k} \times \boldsymbol{\epsilon}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} | c \rangle \langle c | (\boldsymbol{\epsilon}' \cdot \mathbf{p}_i - i\hbar s_i \cdot \mathbf{k}' \times \boldsymbol{\epsilon}') e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}_i} | a \rangle}{E_a - E_c - \hbar\omega_k - i\Gamma_c/2} \right\} \Big|^2 \\ &\quad \times \delta(E_a - E_b + \hbar\omega_k - \hbar\omega_{k'}) \end{aligned} \quad (4.16)$$

ただし、 $\kappa = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$

である。初期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。 $E_c > E_a$ であるから共鳴条件のときは、 $\hbar\omega_k = E_c - E_a$ である。

4.2.3 電荷散乱、非共鳴磁気散乱、共鳴散乱

散乱の前後で電子状態が変化しない弾性散乱を考える。 $|b\rangle = |a\rangle$ 、 $\hbar\omega_k = \hbar\omega_{k'}$ であるから、 $|k\lambda\rangle$ から $|k\lambda'\rangle$ に対する散乱振幅 F は、

$$\begin{aligned}
F &= -\frac{e^2}{m_e c^2} \sum_a p_a \left[\langle a | \sum_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} | a \rangle (\boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \boldsymbol{\varepsilon}) - i \frac{\hbar \omega}{m_e c^2} \langle a | \sum_i s_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} | a \rangle \cdot (\boldsymbol{\varepsilon}' \times \boldsymbol{\varepsilon}) \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{m_e} \sum_c \left(\frac{\langle a | \boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \mathbf{J}^\dagger(\mathbf{k}') | c \rangle \langle c | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{J}(\mathbf{k}) | a \rangle}{E_a - E_c + \hbar \omega + i\Gamma_c/2} + \frac{\langle a | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{J}(\mathbf{k}) | c \rangle \langle c | \boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \mathbf{J}^\dagger(\mathbf{k}') | a \rangle}{E_a - E_c - \hbar \omega - i\Gamma_c/2} \right) \right] \\
&= -\frac{e^2}{m_e c^2} \sum_{\alpha, \beta} \varepsilon'_{\alpha\lambda} \varepsilon_{\beta\lambda} \sum_a p_a \left[\langle a | \sum_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} | a \rangle \delta_{\alpha\beta} - i \frac{\hbar \omega}{m_e c^2} \langle a | \sum_i s_{i\gamma} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} | a \rangle \varepsilon^{\alpha\beta\gamma} \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{m_e} \sum_c \left(\frac{\langle a | J_\alpha^\dagger(\mathbf{k}') | c \rangle \langle c | J_\beta(\mathbf{k}) | a \rangle}{E_a - E_c + \hbar \omega + i\Gamma_c/2} + \frac{\langle a | J_\beta(\mathbf{k}) | c \rangle \langle c | J_\alpha^\dagger(\mathbf{k}') | a \rangle}{E_a - E_c - \hbar \omega - i\Gamma_c/2} \right) \right] \quad (4.17)
\end{aligned}$$

ただし、

$$\mathbf{J}(\mathbf{k}) = \sum_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} (p_i - i\hbar \mathbf{k} \times \mathbf{s}_i) \quad (4.18)$$

は電子の運動量密度を表す演算子である。また、添字が上についた $\varepsilon^{\alpha\beta\gamma}$ は3 階反対称テンソルであり、

$$\begin{aligned}
\varepsilon^{xyz} &= \varepsilon^{yxz} = \varepsilon^{zxy} = 1 \\
\varepsilon^{xzy} &= \varepsilon^{zyx} = \varepsilon^{yxz} = -1
\end{aligned} \quad (4.19)$$

の値をとる。これ以外の要素はすべて0 である。(4.17)の第1 項は、電荷による通常のThomson 散乱を示すもので、非共鳴型である。第2 項は非共鳴型の磁気散乱を示すもので、 $\boldsymbol{\varepsilon} \times \boldsymbol{\varepsilon}'$ と平行な成分の電子スピンが散乱に寄与することを表している。また、第3 項に関して、 $\hbar \omega_k$ が共鳴エネルギー $E_c - E_a$ から大きく外れたとき、すなわち $|\hbar \omega_k - E_c + E_a| \gg \Gamma_c$ のとき、0 になる部分と0 にならない部分とに分けるため、次のような変形を行う。

$$\begin{aligned}
\frac{1}{E_a - E_c + \hbar \omega + i\Gamma_c/2} &= \frac{1}{E_a - E_c + \hbar \omega + i\Gamma_c/2} - \frac{1}{\hbar \omega} + \frac{1}{\hbar \omega} \\
&\approx \left(\frac{E_c - E_a}{\hbar \omega} \right) \frac{1}{E_a - E_c + \hbar \omega + i\Gamma_c/2} + \frac{1}{\hbar \omega} \\
\frac{1}{E_a - E_c - \hbar \omega - i\Gamma_c/2} &= \frac{1}{E_a - E_c - \hbar \omega - i\Gamma_c/2} + \frac{1}{\hbar \omega} - \frac{1}{\hbar \omega} \\
&\approx -\left(\frac{E_c - E_a}{\hbar \omega} \right) \frac{1}{E_a - E_c - \hbar \omega - i\Gamma_c/2} - \frac{1}{\hbar \omega}
\end{aligned} \quad (4.20)$$

いずれも $E_c - E_a \gg \Gamma_c$ であるとして、 $E_c - E_a$ に対して Γ_c を無視した。これらを用いて(4.18) を書き直すと、 $1/\hbar \omega$ の部分から、状態 $|c\rangle$ についてのclosure relation を適用することで、次のような新たな非共鳴項がでてくる。

$$\begin{aligned}
F = & -\frac{e^2}{m_e c^2} \sum_{\alpha, \beta} \varepsilon'_{\alpha\lambda} \varepsilon_{\beta\lambda} \sum_a p_a \left[\langle a | \sum_i e^{i\mathbf{\kappa} \cdot \mathbf{r}_i} | a \rangle \delta_{\alpha\beta} - i \frac{\hbar\omega}{m_e c^2} \langle a | \sum_i s_{i\gamma} e^{i\mathbf{\kappa} \cdot \mathbf{r}_i} | a \rangle \varepsilon^{\alpha\beta\gamma} \right. \\
& + \frac{1}{m_e \hbar\omega} \langle a | J_\alpha^\dagger(\mathbf{k}') J_\beta(\mathbf{k}) - J_\beta(\mathbf{k}) J_\alpha^\dagger(\mathbf{k}') | a \rangle \\
& \left. + \frac{1}{m_e} \sum_c \left(\frac{E_c - E_a}{\hbar\omega} \right) \left(\frac{\langle a | J_\alpha^\dagger(\mathbf{k}') | c \rangle \langle c | J_\beta(\mathbf{k}) | a \rangle}{E_a - E_c + \hbar\omega + i\Gamma_c/2} - \frac{\langle a | J_\beta(\mathbf{k}) | c \rangle \langle c | J_\alpha^\dagger(\mathbf{k}') | a \rangle}{E_a - E_c - \hbar\omega - i\Gamma_c/2} \right) \right] \quad (4.21)
\end{aligned}$$

第3項は交換演算子 $[J^\dagger \alpha(\mathbf{k}'), J\beta(\mathbf{k})]$ の行列要素となっており、これが一般に0ではないため非共鳴項となって現れるのである。第4項は共鳴項であり、これは $\hbar\omega$ が共鳴エネルギー $E_c - E_a$ から幅 Γ_c よりずっと大きく外れると、無視できるようになる。

交換演算子 $[J^\dagger \alpha(\mathbf{k}'), J\beta(\mathbf{k})]$ を(4.18)から計算すると、散乱振幅 F は次のように書けることがわかる。

$$\begin{aligned}
F = & -\frac{e^2}{m_e c^2} \sum_{\alpha, \beta} \varepsilon'_{\alpha\lambda} \varepsilon_{\beta\lambda} \sum_a p_a \left[\langle a | \sum_i e^{i\mathbf{\kappa} \cdot \mathbf{r}_i} | a \rangle \delta_{\alpha\beta} \right. \\
& - i \frac{\hbar\omega}{m_e c^2} \langle a | \sum_i e^{i\mathbf{\kappa} \cdot \mathbf{r}_i} \left\{ i \frac{(\mathbf{p}_i \times \mathbf{\kappa})_\gamma}{\hbar \kappa^2} A^{\alpha\beta\gamma} + s_{i\gamma} B^{\alpha\beta\gamma} \right\} | a \rangle \\
& \left. + \frac{1}{m_e} \sum_c \left(\frac{E_c - E_a}{\hbar\omega} \right) \left\{ \frac{\langle a | J_\alpha^\dagger(\mathbf{k}') | c \rangle \langle c | J_\beta(\mathbf{k}) | a \rangle}{E_a - E_c + \hbar\omega + i\Gamma_c/2} - \frac{\langle a | J_\beta(\mathbf{k}) | c \rangle \langle c | J_\alpha^\dagger(\mathbf{k}') | a \rangle}{E_a - E_c - \hbar\omega - i\Gamma_c/2} \right\} \right] \quad (4.22)
\end{aligned}$$

ただし、

$$A^{\alpha\beta\gamma} = -2(1 - \hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{k}}') \varepsilon^{\alpha\beta\gamma} \quad (4.23)$$

$$\begin{aligned}
B^{\alpha\beta\gamma} = & \varepsilon^{\alpha\beta\delta} - \varepsilon^{\alpha\delta\gamma} \hat{k}'_\delta \hat{k}'_\beta + \varepsilon^{\beta\delta\gamma} \hat{k}_\delta \hat{k}_\alpha \\
& - \frac{1}{2} \varepsilon^{\alpha\beta\gamma} (\hat{k}'_\delta \hat{k}_\gamma + \hat{k}_\delta \hat{k}'_\gamma) + \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{k}} \times \hat{\mathbf{k}}')_\alpha \delta_{\beta\gamma} + \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{k}} \times \hat{\mathbf{k}}')_\beta \delta_{\alpha\gamma} \quad (4.24)
\end{aligned}$$

[] 内の部分について、第1項は通常電荷による Thomson 散乱である。第2項は、(4.17) から少し変わったが、磁気モーメントによる散乱であり、軌道磁気モーメントによる部分とスピン磁気モーメントによる部分とに分かれている。第3項は共鳴異常散乱に寄与する部分であり、 $|\hbar\omega_k - E_c + E_a| \gg \Gamma_c$ のとき0に近づく。

(4.22) を3つの部分に分けて記述すると、

$$\begin{aligned}
F &= (F_{\text{charge}} + F_{\text{mag}}) + F_{\text{reso}} = F_{\text{nonreso}} + F_{\text{reso}} \\
F_{\text{charge}} &= -\frac{e^2}{m_e c^2} \sum_{\alpha, \beta} \varepsilon'_{\alpha \lambda'} \varepsilon_{\beta \lambda} \sum_a p_a \langle a | \sum_i e^{i\mathbf{\kappa} \cdot \mathbf{r}_i} | a \rangle \delta_{\alpha, \beta} \\
&= -\frac{e^2}{m_e c^2} \sum_a p_a \langle a | \sum_i e^{i\mathbf{\kappa} \cdot \mathbf{r}_i} | a \rangle (\varepsilon'_{\lambda'} \cdot \varepsilon_{\lambda}) \tag{4.25}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
F_{\text{mag}} &= -\frac{e^2}{m_e c^2} \sum_{\alpha, \beta} \varepsilon'_{\alpha \lambda'} \varepsilon_{\beta \lambda} \sum_a p_a \left(-i \frac{\hbar \omega}{m_e c^2} \right) \langle a | \sum_i e^{i\mathbf{\kappa} \cdot \mathbf{r}_i} \left\{ i \frac{(\mathbf{p}_i \times \boldsymbol{\kappa})_{\gamma}}{\hbar \kappa^2} A^{\alpha \beta \gamma} + s_{i\gamma} B^{\alpha \beta \gamma} \right\} | a \rangle \\
&= -\frac{e^2}{m_e c^2} \left(-i \frac{\hbar \omega}{m_e c^2} \right) \sum_a p_a \langle a | \sum_i e^{i\mathbf{\kappa} \cdot \mathbf{r}_i} \left\{ \frac{i}{\hbar \kappa^2} (\mathbf{p}_i \times \boldsymbol{\kappa}) \cdot \mathbf{A} + s_i \cdot \mathbf{B} \right\} | a \rangle \tag{4.26}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
F_{\text{reso}} &= -\frac{e^2}{m_e c^2} \sum_{\alpha, \beta} \varepsilon'_{\alpha \lambda'} \varepsilon_{\beta \lambda} \sum_a p_a \\
&\quad \times \frac{1}{m_e} \sum_c \left(\frac{E_c - E_a}{\hbar \omega} \right) \left\{ \frac{\langle a | J_{\alpha}^{\dagger}(k') | c \rangle \langle c | J_{\beta}(k) | a \rangle}{E_a - E_c + \hbar \omega + i\Gamma_c/2} - \frac{\langle a | J_{\beta}(k) | c \rangle \langle c | J_{\alpha}^{\dagger}(k') | a \rangle}{E_a - E_c - \hbar \omega - i\Gamma_c/2} \right\} \tag{4.27}
\end{aligned}$$

と、電荷散乱、非共鳴磁気散乱、共鳴散乱と分けられる。ここで、

$$\mathbf{A} = -2(1 - \mathbf{k} \cdot \mathbf{k}') (\varepsilon'_{\lambda'} \times \varepsilon_{\lambda}) = -4 \sin^2 \theta (\varepsilon'_{\lambda'} \times \varepsilon_{\lambda}) = -\frac{\hbar^2}{k^2} (\varepsilon'_{\lambda'} \times \varepsilon_{\lambda}) \tag{4.28}$$

$$\mathbf{B} = \{ (\varepsilon'_{\lambda'} \times \varepsilon_{\lambda}) - (\varepsilon_{\lambda} \cdot \mathbf{k}') (\varepsilon'_{\lambda'} \times \mathbf{k}') + (\varepsilon'_{\lambda'} \cdot \mathbf{k}) (\varepsilon_{\lambda} \times \mathbf{k}) - (\mathbf{k}' \times \varepsilon'_{\lambda'}) \times (\mathbf{k} \times \varepsilon_{\lambda}) \} \tag{4.29}$$

である。

ここで、実際の解析にそぐわせるように、格子の周期性を導入し、散乱因子を結晶構造因子にしておく。(4.25)、(4.26)、(4.27) に対して、電子座標についての和 $\sum_i \exp(i\mathbf{\kappa} \cdot \mathbf{r}_i)$ に対し、格子の周期性を導入する。 \mathbf{n} を n 番目の単位格子の位置を表すベクトル、 \mathbf{d}_m をその単位格子の中の m 番目の原子へのベクトルとする。単位格子内の m 番目の原子に対する Debye-Waller 因子 W_m も導入すると、最終的に、(4.25)、(4.26)、(4.27) はそれぞれ次のように表される。

$$F_{\text{charge}} = -\frac{e^2}{m_e c^2} \sum_{\mathbf{n}, m} e^{i\mathbf{\kappa} \cdot (\mathbf{n} + \mathbf{d}_m) - W_m} \sum_a p_a \langle a | \sum_{i \in m} e^{i\mathbf{\kappa} \cdot \mathbf{r}_i} | a \rangle (\varepsilon'_{\lambda'} \cdot \varepsilon_{\lambda}) \tag{4.30}$$

$$\begin{aligned}
F_{\text{mag}} &= -\frac{e^2}{m_e c^2} \left(-i \frac{\hbar \omega}{m_e c^2} \right) \sum_{\mathbf{n}, m} e^{i\mathbf{\kappa} \cdot (\mathbf{n} + \mathbf{d}_m) - W_m} \sum_a p_a \langle a | \sum_{i \in m} e^{i\mathbf{\kappa} \cdot \mathbf{r}_i} \left\{ \frac{i}{\hbar \kappa^2} (\mathbf{p}_i \times \boldsymbol{\kappa}) \cdot \mathbf{A} + s_{i\gamma} \mathbf{B} \right\} | a \rangle \\
&\tag{4.31}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
F_{\text{reso}} &= -\frac{e^2}{m_e c^2} \sum_{\alpha, \beta} \varepsilon'_{\alpha \lambda'} \varepsilon_{\beta \lambda} \sum_{\mathbf{n}, m} e^{i\mathbf{\kappa} \cdot (\mathbf{n} + \mathbf{d}_m) - W_m} \sum_a p_a \\
&\quad \times \frac{1}{m_e} \sum_c \left(\frac{E_c - E_a}{\hbar \omega} \right) \left\{ \frac{\langle a | J_{\alpha}^{(m)\dagger}(k') | c \rangle \langle c | J_{\beta}^{(m)}(k) | a \rangle}{E_a - E_c + \hbar \omega + i\Gamma_c/2} - \frac{\langle a | J_{\beta}^{(m)}(k) | c \rangle \langle c | J_{\alpha}^{(m)\dagger}(k') | a \rangle}{E_a - E_c - \hbar \omega - i\Gamma_c/2} \right\} \tag{4.32}
\end{aligned}$$

ここで、

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

は m 番目の原子での運動量密度演算子である。なお、上の式で $\sum_{i \in m}$ の和の中の電子座標 \mathbf{r}_i は、その電子が属する原子の中心位置を原点にとっている。これらの和は原子の種類 m だけに依存し、単位格子の番号 n にはよらない。

