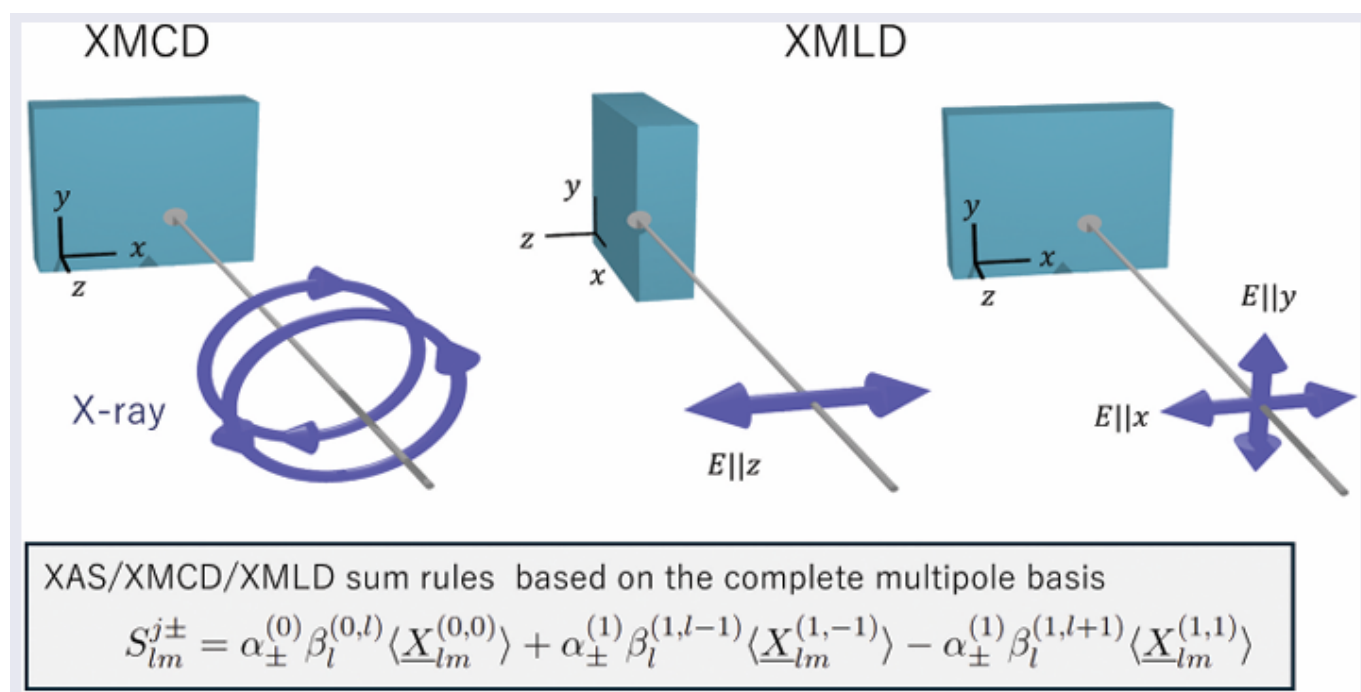


完全磁気多極子基底に基づくX線円二色性・線二色性の総和則

X線磁気円二色性（XMCD）とX線磁気線二色性（XMLD）の総和則は、吸収スペクトルをエネルギーで積分した量を、基底状態における角運動量・スピン・電荷（軌道占有）の異方性に結び付ける理論である。完全磁気多極子基底（complete magnetic multipole basis）を用いると、従来は混在して見えにくかった XAS/XMCD/XMLD の積分量を「スピンレス（ $s=0$ ）」と「スピフル（ $s=1$ ）」の多極子として同一の代数構造で整理され、反強磁性体や交替磁性におけるXMCD・XMLDの起源を同一の代数構造で扱えるようになる。



参考ドキュメント

1. Y. Yamasaki, Y. Ishii, N. Sasabe, Sci. Technol. Adv. Mater. 26, 2513217 (2025).
doi:10.1080/14686996.2025.2513217
2. B. T. Thole et al., Phys. Rev. Lett. 68, 1943 (1992). doi:10.1103/PhysRevLett.68.1943
3. J. Okabayashi, PF NEWS Vol.38 No.4 (2021) 磁気線二色性を用いた垂直磁気異方性の研究

0. 記号

- 電磁波
 - 入射光子エネルギー $\hbar\omega$
 - 偏光ベクトル ϵ
 - 右回り・左回り円偏光を $\epsilon = +, -$ と書く
 - 線偏光の方向を \mathbf{e} と書く（例： $\mathbf{e} \parallel z$ ）
- 電子状態
 - 初期状態（基底状態） $|g\rangle$
 - 終状態（励起状態） $|f\rangle$

- 電子数演算子や角運動量は基底状態平均 $\langle \dots \rangle \equiv \langle g | \dots | g \rangle$ を用いる
- 角運動量
 - 軌道角運動量 \mathbf{L} 、スピン角運動量 \mathbf{S}
 - 一電子の軌道量子数を l 、全角運動量を j とする
 - L_2, L_3 端ではコア軌道が $2p$ であり $l_c = 1$ 、 $j_c = 1/2, 3/2$ である
- スペクトル積分
 - 吸収係数 $\mu_\epsilon(\omega)$
 - エッジ領域でのエネルギー積分を $\int_{\text{edge}} d\omega$ と書く

1. 研究の狙い

従来の Thole–Carra 総和則は、 $L_{2,3}$ の円二色性の積分から軌道モーメント $\langle L_z \rangle$ と、スピンモーメントに磁気双極子項（anisotropic magnetic dipole）を加えた組 $\langle S_z \rangle + 7\langle T_z \rangle$ を抽出できることを示した。一方で近年、反強磁性体やアルターマグネットなど「巨視的磁化がゼロでも XMCD/XMLD が出る」系が増え、信号の起源を“磁化そのもの”から切り離して再分類する必要が生じた。

Y. Yamasaki ら（2025）は、吸収過程を スピン非反転（ $s=0$ ）と スピン反転（ $s=1$ ）に分解し、さらに j_\pm （内殻スピン軌道分裂した2本のエッジ）を 和／差で組み替えることで、スピンレス多極子とスピンプル多極子を選択的に取り出す枠組みを与えた。この整理により、XMCD/XMLD の積分が「どの（スピンレス／スピンプル）多極子演算子の期待値」を見ているかが明示化される。

2. X線吸収の出発点（E1遷移）

本章では、総和則の出発点である「吸収係数の定義」と「エッジ積分による演算子積への帰着」を、式の意味が追えるように段階的に記述する。ここで扱うのは電気双極子（E1）近似であり、空間的には一次（ r に一次）の相互作用のみを残す。

2.1 フェルミの黄金律

入射X線が物質に吸収される過程は、基底状態 $|g\rangle$ から励起状態 $|f\rangle$ への遷移として表される。時間依存摂動論の一次（線形応答）では、単位時間あたりの遷移確率 $W_{g \rightarrow f}$ はフェルミの黄金律に従う：

$$W_{g \rightarrow f}(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \hat{H}'(\omega) | g \rangle|^2 \delta(E_f - E_g - \hbar\omega).$$

ここで

- E_g, E_f はそれぞれ $|g\rangle, |f\rangle$ の固有エネルギーである。
- $\delta(E_f - E_g - \hbar\omega)$ はエネルギー保存を表し、「光子がもつエネルギー $\hbar\omega$ を吸収したときに到達できる終状態のみ」が寄与することを意味する。

吸収係数 $\mu_\epsilon(\omega)$ は、光の偏光状態 ϵ のもとでの吸収確率（あるいは吸収断面積）に比例する量として定義されるので、状態和をとって

$$\mu_{\epsilon}(\omega) \propto \sum_f |\langle f | \hat{T}_{\epsilon} | g \rangle|^2; \delta(E_f - E_g - \hbar\omega)$$

