

巨視的 Maxwell 方程式の再構築: その後の展開

張 紀 久 夫*

Reconstruction of Macroscopic Maxwell Equations: Further Developments

Kikuo CHO

In the previous report, a general form of single susceptibility scheme of macroscopic Maxwell equations (M-eqs) was derived by applying long wavelength approximation to the fundamental equations of microscopic nonlocal response theory. In the present report, we make several additional arguments which reinforce the new single susceptibility scheme, on (i) choice of gauge and matter Hamiltonian, (ii) possibility of writing matter-EM field interaction linear in \mathbf{E} and \mathbf{H} , (iii) k dependence of the contribution of spin Zeeman interaction, (iv) experimental check of the difference between the new and old schemes of macroscopic M-eqs, (v) extension to a theory of resonant X-ray scattering. The items (i)-(iv) are the revisions or more rigorous rephrasing of the previously reported subjects, and (v) is a new development, which should be useful in analyzing a recent experiment identifying the left and right handed quartz by resonant X-ray scattering.

1. 前 置

前回の報告で、我々が大学初年度の物理教育課程で習い、研究にも使ってきた巨視的マクスウェル方程式(物質中のマクスウェル方程式)が電磁応答の一般論としては論理的に完全ではないことを論じ、論理的に完全性の高い新しい導出方法で微視的非局所応答を巨視化すると従来形より一般性のある新しい形「単一感受率による巨視的マクスウェル方程式」になることを示した¹⁾²⁾。

現在これまでの考察をまとめて“Reconstruction of macroscopic Maxwell equations: Single susceptibility scheme beyond ϵ and μ ” (Springer 出版社と契約済) という本にすべく、さまざまな詰め作業を行っている。今回の報告では、その作業の段階で見つかったいくつかの修正点について述べると共に、新しい応用展開として、共鳴 X 線回折の理論が導かれることを示す。

2. 物質ハミルトニアンとゲージの選択

感受率の極を与える物質の励起エネルギーが我々の「通常の物質像」と合うようにするため、荷電粒子の集まりである物質のハミルトニアンとしては各粒子の運動エネルギーの和と粒子間のクーロンポテンシャルを合わせたものとするが、これを標準的なラグランジアンから導く際に、前回の報告では、クーロンゲージをとることによりこの形が得られるとした。しかし、もっと正確には

「ゲージの選択と物質ハミルトニアンと定義は独立のことで、一般のゲージの下でも縦電場の自己エネルギーを $\nabla \cdot \mathbf{E} = 4\pi\rho$ によって書き換えれば、荷電粒子間のクーロンポテンシャルが得られ、そこでクーロンゲージを選べばベクトルポテンシャルは横の場になり、ハミルトニアンに縦電場はあらわには現れない」ということになる。この節ではこの事情を詳しく説明する。

議論の出発点として、これまででは次の標準的なラグランジアンを選んできた²⁾³⁾。

$$L = \sum_i \left\{ \frac{1}{2} m_i v_i^2 - e_i \phi(\mathbf{r}_i) + \frac{e_i}{c} \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \right\} + L_{\text{EM}} \quad (1)$$

ただし、

$$L_{\text{EM}} = \int d\mathbf{r} \frac{1}{8\pi} \left\{ \left(\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} + \nabla \phi \right)^2 - (\nabla \times \mathbf{A})^2 \right\}. \quad (2)$$

ここに使われている(一般化)座標は荷電粒子の座標 \mathbf{r}_i 、スカラーポテンシャル $\phi(\mathbf{r})$ 、ベクトルポテンシャル $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ であるが、それぞれに対応する(一般化)運動量は

$$\mathbf{p}_i = m_i \mathbf{v}_i + \frac{e_i}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i), \quad (3)$$

$$P_\phi = 0 \quad (4)$$

$$\mathbf{\Pi} = \frac{1}{4\pi c} \left(\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} + \nabla \phi \right) \quad (5)$$

である。 $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ の共役運動量 $\mathbf{\Pi}(\mathbf{r})$ は $-\mathbf{E}(\mathbf{r})/4\pi c$ であることに注意したい、ハミルトニアンは

2009年1月29日受理

* 豊田理化学研究所フェロー

$$\begin{aligned}
H &= \sum_l \mathbf{p}_l \cdot \mathbf{v}_l + \frac{1}{4\pi c} \int d\mathbf{r} \left(\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} + \nabla \phi \right) \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} - L, \\
&= \sum_l \frac{m_l v_l^2}{2} \\
&\quad + \frac{1}{8\pi} \int d\mathbf{r} \left\{ \left(\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} + \nabla \phi \right)^2 + (\nabla \times \mathbf{A})^2 \right\} \quad (6)
\end{aligned}$$

となる. この段階ではゲージは決めていない. 最後の式の右辺第2項は電磁場のエネルギーであるが, これは縦電場のエネルギーと横電磁場のエネルギーの和に書ける. その縦成分だけを書き直すと

$$\begin{aligned}
H_{\text{EM}}^{(L)} &= \frac{1}{8\pi} \int d\mathbf{r} \mathbf{E}^{(L)}(\mathbf{r})^2 \\
&= -\frac{1}{8\pi} \int d\mathbf{r} \nabla \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \cdot \mathbf{E}^{(L)}(\mathbf{r}) \\
&= \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \\
&= \frac{1}{2} \sum_l \sum_{l'} \frac{e_l e_{l'}}{|\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_{l'}|} \quad (7) \\
&= U_C \quad (8)
\end{aligned}$$

のように, 荷電粒子のクーロン相互作用 U_C に書き換えられる. この変形では電荷のガウス法則 $\nabla \cdot \mathbf{E}^{(L)} = 4\pi\rho$ とその解

$$\mathbf{E}^{(L)}(\mathbf{r}) = -\nabla \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}, \quad (9)$$

および電荷密度の粒子描像表示

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_l e_l \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_l) \quad (10)$$