(4.30)は、電荷によるThomson散乱なので、以下では、(4.31)、(4.32) について、個々に詳しく説明していく。

◆ 非共鳴磁気散乱

まず、(4.31) の F_{mag} の大きさを見積もる。(4.30) と、(4.31) の係数を見比べると、(4.31)は(4.30) に比べて、 $\hbar\omega / mc^2 \sim 10^{-2}$ だけ小さいことが分かる。よって、強度では Thomson 散乱に比べて4桁小さい。今回の実験では、電荷散乱と、共鳴X線磁気散乱に比べて、非共鳴磁気散乱の寄与は小さいので無視するが、その性質について簡単に述べる。以下では、X線のエネルギーは、吸収端から離れていて、共鳴散乱が起きていない状態で、中心対称性を持った結晶を仮定する。

(4.31)の項の、 $\{\}$ 内を、 $Q(\kappa)$ として、

$$Q(\kappa) = \sum_i e^{i\kappa \cdot \mathbf{r}_i} \left\{ \frac{i}{\hbar\kappa^2} (\mathbf{p}_i \times \kappa) + \mathbf{s}_i \right\} \quad (4.33)$$

とかく。この物理量は、実空間での磁気モーメント密度のフーリエ変換、すなわち磁気形状因子に関する物理量である。第1項が軌道、第2項がスピンに関する部分である。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 $\mathbf{M}_S(\mathbf{r})$ と、フーリエ変換の関係

$$\begin{aligned} Q_S(\kappa) &= \sum_i e^{i\kappa \cdot \mathbf{r}_i} \mathbf{s}_i \\ &= -\frac{1}{2\mu_B} \int \mathbf{M}_S(\mathbf{r}) e^{i\kappa \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (4.34)$$

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と呼ぶことが出来る。軌道部分も同様であるが、(4.33) 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 $\mathbf{M}_L(\mathbf{r})$ 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 $Q_L(\kappa)$ 、の散乱ベクトル κ 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、

$$\begin{aligned}
Q_{\perp L}(\kappa) &= \frac{i}{\hbar \kappa^2} \sum_i e^{i\kappa \cdot r_i} (p_i \times \kappa) \\
&= \kappa \times (Q_L \times \kappa) = Q_L - (Q_L \cdot \kappa) \kappa
\end{aligned} \tag{4.35}$$

$$Q_L(\kappa) = -\frac{1}{2\mu_B} \int M_L(r) e^{i\kappa \cdot r} dr \tag{4.36}$$

となっている。ここで、 $Q_{\perp L} \cdot \mathcal{A}$ を、 Q_L を使った形に直すと、

$$\begin{aligned}
Q_{\perp L} \cdot \mathcal{A} &= \{\kappa \times (Q_L \times \kappa)\} \cdot \mathcal{A} \\
&= \{Q_L - (Q_L \cdot \kappa) \kappa\} \cdot \mathcal{A} \\
&= Q_L \cdot \{\mathcal{A} - (\mathcal{A} \cdot \kappa) \kappa\} = Q_L \cdot \mathcal{A}_{\perp}
\end{aligned} \tag{4.37}$$

ただし、

$$\begin{aligned}
\mathcal{A}_{\perp} &= \mathcal{A} - (\mathcal{A} \cdot \kappa) \kappa = \kappa \times (\mathcal{A} \times \kappa) \\
&= -2(1 - \hat{k} \cdot \hat{k}') [\kappa \times \{(\epsilon'_{\lambda'} \times \epsilon_{\lambda}) \times \kappa\}] = -4 \sin^2 \theta [\kappa \times \{(\epsilon'_{\lambda'} \times \epsilon_{\lambda}) \times \kappa\}] \\
&= -(k \times \epsilon_{\lambda})(\epsilon'_{\lambda'} \cdot k) + (k' \times \epsilon_{\lambda})(\epsilon'_{\lambda'} \cdot k) - (k \times \epsilon'_{\lambda'})(\epsilon_{\lambda} \cdot k') + (k' \times \epsilon'_{\lambda'})(\epsilon_{\lambda} \cdot k')
\end{aligned} \tag{4.38}$$

となる。ここで、単位胞中の一つの原子の磁気モーメントを考える。入射光の波数 k が小さいときは、全モーメントに対して、スピンモーメントと磁気モーメントの寄与がほぼ同じになる。 $f(k)$ を $f(0)=1$ 、の規格化された原子散乱因子とすると、

$$Q_l(\kappa) = \frac{1}{2} \langle L \rangle f(k) \tag{4.39}$$

$$Q_s(\kappa) = \langle S \rangle f(k) \tag{4.40}$$

と近似できる。 $\langle L \rangle$ 、 $\langle S \rangle$ は、軌道磁気モーメントとスピンモーメントのフーリエ変換である。よって、最終的に、非共鳴磁気散乱の原子散乱因子は、

$$f_0^m = i r_0 \tau f(K) \left[\frac{1}{2} L(q) \cdot A + S(q) \cdot B \right] \tag{4.41}$$

$$\begin{aligned}
A &= -(k \times \epsilon_{\lambda})(\epsilon'_{\lambda'} \cdot k) + (k' \times \epsilon_{\lambda})(\epsilon'_{\lambda'} \cdot k) - (k \times \epsilon'_{\lambda'})(\epsilon_{\lambda} \cdot k') + (k' \times \epsilon'_{\lambda'})(\epsilon_{\lambda} \cdot k') \\
B &= \{(\epsilon'_{\lambda'} \times \epsilon_{\lambda}) - (\epsilon_{\lambda} \cdot k')(\epsilon'_{\lambda'} \times k') + (\epsilon'_{\lambda'} \cdot k)(\epsilon_{\lambda} \times k) - (k' \times \epsilon'_{\lambda'}) \times (k \times \epsilon_{\lambda})\}
\end{aligned} \tag{4.42}$$

とかける (r_0 はボーア半径)。

非共鳴磁気散乱では、(4.42)に見られるように、強度が偏光状態に依存している。この偏光状態の取り扱いには、様々な方法が用いられているが、Lovesey らは、 α 、 β という、ストークスパラメーターを含む量を定義して、理論を展開している。これにより、スピンモーメントと、軌道磁気モーメントを分離して見積もることができる。詳しい理論は省略するが、2つの異なるエネルギーで強度差を測定し、その比をとることで測定される[28]。また、非共鳴磁気散乱は、強磁性体のみならず、反強磁性体においても観測されるが、いずれもその強度は微小なため、精度の高い実験が求められる。

◇ 共鳴散乱

次に、(4.32) の共鳴項について見ていく。(4.32) 中の \exp 部分を

$$e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \approx 1 + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \dots \quad (4.43)$$

と近似して展開すると、

$$\begin{aligned} F_{\text{reso}} = & -\frac{e^2}{m_e c^2} \sum_{\alpha, \beta} \varepsilon'_{\alpha\lambda} \varepsilon_{\beta\lambda} \sum_{\mathbf{n}, m} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{n} + \mathbf{d}_m) - W_m} \sum_o p_o \\ & \times \left\{ m_e \sum_c \frac{(E_c - E_a)^3}{\hbar^3 \omega} \frac{\langle a | \sum_{i \in m} r_{i\alpha} (1 - \frac{i}{2} \mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}_i) | c \rangle \langle c | \sum_{j \in m} r_{j\beta} (1 + \frac{i}{2} \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) | a \rangle}{E_a - E_c + \hbar\omega + i\Gamma_c/2} \right. \\ & - m_e \sum_c \frac{(E_c - E_a)^3}{\hbar^3 \omega} \frac{\langle a | \sum_{j \in m} r_{j\beta} (1 + \frac{i}{2} \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) | c \rangle \langle c | \sum_{i \in m} r_{i\alpha} (1 - \frac{i}{2} \mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}_i) | a \rangle}{E_a - E_c - \hbar\omega - i\Gamma_c/2} \\ & + \frac{\hbar^2}{4m_e} \sum_c \frac{E_c - E_a}{\hbar\omega} \frac{\langle a | \sum_{i \in m} ((l_i + 2s_i) \times \mathbf{k}')_{\alpha} | c \rangle \langle c | \sum_{j \in m} ((l_j + 2s_j) \times \mathbf{k})_{\beta} | a \rangle}{E_a - E_c + \hbar\omega + i\Gamma_c/2} \\ & \left. - \frac{\hbar^2}{4m_e} \sum_c \frac{E_c - E_a}{\hbar\omega} \frac{\langle a | \sum_{j \in m} ((l_j + 2s_j) \times \mathbf{k})_{\beta} | c \rangle \langle c | \sum_{i \in m} ((l_i + 2s_i) \times \mathbf{k}')_{\alpha} | a \rangle}{E_a - E_c - \hbar\omega - i\Gamma_c/2} \right\} \quad (4.44) \end{aligned}$$

となる。 $\{ \}$ 内の部分について、第1項と第2項が電氣的な遷移による異常散乱であり、第3項と第4項が磁氣的な遷移による異常散乱である。また、第1項と第3項が共鳴散乱であり、第2項と第4項が非共鳴散乱となる。 $\hbar\omega_k \sim E_c - E_a$ のときは、第2項と第4項は無視できるほど寄与が小さくなり、第1項と第3項による共鳴が起きる。そうでないときは第2項と第4項も無視できず、非共鳴型の異常散乱項として寄与してくる。磁氣的遷移は電氣的遷移に比べ、はるかに小さいので(appendix1 参照)、以下では電氣的な遷移による異常散乱のみを考える。ここで、原子の双極子および四極子を表す演算子を、 $\alpha, \beta = x, y, z$ として、

$$R_m^\alpha = \sum_{i \in m} r_{i\alpha} \quad (4.45)$$

$$Q_m^{\alpha\beta} = \sum_{i \in m} r_{i\alpha} r_{i\beta} \quad (4.46)$$

と書くと、電氣的な遷移による異常散乱の散乱振幅は

$$F_E^{(\text{reso})} = -\frac{e^2}{m_e c^2} \frac{m_e \omega_{ca}^3}{\omega} \sum_{\alpha, \beta} \varepsilon'_{\alpha\lambda'} \varepsilon_{\beta\lambda} \sum_{\mathbf{n}, m} e^{i\mathbf{\kappa} \cdot (\mathbf{n} + \mathbf{d}_m) - W_m} \sum_{\gamma, \delta} \left(\frac{\langle a | R_m^\alpha - \frac{i}{2} Q_m^{\alpha\gamma} k'_\gamma | c \rangle \langle c | R_m^\beta + \frac{i}{2} Q_m^{\beta\delta} k_\delta | a \rangle}{\hbar\omega - \hbar\omega_{ca} + i\Gamma/2} + \frac{\langle a | R_m^\beta + \frac{i}{2} Q_m^{\beta\delta} k_\delta | c \rangle \langle c | R_m^\alpha - \frac{i}{2} Q_m^{\alpha\gamma} k'_\gamma | a \rangle}{\hbar\omega + \hbar\omega_{ca} + i\Gamma/2} \right) \quad (4.47)$$

と書ける。ここで $\hbar\omega_c = Ec - Ea$ とおいた。(4.47) のうち、

$$C_m^{\alpha\beta} \equiv \langle a | R_m^\alpha | c \rangle \langle c | R_m^\beta | a \rangle \quad (4.48)$$

による散乱を電気双極子遷移 (**E1 遷移**) による共鳴異常散乱と呼び、

$$D^{\alpha\gamma, \beta\sigma} \equiv \sum_{\gamma, \sigma} \frac{\langle a | Q_m^{\alpha\gamma} k'_\gamma | c \rangle \langle c | Q_m^{\beta\sigma} k_\sigma | a \rangle}{\hbar\omega - \hbar\omega_{ca} + i\frac{\Gamma}{2}} \quad (4.49)$$

による散乱を電気四重極子遷移 (**E2 遷移**) による共鳴異常散乱と呼ぶ。また、

$$\sum_{\gamma, \delta} \langle a | R_m^\alpha | c \rangle \langle c | Q_m^{\beta\delta} k_\delta | a \rangle \quad (4.50)$$

などを、双極子-四重極子クロスタームと呼ぶ。この項は、原子が反転対称性を持つ時には 0 となる。以下では、電気双極子遷移にのみ着目して議論を進める。

(4.47) にいて、電気双極子遷移部分を取り出すと、 $f_m^{\alpha\beta}$ を、

$$f_m^{\alpha\beta} = \frac{\langle a | R_m^\alpha | c \rangle \langle c | R_m^\beta | a \rangle}{\hbar\omega - \hbar\omega_{ca} + i\Gamma/2} + \frac{\langle a | R_m^\beta | c \rangle \langle c | R_m^\alpha | a \rangle}{\hbar\omega + \hbar\omega_{ca} + i\Gamma/2} \quad (4.51)$$

として、

$$F_{E1}^{(\text{reso})} = -\frac{e^2}{m_e c^2} \frac{m_e \omega_{ca}^3}{\omega} \sum_{\alpha, \beta} \varepsilon'_{\alpha\lambda'} \varepsilon_{\beta\lambda} \sum_{\mathbf{n}, m} e^{i\mathbf{\kappa} \cdot (\mathbf{n} + \mathbf{d}_m) - W_m} f_m^{\alpha\beta} \quad (4.52)$$

のように書ける。第 1 項が共鳴部分、第 2 項が非共鳴部分である。ここで、(4.51) に関して

$$f_m^{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left(\frac{\langle a|R_m^\alpha|c\rangle\langle c|R_m^\beta|a\rangle + \langle a|R_m^\beta|c\rangle\langle c|R_m^\alpha|a\rangle}{\hbar\omega - \hbar\omega_{ca} + i\Gamma/2} + \frac{\langle a|R_m^\alpha|c\rangle\langle c|R_m^\beta|a\rangle - \langle a|R_m^\beta|c\rangle\langle c|R_m^\alpha|a\rangle}{\hbar\omega - \hbar\omega_{ca} + i\Gamma/2} \right. \\ \left. + \frac{\langle a|R_m^\alpha|c\rangle\langle c|R_m^\beta|a\rangle + \langle a|R_m^\beta|c\rangle\langle c|R_m^\alpha|a\rangle}{\hbar\omega + \hbar\omega_{ca} + i\Gamma/2} - \frac{\langle a|R_m^\alpha|c\rangle\langle c|R_m^\beta|a\rangle - \langle a|R_m^\beta|c\rangle\langle c|R_m^\alpha|a\rangle}{\hbar\omega + \hbar\omega_{ca} + i\Gamma/2} \right) \quad (4.53)$$

のように変形し、

$$\frac{1}{\hbar\omega - \hbar\omega_{ca} + i\Gamma/2} + \frac{1}{\hbar\omega + \hbar\omega_{ca} + i\Gamma/2} \approx \frac{2\hbar\omega}{(\hbar\omega + i\Gamma/2)^2 - (\hbar\omega_{ca})^2} \quad (4.54)$$

$$\frac{1}{\hbar\omega - \hbar\omega_{ca} + i\Gamma/2} - \frac{1}{\hbar\omega + \hbar\omega_{ca} + i\Gamma/2} = \frac{2\hbar\omega_{ca}}{(\hbar\omega + i\Gamma/2)^2 - (\hbar\omega_{ca})^2} \quad (4.55)$$

の関係を使うと、

$$f_m^{\alpha\beta} = \frac{1}{(\hbar\omega + i\Gamma/2)^2 - (\hbar\omega_{ca})^2} \{ \hbar\omega (\langle a|R_m^\alpha|c\rangle\langle c|R_m^\beta|a\rangle + \langle a|R_m^\beta|c\rangle\langle c|R_m^\alpha|a\rangle) \\ + \hbar\omega_{ca} (\langle a|R_m^\alpha|c\rangle\langle c|R_m^\beta|a\rangle - \langle a|R_m^\beta|c\rangle\langle c|R_m^\alpha|a\rangle) \} \\ = \frac{(\hbar\omega + \hbar\omega_{ca})\langle a|R_m^\alpha|c\rangle\langle c|R_m^\beta|a\rangle + (\hbar\omega - \hbar\omega_{ca})\langle a|R_m^\beta|c\rangle\langle c|R_m^\alpha|a\rangle}{(\hbar\omega + \hbar\omega_{ca} + i\Gamma/2)(\hbar\omega - \hbar\omega_{ca} + i\Gamma/2)} \quad (4.56)$$

となる。 $\hbar\omega \sim \hbar\omega_{ca}$ の吸収端近傍エネルギーにおいては、分子の第2 項は $\hbar\omega \sim \hbar\omega_{ca}$ より第1 項に比べて無視さる。また、分子第1 項の $\hbar\omega + \hbar\omega_{ca}$ は、分母の $\hbar\omega + \hbar\omega_{ca} + i\Gamma/2$ はほとんど同じ値を持つという理由で消える。その結果、

$$f_m^{\alpha\beta} \approx \frac{\langle a|R_m^\alpha|c\rangle\langle c|R_m^\beta|a\rangle}{\hbar\omega - \hbar\omega_{ca} + i\Gamma/2} \quad (4.57)$$

と近似される。ここで、(4.57) の分子部分

$$C_m^{\alpha\beta} \equiv \langle a|R_m^\alpha|c\rangle\langle c|R_m^\beta|a\rangle \quad (4.58)$$

に関して、 $C_m^{\alpha\beta}$ をスカラー部分、対称性部分、反対称性部分に分けて次のように書く。

$$C_m^{\alpha\beta} = C_{m0}^{\alpha\beta} + C_{m+}^{\alpha\beta} + C_{m-}^{\alpha\beta} \quad (4.59)$$