と書ける。ここで \hat{T}_{ϵ} は光と電子の相互作用（遷移）を与える演算子である。

E1（電気双極子）近似の遷移演算子

電磁場と電子の結合は一般に最小結合 ($\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} + e\mathbf{A}$) から導かれるが、X線吸収の総和則では、空間依存 $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ を長波長展開し、最初の非自明項（一次）として電気双極子項を取る。すると遷移演算子は

$$\hat{T}_{\epsilon} = \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r}$$

である。ここで

- \mathbf{r} は電子位置演算子であり、多電子系では和 $\mathbf{r} = \sum_i \mathbf{r}_i$ と理解する。
- $\boldsymbol{\epsilon}$ は偏光ベクトルであり、円偏光・線偏光の違いは $\boldsymbol{\epsilon}$ の成分の取り方として入る。

この形が重要なのは、 \hat{T}_{ϵ} がベクトル（階数1のテンソル）演算子であるため、後で角運動量代数により

$$1 \otimes 1 = 0 \oplus 1 \oplus 2$$

という分解（等方成分・円二色性成分・線二色性成分）が自然に現れるからである。

2.2 スペクトル積分と閉包関係

総和則で扱うのは「あるエッジ領域（例： L_2 や L_3 ）にわたる吸収強度の積分」である。そこで

$$I_{\epsilon} \equiv \int_{\text{edge}} d\omega; \mu_{\epsilon}(\omega)$$

を考える。 $\mu_{\epsilon}(\omega)$ の定義を代入して

$$I_{\epsilon} \propto \int_{\text{edge}} d\omega; \sum_f |\langle f | \hat{T}_{\epsilon} | g \rangle|^2, \delta(E_f - E_g - \hbar\omega).$$

ここで δ 関数の積分を明示する。一般に

$$\int d\omega \delta(E_f - E_g - \hbar\omega)$$

$$\frac{1}{\hbar}$$

であり、積分範囲がエッジ全体を十分に含むとき（寄与する $|f\rangle$ を取りこぼさないとき）に、終状態ごとの寄与がそのまま足し合わさる。比例定数をまとめると

$$I_{\epsilon} \propto \sum_f |\langle f | \hat{T}_{\epsilon} | g \rangle|^2.$$

この絶対値二乗をブラケットで書き直すと

$$|\langle f | \hat{T}_{\epsilon} | g \rangle|^2$$

$$|\langle g | \hat{T}_{\epsilon}^{\dagger} | f \rangle| |\langle f | \hat{T}_{\epsilon} | g \rangle|.$$

よって

$$I_{\epsilon} \propto \sum_f |\langle g | \hat{T}_{\epsilon}^{\dagger} | f \rangle \langle f | \hat{T}_{\epsilon} | g \rangle|.$$

ここで閉包関係（完全系）

$$\sum_f |f\rangle\langle f| = \hat{1}$$

を用いる。すると

$$I_{\epsilon} \propto \langle g | \hat{T}_{\epsilon}^{\dagger} \left(\sum_f |f\rangle\langle f| \right) \hat{T}_{\epsilon} | g \rangle$$

$$\langle g | \hat{T}_{\epsilon}^{\dagger} \hat{T}_{\epsilon} | g \rangle$$

が得られる。

この変形が意味すること

この式変形の物理的意味は次の通りである。

- スペクトルのエネルギー分布（どの ω に強度があるか）を捨てて、エッジ全体で積分すると「終状態の詳細」への依存が消え、基底状態期待値だけで書ける量に落ちる。
- その結果、実験で測れる積分強度 I_{ϵ} は、基底状態の演算子平均 $\langle \hat{T}_{\epsilon}^{\dagger} \hat{T}_{\epsilon} \rangle$ へと帰着する。
- 総和則は、 $\langle \hat{T}_{\epsilon}^{\dagger} \hat{T}_{\epsilon} \rangle$ を角運動量代数で分解し、 $\langle L_z \rangle$ や四極子期待値など「解釈可能な基底状態量」を右辺に出現させる手続きである。

次章へつながる形への書き換え

双極子演算子を球面テンソルで表すと ($M = 0, \pm 1$)

$$\hat{T}_{\epsilon}$$

$$\epsilon \cdot \mathbf{r}$$

$$\sum_{M=-1}^1 \epsilon_M \hat{T}_M \quad \hat{T}_{\epsilon}^{\dagger}$$

$$\sum_{M'=-1}^1 \epsilon_{M'}^* \hat{T}_{M'}^{\dagger}.$$

したがって

$$\hat{T}^{\dagger} \hat{T}$$

$$\sum_{M,M'} \epsilon_{M'}^* \epsilon_M \langle \hat{r}_{M'}^{\dagger} \hat{r}_M \rangle$$

よって積分強度は

$$I_{\epsilon} \propto \sum_{M,M'} \epsilon_{M'}^* \epsilon_M \langle \hat{r}_{M'}^{\dagger} \hat{r}_M \rangle$$

となる。

ここで \hat{r}_M は階数1テンソルであるから、演算子積 $\hat{r}^{\dagger} \otimes \hat{r}$ は角運動量加算により

$$1 \otimes 1 = 0 \oplus 1 \oplus 2$$

に分解される。すなわち、 I_{ϵ} の中には

- $K = 0$ 成分：等方吸収 (XAS)
- $K = 1$ 成分：擬ベクトル成分 (円二色性 XMCD)
- $K = 2$ 成分：二階テンソル成分 (線二色性 XMLD)

が必然的に現れる。以降の章では、この分解を $3j, 6j, 9j$ 記号を用いて厳密に行い、最終的に L_z, S_z 、四極子、異方性磁気双極子項などへ結び付ける。

3. 球面テンソルによる偏光の取り扱い

3.1 球面基底

ベクトル演算子 \mathbf{r} を球面成分 r_q ($q = 0, \pm 1$) で表す。

$$r_0 = z, \quad r_{\pm 1} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}}(x \pm iy)$$

同様に偏光ベクトルも球面成分 ϵ_q をもつ。すると

$$\hat{T}^{\dagger} \hat{T} = \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r} = \sum_{q=-1}^1 \epsilon_q r_q$$

である。

3.2 円偏光・線偏光

- 右回り円偏光 (入射方向を $+z$ とする)

$$\epsilon_+ : (\epsilon_{+1}, \epsilon_0, \epsilon_{-1}) = (1, 0, 0)$$

- 左回り円偏光

$$\epsilon_- : (\epsilon_{+1}, \epsilon_0, \epsilon_{-1}) = (0, 0, 1)$$

- 線偏光 $\mathbf{e} \parallel z$

$$(\epsilon_{+1}, \epsilon_0, \epsilon_{-1}) = (0, 1, 0)$$

- 線偏光 $\mathbf{e} \parallel x$

$$(\epsilon_{+1}, \epsilon_0, \epsilon_{-1}) = \left(-\frac{1}{\sqrt{2}}, 0, \frac{1}{\sqrt{2}} \right)$$

これにより、XMCD（円偏光差）とXMLD（線偏光差）は偏光テンソルの組合せとして統一的に扱える。

4. 角運動量代数での積分強度の分解

4.1 積分強度

先の式より、積分強度は

$$\int_{\text{edge}} d\omega; \mu_{\epsilon}(\omega) \propto \langle \hat{T}_{\epsilon}^{\dagger} \hat{T}_{\epsilon} \rangle$$

$$\sum_{q,q'} \epsilon_q^* \epsilon_{q'} \langle r_q^{\dagger} r_{q'} \rangle$$

である。

r_q は階数1の球面テンソルであり、テンソル積 $r^{\dagger} \otimes r$ は角運動量加算で

$$1 \otimes 1 = 0 \oplus 1 \oplus 2$$

に分解される。したがって

$$\langle r_q^{\dagger} r_{q'} \rangle$$

$$\sum_{K=0}^2 \sum_{Q=-K}^K C^{KQ}_{1q,1q'} \langle r^{\dagger}_{1q} r_{1q'} \rangle \otimes r^{(K)}_Q$$