を用いた. この結果を用いると, ハミルトニアンは

$$\begin{aligned}
H &= \sum_l \frac{1}{2m_l} \left\{ \mathbf{p}_l - \frac{e_l}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_l) \right\}^2 + U_C \\
&\quad + \frac{1}{8\pi} \int d\mathbf{r} [\{4\pi c \mathbf{\Pi}^{(T)}(\mathbf{r})\}^2 + \{ \nabla \times \mathbf{A}^{(T)}(\mathbf{r}) \}^2] \quad (11)
\end{aligned}$$

となる. 電磁場のエネルギーは(電磁場の正準変数の)横成分だけで表わされるが, 運動エネルギー項の中の \mathbf{A} は一般に縦横両成分を持っている. この導出はゲージによらないことを注意しておく. 物質(荷電粒子)は質量と電荷で特徴づけられているから「(質量で決まる)運動エネルギーと(電荷で決まる)クーロンポテンシャルの和」を物質のエネルギーとすることは自然な定義で, 物質のハミルトニアンは

$$H_{0(L)} = \sum_l \frac{\mathbf{p}_l^2}{2m_l} + U_C, \quad (12)$$

相互作用項は(11)の右辺第一項を展開して得られる \mathbf{A} の一次, 二次の項になる. その線形項は

$$H_{\text{int(L)}} = -\frac{1}{c} \int d\mathbf{r} \mathbf{J}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}) \quad (13)$$

と書くことができる.

この段階でゲージの選択をするならば, なるべく簡単なものとしてクーロンゲージを採用するのがよい, というのがこれまで筆者が(一般にも多くの研究者が)用いてきたやり方である. これまでの筆者の記述では, 上記の中間段階を省略して, クーロンゲージで書けばハミルトニアン(11)が得られる, という形になっていたが, 厳密な理屈としては「ゲージの選択と物質ハミルトニアンの定義は独立である」ことを意識しておくべきである.

相対論的補正が必要ならば, $H_{0(L)}$ にスピン軌道相互作用, 質量速度項, Darwin 項を加え, $H_{\text{int(L)}}$ にスピン Zeeman 項を加えておけばよい, という事は前回の報告のとおりである.

3. 相互作用ハミルトニアンを \mathbf{E} と \mathbf{H} で書く厳密論は可能か?

前回示した一般論では, 電磁場の変数はベクトルポテンシャルで, それにตอบสนองする物質の変数は電流密度で表された. 感受率も $\mathbf{J} = \chi_{\text{em}} \mathbf{A}$ で定義される χ_{em} が1つあれば(電気分極・磁気分極およびその間の干渉効果を含む)完全に一般的な線形応答が記述されることを示した. この感受率と通常の感受率 χ_e, χ_m の関係を論じたが, その議論が不十分だったので, この節ではその議論を完結させる.

解析力学では最小作用の原理によって力学変数の運動が決められるが, その際作用を定義するラグランジアンと運動は一对一の関係ではない. 一般に, ラグランジアンに(一般化座標の)任意の関数の時間全微分を加えても, 作用積分の変分には影響を与えない. 従って一つの物理的運動には無数のラグランジアンが対応する. これは, 同じ運動をさまざまな力学変数のセットによって議論することに相当する.

そこで, この一般論を用いて, \mathbf{A}, \mathbf{J} によって記述してきたこれまでの理論形式を「別の電磁場変数」で書き換えることを考えよう. このような書き換えとして Power-Zienau-Wooley (PZW) 変換⁴⁵⁾

$$L \rightarrow L' = L + dF/dt, \quad (14)$$

$$F = -\frac{1}{c} \int d\mathbf{r} \mathbf{P}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t), \quad (15)$$

を考察する ($\mathbf{P}(\mathbf{r})$ は電気分極). 物質系は電気的には中性 ($\nabla \cdot \mathbf{P} = -\rho$) とし, クーロンゲージ ($\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$) を用いる. L の中の相互作用項 $\int d\mathbf{r} \mathbf{J} \cdot \mathbf{A}$ と dF/dt を加えたものは

$$\frac{1}{c} \int d\mathbf{r} \mathbf{J}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}) + \frac{dF}{dt} = \int d\mathbf{r} [\mathbf{M} \cdot \mathbf{B} + \mathbf{P} \cdot \mathbf{E}^{(T)}] \quad (16)$$

のように \mathbf{B} と \mathbf{E} で書かれる. これを導くには

$$\mathbf{J} = \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} + c \nabla \times \mathbf{M}, \quad (17)$$

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}, \quad \mathbf{E}^{(T)} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \quad (18)$$

を用いた. (軌道) 磁化 $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ の定義は

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = \int_0^1 u du \sum_i e_i \mathbf{r}_i \times \mathbf{v}_i \delta(\mathbf{r} - u\mathbf{r}_i). \quad (19)$$

なので⁵⁾, 磁場との内積は以下ようになる.

$$\int d\mathbf{r} \mathbf{M} \cdot \mathbf{B} = \int_0^1 u du \sum_i e_i \{ \mathbf{B}(u\mathbf{r}_i) \times \mathbf{r}_i \} \cdot \mathbf{v}_i. \quad (20)$$

新しいラグランジアンは

$$L' = \sum_i \frac{m_i \mathbf{v}_i^2}{2} - U_C + \int d\mathbf{r} [\mathbf{M} \cdot \mathbf{B} + \mathbf{P} \cdot \mathbf{E}^{(T)}] + \frac{1}{8\pi} \int d\mathbf{r} [\{\mathbf{E}^{(T)}\}^2 - \mathbf{B}^2]. \quad (21)$$