ただし、

$$C_{m0}^{\alpha\beta} = \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}\text{tr}C_m \quad (4.60)$$

$$C_{m+}^{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(C_m^{\alpha\beta} + C_m^{\beta\alpha}) - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}\text{tr}C_m \quad (4.61)$$

$$C_{m-}^{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(C_m^{\alpha\beta} - C_m^{\beta\alpha}) \quad (4.62)$$

である。(4.60)、(4.62) は非対称性部分、(4.61) は対称性部分を表す。ここで、偏光を含めた原子散乱因子を、

$$\begin{aligned} f_{m\epsilon\epsilon'}^{\alpha\beta} &= \sum_{\alpha\beta} \epsilon'_\alpha \epsilon_\beta \frac{C_{m0}^{\alpha\beta} + C_{m+}^{\alpha\beta} + C_{m-}^{\alpha\beta}}{\hbar\omega - \hbar\omega_{ca} + i\frac{\Gamma}{2}} \\ &= \frac{\alpha_0[\hat{\epsilon}' \cdot C_{m0}^{\alpha\beta} \cdot \hat{\epsilon}] + \alpha_+[\hat{\epsilon}' \cdot C_{m+}^{\alpha\beta} \cdot \hat{\epsilon}] + \alpha_-[\hat{\epsilon}' \cdot C_{m-}^{\alpha\beta} \cdot \hat{\epsilon}]}{\hbar\omega - \hbar\omega_{ca} + i\frac{\Gamma}{2}} \end{aligned} \quad (4.63)$$

と再定義する。本実験の $1s \rightarrow 4p$ 遷移においては、 Y_{lm} を球面調和関数とすると、

$$C_{m0}^{\alpha\beta} = Y_{10}(k')Y_{10}^*(k) \quad (4.64)$$

$$C_{m+}^{\alpha\beta} = Y_{11}(k')Y_{11}^*(k) \quad (4.65)$$

$$C_{m-}^{\alpha\beta} = Y_{1-1}(k')Y_{1-1}^*(k) \quad (4.66)$$

となっている。かつ、

$$[\hat{\epsilon}' \cdot Y_{10}(k')Y_{10}^*(k) \cdot \hat{\epsilon}] = \frac{3}{8\pi}[(\hat{\epsilon}' \cdot \hat{\mathbf{z}}_{\mathbf{n}})(\hat{\epsilon} \cdot \hat{\mathbf{z}}_{\mathbf{n}})] \quad (4.67)$$

$$[\hat{\epsilon}' \cdot Y_{11}(k')Y_{11}^*(k) \cdot \hat{\epsilon}] = \frac{3}{16\pi}[\hat{\epsilon}' \cdot \hat{\epsilon} - i(\hat{\epsilon}' \times \hat{\epsilon}) \cdot \hat{\mathbf{z}}_{\mathbf{n}} - (\hat{\epsilon}' \cdot \hat{\mathbf{z}}_{\mathbf{n}})(\hat{\epsilon} \cdot \hat{\mathbf{z}}_{\mathbf{n}})] \quad (4.68)$$

$$[\hat{\epsilon}' \cdot Y_{1-1}(k')Y_{1-1}^*(k) \cdot \hat{\epsilon}] = \frac{3}{16\pi}[\hat{\epsilon}' \cdot \hat{\epsilon} + i(\hat{\epsilon}' \times \hat{\epsilon}) \cdot \hat{\mathbf{z}}_{\mathbf{n}} - (\hat{\epsilon}' \cdot \hat{\mathbf{z}}_{\mathbf{n}})(\hat{\epsilon} \cdot \hat{\mathbf{z}}_{\mathbf{n}})] \quad (4.69)$$

$\hat{\mathbf{z}}_{\mathbf{n}}$ は、磁気モーメントの単位ベクトル

を使って[29]変形すると、(4.63) は、

$$\begin{aligned} f_{m\epsilon\epsilon'}^{\alpha\beta} &= \frac{1}{\hbar\omega - \hbar\omega_{ca} + i\frac{\Gamma}{2}} \times \frac{3}{16\pi} \left[(\alpha_+ + \alpha_-)(\hat{\epsilon}' \cdot \hat{\epsilon}) - (\alpha_+ - \alpha_-)i(\hat{\epsilon}' \times \hat{\epsilon}) \cdot \hat{\mathbf{z}}_{\mathbf{n}} \right. \\ &\quad \left. + (2\alpha_0 - \alpha_+ - \alpha_-)(\hat{\epsilon}' \cdot \hat{\mathbf{z}}_{\mathbf{n}})(\hat{\epsilon} \cdot \hat{\mathbf{z}}_{\mathbf{n}}) \right] \end{aligned} \quad (4.70)$$

と書くことができる。ここで、第一項は、電荷のみに起因する共鳴項、第二項は磁化の一次に起因する共鳴項、第三項は磁化の二次に起因する共鳴項である。このうち今回の実験では、第三項は、第一項、第二項に比べて微小であるとして省略する。ここで、第一項の係数を

$$\frac{1}{\hbar\omega - \hbar\omega_{ca} + i\frac{\Gamma}{2}} \times \frac{3}{16\pi}(\alpha_+ + \alpha_-) \equiv f'_c + if''_c \quad (4.71)$$

として、第二項の係数を、

$$\frac{-1}{\hbar\omega - \hbar\omega_{ca} + i\frac{\Gamma}{2}} \times \frac{3}{16\pi}(\alpha_+ - \alpha_-) \equiv f'_m + if''_m \quad (4.72)$$

と定義すると、(4.70) は、

$$f_{mcc'}^{\alpha\beta} = (\hat{e}' \cdot \hat{e})(f'_c + if''_c) + i(\hat{e}' \times \hat{e}) \cdot \mathbf{z}_n(f'_m + if''_m) \quad (4.73)$$

と書ける。よって、最終的に、偏光を考慮した **E1** 遷移における原子散乱因子は、(4.30) と(4.41) をあわせることにより、

$$f_{total} = (\hat{e}' \cdot \hat{e})(f_c^0 + f'_c + if''_c) + i(\hat{e}' \times \hat{e}) \cdot \mathbf{z}_n(f_m^0 + f'_m + if''_m) \quad (4.74)$$

となることが分かる。ここで、 f_c^0 は、Thomson 散乱項であり、 f_m^0 は、スピンのみを考慮した時の非共鳴磁気散乱項である。

4.2.4 共鳴X 線磁気散乱とXMCD

共鳴X 線磁気散乱は原子の内殻電子が外殻（あるいはバンド）の非占有状態へ電気多重極遷移し、元の状態へ戻るときに生じる弾性散乱である。外殻がスピン極していること、内殻がスピン-軌道結合でエネルギー分裂していることが、強い共鳴磁気散乱が起きる必要条件である。内殻と外殻の電子状態が関与するので、共鳴磁気散乱の理論を開発したHannon らはExchange scattering と名付けた[3]。上に述べた強い散乱の条件は、XMCD (X 線磁気円二色性) の条件に他ならない。

「吸収は散乱角ゼロの散乱」と考えれば、両者の関係はつながる。具体的には、(4.74) における磁化の共鳴散乱項が、右円偏光と左円偏光で異なるために、両者の強度差があるのである。さらに具体的な計算方法に関しては 7 章で示すが、

(7.9) 式で $\theta=0$ とおけばよい。散乱過程も吸収過程も、もとは微分散乱断面積を求めるところから始まるのは共通である。散乱断面積を求めれば散乱振幅 F で評価することになるし、吸収断面積を求めれば、吸収係数 μ で評価することになる。

第 5 章 実験装置

5.1 シンクロトロン放射光

円形加速器において光速に近い電子あるいは陽電子が、磁場によって曲げられ円運動をするとき、軌道の曲率中心の方向へ加速度を受けて、軌道の接線方向へ電磁波が放射される。電子の円形加速器である電子シンクロトロンを用いてこの放射が最初に観測されたので、シンクロトロン放射光 (SR; Synchrotron Radiation) あるいは簡単に放射光とよばれる。シンクロトロン放射光には次のような特性がある。

① 連続スペクトル

電波から X 線領域にまで及ぶ連続スペクトルを持ち、0.01 nm 付近から数 100 nm (100 keV ~ 数 eV) までの電磁波を利用できる。

② 指向性

発散角が小さく (偏向電磁石で ~ 0.2 mrad)、ほとんど平行光に近い。

③ 偏光性

高度の偏光性を持つ。主成分は軌道面内に電場ベクトルを持つ直線偏光である。

④ パルス性

一定間隔で繰り返される、きわめて短いパルス光である。パルス幅は 0.1 ns ぐらいである。

また、他の光源では得られない波長領域を含むため、物理学、化学、生物学、医学など多くの研究分野で用いられている。

日本では、硬 X 線まで利用できる放射光施設は、高エネルギー加速器研究機構 (KEK) の放射光研究施設 (PF; Photon Factory) (茨城県つくば市) と SPring-8 (播磨科学研究都市) があり、本実験では PF の 2.5 GeV 蓄積リングを利用した。



図 5.1 KEK の写真

表 5.1: PF2.5GeV リング

Beam energy	2.5 GeV (2.5 - 3.5 GeV)
Initial beam current	450 mA
Beam emittance (design value)	36 nm·rad
Number of bending magnets	28
Number of rf accelerating cavities	4
rf frequency	500.1 MHz
Circumference	187 m
Number of insertion devices	6
Beam lifetime	50 h (at I=400mA)
Average ring pressure	6×10^{-6} Pa(at I=400 mA)
Radiation loss per turn	400 keV
Stability of SR beam position	less than 20 μ m during the whole day

5.2 実験ステーション

PF の実験ホールの平面図を示す。

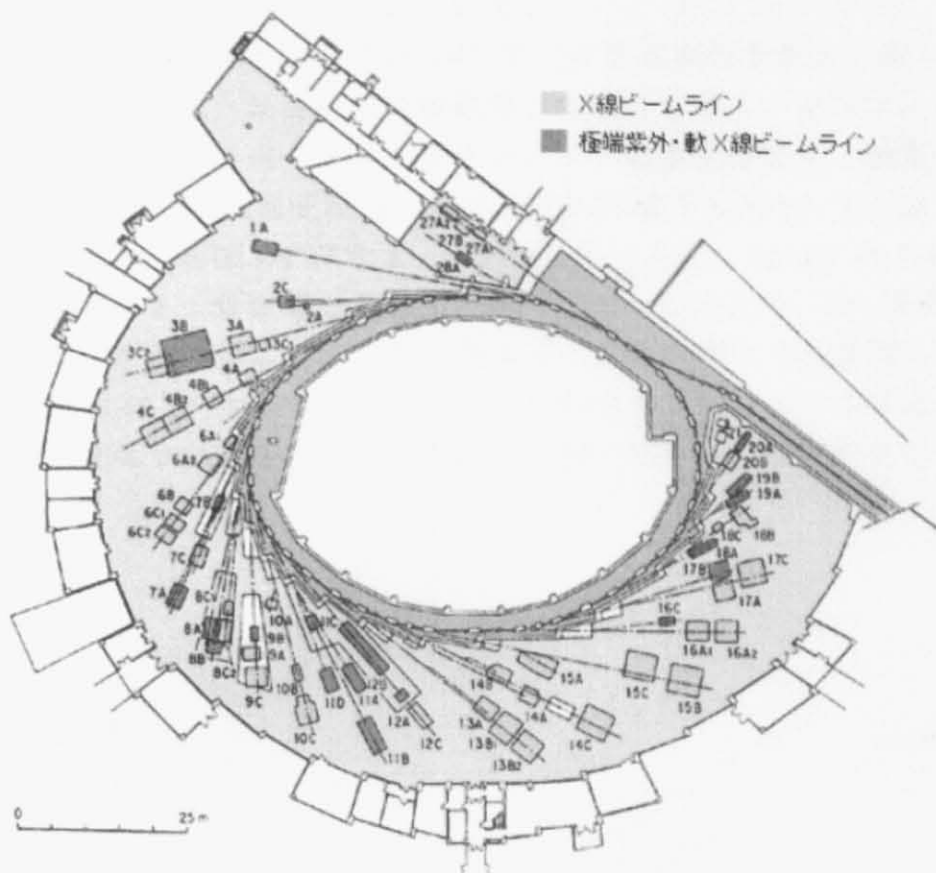


図 5.2 PF の蓄積リングと実験ホールの平面図

実験は、BL-8C₂ で行った。BL-8C₂ は、光源が偏光電磁石のビームラインである。

5.3 偏光素子と検出器

ここでは、本実験に用いたさまざまな光学素子について説明をしておく。

5.3.1 Hart-Rodrigues 型偏光子・検光子

Hart と Rodrigues は、Si 単結晶からモノリシックに2 結晶を切り出し、波長可変な直線偏光子を提唱した[30]。モノリシック型の偏光子は2 つの反射面の平行があらかじめ保たれているため、反射面の角度の微調整を行う必要がなく実験を行う上で便利である。しかし現在のところ十分に高い結晶性が得られる物質はシリコンとゲルマニウムの2 つに限られているため、モノリシック型の偏光子も必然的にこの2つの物質に限られてくる。一方、分離型の偏光子では様々な物質を使用でき、例えば InSb のような重い物質を用いることで50 keV 以上の高いエネルギー

一領域でも効率の良い偏光子が得られている。

本研究ではCoの吸収端付近（7709 eV）でのみ測定を行うため、高エネルギー領域は不要と判断し、また反射面の角度調整の利便性を考え、シリコンの単一結晶からモノリシックに切り出したチャンネルカット結晶を偏光子・検光子として用いた。実験で用いたSi偏光子結晶の形状と反射の様子を図3.3に、Si偏光子結晶の形状と反射の様子を図3.4に示す。式(2.1)によると、Bragg角を 45° 付近に選ぶともっとも効率よく垂直偏光度をカットできる。このため、Co吸収端付近のエネルギーで測定を行う際にはSi(422)面を使った直線偏光子を使用した。このときのBragg角は 46.5° となる。さらに、永久磁石と電磁石コイルによって平行からわずかなオフセットを与えることで、より高い消光比を実現することができる。

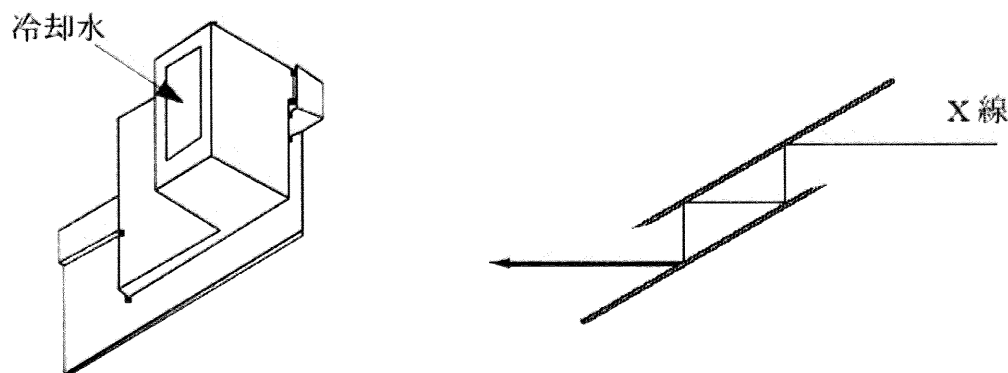


図 5.3: 実験で用いたSi 偏光子結晶とその反射の様子

偏光子には直接放射光があたるため、冷却水を流す機構が取り付けられている。X線はSi反射面で四回反射をして出射する。また、オフセット機構用の永久磁石とコイルが取り付けられている。

偏光子を設置するゴニオメーターはX線の散乱面に垂直な方向を軸に遠隔操作で回転させることができる。この回転によってBragg角を変化させ、出射X線エネルギーを選択できる。偏光子によって、連続エネルギー性を持つ放射光から特定のエネルギーのX線のみを、精度良い水平方向の直線偏光として取り出すことができる。

検光子結晶は、偏光子と構造的にも原理的にも偏光子と同じである。検光子は偏光解析法による測定のために、ビーム軸回りに 360° 程度の回転を行う。また、偏光子と同様に、出射X線エネルギーを選択できるように、反射面内で回転できるようにになっている。これらの回転はすべて遠隔操作により行う。

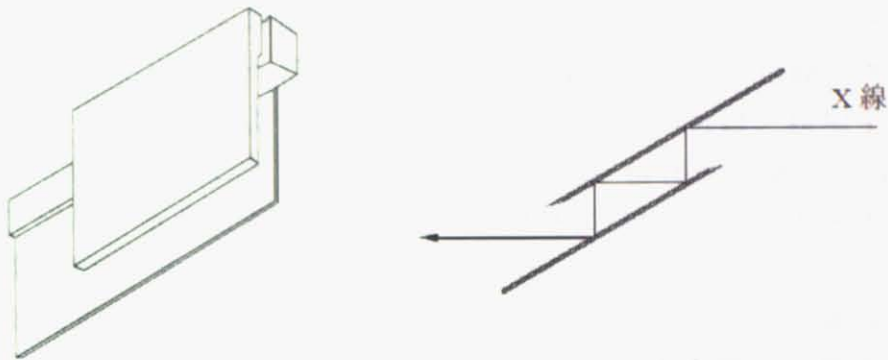


図 5.4: 実験で用いたSi 検光子結晶とその反射の様子

5.3.2 回転型X 線移相子[31]

任意の偏光を生成するには、移相子によって任意の方位角に位相差を与える必要があり、そのためには移相子のブラッグ角を調整する回転軸を光軸の周りに回転させる必要がある。