が成り立つ ($C^{KQ}_{1q,1q'}$ はクレブシュ=ゴルダン係数)。

4.2 偏光テンソル

偏光側も同様に

$$P^{(K)}_Q(\epsilon) \equiv \sum_{q,q'} \epsilon_q^* \epsilon_{q'} C^{KQ}_{1q,1q'}$$

と定義すると

$$\int_{\text{edge}} d\omega; \mu_{\epsilon}(\omega) \propto \sum_{K,Q} P^{(K)}_Q(\epsilon) \langle r^{\dagger} \otimes r \rangle^{(K)}_Q$$

となる。ここで

- $K = 0$ は等方XAS
- $K = 1$ は円二色性（擬ベクトル）
- $K = 2$ は線二色性（四極子）

に対応する。

5. 角運動量代数による $P_{M'M}^{j_{\pm}}$ の展開

本章では、電気双極子（E1）遷移演算子 \hat{r}_M を角運動量代数で整理し、コア準位の jj 結合（ $j = l_c \pm \frac{1}{2}$ ）と価電子（ホール）側の基底を接続する。結論として、スペクトル積分に現れる一般係数 $P^{jj}_{\pm}_{M'M}$ は、 $3j \cdot 6j \cdot 9j$ 記号で表現でき、どの多極子成分が E1-XAS/XMCD/XMLD に現れるかが三角条件（選択則）として自動的に選別される。

5.1 コアと価電子の基底

コア（ jj 結合）基底

コア準位はスピン軌道相互作用により $j = l_c \pm \frac{1}{2}$ に分裂しているため、コア状態は

$$|l_c, \frac{1}{2}; j m_j\rangle, \quad j \in j_+ = l_c + \frac{1}{2}, j_- = l_c - \frac{1}{2}$$

で表す。

この jj 結合状態は、軌道とスピンの直積基底 $|l_c m_c\rangle |\frac{1}{2} \sigma\rangle$ ($\sigma = \pm \frac{1}{2}$) にクレブシュ-ゴルダン係数で展開できる：

$$|l_c, \frac{1}{2}; j m_j\rangle$$

$$\sum_{m_c, \sigma} C^{jj}_{m_j, l_c m_c, \frac{1}{2} \sigma} |l_c m_c\rangle |\frac{1}{2} \sigma\rangle.$$

価電子（ホール）側基底

価電子（ホール）側は、まず軌道とスピンを分けた直積基底

$$|l_v m, \frac{1}{2} \sigma\rangle \equiv |l_v m\rangle |\frac{1}{2} \sigma\rangle$$

を用いる（必要なら後で j_v を導入して再結合する）。

電気双極子遷移演算子

電気双極子（E1）演算子は軌道空間で階数1の球面テンソルであり、球面成分 $M = 0, \pm 1$ を用いて

$$\hat{r}_M$$

と書く。スピン空間には単位演算子として作用するため、E1ではスピンは保存される：

$$\langle \frac{1}{2} \sigma | \hat{1} | \frac{1}{2} \sigma_c \rangle = \delta_{\sigma, \sigma_c}.$$

したがって、E1遷移の全行列要素は

$$\langle l_v m, \frac{1}{2} \sigma | \hat{r}_M | l_c m_c, \frac{1}{2} \sigma_c \rangle$$

$$\langle l_v m | \hat{r} | l_c m_c \rangle, \delta_{\sigma, \sigma_c} \rangle$$

である。

軌道部分のウィグナー–エッカルト分解 (3j 記号)

軌道部分はウィグナー–エッカルト定理により

$$\langle l_v m | \hat{r} | l_c m_c \rangle$$

$$(-1)^{l_v - m}$$

$$(l_v \ 1 \ l_c \ -m \ M \ m_c)$$

$$\langle l_v | \hat{r} | l_c \rangle.$$

ここで $\langle l_v | \hat{r} | l_c \rangle$ は縮約行列要素であり、磁気量子数に依存しない。

コアの jj 結合基底への接続

求めたいのはコアの $|l_c, \frac{1}{2}; j m_j\rangle$ から価電子 $|l_v m, \frac{1}{2} \sigma\rangle$ への行列要素である。コア側を直積基底に展開すると

$$\langle l_v m, \frac{1}{2} \sigma | \hat{r} | l_c, \frac{1}{2} j m_j \rangle$$

$$\sum_{m_c, \sigma_c} C^{j m_j}_{l_c m_c, \frac{1}{2} \sigma_c} \langle l_v m | \hat{r} | l_c m_c \rangle, \delta_{\sigma, \sigma_c} \rangle$$

$\delta_{\sigma, \sigma_c}$ により $\sigma_c = \sigma$ が固定されるので

$$\langle l_v m, \frac{1}{2} \sigma | \hat{r} | l_c, \frac{1}{2} j m_j \rangle$$

$$\sum_{m_c} C^{j m_j}_{l_c m_c, \frac{1}{2} \sigma} (-1)^{l_v - m}$$

$$(l_v \ 1 \ l_c \ -m \ M \ m_c)$$

$$\langle l_v | \hat{r} | l_c \rangle.$$

この段階で、角運動量の幾何学は $3j$ と $C_{lm, \sigma}^{jm}$ の積として現れている。

価電子側も jj 結合で扱う場合 (6j 記号)

価電子側も j_v を導入して $|l_v, \frac{1}{2}; j_v m_v\rangle$ を用いると、全行列要素は

\$\$ \langle n_v \ l_v \ j_v \ m_v | \hat{r} | n_c \ l_c \ j_c \ m_c \rangle

$$(-1)^{j_v-m_v} \begin{pmatrix} j_v & 1 & j_c - m_v & q & m_c \end{pmatrix}$$

$$\langle n_v \ l_v \ j_v | \hat{r} | n_c \ l_c \ j_c \rangle$$

となる。

この縮約行列要素は、スピン $s = \frac{1}{2}$ を用いて

\$\$ \langle n_v \ l_v \ j_v | \hat{r} | n_c \ l_c \ j_c \rangle

$$(-1)^{l_v+\frac{1}{2}j_c+1} \sqrt{(2j_v+1)(2j_c+1)} \left\{ \begin{matrix} l_v & j_v & \frac{1}{2} \\ j_c & l_c & 1 \end{matrix} \right.$$

$$\left. \right\rangle \langle n_v \ l_v | \hat{r} | n_c \ l_c \rangle$$

と $6j$ 記号で表される。

さらに軌道縮約行列要素は、動径積分 $\langle n_v | r | n_c \rangle$ を用いて

\$\$ \langle n_v \ l_v | \hat{r} | n_c \ l_c \rangle

$$\langle n_v | r | n_c \rangle, (-1)^{l_v} \sqrt{(2l_v+1)(2l_c+1)} \begin{pmatrix} l_v & 1 & l_c & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

. \$\$

よって、エッジ全体の積分で動径積分が共通因子として括られると、残る係数は $3j \cdot 6j$ によって完全に決まる。

5.2 $3j$ 記号・ $6j$ 記号・ $9j$ 記号

$3j$ 記号とクレブシュ-ゴルダン係数

クレブシュ-ゴルダン係数と $3j$ 記号の関係は

\$\$ C^{\{JM\}}_{\{j_1 \ m_1, j_2 \ m_2\}}

$$(-1)^{j_1-j_2+M} \sqrt{2J+1} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m_1 & m_2 & -M \end{pmatrix}$$