である⁵⁾. このラグランジアンに対する座標 \mathbf{r}_i , $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ の共役運動量 $\partial L' / \partial \mathbf{v}_i$, $\partial L' / \partial \dot{\mathbf{A}}$, ($\dot{\mathbf{A}} = \partial \mathbf{A} / \partial t$) は

$$\tilde{\mathbf{P}} = m_i \mathbf{v}_i + \int_0^1 u du e_i \mathbf{B}(u\mathbf{r}_i) \times \mathbf{r}_i \quad (22)$$

$$\tilde{\mathbf{\Pi}} = -\frac{1}{4\pi c} (\mathbf{E}^{(T)} + 4\pi \mathbf{P}^{(T)}) = -\frac{1}{4\pi c} \mathbf{D}^{(T)} \quad (23)$$

となるので, これに対応する新しいハミルトニアンは

$$H_{L'} = \sum_i \tilde{\mathbf{P}}_i \cdot \mathbf{v}_i + \int d\mathbf{r} \tilde{\mathbf{\Pi}}(\mathbf{r}) \cdot \dot{\mathbf{A}}(\mathbf{r}) - L' \quad (24)$$

$$= H_{0(L')} + H_{R(L')} + H_{\text{int}(L')}, \quad (25)$$

$$H_{0(L')} = \sum_i \frac{\tilde{\mathbf{p}}_i^2}{2m_i} + U_C + 2\pi \int d\mathbf{r} \{\mathbf{P}^{(T)}\}^2, \quad (26)$$

$$H_{R(L')} = \frac{1}{8\pi} \int d\mathbf{r} [\{\mathbf{D}^{(T)}\}^2 + \mathbf{B}^2], \quad (27)$$

$$H_{\text{int}(L')} = - \int d\mathbf{r} [\mathbf{M} \cdot \mathbf{B} + \mathbf{P}^{(T)} \cdot \mathbf{D}^{(T)}] + \sum_i \frac{e_i^2}{2m_i} \left[\int_0^1 u du \mathbf{B}(u\mathbf{r}_i) \times \mathbf{r}_i \right]^2 \quad (28)$$

のように計算される. ここで, $H_{0(L')}$ は物質系のハミルトニアン, $H_{R(L')}$ は輻射場 (横波電磁場) のハミルトニアン, $H_{\text{int}(L')}$ は (1 次および 2 次の) 相互作用ハミルトニアンである. ここで注目すべきことは, 線形相互作用が $-\int d\mathbf{r} [\mathbf{M} \cdot \mathbf{B} + \mathbf{P}^{(T)} \cdot \mathbf{D}^{(T)}]$, のように, \mathbf{B} と \mathbf{D} で書かれていることと, 物質系のハミルトニアンが標準形 $H_{0(L)}$ と比べて $2\pi \int d\mathbf{r} \{\mathbf{P}^{(T)}\}^2$ という付加項をもっていることである. この線形相互作用において, $\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}$ や $\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi \mathbf{M}$ という関係を用いれば,

$$H_{\text{int}(L')}^{(1)} = - \int d\mathbf{r} (\mathbf{M} \cdot \mathbf{B} + \mathbf{P}^{(T)} \cdot \mathbf{D}^{(T)}) \quad (29)$$

$$= - \int d\mathbf{r} (\mathbf{M} \cdot \mathbf{H} + \mathbf{P}^{(T)} \cdot \mathbf{E}^{(T)})$$

$$- 4\pi \int d\mathbf{r} [\mathbf{M}^2 + \{\mathbf{P}^{(T)}\}^2] \quad (30)$$

のように, \mathbf{E} と \mathbf{H} の線形項として書き直すことができそうにも見える. その場合, おつりの項 $-4\pi \int d\mathbf{r} [\mathbf{M}^2 + \{\mathbf{P}^{(T)}\}^2]$ を物質ハミルトニアンに繰り入れる必要があるが, $H_{0(L)}$ と比べて $-\pi \int d\mathbf{r} [4\mathbf{M}^2 + 2\{\mathbf{P}^{(T)}\}^2]$ というような付加的な項が現れる. これが物質系のエネルギーを表すのに必要かつ理解しやすい量なのかは疑問が残る. さらにこの場合 \mathbf{E} と \mathbf{H} は正準運動量に比例する量ではないので, 第二量子化したときに線形相互作用が生成消滅演算子の一次の項だけでは書けなくなるという状況が生じる. 従ってこのような変形に基づく相互作用の書き換えは QED とのつながりという点でも問題があるだろう

結局, 長年使われてきた $\mathbf{P} = \chi_e \mathbf{E}$ や $\mathbf{M} = \chi_m \mathbf{H}$ という関係式やそこに含まれる感受率 χ_e , χ_m を第一原理から基礎付ける理論は, $\mathbf{J} = \chi_{\text{em}} \mathbf{A}$ だけを用いる理論に比べて不完全であるという結論になる.

4. スピンゼーマン項の寄与

前回の報告書に与えた感受率 $\chi_{\text{em}}(\mathbf{k}, \omega)$ の形は相対論的補正項も含む一般的なものであるが, 線形相互作用に含まれるスピンゼーマン項の波数依存性をあらわには議論していなかったため, その点をここで修正しておく. ラグランジアンは標準形を用いるが添字 L は省略する.

微視的な誘起電流密度とベクトルポテンシャルを関係付ける構成方程式は, 物質系のハミルトニアン H_0 と相互作用ハミルトニアン H_{int} を用いて時間に依存する摂動の一次の項から

$$\tilde{\mathbf{I}}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{V}{c} \sum_{\nu} \sum_{\mathbf{k}'} [\tilde{g}_{\nu}(\omega) \tilde{\mathbf{I}}_{0\nu}(\mathbf{k}) \tilde{\mathbf{I}}_{\nu 0}(-\mathbf{k}') + \tilde{h}_{\nu}(\omega) \tilde{\mathbf{I}}_{\nu 0}(\mathbf{k}) \tilde{\mathbf{I}}_{0\nu}(-\mathbf{k}')] \cdot \tilde{\mathbf{A}}(\mathbf{k}') \quad (31)$$