回転型X 線移相子とは、4 枚の透過型X 線移相子を四象限ゴニオメーターに設置して、4 つの移相子の回転軸を同時に光軸の周りに回転することができるようにしたものである。図5.5 が回転型X 線移相子の写真である。

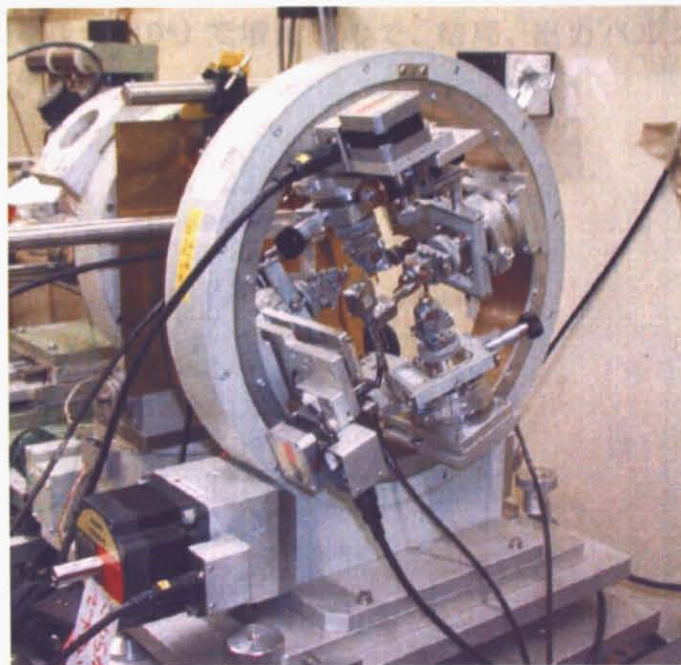


図 5.5: 回転型 X 線移相子の写真

4 枚の移相子が光軸収差・色収差を補償する配置をとり四象限X 線移相子として動作するため、高い偏光度の偏光を生成することができる。さらに光軸周りの回転機構を持たせたことによって任意の偏光を生成することが可能である。

実験の目的によって偏光度より透過光強度を優先する場合は、移相子の枚数を2枚あるいは1枚に変更することで、回転型の二象限X 線移相子あるいは単独のX 線移相子として使用することも容易にできる。4 枚の移相子とそれぞれのブラッグ反射を検出するPIN ダイオードを高さ・幅 45cm、光路長27cm のコンパクトなスペースに収めてあり、可搬性があるため設置するスペースさえ確保すればどの実験ステーションでも使用することができる。なお、本実験では厚さ0.3mm のダイヤモンド 2 枚の位相子を用いて実験を行った。

5.3.3 検出器

◆イオンチェンバー

イオンチェンバー(ion chamber; IC) は Ar, Kr, Xe などの希ガスを封入した金属箱の中に細いタングステン線(陽極)を張った構造をしており、陽極に 1000 ~ 2000 V の電圧を印加して使用する。X 線が入射すると、そのエネルギーに比例した数の電子が気体原子・分子から放出される。(1 次電離) これらの電子は陽極芯線の近傍の強い電場により高エネルギーを受け、局所的な電子なだれを起こす。印加電圧が図 5.6 の比例領域にある場合、この 2 次的な電離によって生ずる電子の数は一定のガス増幅率($\sim 10^4$)で増えるので、結局、出力パルスの波高は X 線光子のエネルギーに比例する。

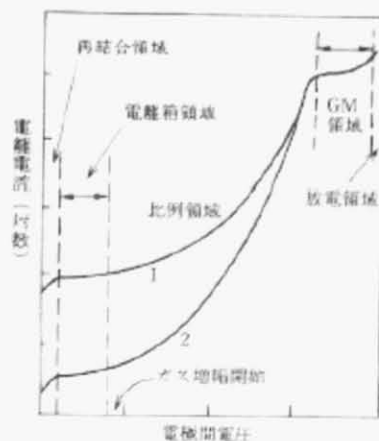


図 5.6: イオンチェンバーにおける電極間電圧と電離電流の関係[32]

エネルギー分解能は1次電離で生じた電子イオン対の総数の統計変動、ガス増幅率の変動や芯線の幾何学的条件などで決まる。検出効率は封入される気体の種類や気圧によって決まるが、X線に対する気体の阻止能が小さいため一般に低い。先に入射したX線光子に続くX線光子が新たに電子なだれを起こしうるまでの時間を不感時間 (dead time) といい、約 $0.2\ \mu\text{s}$ で、 $104 \sim 105\ \text{cps}$ (counts per second) の係数率まで数え落としは少ない。

本実験では、印加電圧 $1080\ \text{V}$ 、ガスは基本的に N_2 を使用した。

◆ シンチレーションカウンター (SC) [33]

シンチレーションとは閃光を意味し、シンチレーションカウンターとは文字通り光電子を増幅して検出する計数管のことである。図5.7はシンチレーションカウンターの簡略化した図である。シンチレーションカウンターに使われる物質は、少量のタリウムで活性化されたヨウ化ナトリウム NaI である。X線がこれに当たると、 NaI は電子が励起されイオン化する。基底状態に戻るときに NaI の電子は余分なエネルギーを青い光として放出する(すなわち蛍光のことである)。この蛍光は、図5.7の光電陰極(セシウム・アンチモン金属化合物からできた感光物質)にたたきつけられ、多くの光電子を生じる。次に光電子はダイノードに到達するが、このダイノードは順次 $100\ \text{V}$ ずつ高く保たれており、電子を増幅する機能をもつ。ダイノードに到着した光電子は、たとえば第1のダイノードで5倍になり、さらに第2のダイノードで5倍というように増幅される。もし10枚ダイノードがあるとすれば、1個の光電子は $5^{10} \div 10^7$ 個に増えることになる。1個のX線の光子の吸収により、最終的にはボルトオーダーの大きな信号になる。これらの過程は100万分の1秒以下で完了するため、 10^5 の高い計数率で操作される。シンチレーションカウンターで検出されたパルスの大きさは、吸収した光子のエネルギーに比例する。しかしそれほどエネルギー分解能はよいとはいえず、異なる波長のX線を識別することはむずかしい。分光計の用途としては、次の節で述べるSSDが優れている。

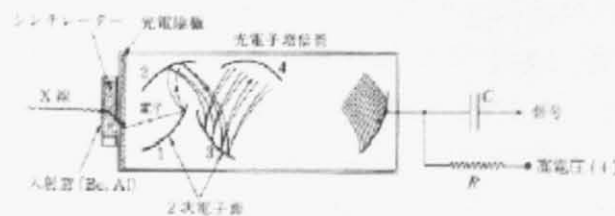


図 5.7: シンチレーションカウンターの構造[32]

◆ SSD

SSD(Solid State Ditector) は、半導体検出器ともよばれる。非常に高いエネルギー解像度をもち、吸収した X 線のエネルギーに比例したパルスを作る。分光計では非常に重要な役割を果たす検出器である。図 5.8 を見ると、SSD の分解能の高さが分かる。

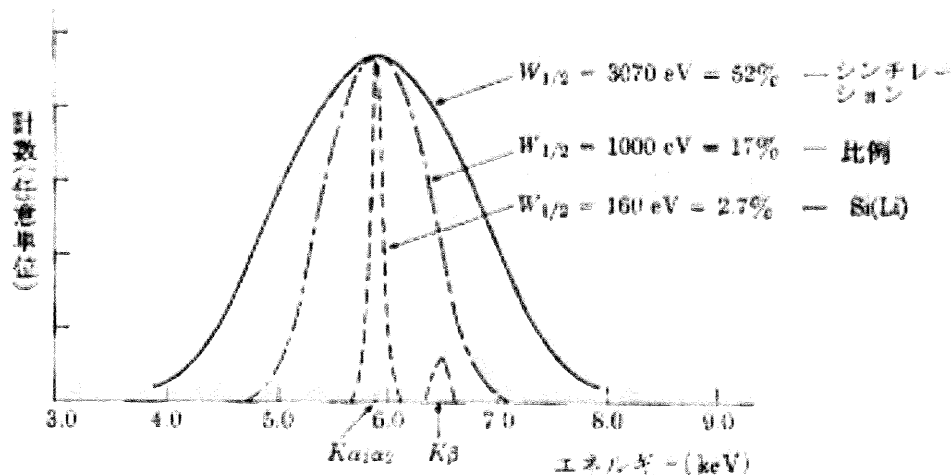


図5.8: 3 種類の計数管のパルス高さの分布曲線[32]

図5.8 のとおり、パルスの分布曲線の半値幅が非常に小さく、マンガンの K_{α} 線と K_{β} 線を分離することが可能である。SSD は固体版の比例計数管とも言える。材料にはシリコンあるいはゲルマニウムが用いられるが、ゲルマニウムはシリコンより重く、吸収能が大きいので γ 線の検出に用いられ、X 線ではシリコンが用いられる。純粹のシリコンは真性半導体である。低温では熱励起されて、エネルギーの禁制帯を飛び越えて伝導帯に入る電子がほとんど無いため、高い電気抵抗を示す。ここに X 線が入射すると、原子の価電子が励起されることにより、伝導帯に自由電子が、価電子帯に正孔の対ができる。ここに高い電圧がかけられていると、電子と正孔はそれぞれ移動し、電流のパルスが発生する。計数管に発生したパルスは、FET によりミリボルトオーダーにまで増幅される。電離箱がイオンと電子の対を生成するのに対して、SSD では電子と正孔の対ができるのが大きな違いである。電離箱やシンチレーションカウンタでは 1 個の電子を生ずるのに必要な X 線のエネルギー損失は 100 eV 程度なのに対して、SSD では 1 個の電子と正孔の対を生ずるのに必要なエネルギーは 3 ~ 4 eV 程度で、1 個の光子の吸収により生成される電子と正孔の対は 1000 個程度である。これが高エネルギー分解能をもつことに結びついている。ここで重要なのは、シリコンが真性半導体でなければならないことである。不純物半導体では、普通の濃度において自由に動く

ことのできる電子と正孔の数が、X 線によって作られる電子と正孔の対よりはるかに多い。SSD の本体は、高さ3 ～ 5 mm、直径5 ～ 15 mmの円筒状結晶であるが、この大きさの真性半導体の結晶を作することは容易ではない。実際には次のような手順で作られる。

- ① シリコンの結晶に、わずかにホウ素を加えてp 型にする。さらに、リチウムを片方の面だけに塗りつけ、結晶を高温で加熱してリチウムを内部に拡散させる。リチウムは Li^+ イオンとして存在し、同時に自由電子ができるが、2 枚の面の間にはリチウムの濃度勾配が出来るため、リチウムを塗った側はn 型の半導体になり、逆はp 型の半導体になる。
- ② 次に高温でn 側に正、p 側に負の逆傾斜の電圧をかける。 Li^+ イオンはp 側に漂流し、広い範囲にわたり中心部のリチウムの濃度が均一になる。中心部ではリチウムとホウ素の濃度が等しくなり、真性半導体とみなせる。

$\text{Si}(\text{Li})$ 計数管の効率他の固体計数管の効率と似ており、中間波長に対しては非常に高い。非常に長い波長のX 線は、高感度の固有半導体層に達する前に計数管の窓によって一部吸収される。非常に短い波長のX 線は計数管全体を一部通り抜けてしまう。計数率はX 線の強度とともに、5000 ～ 10000 cps までは直線的に変わる。計数管・電子回路計の計数損失は、計数管よりむしろ電子回路で起こる。電子回路は普通のものよりも複雑で、普通のパルス増幅器や整形器のほかに多重チャンネルパルス高さ分析器も含んでいる。SSD は液体窒素の温度まで冷却して使う必要がある。これがSSD の最大の欠点である。理由の一つは、常温では真性半導体内の価電子帯が熱励起してしまうためである。もう一つは、リチウムの分布の熱拡散による破壊を最小にするためである。使用していないときでも、室温に暖めると容易に性能が劣化してしまう。また、衝撃にも弱い。非常に高価な検出器なので、取り扱いには充分に注意が必要である。図5.9 にSSD の構成図を示す。

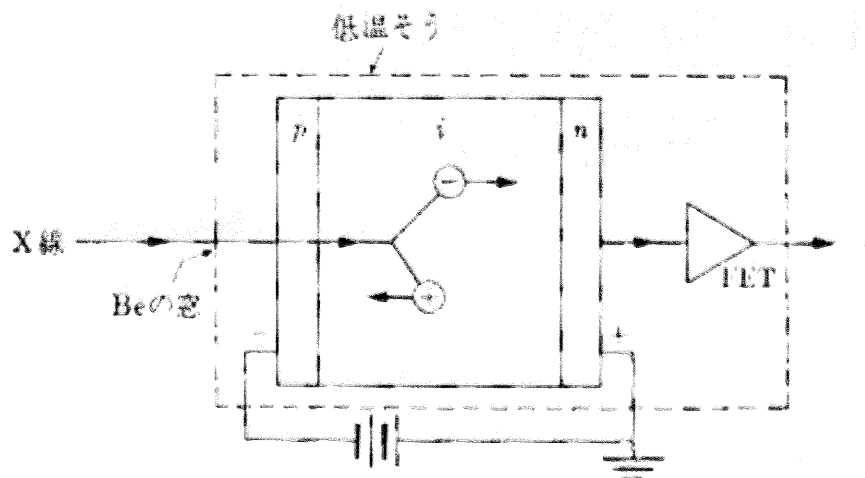


図5.9: Si(Li) 計数管[32]

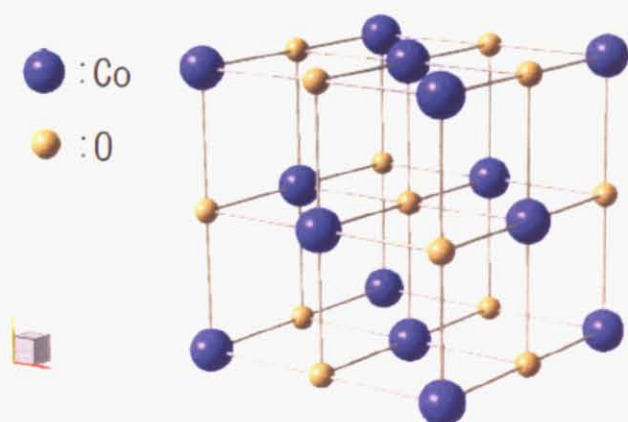
第 6 章 円偏光 DAFS 法 を用いた CoO の スピン分布の測定

6.1 CoO について

今回用いた酸化コバルト (CoO) は、X 線トポグラフィーにおいて、古くから研究されている物質[34]であり、中性子散乱などによって、詳しい構造が知られている。以下に、CoO の写真と、結晶学的情報を示す。なお、試料は中住結晶ラボラトリーに提供していただいた。



図 6.1: CoO の写真



結晶構造: 変形 NaCl 型 (単
斜晶)

$a=b=4.265 \text{ \AA}$ 、 $c=4.217 \text{ \AA}$

$\alpha = \beta = \gamma = 89.588^\circ$

図 6.2 CoO の構造

なお、図 6.2 の通り、CoO は正確には単斜晶であるが、本実験では NaCl 型構造として結晶構造因子を計算した。NaCl 型構造 としての、詳しい結晶学的情報を以下にまとめる。

◆結晶構造

空間群 : $(Fm\bar{3}m)$

構造因子 :
$$F(h,k,l) = f_{Co} \{ \exp 0 + \exp \pi i (h+k) + \exp \pi i (k+l) + \exp \pi i (l+h) \} + f_O \{ \exp \pi i (h+k+l) + \exp \pi i h + \exp \pi i k + \exp \pi i l \}$$

$$= \begin{cases} 4(f_{Co} + f_O) & h,k,l : \text{all even} \\ 4(f_{Co} - f_O) & h,k,l : \text{all odd} \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}$$

劈開面 : (100)

◆磁気構造

磁性 : 反強磁性体

スピン配列 : 同一 (111) 網面内のスピンは平行、隣接(111) 網面内のスピン同士は反平行

スピン容易軸 : (111) を強磁性網面とするとき、(-1 -1 7)

ネール点 : 20℃

◆磁気歪

交換歪 : $e_{xy} = e_{yz} = e_{zx} = 6 \times 10^{-4} \text{ } (-150^\circ\text{C})$

磁歪 : $e_{zz} = 1.1 \times 10^{-2}$

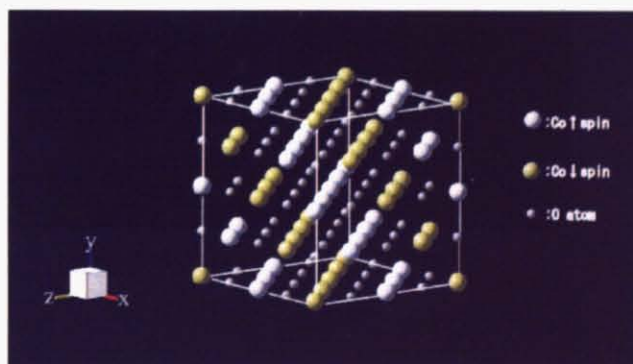
$$e_{xy} \doteq e_{yz} \doteq e_{zx} \leq 1 \times 10^{-4} \text{ } (-150^\circ\text{C})$$


図 6.3 CoO のスピン構造

6.2 円偏光 DAFS 実験

6.2.1 実験光学系

円偏光DAFS を用いたCoO の スピン分布の測定の実験を説明する。実験は KEK-PF のBL-8C₂ で行った。実験装置の写真と模式図を、図6.4 と図6.5 にそれぞれ示す。