. \$\$

$3j$ 記号が非零となるための条件として

$$m_1 + m_2 - M = 0, \qquad |j_1 - j_2| \leq J \leq j_1 + j_2$$

が必要であり、これが選択則（角運動量の三角条件）を与える。

6j 記号のRacah公式

6j 記号は結合順序の変更（再結合）を表す係数であり、Racah公式を明示すると

$$\begin{aligned} & \left\{ \begin{array}{ccccc} a & b & c & d & e & f \\ & & & & & \end{array} \right. \\ & \left. \begin{array}{ccccc} & & & & & \end{array} \right\} \end{aligned}$$

$$\frac{\Delta(a,b,c)\Delta(a,e,f)\Delta(d,b,f)\Delta(d,e,c)}{\Delta(a,b,c)\Delta(a,e,f)\Delta(d,b,f)\Delta(d,e,c)} \sum_z (-1)^z \frac{(z+1)!}{(z-a-b-c)!(z-a-e-f)!(z-d-b-f)!(z-d-e-c)!(a+b+d+e-z)!(a+c+d+f-z)!(b+c+e+f-z)!}.$$

ここで

$$\Delta(x,y,z)$$

$$\sqrt{\frac{(x+y-z)!(x-y+z)!(-x+y+z)!}{(x+y+z+1)!}}.$$

角運動量 a, b, \dots は整数または半整数であり、階乗 $x!$ は一般にはガンマ関数 $x! \equiv \Gamma(x + 1)$ として解釈するのが厳密である。実際に和 \sum_z に寄与するのは、分母の階乗の引数が非負となる z の範囲に限られるため、有限個の項のみが残る。

6j 記号が非零であるためには、 (a, b, c) 、 (a, e, f) 、 (d, b, f) 、 (d, e, c) の各三つ組がそれぞれ三角条件を満たす必要がある。

9j 記号と 6j 記号の和

9j 記号は三つの角運動量結合の再結合を表し、6j 記号の和として

$$\begin{aligned} & \left\{ \begin{array}{ccccccc} a & b & c & d & e & f & g & h & i \\ & & & & & & & & \end{array} \right. \\ & \left. \begin{array}{ccccccc} & & & & & & & & \end{array} \right\} \end{aligned}$$

$$\sum_x (-1)^{2x} (2x+1) \left\{ \begin{array}{ccccccc} a & b & c & d & e & f & g & h & i \\ & & & & & & & & \end{array} \right\}$$

$$\begin{array}{cccccc}
 a & d & g & h & i & x \\
 \\
 \left. \right. & & & & & \\
 \\
 b & e & h & d & x & f \\
 \\
 \left. \right. & & & & & \\
 \\
 c & f & i & x & a & b \\
 \\
 \right. & & & & &
 \end{array}$$

と書ける（位相の取り方は定義に依存するため、使用する規約に合わせて統一する必要がある）。

$P_{M'M}^{j_{\pm}}$ と $9j$ 記号が現れる理由

E1-XASのスペクトル積分では、双極子演算子の積

$$\hat{r}_{M'}^{\dagger} \hat{r}_M$$

が現れる。 \hat{r}_M は階数1テンソルであるため、テンソル積は

$$1 \otimes 1 = 0 \oplus 1 \oplus 2$$

に分解される。この分解を、コアの jj 結合 (j_{\pm}) と価電子側のスピン構造 ($\frac{1}{2}$) を保ったまま行くと、角運動量の結合順序を複数回入れ替えることになる。結合順序の入れ替えは $6j$ 記号で与えられ、二段以上の再結合をまとめると $9j$ 記号に集約される。

したがって、一般係数 $P_{M'M}^{j_{\pm}}$ の角部分は、最終的に $3j \cdot 6j \cdot 9j$ 記号の積（あるいは $9j$ を用いた簡潔な形）で表される。ここで、各記号に付随する三角条件が、E1遷移に現れる多極子成分の選別条件として働く。

6. XMCD総和則の導出

6.1 円二色性の定義

$L_{2,3}$ 端の吸収を $\mu^{\pm}(\omega)$ とし、円二色性 (XMCD) を

$$\Delta\mu(\omega) = \mu^{+}(\omega) - \mu^{-}(\omega)$$

と定義する。

さらに、実験で用いられる積分量として

$$p \equiv \int_{L_3} d\omega; \Delta\mu(\omega), \quad q \equiv \int_{L_2+L_3} d\omega; \Delta\mu(\omega), \quad r \equiv \int_{L_2+L_3} d\omega; (\mu^{+}(\omega) + \mu^{-}(\omega))$$

を導入する。

6.2 $K = 1$ 成分の抽出

円偏光では偏光テンソル $P_Q^{(K)}$ のうち $K = 1$ が寄与し、 $Q = 0$ 成分が z 軸方向の擬ベクトルに対応する。したがって

$$q \propto \langle \hat{O}_0^{(1)} \rangle$$

という形に帰着する。 $\hat{O}_0^{(1)}$ は価電子の角運動量・スピンの結びつく演算子である。

6.3 軌道総和則

Tholeらは、 $L_{2,3}$ の両端を合わせた円二色性積分が軌道角運動量 $\langle L_z \rangle$ に比例することを示した。定数因子を含めて、磁気モーメント m_L を

$$m_L = -\mu_B \langle L_z \rangle$$

と定義すると、総和則は

$$m_L = -\frac{4}{3} \mu_B n_h \frac{q}{r}$$

$$m_L = -\frac{4}{3} \mu_B n_h \frac{q}{r}$$

と書ける。ここで n_h は d 殻のホール数である。

この係数 $4/3$ は、 $2p \rightarrow 3d$ における $l_c = 1, l_v = 2$ と、 $j_c = 1/2, 3/2$ の加重和から角運動量代数で決まる。

6.4 スピン総和則と磁気双極子項

Carraらは、 L_3 と $L_2 + L_3$ の組合せでスピンの比例する和が得られることを示した。 □cite□turn0search2□
スピン磁気モーメント m_S を

$$m_S = -2\mu_B \langle S_z \rangle$$

と定義すると

$$m_S + m_T = -2\mu_B n_h \frac{p-2q}{r}$$

$$m_S + m_T = -2\mu_B n_h \frac{p-2q}{r}$$

となる。ここで m_T は磁気双極子項 (anisotropic magnetic dipole) に対応する寄与であり、価電子のスピン密度分布の異方性を反映する。

6.5 t_z の等価演算子

完全磁気多極子基底の枠組みでは、スピニフル磁気双極子の成分として t_z が現れ、等価演算子として

$$t_z = \frac{1}{4} (3[l_z(l \cdot s)]_+ - 2l^2 s_z)$$

の形で書かれることが示されている（記法は文献に従う）。 -L27□

この項は、反強磁性体でのXMCDの起源（巨視的磁化がゼロでも局所スピン密度が異方的であること）を記述する有力な指標であり、 Mn_3Sn 、 RuO_2 、 MnTe などへの言及がある。

7. XMLD総和則の導出

7.1 線二色性の定義

線偏光方向を変えた吸収の差として

$$\Delta\mu_{\text{lin}}(\omega) = \mu_{\mathbf{e}\parallel x}(\omega) - \mu_{\mathbf{e}\parallel z}(\omega)$$

などを定義する。紙面上は、面外と面内を区別して次の2種を考える。

- 面外XMLD (z XMLD) $\$ \$ S^{\text{fj}\backslash\text{pm}\{20\}} \propto (l^{\text{fj}\backslash\text{pm}\{x\}} + l^{\text{fj}\backslash\text{pm}\{y\}} - 2l^{\text{fj}\backslash\text{pm}\{z\}}) \$ \$$ のように、偏光が xy 面内か z 方向かの差をとる。
- 面内XMLD (xy XMLD) $\$ \$ S^{\text{fj}\backslash\text{pm}\{22\}} \propto (l^{\text{fj}\backslash\text{pm}\{x\}} - l^{\text{fj}\backslash\text{pm}\{y\}}) \$ \$$ のように、偏光が x と y の差をとる。