のように求められる. $\tilde{g}_{\nu}(\omega)$, $\tilde{h}_{\nu}(\omega)$ はそれぞれ共鳴・反共鳴のエネルギー因子 ($E_{\nu 0} - \hbar\omega - i0^+$), ($E_{\nu 0} + \hbar\omega + i0^+$) を分母に持つ係数に基底状態の電子密度の寄与を加えたものである¹⁾. 物質のハミルトニアンは粒子の運動エネルギーとクーロンポテンシャルの和 (に相対論的補正 H_{rc} を加えたもの)

$$H_0 = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + U_C + H_{\text{rc}} \quad (32)$$

で, 線形相互作用は

$$H_{\text{int}} = -\frac{1}{c} \int d\mathbf{r} \mathbf{I}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t), \quad (33)$$

である。電流密度の演算子は (軌道磁化の寄与とスピン磁化 $\mathbf{M}_{\text{spin}}(\mathbf{r})$ の寄与を加えた) $\mathbf{I} = \mathbf{J}_0 + \mathbf{J}_{\text{spin}}$ で、

$$\mathbf{J}_0(\mathbf{r}) = \sum_l \frac{e_l}{2m_l} [\mathbf{p}_l \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_l) + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_l) \mathbf{p}_l], \quad (34)$$

$$\mathbf{J}_{\text{spin}}(\mathbf{r}) = c \nabla \times \mathbf{M}_{\text{spin}}(\mathbf{r}), \quad (35)$$

$$\mathbf{M}_{\text{spin}}(\mathbf{r}) = \sum_l \beta_l \mathbf{s}_l \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_l) \quad (36)$$

である。微視的な構成方程式に長波長近似を加えるために、まず電流密度の \mathbf{k} フーリエ成分

$$\tilde{\mathbf{I}}(\mathbf{k}) = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \{ \mathbf{J}_0 + c \nabla \times \mathbf{M}_{\text{spin}} \} \quad (37)$$

$$= \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} [\mathbf{J}_0(\mathbf{r}) - i\mathbf{k} \times \mathbf{M}_{\text{spin}}(\mathbf{r})] \quad (38)$$

を (各量子遷移ごとに決まる中心座標 $\tilde{\mathbf{r}}$ のまわりに) Taylor 展開して \mathbf{k} の 1 次項までとれば、

$$\tilde{\mathbf{I}}_{\mu\nu}(\mathbf{k}) = \frac{\exp(-i\mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{r}})}{V} [\tilde{\mathbf{J}}_{\mu\nu} + i\mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{Q}}_{\mu\nu} - i\mathbf{k} \times \tilde{\mathbf{M}}_{\mu\nu}], \quad (39)$$

$$\tilde{\mathbf{J}}_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r} \langle \mu | \mathbf{J}_0(\mathbf{r}) | \nu \rangle, \quad (40)$$

$$\tilde{\mathbf{Q}}_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r} (\mathbf{r} - \tilde{\mathbf{r}}) \langle \mu | \mathbf{J}_0(\mathbf{r}) | \nu \rangle, \quad (41)$$

$$\tilde{\mathbf{M}}_{\mu\nu} = c \int d\mathbf{r} \langle \mu | \mathbf{M}_{\text{spin}}(\mathbf{r}) | \nu \rangle \quad (42)$$

となる。 $O(k^1)$ の項をまとめて

$$\tilde{\mathbf{R}}_{\mu\nu}(\hat{\mathbf{k}}) = \hat{\mathbf{k}} \cdot \tilde{\mathbf{Q}}_{0\nu} - \hat{\mathbf{k}} \times \tilde{\mathbf{M}}_{0\nu}, \quad (43)$$

$$\hat{\mathbf{k}} = \mathbf{k} / |\mathbf{k}|, \quad (44)$$

と表せば、入射波数と出射波数は等しい (巨視的平均をした媒質は一様) と仮定して、

$$\chi_{\text{em}}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{V_C} \sum_{\nu} [\tilde{g}_{\nu}(\omega) (\tilde{\mathbf{J}}_{0\nu} + i\mathbf{k} \tilde{\mathbf{R}}_{0\nu}) (\tilde{\mathbf{J}}_{\nu 0} - i\mathbf{k} \tilde{\mathbf{R}}_{\nu 0}) + \tilde{h}_{\nu}(\omega) (\tilde{\mathbf{J}}_{\nu 0} + i\mathbf{k} \tilde{\mathbf{R}}_{\nu 0}) (\tilde{\mathbf{J}}_{0\nu} - i\mathbf{k} \tilde{\mathbf{R}}_{0\nu})] \quad (45)$$

が得られる。ここに含まれる 3 つの因子のうち、 $\tilde{\mathbf{J}}_{\mu\nu}$ は電気分極の寄与、 $\tilde{\mathbf{Q}}_{\mu\nu}$ は軌道磁化の寄与、 $\tilde{\mathbf{M}}_{\mu\nu}$ はスピン磁化の寄与を表している。前回の報告では $\tilde{\mathbf{M}}_{\mu\nu}$ の寄与が $\tilde{\mathbf{J}}_{\mu\nu}$ に含まれていて、その波数依存性が見える形になっていなかった。上記の修正によって電気分極が $O(k^0)$ 、軌道およびスピン磁気分極が $O(k^1)$ の波数依存性を持つという形があらわになった。

5. 新旧理論を判別する実験

前回の報告では、磁気感受率としては従来型の $\chi_{\text{m}}(\mathbf{M} = \chi_{\text{m}}\mathbf{H})$ ではなく、 $\mathbf{M} = \chi_{\text{B}}\mathbf{B}$ で定義される χ_{B} が正しいとして、両者の違いを検証する実験を提案したが、

前節の議論によると (厳密な理論としては) \mathbf{E} と \mathbf{H} で相互作用を書くと物質ハミルトニアンが通常の形 H_0 にならないことが分かるので、この提案はむしろ従来型理論と新しい単一感受率理論とを判別するための実験として提案し直すほうがよい。