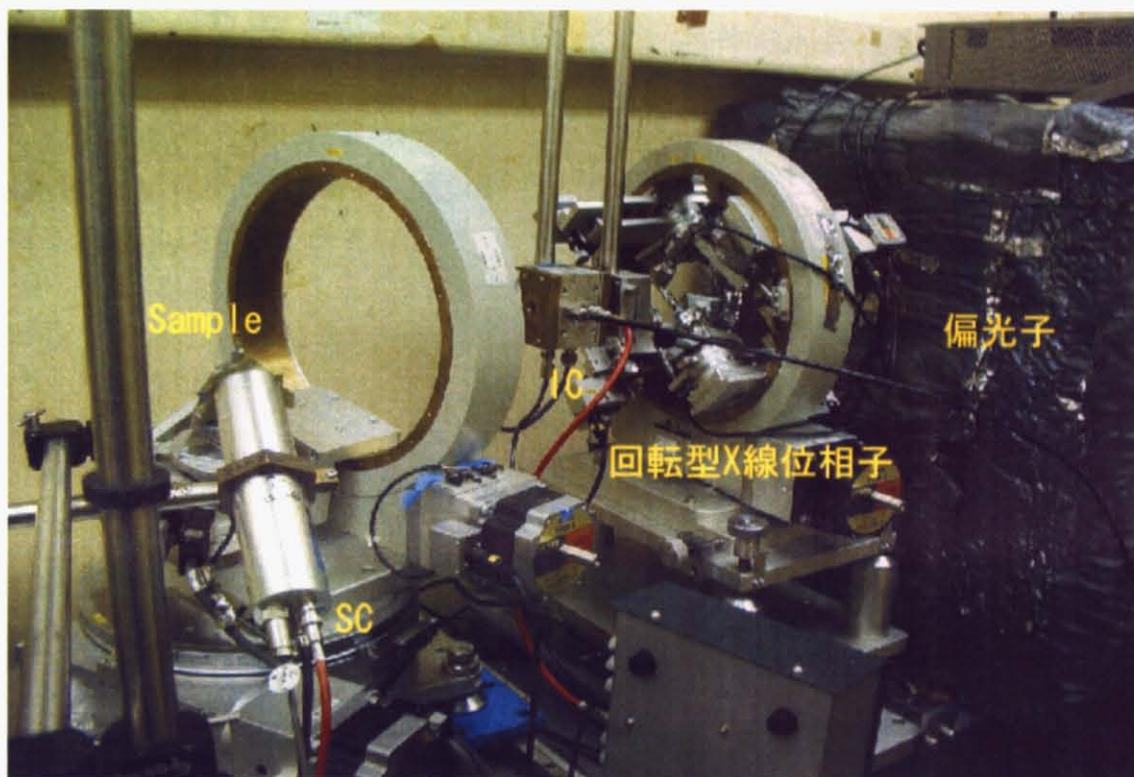


図 6.4 円偏光 DAFS 実験の光学系

散乱 X 線によるノイズを防ぐため、スリット 1・偏光子・スリット 2 は鉛シールドで覆っている。また、サンプルはチラーで冷却されている。

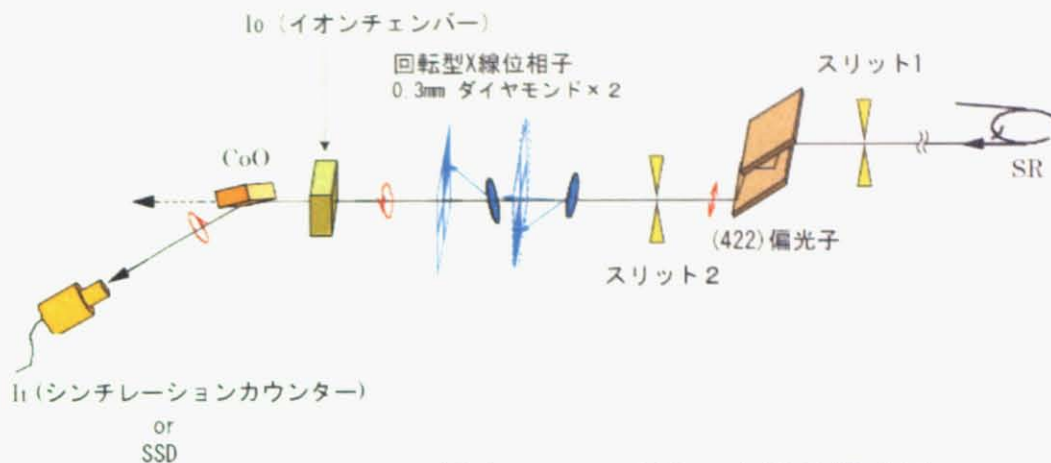


図 6.5：円偏光 DAFS 実験の光学系模式図

SR 光源から出た X 線はスリット 1 によって縦 2 mm、横 3 mm の大きさの長方形に成形され、偏光子に入射する。偏光子では白色の入射光を Co の K 吸収端 7709 eV (0.1608 Å) に単色化すると同時に、平行状態からわずかなオフセットをかけることでほぼ完全な水平直線偏光をつくることことができる。本実験では、完全に平行な状態に比べて強度が半分に下がる程度のオフセットを与えた。また、スリット 2 で X 線のサイズを 1.9×1.5 mm に絞った。スリット 2 の x 方向の幅は移相子に入射する X 線の発散角を調整するためである。幅 1.5 mm が発散角 0.1 mrad、幅 3.0 mm が発散角 0.2 mrad にそれぞれ対応する。回転型 X 線移相子に使用した移相子結晶の厚さは上流から 303, 313 μ m である。移相子の配置を、 $\chi_1 = 45^\circ$ の状態での 111 反射による散乱方向によって図 6.6 に示す。本実験では、二象限移相子として使い、PR1 と PR3 を対にして使用した。イオンチェンバーの印加電圧は 1kV を使用し、ガスは N_2 を使用した。また、検出器はシンチレーションカウンターと SSD を用いた。シンチレーションカウンターは、印加電圧 1250 V で使用した。

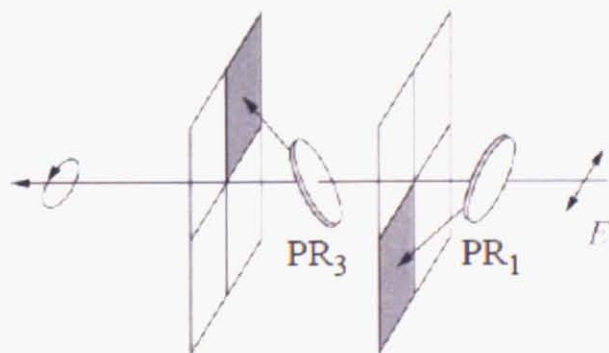


図 6.6：位相子の配置（111 反射の散乱方向）

6.2.2 実験方法

実験の大まかな流れは、

- ① スピンを一種類だけ含む面を選んで、吸収端近傍エネルギーのもとでブラッグ条件の反射を検出器で発見する。

↓

- ② 円偏光スイッチングを行いながら、X 線のエネルギーを振っていき（偏光子の角度を変え）、それぞれの散乱曲線（ロッキングカーブ）を測定する。

↓

- ③ ロッキングカーブ全体の面積（積分強度）をとり、入射 X 線 I_0 で規格化した左右円偏光の強度の差を見積もる。

である。以下、それぞれの手順をより詳しく記述しておく。

① 面選択～ 反射の発見まで

CoO のスピン構造は、6.1 にも述べたが同一 (111) 網面に平行に並んでいる。よって、一種類のスピンのみを含む反射を選ぶには、(h k l) において、h, k, l はすべて奇数である面を選ばなくてはならない。かつ、吸収端近傍で行うため、試料の厚さを考えると反射はブラッグ条件でなければならない。CoO の劈開面は (100) なので、(h k l) 面と (100) 面のなす角

$$\theta_a = \arccos\left(\frac{h}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}\right) \quad (6.1)$$

と、ブラッグ角

$$\theta_b = \arcsin\left(\frac{12.398 \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{7.709 \times 2 \times 4.265 \times 2}\right) \quad (6.2)$$

に関して、

$$\theta_b > \theta_a \quad (6.3)$$

となっていなければならない。ここで、

$$\arccos x = \arcsin \sqrt{1 - x^2} \quad (6.4)$$

を使って(6.3) を解くと、

$$\sqrt{k^2 + l^2} < 0.09427(h^2 + k^2 + l^2) \quad (6.5)$$

をみたしている必要がある。本実験では、結晶構造因子の比較的高い、(511) 反射を選択した($\theta_B = 29.33^\circ$)。また、スピンの1対1で含まれている面は(200) 反射を選択した($\theta_B = 22.25^\circ$)。図 6.7 に、平野が開発した XLAUE によるラウエ・シミュレーションでの逆空間上の両者の位置を示す。

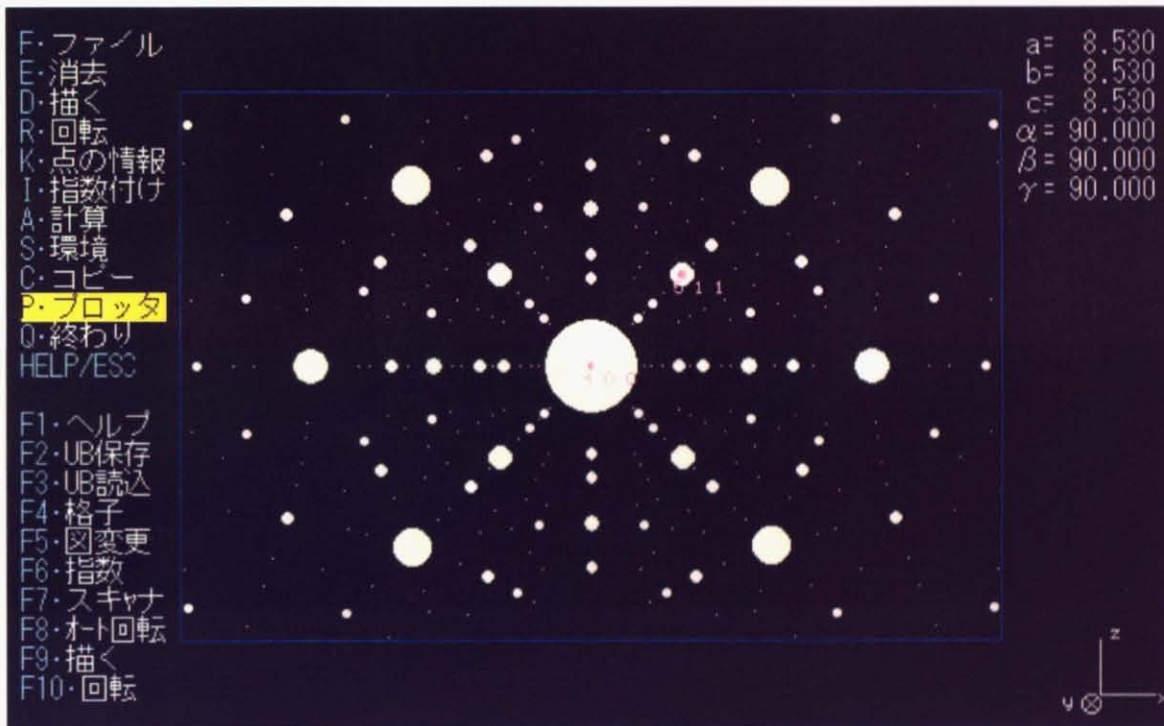


図 6.7: ラウエ・シミュレーションによる両者の相対的位置

また、結晶構造因子は、

(200)面 : $F = 100.1$

(511)面 : $F = 54.1$

であり、強度比は、

$$I_{200} : I_{511} = 1 : 0.29 \quad (6.6)$$

となっている。

◆(511) 面

サンプルの角度調整は、サンプル台に取り付けられた χ サークルを用いて行った。この χ サークルは、 χ 軸と ω 軸方向にサンプルを回転させることができる。まず、 χ サークル台を、回転面が入射 X 線と平行になるように設置する。次に、 χ サークルを回転して、(511) 面が定番の面に垂直になるようにする。その後、 ω サークルを回転させてブラッグ角に合わせる。 χ サークルは 45° 、 ω 軸は $(15.80^\circ + 29.33^\circ) = 45.13^\circ$ 回転させた。模式図を図 6.8 に示す。

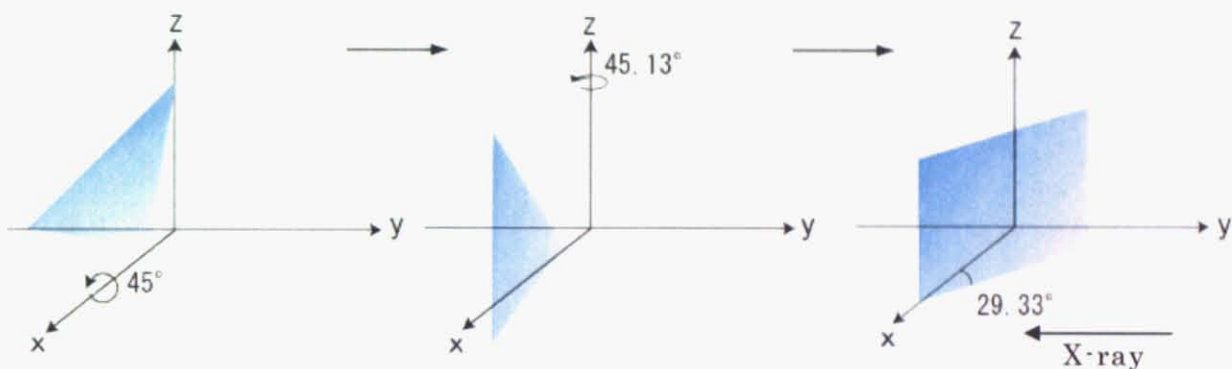


図 6.8: (511) 面の回転手順の模式図

なお、実際の実験では χ サークルの土台が邪魔をして散乱光を遮ってしまったので、散乱光が下がるように（散乱面が下方に傾いているよう）セットした。また、試料の方位は、あらかじめ雨宮研究室の X 線発生装置を使って出しておいた。CoO のラウエ写真を図 6.9 に示す。

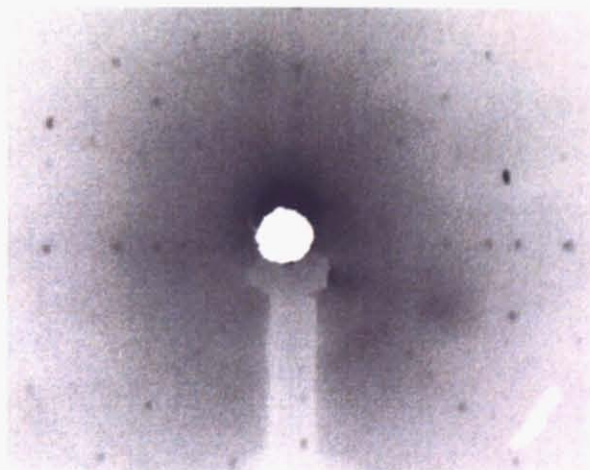


図 6.9: CoO のラウエ写真

◆ (200) 面

(511) 面と同様に、(200) 面もブラッグ角に合わせた。 χ サークルは 0° 、 ω 軸は 22.25° 回転させた。

② 円偏光子スイッチング～ロッキングカーブ測定まで

円偏光は、回転型 X 線位相子を用いて生成した。測定に必要なダブルディップのデータは、過去の(422) 偏光子で測定されたものを使用し、実際に測定はしなかった。

X 線のエネルギー、角度の振り幅、計測時間は以下の通りである。

・シンチレーションカウンターを使用時

X 線のエネルギー : 7.6925 keV ~ 7.7622 keV まで、1.77 eV 間隔で計測。

角度 : 1つのエネルギーに対して、ブラッグ角から $\pm 1.5^\circ$ の範囲で 0.025° 間隔で測定

計測時間 : ロッキングカーブ中の 1 点につき 3 秒

・SSD 使用時

X 線のエネルギー : 7.69125keV ~ 7.7568 keV まで、0.9eV 間隔で計測

角度 : 一つのエネルギーに対して、ブラッグ角から $\pm 1^\circ$ の範囲で 0.02° 間隔で測定

計測時間 : ロッキングカーブ中の 1 点につき 3 秒

ロッキングカーブは、あるエネルギーに X 線を固定して、生成した左右円偏光をサンプルに入射して測定した。つまり、1つのエネルギーで 2 本のロッキングカーブを取った。また、吸収端以上のエネルギーでは、蛍光 X 線が発生するので、シンチレーションカウンターの周りに鉛テープを貼って、ノイズがなるべく小さくなるようにした。SSD を検出器として用いた時には、そのままの状態を使用した。なお、サンプルは銅板を接着したチラーで 0°C に冷却されている。

③ に関しては、次章で詳しく述べる。

6.2.3 結果

(511) 面、(200) 面における左右円偏光の散乱強度の和

$$I_{sum} = \int \frac{I_+ - sup}{i_0 - sup} d\theta + \int \frac{I_- - sup}{i_0 - sup} d\theta \quad (6.6)$$

と、非対称比 R

$$R = \frac{\int \frac{I_+ - sup}{i_0 - sup} d\theta - \int \frac{I_- - sup}{i_0 - sup} d\theta}{I_{sum}} = \frac{I_+ - I_-}{I_+ + I_-} \quad (6.7)$$