7.2 $K = 2$ 成分の抽出

線偏光差は偏光テンソルの $K = 2$ 成分で記述され、価電子側の期待値は二階テンソル（四極子）に対応する。したがって

$$\int d\omega; \Delta\mu_{\text{lin}}(\omega) \propto \langle \hat{Q}^{(2)} \rangle$$

となる。

7.3 スピンレス四極子総和則

スピンレス多極子としての四極子は $Q_{2m}^{(0;0)}$ であり、面外成分 $m = 0$ は

$$O_{20} = \frac{1}{2}(3z^2 - r^2)$$

に対応する。

等価演算子として

$$Q_{zz} = \frac{1}{2} \left(l_z^2 - \frac{1}{3} l^2 \right)$$

が与えられる。

したがって、面外XMLDの積分値は Q_{zz} の期待値に比例し、 $d_{3z^2-r^2}$ と $d_{x^2-y^2}, d_{xy}$ などの占有差（電荷分布異方性）を反映する。

7.4 スピNFL四極子総和則

スピNFL四極子は、磁気双極子項や磁気八極子項を含み、面外成分に対してスピン軌道相互作用 $\lambda(\mathbf{l} \cdot \mathbf{s})$ の異方性を示す成分が現れる。

等価演算子の一例として

$$P_{zz} = \frac{1}{2}(3l_z s_z - \mathbf{l} \cdot \mathbf{s})$$

が与えられる。

これは磁気結晶異方性エネルギーと関係する量であり、van der Laan による線二色性と異方性の関係付けとも整合する。

7.5 面内XMLDと面内異方性

面内XMLDでは、面内異方性を反映するスピNFL八極子由来の項が現れ、 $l_x s_x - l_y s_y$ のような面内スピン軌道相互作用の異方性を表す演算子が導入される。

さらに、NiO のネールベクトルの空間分布可視化に面内XMLDが用いられた例が言及されている。

8. 完全磁気多極子基底

完全磁気多極子基底とは、単一中心（原子サイト）上の電子自由度に対して、角運動量代数と対称操作（空間反転・時間反転）に基づいて、観測可能な演算子を体系的に分類する枠組みである。ここでの要点は、同じ階数 l の「多極子」に見えても、空間反転 I と時間反転 \mathcal{T} に対する性質が異なる複数の族が存在し、それらを Q, M, T, G の4種として整理する点にある。

8.1 4種多極子

空間反転と時間反転の基本

空間反転（パリティ） I は $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ を与え、時間反転 \mathcal{T} は $\mathbf{p} \rightarrow -\mathbf{p}$ 、 $\mathbf{L} \rightarrow -\mathbf{L}$ 、 $\mathbf{S} \rightarrow -\mathbf{S}$ を与える（磁性の起源となる角運動量は時間反転で符号が反転する）。

多極子の階数を l とすると、位置ベクトル（極性ベクトル）に由来する球面調和成分 $Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}})$ は空間反転で $(-1)^l$ の符号をもつ。一方、磁気的な量（電流や角運動量）を含む多極子は、パリティの性質が l だけでは決まらず、もう一段の符号規則をもつ。

4種の分類

完全磁気多極子基底では、多極子を以下の4種に分類する。

- 電気多極子 Q (electric multipole)
- 磁気多極子 M (magnetic multipole)
- 磁気トロイダル多極子 T (magnetic toroidal multipole)
- 電気トロイダル多極子 G (electric toroidal multipole)

これらは I と \mathcal{T} に対する変換性で区別される。階数 l の一般的な符号規則を

- 空間反転の符号： $I : (-1)^l$
- 時間反転の符号： $\mathcal{T} : \pm$

としてまとめると、基本的な整理は次のようになる。

種類	空間反転 I	時間反転 \mathcal{T}	$l = 1$ の代表例
Q_{lm}	$(-1)^l$	+	電気双極子（極性）
M_{lm}	$(-1)^{l+1}$	−	磁気双極子（磁化）
T_{lm}	$(-1)^l$	−	トロイダル双極子（アナポール）
G_{lm}	$(-1)^{l+1}$	+	電気トロイダル双極子

この表の意味は、例えば $l = 1$ の場合に

- 磁気双極子 M_{1m} は空間反転で偶（+1）、時間反転で奇（−）である
- 磁気トロイダル双極子 T_{1m} は空間反転で奇（−1）、時間反転で奇（−）である

といった区別ができる、ということである。反強磁性体やアルターマグネットでは、巨視的磁化（ M_{1m} ）がゼロでも、時間反転で奇な別種が多極子成分が選択的に現れる場合があり、この4分類が解釈の骨格になる。

8.2 スピンレス多極子

スピンレス（ $s = 0$ ）とは、演算子がスピン空間に単位演算子として作用し、軌道自由度のみで構成されることを意味する。パウリ行列の球面テンソル表示で σ_0 を単位行列とすると、スピンレス多極子演算子は

$$\hat{X}^{(0;0)}_{lm}$$

$$\hat{X}^{(\mathrm{orb})}_{lm}, \sigma_0$$

である。ここで $\hat{X}^{(\mathrm{orb})}_{lm}$ は軌道部分の球面テンソル演算子であり、 X は Q, M, T, G のいずれかを表す。

軌道多極子の「殻内」表現

実際の総和則では、ある殻（例： d 殻）内の演算子が重要になる。殻の角運動量を l とし、その基底 $|lm\rangle$ を用いると、軌道テンソル演算子は一般に

$$\hat{X}^{(\mathrm{orb})}_{\kappa q}$$

$$\sum_{m_1, m_2} \langle l m_1 | \hat{X}^{(\mathrm{orb})}_{\kappa q} | l m_2 \rangle c_{m_1}^\dagger c_{m_2}$$

の形に書ける。 κ は軌道テンソルの階数、 q はその成分である。E1 の総和則が最終的に殻内の期待値に落ちる理由は、エッジ積分により終状態が閉包され、基底状態の殻内密度行列 $c_{m_1}^\dagger c_{m_2}$ の線形結合に帰着するからである。

低階数の等価演算子

殻内での物理的意味を把握しやすくするため、低階数の例を挙げる。 d 殻（ $l = 2$ ）に限定すると、スピンレス電気四極子（ Q_{2m} ）は「軌道占有の異方性」を表す。等価演算子の代表形として

$$Q_{20}^{(\mathrm{orb})} \propto (3l_z^2 - l(l+1)), \quad Q_{22}^{(\mathrm{orb})} \propto (l_x^2 - l_y^2), \quad Q_{2,-2}^{(\mathrm{orb})} \propto (l_x l_y + l_y l_x)$$

が用いられる。これらは、例えば $d_{3z^2-r^2}$ と $(d_{x^2-y^2}, d_{xy})$ の占有差、あるいは面内異方性を直接反映する量になる。

8.3 スピフル多極子

スピフル（ $s = 1$ ）とは、演算子がスピン空間の一次テンソル（パウリ行列）を伴い、スピンと軌道の角運動量結合で構成されることを意味する。基本式は

$$\hat{X}^{(1;k)}_{lm}$$

$\sum_{m_1, n} C^{\{lm\}}_{\{\kappa m_1, 1n\}} \hat{X}^{\{\mathit{orb}\}}_{\{\kappa m_1\}} \sigma_{1n}, \quad \text{quad} \\ (\kappa=l+k) \quad \quad \quad$

である。

指標 $(1; k)$ の意味

- 上付きの 1 はスピン側のテンソル階数が 1（ベクトル）であることを示す。
- k は、最終的な全テンソル階数 l を得るために必要な軌道階数 κ を指定するためのラベルである。

角運動量加算の三角条件より

$$|\kappa - 1| \leq l \leq \kappa + 1$$

が必要であるから、与えられた l に対して許される κ は

$$\kappa \in l - 1, l, l + 1$$

となり得る（非負整数の範囲で）。したがって $k = \kappa - l$ は

$$k \in -1, 0, +1$$

が基本的に許され、同じ l でもスピフル多極子が複数系統（最大3系統）存在し得る。この多重性が、従来の「スピンモーメント」だけでは整理し切れない寄与（例：異方性磁気双極子項）が自然に現れる数学的理
由である。