従来型の巨視的 M-eqs では分散方程式 $(ck/\omega)^2 = \epsilon\mu$ が媒質中の電磁波を記述するのに対して、筆者の提案する新しい巨視的方程式では $(ck/\omega)^2 = 1 + (4\pi c/\omega^2)\chi_{\text{em}}$ が分散方程式になる。 χ_{em} は全ての物質励起のエネルギーを 1 位の極とする関数の和で、それらの留数は電気双極子遷移、磁気双極子遷移、... およびそれらの干渉項などを含んでいる。一方、 ϵ , μ はそれぞれ電気双極子遷移、磁気双極子遷移のエネルギーを 1 位の極とする関数である。両者の比較が出来るのは電気双極子遷移と磁気双極子遷移の干渉が生じない非キラル系の場合であろう。この場合、 $\chi_{\text{em}}(\mathbf{k}, \omega)$ は次のような $O(k^0)$ と $O(k^2)$ の項の和で、それぞれは電気双極子遷移と磁気双極子遷移 (+電気 4 重極子遷移) の寄与を表している。

$$\chi_{\text{em}} = \chi_{\text{em}0} + k^2 \chi_{\text{em}2} \quad (46)$$

$$\chi_{\text{em}0} = \frac{1}{V_C} \sum_{\nu} [\tilde{g}_{\nu}(\omega) \tilde{\mathbf{J}}_{\nu 0} \tilde{\mathbf{J}}_{\nu 0} + \tilde{h}_{\nu}(\omega) \tilde{\mathbf{J}}_{\nu 0} \tilde{\mathbf{J}}_{0\nu}] \quad (47)$$

$$\chi_{\text{em}2} = \frac{1}{V_C} \sum_{\nu} [\tilde{g}_{\nu}(\omega) \tilde{\mathbf{R}}_{0\nu} \tilde{\mathbf{R}}_{\nu 0} + \tilde{h}_{\nu}(\omega) \tilde{\mathbf{R}}_{\nu 0} \tilde{\mathbf{R}}_{0\nu}] \quad (48)$$

ここで簡単のために

$$\tilde{\chi}_{\text{e}} = \frac{c}{\omega^2} \chi_{\text{em}0}, \quad \tilde{\chi}_{\text{m}} = \frac{1}{c} \chi_{\text{em}2} \quad (49)$$

と書くと、分散方程式 $(ck/\omega)^2 = 1 + (4\pi c/\omega^2)\chi_{\text{em}}$ は

$$\left(\frac{ck}{\omega} \right)^2 = \frac{1 + 4\pi\tilde{\chi}_{\text{e}}}{1 + 4\pi\tilde{\chi}_{\text{m}}} \quad (50)$$

のように書き換えられる。一方従来型の分散方程式は

$$\left(\frac{ck}{\omega} \right)^2 = (1 + 4\pi\chi_{\text{e}})(1 + 4\pi\chi_{\text{m}}) \quad (51)$$

だから、両者の違いは磁気感受率の寄与が積として現れるか、商として現れるかという点に集約される。

この違いを簡単に見る実験は、前に提案したものと同じで、「実効的な誘電率が負であるような周波数領域に磁気遷移の共鳴が重なっている物質系の垂直入射の反射スペクトルを測定し、共鳴エネルギーが全反射域に現れる透過窓の高・低エネルギー端のどちらに対応するかを観る」というだけである。このような物質は左手系の分散を作り出すもので、分散方程式の右辺が正になる周波数領域に負の屈折率 (正の波数に対して群速度が負になる分枝) を持つ伝播波の解が現れる。この提案では

$$\epsilon_{\text{b}} = 1 + 4\pi\chi_{\text{e}} < 0 \quad (1 + 4\pi\tilde{\chi}_{\text{e}} < 0) \quad (52)$$

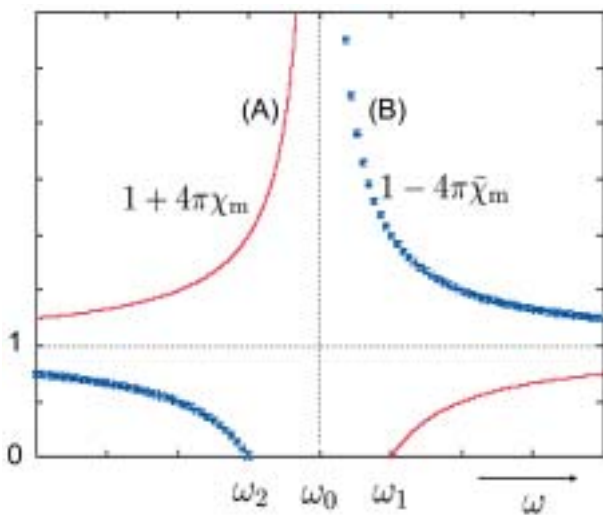


図 1. ω の関数として $1 \pm 4\pi\chi_m$ をプロットしたもの. 縦軸のゼロを横切る点 ω_1, ω_2 がそれぞれの考え方における透過窓の上限または下限を与える.

を仮定しているから, 伝播波の解が存在するための条件は

$$1 + 4\pi\chi_m < 0 \quad (1 - 4\pi\bar{\chi}_m < 0) \quad (53)$$

である. それぞれの磁気感受率 $\chi_m, \bar{\chi}_m$ を

$$\frac{b}{\omega_0 - \omega - i0^+} \quad (54)$$

のような共鳴形に置くと, 図 1 から分かるように $1 + 4\pi\chi_m < 0$ を満たす ω は $\omega_0 < \omega < \omega_1$ であるのに対して $1 - 4\pi\bar{\chi}_m < 0$ を満たす ω は $\omega_2 < \omega < \omega_0$ である.