をエネルギーに対してプロットしたものをそれぞれ、図 6.10、図 6.11、図 6.12 に示す。図 6.10、図 6.11 は、検出器にシンチレーションカウンタを用いたもの。図 6.12 は、SSD を用いたものである。散乱強度は、ロッキングカーブ全体の面積（積分強度）を用いており、それぞれ入射強度 I_0 で規格化されている。

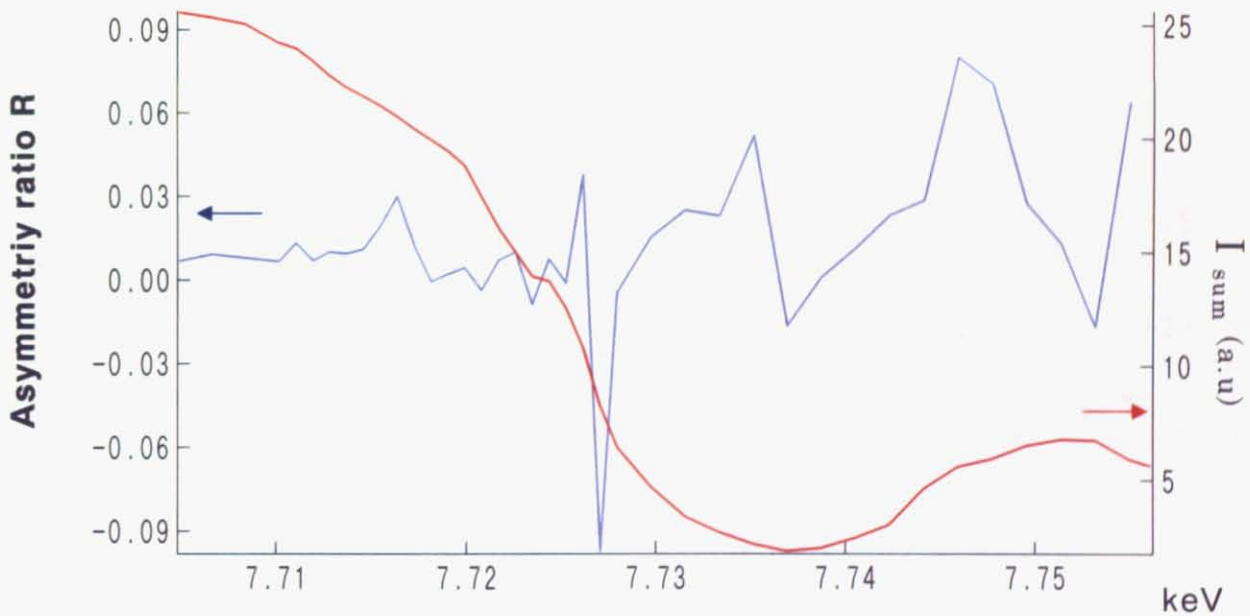


図 6.10: CoO (511) 面における、左右円偏光の散乱強度の和（赤線）と、非対称比（青線）のグラフ

検出器はシンチレーションカウンタ



図 6.11: CoO (200) 面における、左右円偏光の散乱強度の和（赤線）と、非対称比（青線）のグラフ
検出器はシンチレーションカウンター

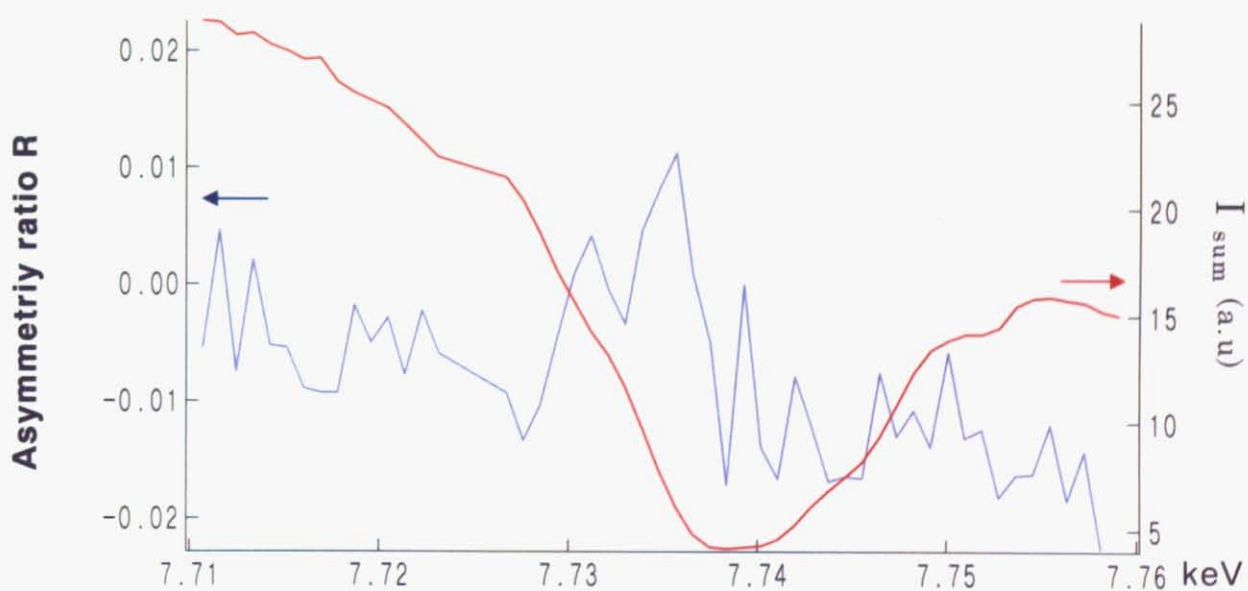


図 6.12: CoO (511) 面における、左右円偏光の散乱強度の和（赤線）と、非対称比（青線）のグラフ
検出器は SSD

6.3 散乱光の偏光解析実験

6.3.1 実験の目的

(4.74) を見ると、原子散乱因子に散乱光の偏光ベクトルが含まれている。表面の磁気散乱の分野では、偏光状態は散乱前後で不変として解析は行っていないが、吸収端近傍での共鳴が起きている状態や、円偏光がもたらす電荷と磁気の可干渉状態を考えると、吸収端近傍において、散乱光の偏光状態は不変であるとは言い切れない。そこで、(511) 面において、吸収端近傍で散乱光の偏光解析を試みた。

6.3.2 実験光学系

実験装置の写真と模式図を、図6.13 と図6.14 にそれぞれ示す。

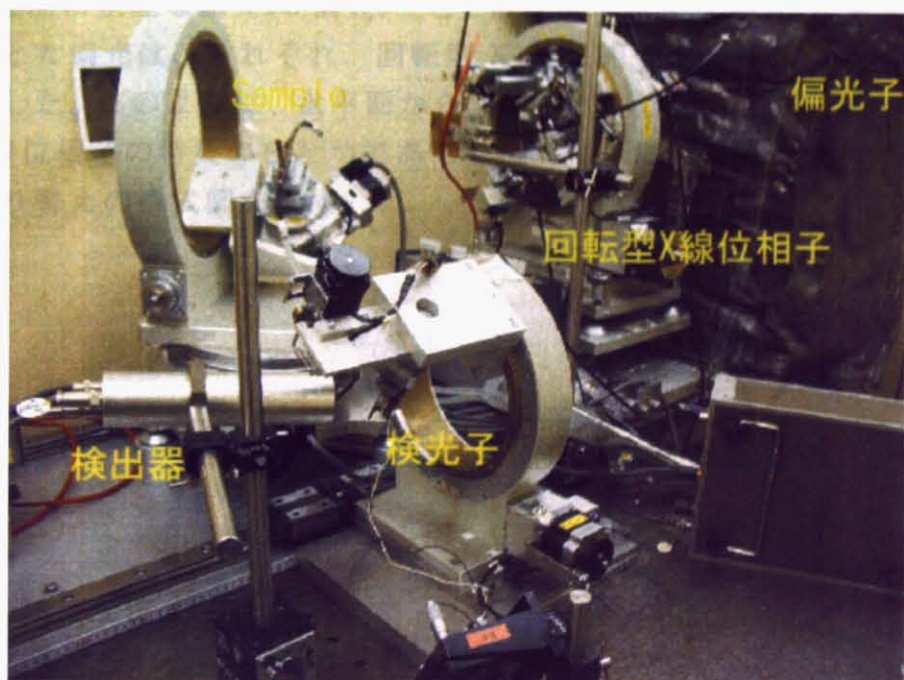


図 6.13: 散乱強度偏光解析の写真

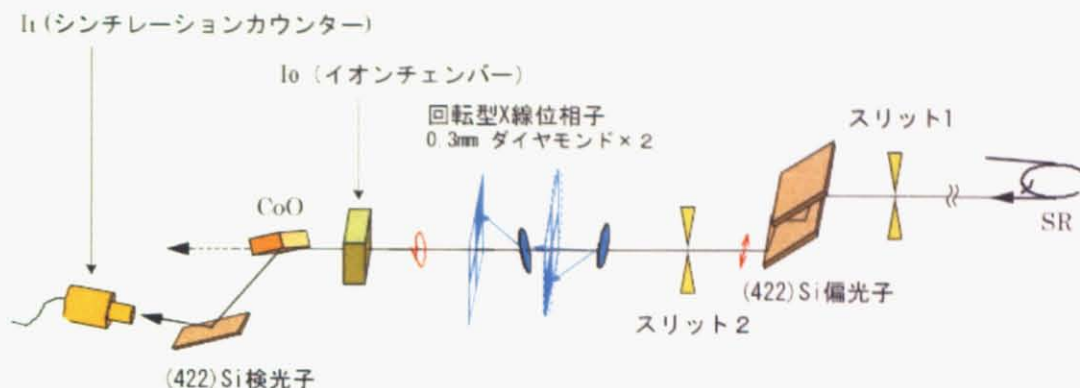


図 6.14: 散乱強度偏光解析の光学系

まず、散乱ベクトルの向きを決めるため、IP(Imaging Plate) を使って、散乱光のスポットを 2 点とった。そして、その 2 点を通るようにレーザーを張った。次に、 χ サークルに取り付けられた検光子の回転軸が、(511) 散乱面と垂直になるように、 χ サークルを移動、回転させ、レーザーの反射を利用して、検光子の表面をレーザーに対して垂直に合わせた。

偏光は、散乱面に垂直な偏光(σ 偏光) と、散乱面に水平な偏光(π 偏光) を入射した。 σ 偏光と π 偏光は、それぞれ、回転型 X 線位相子の χ サークルを回転させることで生成した。このように、水平面から傾いた、斜め偏光も生成できることが、回転型 X 線位相子の特長のひとつである。図 6.15 に、偏光解析に用いられた偏光状態の切り替えの模式図を示す。

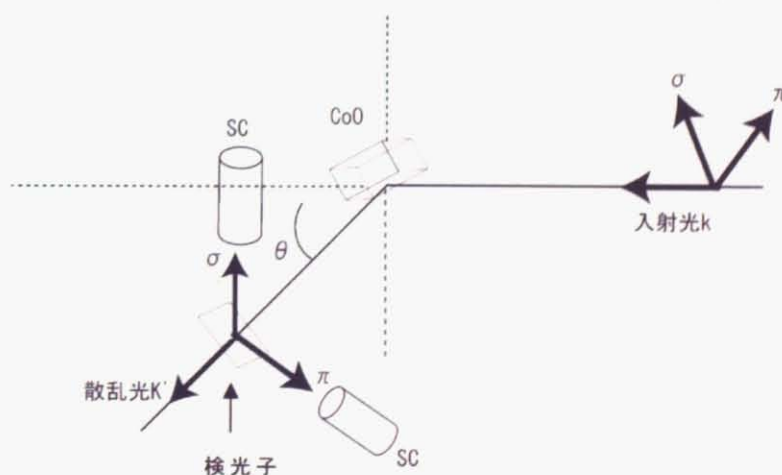


図 6.15: 偏光解析に用いた偏光状態の模式図

なお、検光子に関しては、通常は二枚の Si(422) を用いて二回反射もしくは四回反射をさせて測定を行うが、本実験では Si(422) を 1 枚用いて、1 回の反射で測定を行った。これは、吸収端近傍で測定を行うため、散乱光の強度が不足しているからである。検出器には、シンチレーションカウンタを印加電圧 1200eV で用いた。

6.3.3 実験方法

入射光は、散乱面に垂直な偏光(σ 偏光) と、散乱面に水平な偏光(π 偏光) の二種類を用い、反射面は(511)を用いた。X 線のエネルギーは、

- | | |
|------------|--------------|
| ①吸収端前 | (7.69125keV) |
| ②吸収曲線の間中付近 | (7.71602keV) |
| ③吸収曲線の振動付近 | (7.74463keV) |

において行った。図6.16 に、CoO(511) の左右円偏光の強度の和をとったグラフを。図中の青丸でプロットされた3 点において測定を行った。

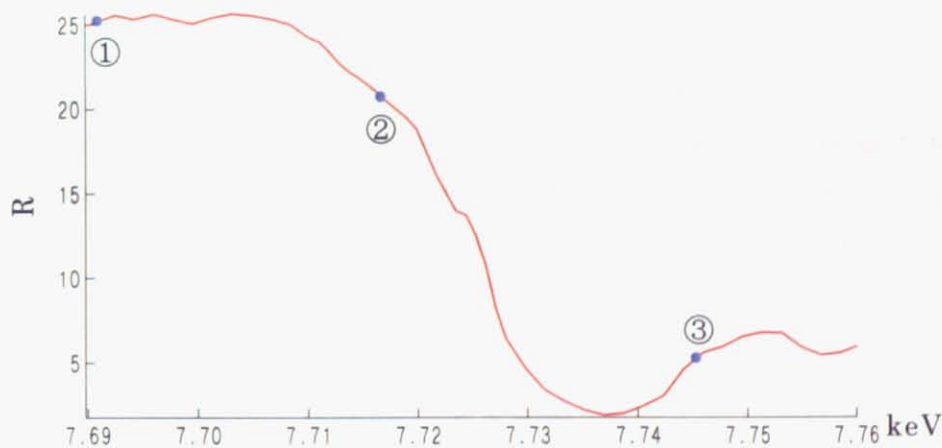


図 6.16: 散乱強度の和のグラフ

測定の手順は、次の a, b, c, d のように行った。

	生成した偏光	検出器の位置
a	π	π
b	σ	π
c	π	σ
d	σ	σ

測定は、各エネルギーにおいて

a,b のポジション時；

角度： $\theta_B = 46.5^\circ \pm 1.66^\circ$ の範囲

測定時間： 各点において 20 秒

c,d のポジション時；

角度： $\theta_B = 46.5^\circ \pm 2.22^\circ$ の範囲

測定時間： 各点において 5 秒

の条件で検光子からの反射のロッキングカーブを測定した。

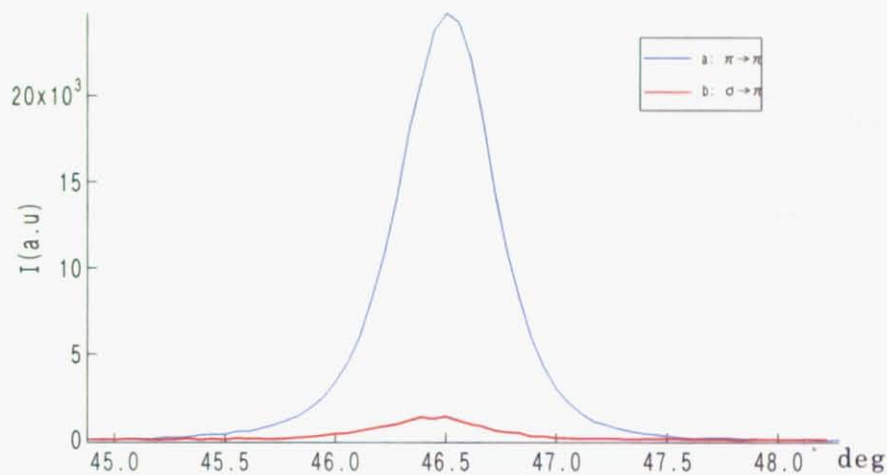
本来の偏光解析とは、検光子の方位角を回転させながら任意の方位角の偏光成分強度を測定する方法が正しいのだが、本実験では散乱強度の強度が弱いため、検光子の角度を回転させることはせずに、平行ニコルである a (d) と、クロスニコルである b (c) の状態の比をとることで、消光比

$$P = \frac{I_{min}}{I_{max}} \quad (6.8)$$

を見積もった。ここで、 I_{max} と I_{min} は、ロッキングカーブ全体の面積（積分強度）で評価した。

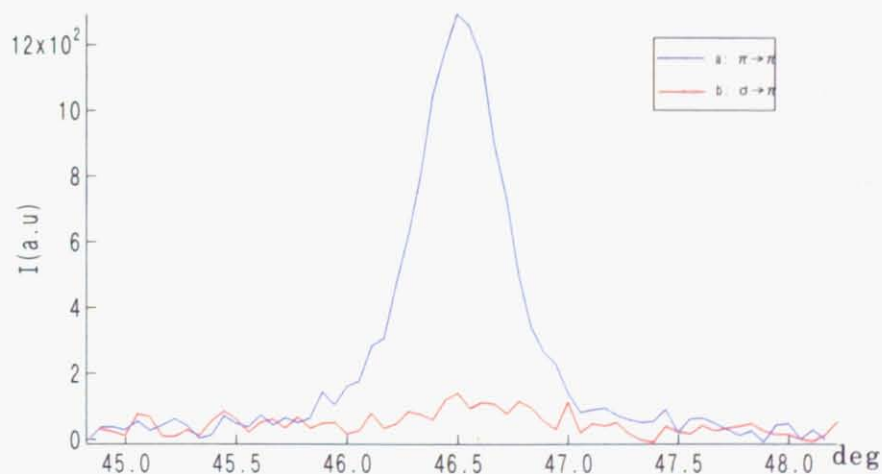
6.3.4 結果

X 線エネルギーの異なる三点 ($E= 7.69125\text{keV}$, 7.71602keV , 7.74463keV) において、平行ニコル a (c) の場合と、クロスニコル b (d) の場合における、ロッキングカーブと、消光比を示す。(図 6.17 ~ 図 6.20)