スピン球面テンソル成分

σ_{1n} はパウリ行列から作る球面テンソル成分であり

$$\sigma_{00} = \sigma_0, \quad \sigma_{10} = \sigma_z, \quad \sigma_{1,\pm 1} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_x \pm i\sigma_y)$$

である。スピン角運動量演算子 \mathbf{S} を用いるなら $S_\alpha = (\hbar/2)\sigma_\alpha$ によって同値に書けるが、本稿では無次元表示として σ を用いる。

変換性の直観

スピンは

- 空間反転で偶（軸性ベクトル）
- 時間反転で奇

である。したがってスピフル多極子は、軌道部分 $\hat{X}_{\kappa m}^{(\text{orb})}$ の I, \mathcal{T} 性とスピンの I, \mathcal{T} 性が合成されたものとして理解できる。結果として、同じ「見かけの階数 l 」でも、時間反転に対して奇な成分と偶な成分が混在し得る。XMCD や XMLD が「どの成分を選択的に拾うか」を議論する際に、この点が決定的になる。

9. 従来総和則と完全多極子表現の関係

従来の Thole–Carra 総和則は、 $L_{2,3}$ 端の XMCD スペクトル積分から

- 軌道磁気モーメント m_L
- スピン磁気モーメント m_S と異方性磁気双極子項 m_T の組合せ

を抽出する形式として確立している。完全多極子表現は、この m_T が付け足しの補正項ではなく、「スピニフル多極子の独立成分」として必然的に出現することを明確にし、巨視的磁化がゼロでも XMCD が生じ得る状況を同一の代数構造で扱えるようにする。

9.1 従来の XMCD 総和則が返す演算子

$L_{2,3}$ 端に対して、実験で用いられる積分量を

$$p \equiv \int_{L_3} d\omega; \Delta\mu(\omega), \quad q \equiv \int_{L_2+L_3} d\omega; \Delta\mu(\omega), \quad r \equiv \int_{L_2+L_3} d\omega; (\mu^+(\omega) + \mu^-(\omega))$$

とする ($\Delta\mu = \mu^+ - \mu^-$)。すると従来総和則は、係数を含めて

$$m_L = -\mu_B \langle L_z \rangle \propto n_h, \frac{q}{r},$$

$$-2\mu_B \left(\langle S_z \rangle + 7 \langle T_z \rangle \right) \propto n_h \frac{p-2q}{r}$$

の形で書ける (n_h はホール数)。ここで $\langle T_z \rangle$ は、スピン密度の異方性を表す演算子の期待値である。

従来の議論では、この T_z が「補正」あるいは「実験幾何で効く項」として扱われることが多いが、完全多極子表現では、 T_z はスピニフル多極子の独立成分として体系の中に位置付く。

9.2 完全多極子表現での読み替え

E1 の積分は角運動量代数で

$$I_\epsilon \propto \sum_{KQ} P_Q^{(K)}(\epsilon); \langle \hat{O}_Q^{(K)} \rangle$$

と書ける。XMCD は $K = 1$ 成分 (擬ベクトル) を選び出すため、総和則が本質的に返すのは「 $K = 1$ の (スピンレスとスピニフルを含む) 有効多極子」の期待値である。

- 軌道総和則は、スピンレス磁気双極子 $M_{10}^{(0;0)}$ (実体としては $\langle L_z \rangle$) を抽出するものとして理解できる。
- スピン総和則は、スピニフル磁気双極子のうち、複数の k 成分が混合した組合せ ($\langle S_z \rangle$ と $\langle T_z \rangle$ の線形結合) を抽出するものとして理解できる。

ここで重要なのは、同じ $K = 1$ に属する「ベクトル量」であっても、スピニフルの中に複数の独立成分があるため、XMCD が

$$\langle S_z \rangle \neq 0$$

だけを意味しない、という点である。例えば

$$\langle S_z \rangle = 0, \quad \langle T_z \rangle \neq 0$$

となり得る場合、従来の表現では「磁化はゼロなのに XMCD が出る」ように見えるが、完全多極子表現では「スピニフル多極子の異方性成分が非零である」として矛盾なく分類できる。

9.3 異方性磁気双極子項の位置付け

異方性磁気双極子項は、直観的には「スピン密度の角度分布が球対称からずれている度合い」を表す。代表的な形として、各電子 i に対して

$$\sum_i \left(\mathbf{s}_i - 3(\mathbf{s}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_i) \hat{\mathbf{r}}_i \right)$$

を定義すると、 T_z はその z 成分である。ここで $\hat{\mathbf{r}}_i$ は角度依存 (Y_{2m} に対応する二階の角度構造) を含むため、 T_z は

- スピン (階数1)
- 軌道角度依存 (二階の異方性)

が結合した量である。これは 8.3 節の角運動量結合

$$(\kappa \otimes 1) \rightarrow l$$

の言葉では、「軌道の異方性 ($\kappa = 2$) とスピン (1) が結合した $l = 1$ 成分」を含む、と解釈できる。したがって m_T は、完全多極子基底におけるスピフル多極子の一部として自然に現れる。

9.4 反強磁性体・アルターマグネットへの意味

巨視的磁化がゼロであっても、結晶対称性と局所電子状態の異方性により、時間反転で奇な多極子が許される場合がある。そのとき XMCD は

- M_{1m} (通常の磁化) だけでなく
- スピフル成分 (T_z を含む) や、対称性で許された別種の時間反転奇成分

を通じて生じ得る。

従来総和則の式そのものは変えずに、抽出している演算子の「分類」を更新することが完全多極子表現の効用である。これにより、XMCD と XMLD を同一の角運動量代数の言語で扱い、信号の起源を「スピン・軌道モーメント」という二分法から「スピンレス/スピフル多極子」という整理へ接続できる。

10. 反強磁性体・アルターマグネットにおけるXMCDの読み替え

反強磁性体 (巨視的には磁化がゼロ、あるいはほぼゼロ) であっても、XMCDが検出される場合がある。従来の直観では、XMCDは円偏光に対する吸収差であるから「スピン偏極 ($\langle S_z \rangle$) が非零である」ことと結び付けられやすい。しかし、総和則が直接に返すのは $\langle S_z \rangle$ そのものではなく、スピン項に加えて異方性磁気双極子項 (magnetic dipole term) を含む組合せである。したがって、XMCDの存在は $\langle S_z \rangle \neq 0$ を必要条件としない。

10.1 総和則が返す量

$L_{2,3}$ 端のXMCD総和則は、実験で定義される積分量 p, q, r を用いて

$$m_L = -\mu_B \langle L_z \rangle,$$

$$m_S + 7m_T = -2\mu_B (\langle S_z \rangle + 7\langle T_z \rangle)$$

の形に帰着する (係数と n_h を含む最終式は前節の定義に従う)。ここで T_z は、スピン密度の角度分布 (殻内の異方性) を含む量であり、単なる「磁化」ではない。

完全磁気多極子基底の言語では、この T_z （あるいは等価演算子としての t_z ）は、スピフル多極子の成分として体系的に現れる。すなわち、XMCDは「スピンのベクトル成分」だけでなく、「スピンと軌道異方性が結合したベクトル成分」を同じ $K = 1$ チャンネルで拾い得る。

10.2 t_z の物理的意味と、 $\langle S_z \rangle = 0$ でもXMCDが出る条件

異方性磁気双極子項は、直観的には「スピン密度が球対称からどれだけ歪んでいるか」を表す。代表的な定義の一つは

$$\sum_i \left(\mathbf{s}_i - 3(\mathbf{s}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_i) \hat{\mathbf{r}}_i \right) \cdot \hat{\mathbf{z}} = \mathbf{T}_z \cdot \hat{\mathbf{z}}$$