ただし $\omega_1, (\omega_2)$ は

$$1 + 4\pi\chi_m = 0 \quad (1 - 4\pi\bar{\chi}_m = 0) \quad (55)$$

を満たす振動数 ($\omega_2 < \omega_0 < \omega_1$) である (図 1 参照). 従って, 全反射域に生じる透過窓は従来形では $[\omega_0, \omega_1]$ の範囲 (共鳴の高エネルギー側), 新しい考え方では $[\omega_2, \omega_0]$ (共鳴の低エネルギー側) の範囲になる. 磁気共鳴遷移が存在することで透過窓が開くところはどちらも同じであるが, 磁気遷移の共鳴周波数 ω_0 が透過窓の高・低周波数側のどちらに現れるかという点で 2 つのアプローチは正反対の結果を与える. 両者のスペクトルの違いは図 2 のようになる¹⁾.

これは物質さえ用意できればきわめて単純な測定であり, 結果の解釈も容易である. このような物質系としては, 例えば「実効的な誘電率がマイクロ波域で負になる媒質をプラスチック板と金属円盤などで作り (誘電率が負になるようにするだけで, 磁気共鳴は作りこまない), その隙間を素性のよく分かったスピン共鳴物質で埋めたもの」などが考えられる. 通常のスピン共鳴はマイクロ波域で観測されてきたから, この組み合わせは電気・磁

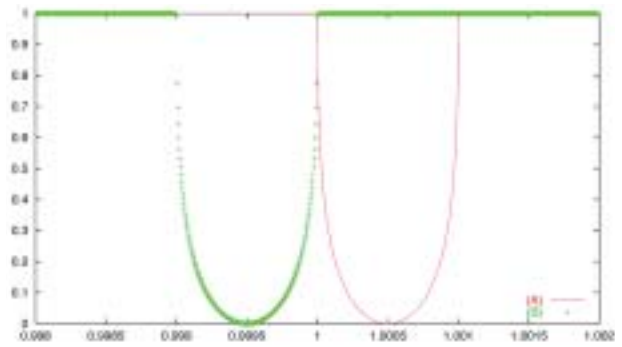


図 2. 反射スペクトルの透過窓. 横軸の振動数は ω/ω_0 のように規格化してある. どちらの場合も 1 つの透過窓ができるが, $\omega/\omega_0 = 1$ のどちら側に行けるかが異なる. 計算に用いたパラメータは $\epsilon_0 = -1, 4\pi b/\omega_0 = 0.001$.

気分極のどちらの観測にも適しているであろう. スピン共鳴物質の濃度を加減すれば透過窓の幅が変化するので, 共鳴の幅より透過窓の幅が大きくなるように濃度を与えれば, 共鳴エネルギーが透過窓のどちらに現れるかを容易に観測できる.

6. 共鳴 X 線回折理論への拡張

前回報告の理論展開において, 微視的応答理論に長波長近似を加えて得られる媒質は巨視的に一様であると仮定した. これは必ずしも一般的な状況を表す仮定ではなく, 巨視的ではあっても非一様であったり, 連続的な並進対称がない場合も十分に考えることができる. そのような場合の一つとして, 巨視的平均化の後に得られる媒質が周期格子になっているとすると, そこから得られる構成方程式は, 入射電磁波が逆格子ベクトルだけ波数の異なる電流密度を誘起する過程を表している. この電流密度が放射する電磁波は入射電磁波がブラッグ散乱されたものを表すので, 結晶の X 線回折が記述されることになる. 長波長近似しても格子構造が残るということは長波長近似する量子遷移が格子間隔より小さい空間に局在しているということだから, 上述のシナリオが成り立つのは注目する遷移で生じる誘起電流密度がよく局在している内殻からの遷移である. その意味でこのような理論の拡張が当てはまるのは内殻の共鳴 X 線回折である. 特に, E1 遷移と M1(+E2) 遷移が混ざり合うキラル物質系の共鳴 X 線回折を記述する理論として役に立つ.

最近右手水晶と左手水晶の違いを識別する実験が共鳴 Bragg 散乱によって行われた⁶⁾. 通常の Bragg 散乱では識別不可能とされていたが, 共鳴条件下で禁制ビームに注目することによりその違いが見出された. この結果を解釈するためには Si 原子の内殻準位からの共鳴遷移において, キラル対称のために E1 遷移と M1(+E2) 遷移が混ざりあっていることを正しく評価する必要があるが, 報告された段階では明確な理論にはなっていない. 内殻状態は非常に局在しているから共鳴的に誘起される電流

密度もよく局在していると考えられる. 従って, その寄与を (座標の関数である) 電流密度そのものではなく, 多重極展開した E1, M1, E2, などの (低次の) 能率で表すことができる. つまり, 適切な構成方程式による巨視的 M-eq で取り扱えたと予想される. それに対応できる形式は前回報告した定式化を中間段階で「Bragg 散乱を含む方向に拡張する」ことで容易に得られることをこの節で示す. (前回の報告で示したように, キラル対称を扱うときに従来用いられてきた Drude-Born-Fedorov 方程式⁷⁾に基づく現象論は共鳴点で正しい振る舞いを示さないで, 共鳴 Bragg 散乱に拡張することは不適切である.)

共鳴 Bragg 散乱を記述するには「波数 \mathbf{k} の電磁波が入射したとき共鳴的に誘起される電流密度の $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ 成分を与える構成方程式 (\mathbf{G} は逆格子ベクトル)」が計算できればよい. このような形式の理論を定式化するには, 長波長近似する前の微視的な誘起電流密度の表式から出発するのが適切であろう. この表式は物質系の任意のミクロな構造を記述しており, 周期構造があっても問題ない.