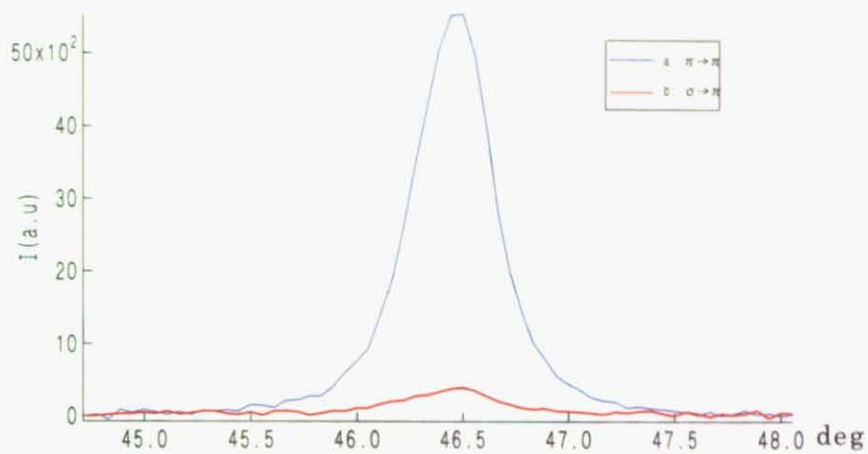
$$P = 0.0569$$

図 6.17: 平行ニコル a と、クロスニコル b の散乱曲線($E= 7.69125\text{keV}$ ①)



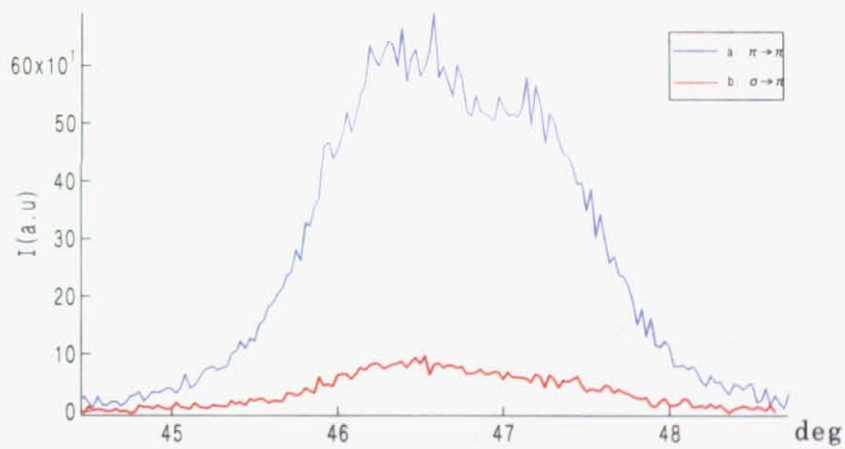
$$P = 0.2105$$

図 6.18: 平行ニコル a と、クロスニコル b の散乱曲線($E= 7.71602\text{keV}$ ②)



$P=0.1055$

図 6.19: 平行ニコル a と、クロスニコル b の散乱曲線($E=7.74463\text{keV}$ ③)



$P=0.0635$

図 6.20: 平行ニコル c と、クロスニコル d の散乱曲線($E=7.69125\text{keV}$ ①)

第 7 章 解析と考察

7.1 円偏光 DAFS 法 を用いた CoO の スピン分布の測定

図 6.10、図 6.12 を見ると、吸収端以後のエネルギー領域において、非対称比 R に振動構造が現れている。一方、図 6.11 を見ると、吸収端の前後において、非対称比 R は、ほとんど変化をしていないことが分かる。これは、(511) 面が一種類のスピンのみを含む面（強磁性網面）であるのに対して、(200) 面は、上下のスピンを同じ比率で含んでいる面（反強磁性網面）となっているためであると考えられる。つまり、(511) 面では散乱項にスピン情報を含んでいるが、(200) 面ではスピン情報はキャンセルされてしまい観測されていないのである。よって、この方法によって、簡単なスピン情報の分離ができる事がわかる。

だが、ユニバーサル X 線エリプソメーターを、スピン分布が未知な試料の構造解析に適用しようとするとき、非対称比 R の定量的な議論が必要になってくる。そこで、4 章で記述した、共鳴 X 線磁気散乱の理論をもとに、スペクトルの解析を行ってみる。

7.1.1 スペクトル解析

(a) 散乱光の偏光状態が、入射光と同一であると仮定した場合

(4.74) 式において、散乱光の偏光状態が、入射光の偏光状態と変わらないと仮定して散乱強度を計算していく。つまり、右円偏光が入射された場合、散乱光も右円偏光であると仮定する。非共鳴磁気散乱項 f_m は微小であるため無視する。

ここで、左右円偏光を

$$\epsilon_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\epsilon_{\sigma} \pm i\epsilon_{\pi}) \quad (7.1)$$

とおく。次に、xyz 軸を、xy 平面が散乱面と水平になるように設定する。(図 7.1) 入射 X 線の波数ベクトルを \mathbf{k} 、散乱 X 線の波数ベクトルを \mathbf{k}' としたとき、 \mathbf{k} 、 \mathbf{k}' 、 ϵ はそれぞれ次のようにおける。

$$k = (1 \ 0 \ 0) \quad k' = (\cos 2\theta \ \sin 2\theta \ 0)$$

$$\hat{\epsilon}_+ = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{i}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \quad \hat{\epsilon}_- = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{-i}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$$

$$\hat{\epsilon}'_+ = \begin{pmatrix} \frac{-\sin 2\theta}{\sqrt{2}} & \frac{\cos 2\theta}{\sqrt{2}} & \frac{i}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$$

$$\hat{\epsilon}'_- = \begin{pmatrix} \frac{-\sin 2\theta}{\sqrt{2}} & \frac{\cos 2\theta}{\sqrt{2}} & \frac{-i}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$$

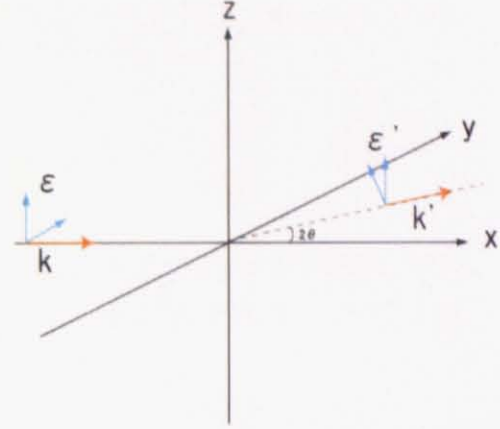


図 7.1: 本実験での散乱と偏光状態の模式図

となる。よって、(4.74) 式の、偏光ベクトルに関する項は次のように書ける。

$$\begin{aligned} \hat{\epsilon}'_{\pm} \cdot \hat{\epsilon}_{\pm} &= \begin{pmatrix} \frac{-\sin 2\theta}{\sqrt{2}} & \frac{\cos 2\theta}{\sqrt{2}} & \frac{\pm i}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{\pm i}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} = \frac{1 + \cos 2\theta}{2} \\ &= \frac{1}{2}(1 + k' \cdot k) \end{aligned} \quad (7.2)$$

$$\begin{aligned} \hat{\epsilon}'_+ \times \hat{\epsilon}_+ &= \begin{pmatrix} \frac{i(1 + \cos 2\theta)}{2} & \frac{i \sin 2\theta}{2} & \frac{-\sin 2\theta}{2} \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2}(k' \times k) + \frac{i}{2}(k' + k) \end{aligned} \quad (7.3)$$

$$\begin{aligned} \hat{\epsilon}'_- \times \hat{\epsilon}_- &= \begin{pmatrix} \frac{-i(1 + \cos 2\theta)}{2} & \frac{-i \sin 2\theta}{2} & \frac{-\sin 2\theta}{2} \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2}(k' \times k) - \frac{i}{2}(k' + k) \end{aligned} \quad (7.4)$$

(7.1) ～ (7.4) を (4.74) に代入して、実部と虚部にわけて整理すると、

$$\begin{aligned} f_+ &= \frac{1}{2} [(1 + \cos 2\theta)(f_c^0 + f'_c) + (k' \times k) \cdot \hat{z}_n f'_m - (k' + k) \cdot \hat{z}_n f_m''] \\ &\quad + \frac{i}{2} [(1 + \cos 2\theta) f_c'' + (k' + k) \cdot \hat{z}_n f'_m + (k' \times k) \cdot \hat{z}_n f_m''] \end{aligned} \quad (7.5)$$

$$f_- = \frac{1}{2} [(1 + \cos 2\theta)(f_c^0 + f_c') + (k' \times k) \cdot \hat{z}_n f_m' + (k' + k) \cdot \hat{z}_n f_m''] \\ + \frac{i}{2} [(1 + \cos 2\theta) f_c'' - (k' + k) \cdot \hat{z}_n f_m' + (k' \times k) \cdot \hat{z}_n f_m''] \quad (7.6)$$

となり、右円偏光と左円偏光では、 $(k' + k)$ がかかる項の部分の符号が反転していることが分かる。よって、左右円偏光の強度差 $I_+ - I_-$ を計算すると、クロスタームの項が残り、

$$I_+ - I_- = (1 + \cos 2\theta)(k' + k) \cdot \hat{z}_n (-F_c^0 F_m'' - F_c' F_m'' + F_c'' F_m') \quad (7.7)$$

となる。ただし、計算において磁気散乱部分の二次項は無視した。

ここで、CoO のスピン容易軸 $\hat{z}_n = (-1 \ -1 \ 7)$ を(7.7) に代入して整理すると、本実験での強度差は、

$$I_+ - I_- = -(1 + \cos 2\theta)(1 + \cos 2\theta + \sin 2\theta)(-F_c^0 F_m'' - F_c' F_m'' + F_c'' F_m') \quad (7.8)$$

となっている事がわかる。(7.8) において、電荷に関する構造因子 F_c^0 、 F_c' 、 F_c'' は Sasaki Table など得られているので、実験データから共鳴 X 線磁気散乱に寄与する構造因子 F_m' 、 F_m'' を見積もることができる(K-K Fitting)。なお、実際の解析では、散乱強度の和で規格化しなければならないので、

$$R = \frac{I_+ - I_-}{I_+ + I_-} \\ = \frac{-(1 + \cos 2\theta)(1 + \cos 2\theta + \sin 2\theta)(-F_c^0 F_m'' - F_c' F_m'' + F_c'' F_m')}{|F_c^0 + F_c' + iF_c''|^2} \quad (7.9)$$

を適用する。なお、 F_c' 、 F_c'' の導出に関して、K. Kobayashi らは、実測値から f'' を

$$F(\omega) = \sum_j \alpha_j \left[f_{0j} + \frac{2}{\pi} \int \frac{\omega' f_j''(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega' + i f_j''(\omega) \right] \quad (7.10)$$

の関係を用いてシミュレーションを行っているが[35]、 $f'(\omega)$ を求めるためには、 $f''(\omega)$ に関して広範囲のエネルギー領域でのスペクトル形状を仮定してシミュレ

ーションする必要がある。だが、これには膨大な時間がかかるため、Sasaki Table を参照する方法が現実的であると思われる。

F'_m 、 F''_m が分かれば、磁気散乱のピークを求めることができる。一般的に、磁気散乱の散乱因子は、

$$F_m = \sum_j e^{i\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{Q}} i(f_{m0} + f'_m + if''_m) \propto -iA + \frac{B}{\hbar\omega - \Delta + i\Gamma/2} \quad (7.11)$$

となっているので、強度は、

$$|F|^2 \propto A^2 + \frac{B^2 + 2AB\Gamma/2}{(\hbar\omega - \Delta)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (7.12)$$

に比例するので、非対称なピークとなる[36]。

7.1.2 シミュレーションとの比較

7.1.1 では、得られたデータから F'_m 、 F''_m を見積もる過程を記述したが、次に F'_m 、 F''_m を理論式から評価する。(4.72) 式は、Hannon の導出した式[3] によると、

$$f'_m + if''_m = \frac{3}{4k} [F_{-1}^1 - F_1^1] \quad (7.13)$$

ただし、

$$F_M^L(\hbar\omega) = \sum_{i,n} \frac{p_i p_n(n) \Gamma_x(i, M, n, EL)}{E_i - E_n + \hbar\omega + i\Gamma/2} \quad (7.14)$$

$$\Gamma_x(i, M, n, EL) = \frac{8\pi^2 e^2 L + 1}{\lambda} \frac{L + 1}{L} \left| \langle n | j_L(qr) Y_M^L(r) | i \rangle \right|^2 \quad (7.15)$$

とかける。 p_i は電子が始状態にいる確率、 $p_i(n)$ は、電子が $i \rightarrow n$ へ遷移する確率、 j_L は、 L のオーダーの球面ベッセル関数、 Y は球面調和関数を表す。(7.15) を見て分かるように、共鳴磁気散乱項の取り扱い是非常に複雑で、(7.9) 式の R を理論から導くことは非常に難しい。そこで、藤川らの提唱した[38]、1 電子 Dirac Hamiltonian のグリーン関数を、ポテンシャルを完全に取り込んだ非相対論グリーン関数 G で展開する Gesztesy[39] らの方法を用いた偏光依存完全多重散乱 XMCD の理論を適用して、スペクトルのシミュレーションを行った。図 7.2 と図 7.3 にその結果を示す。図 7.2 は、検出器にシンチレーションカウンターを用い

た測定、図 7.3 は、検出器に SSD を用いた測定である。なお、シミュレーションの作成には、千葉大学大学院自然科学研究科理学部化学科の藤川高志教授および博士二年の岡本佳子さんに協力を頂いた。

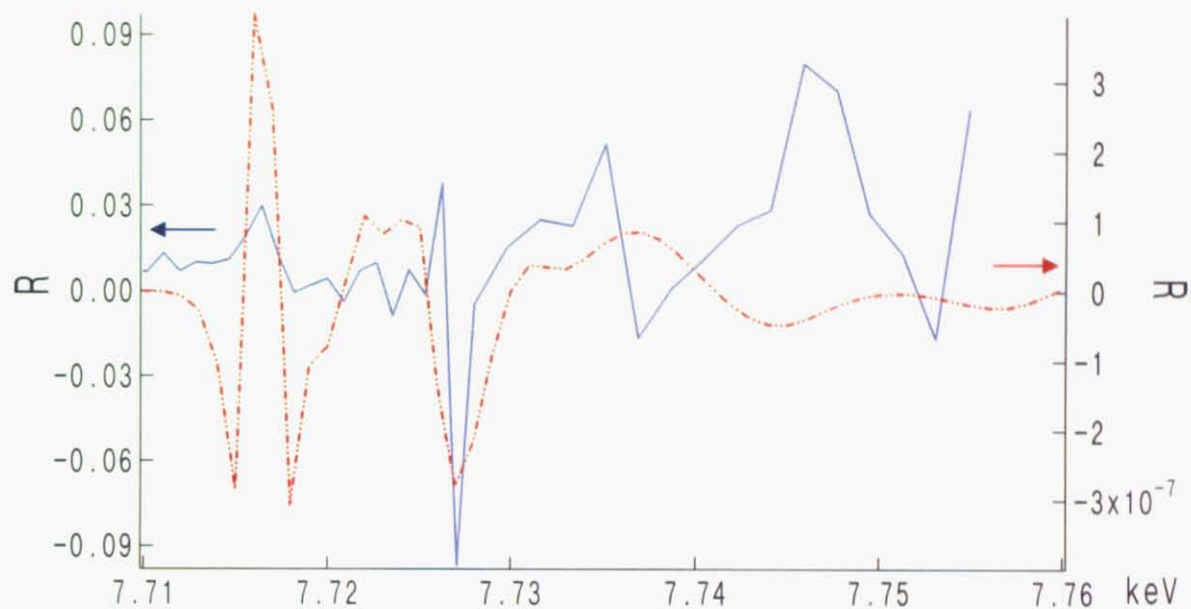


図 7.2: CoO (511) 面における非対称比の実験結果（青線）とシミュレーション（赤線）の比較

検出器はシンチレーションカウンター

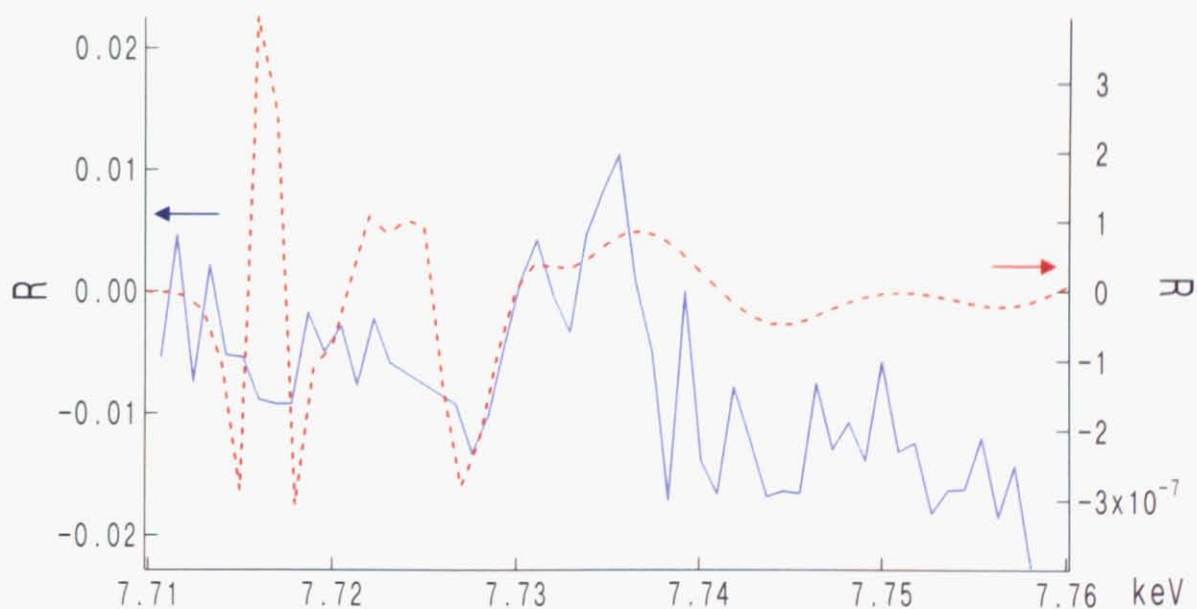


図 7.3: CoO (511) 面における非対称比の実験結果（青線）とシミュレーション（赤線）の比較

検出器は SSD

シミュレーションに使用した関数は、

$$\Delta I = -\frac{2}{\pi} \text{Im} \left[\rho_{>}^+(k) \delta \rho^+(k) e^{2i\delta^{A+}} (Z^+)_{11,10}^{A,A} - \rho_{>}^-(k) \delta \rho^-(k) e^{2i\delta^{A-}} (Z^-)_{1-1,10}^{A,A} \right] \quad (7.16)$$