である。ここで $\hat{\mathbf{r}}_i$ が角度依存を担うため、 T_z はスピンの向きだけでなく、軌道（電荷密度）分布の異方性と密接に結び付く。従って

$$\langle S_z \rangle = 0, \quad \langle T_z \rangle \neq 0$$

が起こり得る。このとき、総和則で抽出される $(m_S + 7m_T)$ は非零となり、XMCDが有限に観測され得る。重要なのは、これが「局所的な異方性（対称性と占有の偏り）」に由来するため、巨視的な強磁性（ネット磁化）と同一視できない点である。

10.3 反強磁性体でXMCDが観測されるとき解釈の分岐

反強磁性体でXMCDが観測された場合、少なくとも次の寄与が混在し得る。

- 微小なスピンカンテイングや不完全補償による $\langle S_z \rangle$ 成分
- 外部磁場による誘起磁化（線形・非線形応答）
- スピン密度の異方性に起因する $\langle T_z \rangle$ (t_z) 成分
- 軌道角運動量の非零成分 $\langle L_z \rangle$ （交換相互作用・SOC・結晶場の協奏による）

完全多極子表現が与える利点は、上のうち「 $\langle T_z \rangle$ 成分」を、補正項としてではなく、独立の対称的自由度として扱える点にある。したがって、観測されたXMCDを「強磁性的に見える信号」と短絡せず、どの演算子が許容され、どの演算子が優勢かを、結晶対称性と測定幾何に基づいて吟味できる。

10.4 交替磁性におけるXMCDの位置付け

交替磁性は、巨視的には反強磁性的（ネット磁化がゼロ）でありながら、結晶対称性のためにバンドがスピン分裂し得るコリニア磁性相として提案・整理されている（参考文献のPRX論文群を参照）。ここで本質的なのは、時間反転対称性が磁気秩序により破れていても、磁化ベクトル (M_{1m}) が必ずしも巨視的に許されない場合がある点である。

この種の系に対してXMCDを読む際には、次のように整理すると混乱が減る。

- XMCDは $K = 1$ チャンネルの応答であり、ベクトル量に結び付く。
- そのベクトル量は、 $\langle S_z \rangle$ だけに限られず、 $\langle L_z \rangle$ や $\langle T_z \rangle$ を含む。
- 交替磁性では、対称性により「通常の磁化とは異なるベクトル成分」が許容され得るため、XMCDの非零は必ずしも「磁化がある」を意味しない。

従って、交替磁性や反強磁性体では、XMCDとXMLDを組で測定し、さらに外部磁場・入射角・方位角依存を併用して、 $K = 1$ (XMCD) と $K = 2$ (XMLD) の情報を分離しながら、 $\langle S_z \rangle$ と $\langle T_z \rangle$ の相対寄与を議論するのが有効である。

11. 磁気結晶異方性とXMLD

XMLDは線偏光方向の違いに対する吸収差であり、E1×E1 の枠組みでは $K = 2$ (二階テンソル) 成分に対応する。したがってXMLDの積分は、殻内の四極子 (電荷分布異方性) や、スピンと結び付いた二階テンソル (スピン軌道相互作用の異方性) を選択的に反映し得る。

11.1 XMLDが拾う演算子の階数

E1遷移では

$$1 \otimes 1 = 0 \oplus 1 \oplus 2$$

であり、線偏光差は $K = 2$ 成分を抽出する。従って、XMLDの積分は形式的に

$$\int d\omega; \Delta\mu_{\text{lin}}(\omega) \propto \sum_{Q=-2}^2 \Delta P_Q^{(2)}; \langle \hat{O}_Q^{(2)} \rangle$$

の形に書ける。ここで $\Delta P_Q^{(2)}$ は偏光テンソルの差、 $\hat{O}_Q^{(2)}$ は殻内の四極子演算子 (スピンレス/スピフルの双方を含む) である。

11.2 スピンレス四極子と電荷分布異方性

スピンレス四極子は軌道占有の異方性を表し、代表的には

$$Q_{20}^{(\text{orb})} \propto 3l_z^2 - l(l+1), \quad Q_{22}^{(\text{orb})} \propto l_x^2 - l_y^2$$

などで表される。これらは d 殻に対して、例えば面外 ($3z^2 - r^2$ 成分) と面内成分の占有差、あるいは面内の二軸異方性を反映する。従って、XMLDの積分値は、電荷分布の異方性 (結晶場・歪・界面による軌道占有の偏り) を議論するための直接の指標となる。

11.3 スピフル四極子とスピン軌道相互作用の異方性

スピフル四極子は、スピンと結び付いた二階テンソルであり、SOCの異方性や磁気異方性に感度を持ち得る。概念的には

- スピンの向きが変わると、SOC項 $\lambda, \mathbf{l} \cdot \mathbf{s}$ の有効平均が変わる
- その変化が、占有の異方性や遷移確率の異方性として現れ、線偏光差に寄与する

という流れである。等価演算子としての候補は複数あり得るが、議論では「どの $K = 2$ 成分が測定幾何で抽出されるか」を明示し、そこで許される演算子の対称性を合わせることが重要である。

11.4 磁気結晶異方性との接続の考え方

磁気結晶異方性エネルギーは、SOCと結晶場 (および占有) の協奏で決まる。元素選択的に見ると、XASの二色性は「同じSOCを担う殻の占有・遷移確率の異方性」を直接に測っているため、磁気異方性の議論に接続できる。

この接続は、次の二段で理解すると整理しやすい。

1. XMLD積分 \leftrightarrow 四極子期待値 $\langle \hat{O}^{(2)} \rangle$
2. $\langle \hat{O}^{(2)} \rangle$ の変化 \leftrightarrow SOC有効平均の変化 \leftrightarrow 異方性エネルギーの変化

国内解説としてPF NEWSでは、XMCD総和則による軌道モーメントの異方性と、XMLD総和則による四極子量（電荷分布異方性）の評価を対比し、界面垂直磁気異方性の議論へ接続している。この種の整理は、測定で得られる量が「スピン・軌道モーメント」だけではないことを明確にする上でも有効である。

12. 実験データ処理での整合条件

総和則は、エッジ領域のエネルギー積分により閉包関係を用いて基底状態期待値へ落とす構造をもつ。そのため、スペクトル処理の一貫性が崩れると、積分値 p, q, r が系統的にずれ、抽出した演算子の解釈が不安定になる。以下では、総和則の前提と整合するための確認事項を、式とともに丁寧に記す。

12.1 積分範囲

12.1.1 エッジ積分の意味

総和則で用いる積分は、本質的には

$$\int_{\text{edge}} d\omega; \mu_{\epsilon}(\omega) \propto \langle \hat{T}_{\epsilon}^{\dagger} \hat{T} \rangle_{\epsilon}$$

という閉包に対応している。ここでの「edge」は、対象とするコア準位からのE1励起が支配的で、かつ同じ終状態空間（例： $2p \rightarrow 3d$ の $3d$ 空孔状態）を十分に覆う範囲でなければならない。

12.1.2 実務上の積分端の選び方

$L_{2,3}$ 端では L_3 と L_2 がスピン軌道分裂で分かれているが、寿命幅や多体効果、連続吸収の立ち上がりにより重なり得る。積分範囲の設定では次が重要である。

- L_3 積分 (p) は、 L_3 の立ち上がりから L_2 の立ち上がり直前までを含むようにする
- $L_2 + L_3$ 積分 (q, r) は、 L_2 を含め、白線強度が十分収束する高エネルギー側まで含める
- 同一試料の異なる偏光（+/-、線偏光方向）の積分端は必ず同じにそろえる