まず, 微視的な誘起電流密度のうち $\langle 0|\hat{N}(\mathbf{r})|0\rangle$ に比例する項は共鳴効果を持たないので無視することに注意する. さらに, X 線振動数 ω に対して, 全ての励起準位のうち共鳴条件 $E_{\nu_0} - \hbar\omega \approx 0$ を満たす少数個の準位 $\{\nu\}$ だけを残して他の励起状態は無視する. 和の指標 ν は原子内の準位を表す量子数だけでなく, 励起される原子の位置も含んでいるので, 結晶格子中の共鳴原子の位置 \mathbf{r} があらわに見えるように $\nu = (\nu, \mathbf{r})$ と書き換え, 以後 ν, μ 等は原子内の少数個の励起だけを表すものとする. 上記の水晶の実験⁹⁾では, “ $\mu 0$ ” は Si 原子の 1s-3p 遷移に対応するが, 結晶中であるから, 3p 終状態には 3s, 3d 状態や周囲の O 原子の 2s, 2p 状態などの混成も考慮する必要がある. また \mathbf{r} は右・左水晶の中での Si 原子の位置である. 禁制ビームを持つような結晶では副格子が存在するから, \mathbf{r} を Bravais 格子ベクトル \mathbf{u} と単位胞内の副格子位置を表すベクトル $\boldsymbol{\tau}$ によって $\mathbf{r} = \mathbf{u} + \boldsymbol{\tau}$ と表す.

このような近似をすると, 共鳴過程を記述する際の微視的感受率として次の表式を得る.

$$\chi_{\text{em}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \frac{1}{c} \sum_{\mu} \sum_{\mathbf{r}} g_{\mu}(\omega) \mathbf{I}_{0\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \mathbf{I}_{\mu 0}(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \quad (56)$$

反共鳴のエネルギー分母を持つ h_{ν} の項は共鳴から遠いので無視した. これを用いて微視的構成方程式の (\mathbf{k}, ω) フーリエ成分を書く

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{I}}(\mathbf{k}, \omega) &= \frac{1}{Vc} \sum_{\mu} \sum_{\mathbf{r}} \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}] g_{\mu}(\omega) \\ &\quad \times \hat{\mathbf{I}}_{0\mu, \tau}(\mathbf{k}) \sum_{\mathbf{k}'} \hat{\mathbf{I}}_{\mu 0, \tau}(-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{A}(\mathbf{k}', \omega) \end{aligned} \quad (57)$$

となる. ここでは $\mathbf{I}_{\nu\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ のフーリエ成分を計算するときに次のような置き換えを行った.

$$\begin{aligned} &\int d\mathbf{r} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \mathbf{I}_{\nu\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \\ &= \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}') \int d\mathbf{r}' \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}') \mathbf{I}_{\nu\mu, \tau}(\mathbf{r}') \\ &= \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}') \hat{\mathbf{I}}_{\nu\mu, \tau}(\mathbf{k}). \end{aligned} \quad (58)$$

副格子 ($\boldsymbol{\tau}$) ごとに同種原子でも環境が違うことを考慮して, 行列要素 $\mathbf{I}_{\nu\mu, \tau}(\mathbf{r})$ には添え字 $\boldsymbol{\tau}$ を付けてある.

微視的な M-eq と構成方程式に長波長近似を加えるということは, 両方程式から波数 k の小さい $\{\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{k}, \omega), \hat{\mathbf{I}}(\mathbf{k}, \omega)\}$ が満たす方程式のセットを抜き出すことである. 微視的 M-eq の (\mathbf{k}, ω) フーリエ成分は

$$\left(-\frac{\omega^2}{c^2} + k^2\right) \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{4\pi}{c} \hat{\mathbf{I}}_{\text{T}}(\mathbf{k}, \omega), \quad (59)$$

で, 見たところ何も変化はない. LWA の制約は, この方程式を満たす $\hat{\mathbf{A}}$ も $\hat{\mathbf{I}}$ も小さな \mathbf{k} を主成分にするということである. 微視的構成方程式に LWA を施すために, 行列要素 $\hat{\mathbf{I}}_{\nu\mu}(\mathbf{k})$ の Taylor 展開式 (39) を誘起電流密度の表式 (57) に代入すると

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{I}}(\mathbf{k}, \omega) &= \frac{1}{Vc} \sum_{\mu} \sum_{\mathbf{r}} \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}] \\ &\quad \times g_{\mu}(\omega) (\hat{\mathbf{J}}_{0\mu, \tau} + ik\hat{\mathbf{R}}_{0\mu, \tau}) \\ &\quad \times \sum_{\mathbf{k}'} (\hat{\mathbf{J}}_{\mu 0, \tau} - ik'\hat{\mathbf{R}}_{\mu 0, \tau}) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{k}', \omega) \end{aligned} \quad (60)$$

を得る. 今考えようとしているのは, 原子の内殻からの遷移を長波長近似した電気双極子・4重極子, 磁気双極子の周期配列である. 上の式で \mathbf{u} の格子和を行えば $\exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{u}) = 1$ であるから, 散乱光と入射光の波数ベクトルの差は任意の逆格子ベクトル $\{\mathbf{G}\}$ だけ異なることが許される. この電流密度は入射光によって物質中に誘起される電気双極子・4重極子, 磁気双極子の寄与及びそれらの干渉効果を含むことになる. 前に得た (一様媒質の) 巨視的感率の式は $\mathbf{k}' = \mathbf{k}$ としたもの ($\mathbf{G} = 0$) に相当する. これは LWA によって近似された媒質が巨視的に一様であると仮定したために許される近似である.

この電流密度を M-eq の右辺の源の項として使えば, 波数 \mathbf{k}' の入射波に対して波数 \mathbf{k} の散乱波振幅が計算される. すなわち, $\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k} = \mathbf{k}' + \mathbf{G}$ の Bragg 散乱が記述される. 与えられた入射 X 線に対して \mathbf{A} と \mathbf{I} をセルフコンシステントに解くことは動力的 X 線回折理論に相当し, 適当な逆格子ベクトルのセットを選んで $\{\mathbf{A}(\mathbf{k} + \mathbf{G})\}$ と $\{\mathbf{I}(\mathbf{k} + \mathbf{G})\}$ についての線形連立方程式を解くことになる. 上に与えた (59) と (60) はこれを実行するために十分な形を備えているから, 必要に応じてセルフコンシステント解を求めることはできる.