ただし、

$$\rho_{>}^\sigma(k^\sigma) = \int R_1(k^\sigma r) g_{1z}(r) r^3 dr \quad (7.17)$$

$$\delta \rho^\sigma(k^\sigma) = \int R_1^\sigma(k^\sigma r) \xi(r) g_{A1}^\sigma(r, r') g_{1z}(r') r'^3 r^2 dr dr' \quad (7.18)$$

$$(Z^\sigma)_{SS,LL}^{A,A} = \frac{2ik}{-e^{2i\delta_l^A} - 1} G(L_c 10|L) G(L_c 10|L') \left[\frac{1}{1-\mathbf{X}} \right]_{LL'}^{AA} \quad (7.19)$$

$$X_{LL'}^{\alpha\beta} = t_l^\alpha G_{LL'}(\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta)(1 - \delta_{\alpha\beta}) \quad (7.20)$$

$$G_{LL'}(k\mathbf{R}) = \frac{2}{\pi} \int \frac{\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R})}{k^2 - q^2 + i\eta} Y_L^*(\hat{\mathbf{q}}) Y_{L'}(\hat{\mathbf{q}}) d\mathbf{q} \quad (7.21)$$

$$G_D(\varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon + c^2 - H_D + i\eta} = \begin{pmatrix} \varepsilon - V + i\eta & -c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \\ -c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} & \varepsilon + 2c^2 - V + i\eta \end{pmatrix}^{-1} \quad (7.22)$$

である。(7.17)、(7.18) は、動径 Dirac 方程式の解 g 、 f に対する p 波動関数の積分、(7.19) は、非相対論で現れる 1 回散乱振幅の和であり、変数はそれぞれ (7.20)、(7.21)、(7.22) 式で書ける。(7.22) は、Gesztesy らによって指摘された、ポテンシャルを完全に取り込んだ 2×2 の非相対論グリーン関数を用いた展開式である。

シミュレーションのグラフにおいて、7.725 keV 以下の領域で現れる構造は、波数 k がマイナスになる束縛状態の部分であり、すでに占有されている軌道に遷移するといったバーチャルな遷移も全て含めて計算されているため、ゴーストであるとしてよい。これを考慮して両者を比較すると、7.726keV から 7.735 keV 付近のピークにはよい一致が見られる。だが、問題点として、

- ① 高エネルギー側で実験とシミュレーションのピークのずれが大きい
- ② 検出器の違いによってピークの形状が異なる

といったことが挙げられる。

①に関しては、(4.74) 式において、DAFS 振動項を考慮していないためではないかと推察される。(4.74) 式を、

$$f = (\hat{\epsilon}' \cdot \hat{\epsilon})[f_c^0 + f'_c + if''_c + (\chi'_c(\kappa) + i\chi''_c(\kappa))] \\ + i(\hat{\epsilon}' \times \hat{\epsilon}) \cdot \mathbf{z}_n[f_m^0 + f'_m + if''_m + (\chi'_m(\kappa) + i\chi''_m(\kappa))] \quad (7.23)$$

と拡張し、回折面別に多重散乱を考慮した式で Fitting することで、より実測値に近いスペクトル形状が得られるかもしれない。

②に関してはデータを複数回計測し、再現性を高めていく必要がある。

7.2 散乱光の偏光解析実験

6.3 節では、より正確な原子散乱因子を求めるために散乱光の偏光解析を行ったが、最も偏光状態の変化が大きいだろうと予測される、吸収曲線の間近付近 (②のエネルギー) における消光比は、入射 X 線強度が弱いため定量的な解析を行うことは不可能であった。だが、③を見ると、吸収端から遠いエネルギー領域においても消光比に変化が見られる。よって、吸収端の前後で散乱光の偏光状態が何らかのパラメーターにより変化している可能性は十分にある。偏光状態が変化しているとすると、(7.6) 式を散乱光の偏光ベクトルを考慮した形に直さねばならない。よって、今後はより輝度の高い光源 (SPRING-8) などを利用して、円偏光スイッチングと同時平行で散乱光の偏光解析を行う必要があると思われる。

第 8 章 まとめと展望

本実験では、DAFS 法および X 線磁気散乱法とユニバーサル X 線エリプソメーターを融合させることにより、円偏光 DAFS という新たな測定手法を開発することを目標に、反強磁性体の単結晶 CoO のスピン情報を回折面別に分離する実験を行った。その結果、スピン情報を強磁性網面と反強磁性網面に分離することに成功し、シミュレーションとのスペクトル形状の一致を確認した。また、散乱光の偏光解析を行うことで、正確な原子散乱因子の導出を試みたが、入射 X 線強度の不足のため、定量的な計算をすることはできなかった。将来、この実験を応用することで、スピン構造の未知な試料の三次元的なスピン分布の情報を得ることができるようになることを期待しているが、解析を行う上で必要な実験データについて、実験の諸条件とあわせてまとめておく。

◆ 必要な実験データ

- ① 左右円偏光の散乱強度の和と差
- ② 吸収係数
- ③ 散乱光の偏光状態

①と②は、得られたデータを理論式に Fitting させるときに必要となる。②に関しては、実験で得られた散乱強度を構造因子に直す際に、

$$I(\omega) = \frac{A \cos^2 2\theta |F|^2}{\mu} \quad (8.1)$$

の関係を用いて変換するが、 μ 自体もエネルギーに依存しているためである。実際の実験では、あらかじめ薄くしたサンプルを用いて吸収曲線を測定しておけばよいと思われる。

③は、(4.74) 式から正確な非対称比 R の値を導出するために必要なものであるが、吸収端近傍では散乱強度自体が弱いため、偏光解析をするためにはかなりの入射 X 線の強度が必要となるだろうと思われる。

◆ 測定条件

円偏光 DAFS を行う上での実験条件および注意点についてまとめておく。

- ① 散乱面はブラッグ条件の面に限られる。

- ② シングルドメインにしておく必要性。
- ③ 結晶方位の決定。
- ④ χ サークルのゴニオが、散乱光と干渉しないように設置。
- ⑤ 蛍光 X 線の除去。

①は、吸収端近傍で散乱強度を測るためであるが、薄い試料であればラウエ条件の反射も測定可能であるかもしれない。②に関しては、理論から予想されるスピン容易軸方向に磁場をかけておくことで解決される。③に関しては、a 軸、b 軸のしっかりした方位決めが重要になる。今回の実験においても強磁性網面 (111) 面は、 $\langle 111 \rangle$ 面群の中のただ一つなので、シグナルが出ない場合には結晶を回転させて面群を変えてみる必要がある。④に関しては、 χ サークルゴニオが散乱光を遮ってしまう場合があるので、測定前に装置のアライメントを考えておく必要がある。⑤に関しては、蛍光 X 線が解析をする際のノイズとして入ってこないようにしなければならない。これは、SSD を使うことで解決されると思われる。

このように、様々な束縛条件が存在するが、中性子散乱に比べて実験が簡単であり、元素選択やスピンと磁気モーメントの分離が可能であることから、将来、中性子散乱とともに重要な磁気構造決定の手法として発展することを願う。

付録

付録 1. 電気双極子遷移と磁気双極子遷移の大きさ

(4.44) 式の{} 内の係数を用いて、散乱振幅の概算の大きさを比較しておく。 $Ec - Ea = \hbar\omega$ とし、電子位置の r には目安としてボーア半径 a_0 を使うと、電気双極子遷移の項の係数は、

$$m_e \omega^2 a_0^2 = m_e \omega^2 \left(\frac{\hbar^2}{m_e e^2} \right)^2 \quad (1)$$

となる。同じように、磁気双極子遷移の項の係数は、

$$\frac{\hbar^2 k^2}{4m_e} = \frac{\hbar^2 \omega^2}{4m_e c^2} \quad (2)$$

となる。よって、散乱振幅の比は、

$$\frac{F_{\text{magnetic dipole}}}{F_{\text{electric dipole}}} = \frac{1}{4} \left(\frac{c^2}{\hbar c} \right)^2 = \frac{a^2}{4} \approx 10^{-5} \quad (3)$$

となり、磁気双極子遷移による散乱は電氣的な遷移による散乱に比べて無視できるほど小さいということが言える。

付録 2. 非対称比 R の取り扱いについて

本論分では非対称比 R を、 X 線のエネルギーの関数として、

$$R(E) = \frac{I_+(E) - I_-(E)}{I_+(E) + I_-(E)} \quad (4)$$

として定義している。ここで、それぞれの $I(E)$ は、ロッキングカーブ全体の面積すなわち積分強度をとっている。だが、多層膜の共鳴 X 線磁気散乱分野では、 R は角度の関数として、

$$R(\theta) = \frac{I_+(\theta) - I_-(\theta)}{I_+(\theta) + I_-(\theta)} \quad (5)$$

のように定義していることに注意が必要である。つまり、(5) では、X 線のエネルギーを固定した時のロッキングカーブ一本における強度差であり、(4) 式とは、

$$R(E) = \frac{I_+(E) - I_-(E)}{I_+(E) + I_-(E)} = \frac{\int I_+(\theta)d\theta - \int I_-(\theta)d\theta}{\int I_+(\theta)d\theta + \int I_-(\theta)d\theta} \quad (6)$$

という関係になっている。

謝辞

本研究は以下の多くの方々にお世話いただき、行うことができました。本論文の結びに感謝の意を表したいと思います。

雨宮慶幸教授には、雨宮慶幸教授には研究に直接関係することのみならず、研究に対する姿勢や生活全般のことについて様々な助言や励ましの言葉をいただきました。心から感謝いたします。

上エ地義徳助手には、PF での実験や日常生活を過ごす上で様々なご指導をいただき、実験を潤滑に進めるためのサポートをしていただきました。心から感謝申し上げます。

千葉大学大学院自然科学研究科理学部化学科の藤川高志教授および博士二年の岡本佳子さんには、実験結果のシミュレーションをしていただきただけでなく、XMCD についての様々なアドバイスをいただき、理解を深めることができました。心から感謝申し上げます。

沖津康平助手には実験上の様々な問題に関し、理論的かつ的確なアドバイスをいただき、違った視点から実験の方向性を見出すことができました。ありがとうございました。

雨宮研究室修士一年 栗山徹くんには本実験をする上で様々な手伝いをさせていただきました。大変な要求に対しても根気よく行ってくれ、感謝しています。

雨宮研究室学部四年の清水孝文くんには、様々な実験の手伝いをさせていただきました。心から感謝申し上げます。

その他、雨宮研究室の方々には、実験内容から学生生活全般まで様々な形でお世話になりました。切に感謝申し上げます。

私は三年間雨宮研究室で X 線分野の研究を続けてまいりましたが、そこであった喜びや挫折、発見や出会いなどを通して、学問以外の、社会で役立つようなことをたくさん学ぶことができたように思います。この経験をさせてくださった皆様に感謝をしつつ、社会に出てからも頑張っていきたいと思います。

参考文献

- [1] H.Stragier et al. *Phys.Rev.Lett.* **69** 2236 (1992)
- [2] D.H.Templeton, L.K.Templeton *Acta Cryst.* **A38**, 62 (1982).
- [3] J.P. Hannon, G.T. Trammell, M. Blume and D.Gibbs, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1245(1988)
- [4] H. Hashizume, N. Ishimatsu, O. Sakata, N. Hosoi et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 4252 (1997)
- [5] D.R. Lee, Y.J. Park, S.H. Park, Y.H. Jeon et al. *Physica B.* **248** 146 (1998)
- [6] 鶴田匡夫: 応用光学 II, 培風館(1993).
- [7] Eugene Hecht, OPTICS International Edition, Addison Wesley (2002)
- [8] 佐藤勝昭: 光と磁気, 朝倉書店(1988)
- [9] 水木純一郎: 日本結晶学会誌 **39** 31 (1997)
- [10] L. B. Sorensen, J. O. Cross, M. Newville, B. Ravel, J. J. Rehr, H. Stragier, C. E. Bouldin, and J. C. Woicik. "Resonant Anomalous X-Ray Scattering: Theory and Applications", 389–420, Amsterdam (1994)
- [11] Y. Cauchois and C. Bonnelle, *C.R.Acad. Sci.* **242**, 1596. (1956)
- [12] I. J. Pickering et al.: *J.Am Chem.Soc* **115** 6302 (1993) [13] D. C. Bazin, D. A. Sayers et al. *Journal of Physical Chemistry B*, **101** 11040 (1997).
- [14] J. Mizuki and H. Kimura. 応用物理 **68** 1271 (1999)
- [15] J. L. Hodeau, J. Vacinova et al, *Nuclear Instruments and Methods*, **B97** 115–118 (1995)
- [16] P. L. Lee, M. A. Beno et al *Review of Scientific Instruments*, **65** 2206 (1994).
- [17] C. E. Bouldin, J. C. Woicik et al *Japanese Journal of Applied Physics* **32** 198 (1993).
- [18] J. Vacinova, J. L. Hodeau et al, *Nuclear Instruments and Methods*, **B97** 102 (1995).
- [19] V. Favre-Nicolin, S. Bos et al, *Journal of Applied Crystallography*, **33** 52 (2000).
- [20] 太田俊明 編 “X 線吸収分光法” IPC 出版
- [21] J.O.Cross: PhD Thesis Univ. of Washington (1994).
- [22] D.J.Tweet, K.akimoto et al: *Phys.Rev.Lett.* **69**, 2236(1992)
- [23] F.De Bergevin, M.Brunel: *Acta Cryst A* **37** 314 (1972)
- [24] K. Namikawa, M. Ando, T. Nakajima and H.Kawata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 4099 (1985)

- [25] M. Blume and D. Gibbs: *Phys. Rev. B* **37** 1779 (1988).
- [26] V. E. Dmitrienko: *Acta. Cryst. A* **39** 29 (1983)
- [27] 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.
- [28] S. W. Lovesey, S. P. Collins. X-ray Scattering and Absorption by Magnetic Materials. Oxford Series on Synchrotron Radiation. Oxford University Press p.96 (1996).
- [29] V.B. Berestetskii, E.M. Lifshitz, and L.P. Pitaevskii : Relativistic quantum theory , Oxford Pergamon Press (1974)
- [30] M. Hart and A. R. D. Rodrigues: *Physlos. Mag*, **B40**, 149 (1979).
- [31] K. Okitsu, Y. Ueji, K. Sato, and Y. Amemiya *Acta Cryst*, A58, 146 (2002).
- [32] 菊田惺志: X 線回折・散乱技術 上, 東京大学出版会 (1992).
- [33] カリティ著、松村源太郎訳 : X 線回折要論 , アグネ承風社 (1980)
- [34] 日本結晶学会誌 13, 329 (1971)
- [35] K. Kobayashi H. Kawata et al: *JSR* **5** 972 (1998)
- [36] W. Neubeck and C. Vettier et al: *PRB* **60** 9912 (1999)
- [37] N. Ishimatsu* and H. Hashizume: *PRB* **60** 9596 (1999)
- [38] Takashi Fujikawa and Shin-ichi Nagamatsu: *Journal of Electron Spectroscopy* **12** 55 (2003)
- [39] F. Gesztesy, H. Grosse, B. Thaller, *Ann. Inst. Henri Poincare* **40** 159 (1984)