式で書けば、実験定義は

$$p = \int_{L_3} d\omega; (\mu^+ - \mu^-), \quad q = \int_{L_2+L_3} d\omega; (\mu^+ - \mu^-),$$

$$r = \int_{L_2+L_3} d\omega; (\mu^+ + \mu^-)$$

であるから、積分区間がずれると p, q, r の比が系統的に変化し、抽出する $\langle L_z \rangle$ や $\langle S_z \rangle + 7\langle T_z \rangle$ の見かけが変わる。

12.2 正規化

12.2.1 なぜ正規化が必須か

総和則の最終式は q/r や $(p - 2q)/r$ のように比で表されるため、強度スケールが揃っていないと定量ができない。そこで、測定モードに応じた正規化が必要である。

12.2.2 前縁・後縁による基準化

XASでは、前縁（pre-edge）領域で基線を取り、後縁（post-edge）領域で連続吸収を規格化する。例えば、前縁を直線 $a\omega + b$ 、後縁を直線（あるいは緩やかな多項式） $c\omega + d$ として、

$$\frac{\mu(\omega) - (a\omega + b)}{c\omega + d}$$

のように規格化してから積分する。重要なのは、偏光状態ごとに別々の基線を当てるのではなく、同一の基線・規格化条件を適用することである（偏光に依存しない連続吸収は、本来共通因子として扱われるべきであるため）。

12.2.3 検出モード固有の非線形

蛍光収量（FY）では自己吸収、全電子収量（TEY）では表面感度・帯電や飽和効果が問題になり得る。これらは「強度が真の吸収に比例しない」状況を作るため、総和則の前提（遷移確率に比例する強度）を崩す。

確認事項としては次が有効である。

- 同一試料で TEY と FY の線形性を比較し、エッジ近傍の歪みの有無を確認する
- 厚膜・高吸収の条件では FY の自己吸収補正を検討する
- 磁場反転やヘリシティ反転で差スペクトルの符号と大きさが再現するかを確認する

12.3 ホール数 n_h

12.3.1 n_h が必要になる理由

総和則は、コアから価電子殻（例えば d 殻）への遷移の総強度が「ホールの数」に比例するという事実を用いる。そのため、磁気モーメントの絶対値を求めるには n_h が必要になる。

3d 系では

$$n_h = 10 - n_d$$

であり、 n_d は d 殻の占有数である。合金や強い混成がある場合、 n_d は整数にならず、定義（投影の取り方、基底の選び方）に依存する。

12.3.2 n_h の決め方の整理

n_h の推定には複数の方法がある。

- 化学量論・形式価数に基づく見積もり（迅速だが混成が強いと不安定）
- 第一原理計算の局所投影からの n_d 推定（投影の定義依存が残る）
- 既知の標準試料や文献値に合わせた相対較正（比較には強い）

強い混成や電荷移動がある系では、絶対値の議論よりも、同一手順で得た n_h を用いて差分（組成・歪・温度・界面条件に対する変化）を見る方が再現性の高い議論になる。

13. 応用の射程

総和則を完全磁気多極子基底で整理することの応用は、「磁化」や「スピン偏極」だけでは分類できない弱い二色性信号を、対称性と演算子の期待値として読み替えられる点にある。以下に、研究上の展開先を具体的に記す。

13.1 隠れた多極子の同定

巨視的磁化が小さい、あるいはゼロに近い状態でも、スピングル多極子（とくに異方性成分）が非零になり得る。二色性の積分量を、許容される多極子の表に照らして分類すると、観測信号を「どの多極子が担っているか」という問いに落とし込める。交換バイアスや界面反強磁性のように、界面近傍で対称性が変化する系では、電場や歪の印加が $\langle T_z \rangle$ や四極子期待値を変える経路を持ち、二色性の変化を多極子の変化として追跡できる。

13.2 反強磁性体におけるXMCD起源分類

反強磁性体でXMCDが得られたとき、信号の起源は一つではない。総和則で抽出される演算子が

$$\langle S_z \rangle + 7\langle T_z \rangle$$

であることを前提に、次の切り分けが可能になる。

- 外部磁場依存で線形に増える成分は誘起磁化（ $\langle S_z \rangle$ ）の寄与を示唆する
- 幾何（入射角・方位角）に強く依存する成分は $\langle T_z \rangle$ （異方性）の寄与を示唆する
- XMLDの同時測定で四極子量の変化が見える場合、殻内異方性と連動している可能性が高い

このように、XMCDを単独で「強磁性的」と解釈せず、 $K = 1$ と $K = 2$ を同時に測り、対称性に沿って解釈することで、反強磁性体における信号を定量的に分類できる。

13.3 異方性スピン軌道相互作用の抽出

XMLDは $K = 2$ 成分を通じて、スピンレス四極子（占有の異方性）とスピングル四極子（SOCの異方性に結び付く量）を選択的に反映し得る。面外XMLD・面内XMLDを分けて積分し、それぞれが抽出する Q_{20} や Q_{22} 、さらにスピングル二階テンソル成分に対応する演算子の期待値を比較することで、「SOCがどの方向に強いのか」という情報を元素選択的に引き出す道が開ける。

13.4 磁気異方性エネルギーへの接続

磁気異方性エネルギーはSOCと占有の異方性で決まるため、XMLDで得た四極子期待値の変化を手掛かりに、異方性の起源（結晶場由来か、界面由来か、歪由来か）を議論できる。さらにXMCDで軌道モーメント異方性が評価できる場合、XMLDで電荷分布異方性、XMCDで軌道応答を同時に扱うことで、異方性の電子論的理解が進む。

13.5 交替磁性物質群への展開

交替磁性では、ネット磁化がゼロであっても対称性によりスピン分裂したバンド構造が許され得る。このとき、二色性信号は「磁化の有無」ではなく「どの時間反転奇成分が許され、どの二階テンソルが共存する

か」によって特徴付けられる。完全多極子基底による整理を導入すると、物質ごとに許される多極子の集合と、測定幾何抽出する成分の対応関係を明示した上で、XMCD/XMLDの弱い信号を読み解ける。

まとめと展望

完全磁気多極子基底に基づく総和則は、XMCD・XMLDのエネルギー積分が抽出する演算子を、スピンレス／スピンの多極子として体系的に整理し、XMCDが $\langle S_z \rangle$ だけでなく異方性磁気双極子項(t_z)を含み得ること、XMLDが四極子期待値（電荷分布異方性やSOC異方性）に結び付くことを、同一の角運動量代数の枠組みで示すものである。

今後は、反強磁性体・交替磁性・界面系のように信号が弱く起源が複合的な系に対して、XMCD ($K = 1$) とXMLD ($K = 2$) の積分量を、結晶対称性と測定幾何に沿って分解し、 $\langle S_z \rangle$ と $\langle T_z \rangle$ 、さらに四極子期待値の相対寄与を同時に定量する方向が有望である。これにより、従来のスピン・軌道モーメント解析だけでは到達しにくかった、元素選択的な異方性指標や隠れた秩序の同定へと議論を拡張できる可能性が高い。

その他参考にしたsources

- P. Carra et al., Phys. Rev. Lett. 70, 694 (1993). doi:10.1103/PhysRevLett.70.694
- G. van der Laan, Phys. Rev. Lett. 82, 640 (1999). doi:10.1103/PhysRevLett.82.640
- H. Kusunose, R. Oiwa, S. Hayami, J. Phys. Soc. Jpn. 89, 104704 (2020). doi:10.7566/JPSJ.89.104704
- S. Hayami, H. Kusunose, J. Phys. Soc. Jpn. 93, 072001 (2024). doi:10.7566/JPSJ.93.072001
- L. Šmejkal, J. Sinova, T. Jungwirth, Phys. Rev. X 12, 040501 (2022). doi:10.1103/PhysRevX.12.040501
- L. Šmejkal et al., Phys. Rev. X 12, 031042 (2022). doi:10.1103/PhysRevX.12.031042