しかし多くの場合, 単純な一回散乱を計算すればよい

ので, (60) の中の $\mathbf{A}(\mathbf{k}')$ を入射 X 線の振幅 $\mathbf{A}_0(\mathbf{k}', \omega)$ で置き換えた

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{I}}_{\Gamma}(\mathbf{k}, \omega) &= \frac{1}{V_C} \sum_{\mu} \sum_{\tau} \exp[i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \boldsymbol{\tau}] \\ &\quad \times g_{\mu}(\omega) (\hat{\mathbf{I}}_{0\mu, \tau} + ik\hat{\mathbf{R}}_{\mu 0, \tau})_{\Gamma} \\ &\quad (\hat{\mathbf{I}}_{\mu 0, \tau} - ik'\hat{\mathbf{R}}_{\mu 0, \tau}) \cdot \mathbf{A}_0(\mathbf{k}', \omega) \end{aligned} \quad (61)$$

を源にした放射場を計算すれば (一回散乱による) Bragg 散乱波の振幅が得られる ($\mathbf{k}-\mathbf{k}' = \mathbf{G}$). ここで

$$(\hat{\mathbf{I}}_{0\mu, \tau} + ik\hat{\mathbf{R}}_{0\mu, \tau})_{\Gamma} = (\hat{\mathbf{I}}_{0\mu, \tau} + ik\hat{\mathbf{R}}_{0\mu, \tau}) \cdot (\mathbf{1} - \hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{k}}) \quad (62)$$

は行列要素 (ベクトル) の \mathbf{k} に対する横成分を表す. これを M-eq: $\mathbf{A}(\mathbf{k}, \omega) = [4\pi c/(\omega^2 - c^2 k^2)] \mathbf{I}_{\Gamma}(\mathbf{k}, \omega)$ に代入すれば共鳴散乱波の振幅が得られる.

この表式の一般性から, 初めに紹介した右・左水晶における共鳴 Bragg 散乱 (特に禁制ビーム強度の計算) の記述に適していることが予想される. Bragg 散乱の通常の記述では, 各平衡位置の原子による散乱波の重ね合わせが全体としての散乱波振幅を与える. もしこれらの原子が自由原子と同じ状態にあるとするならば, 上記の誘起電流密度の中で $O(k^0)$ の項

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{I}}_{\Gamma}(\mathbf{k}, \omega) &= \frac{1}{V_C} \sum_{\mu} \sum_{\tau} \exp[i\mathbf{G} \cdot \boldsymbol{\tau}] \\ &\quad \times g_{\mu}(\omega) \hat{\mathbf{I}}_{0\mu, \tau} \hat{\mathbf{I}}_{\mu 0, \tau} \cdot \mathbf{A}_0(\mathbf{k}', \omega) \end{aligned} \quad (63)$$

からの寄与は次のような禁制則を与える. 自由な原子では励起状態は球対称を持つから, E1 遷移を表す μ は 3 つの準位が縮退していて, それぞれの誘起電流密度は同じ大きさの直交する 3 つのベクトルからなる. これらの 3 つのベクトルの組み合わせで任意の直交する (別の) 3 つのベクトルを作ることができる. 従って μ の基底としては副格子ごとに異なる基底を取る必要はなく, どの副格子についても共通の向きを持った基底を取ってよいことになるので, 上記の行列要素 $\hat{\mathbf{I}}_{\mu 0, \tau}$ の τ 依存性を取り除いてよい. すると $\boldsymbol{\tau}$ に関する和は指数関数部分 \exp

$[i\mathbf{G} \cdot \boldsymbol{\tau}]$ にだけ及ぶことになるので, $\mathbf{G} = (2\pi/c) \times (0, 0, l)$, $l = 1, 2$ に対して $\boldsymbol{\tau} = (c/3)(0, 0, n)$ の和 ($n = 0, 1, 2$) をとるとゼロになる. 従って, $\mathbf{G} = (2\pi/c) (0, 0, l)$ $l = 1, 2$ などの回折ビームは強度ゼロの禁制ビームになる. 非共鳴の場合の禁制則も同様な考えで導かれる. この場合の散乱は原子の基底状態における電荷密度によって起こるから, この電荷密度を球対称に近似すれば副格子依存性は上記の指数関数因子に限られるので, $\boldsymbol{\tau}$ に関する和から同様な禁制則が導かれる.

このような禁制則を破る要素は, (i) 各原子が球対称から外れていること, (ii) 誘起電流密度の表式で $O(k^1)$, $O(k^2)$ の項の寄与が効いてくること, である. 特に $O(k^1)$ の項は E1 遷移と M1(+E2) 遷移の寄与が同じ原子励起状態の中に共存する状況, すなわちキラル対称性の存在を表しているので, この項が左水晶・右水晶の違いを表していると予想される. 現在この禁制則の破れを考慮して水晶の実験結果を再現できるかどうかの検討を行っている.

参考文献

- 1) 張 紀久夫, 豊田理研報告 **61** (2008) 69.
- 2) K. Cho, J. Phys. Condens. Matter **20** (2008) 175202.
- 3) K. Cho, *Optical Response of Nanostructures: Microscopic Nonlocal Theory*, (Springer, Heidelberg, 2003).
- 4) E. A. Power and S. Zienau, Philos. Trans. Roy. Soc. **A251** (1959) 427; R. G. Woolley, Proc. Roy. Soc. Lond. **A321** (1971) 557.
- 5) C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, and G. Grynberg, *Photons and Atoms*, Wiley Interscience, New York, (1989) Chap. IV. C.
- 6) Tanaka *et al.*, Phys. Rev. Lett. **100** (2008) 145502.
- 7) e.g., Y. B. Band, *Light and Matter*, Wiley, (2006) p. 142.