

原子衝突学会誌「しょうとつ」
2023年3月15日発行
第20巻第2号

原 子 衝 突 学 会 誌

しょうとつ

Journal of Atomic Collision Research

Vol.20 Issue2

2023

解説

キラル光電子分光の基礎

鈴木喜一

原子衝突学会賛助会員（五十音順）

アイオーピー・パブリッシング・リミテッド（IOP 英国物理学会出版局）

Institute *of* **Physics**

<https://iopscience.iop.org/>

アドキャップバキュームテクノロジー株式会社



<http://www.adcap-vacuum.com>

有限会社イーオーアール



Electronics Optics Research Ltd.

<https://www.eor.jp/>

イノベーションサイエンス株式会社



<https://www.innovation-science.co.jp/>

株式会社オプティマ



<https://www.optimacorp.co.jp/>

クリムゾン インタラクティブ・ジャパン



<https://www.enago.jp/>

<https://ulatus.jp/>

<https://www.voxtab.jp/>

コスモ・テック株式会社



<https://www.cosmotec-co.jp/>

株式会社サイエンス ラボラトリーズ



株式会社 サイエンス ラボラトリーズ

<https://www.scilab.co.jp/>

真空光学株式会社



<https://www.shinku-kogaku.co.jp/>

スペクトラ・フィジックス株式会社



A Newport Company

ソーラボジャパン株式会社

<https://www.spectra-physics.com/>



<https://www.thorlabs.jp/>

株式会社東京インスツルメンツ



<https://www.tokyoinst.co.jp/>

株式会社ナバテック

真空機器の未来と歩む



<http://www.navatec.co.jp/>

仁木工芸株式会社



<http://www.nikiglass.co.jp/>

伯東株式会社



<https://www.g5-hakuto.jp/>

フォトテクニカ株式会社



<https://www.phototechnica.co.jp/>

原 子 衝 突 学 会 誌

しょうとつ

第 20 卷 第 2 号



THE ATOMIC COLLISION
SOCIETY OF JAPAN

目 次

解説

キラル光電子分光の基礎	鈴木喜一 ...	9
大野公一先生のご逝去を悼む	山崎優一 ...	28
第 20 回多価イオン物理学国際会議 (20th International Conference on Physics of Highly Charged Ions) 報告	田沼肇 ...	30
第 30 回原子衝突セミナーのお知らせ	行事委員会 ...	33
広報渉外委員会からのお知らせ	広報渉外委員会 ...	33
原子衝突学会役員選挙の結果	2022 年度選挙管理委員会 ...	34
「しょうとつ」原稿募集	編集委員会事務局 ...	34
ユーザー名とパスワード	...	34

キラル光電子分光の基礎

鈴木喜一

北海道医療大学 〒061-0293 北海道石狩郡当別町金沢 1757

yoshiichisuzuki@hoku-iryu-u.ac.jp

令和5年1月6日原稿受付

気相のキラル分光が最近注目を集めている。気相は低密度なので、光吸収の円二色性 (CD) の測定は困難である。光吸収の CD が小さいのは磁氣的相互作用が必要だからである。そこで、磁氣的相互作用が不要な方法として、光電子分光が注目されている。光電子分光の特徴の一つが、対称性を選ばず、すべてのキラル点群が対象になるところである。これは、光吸収の CD と同じ性質である。さらに、光電子の反跳作用によるエナンチオマーの分離、時間分解分光、さらに光解離への展開にも期待が持たれている。ここでは、円偏光を利用したキラル光電子分光の原理を解説する。

1. はじめに

近年、光源の開発にともない円偏光を利用した実験が注目を集めている。原子分子の分野でも、活用例が多い。筆者のよく知る限りでも、原子の二重イオン化 [1, 2], 二原子分子の解離性イオン化 [3, 4], 光イオン化の完全実験 [5], そして光電子円二色性をあげることができる。キラル分子を円偏光で光イオン化すると、光電子の強度が光の進行方向の前後で異なる [6–8]。これが、光電子円二色性である。光吸収の円二色性 (Circular Dichroism: CD) とは違い、磁氣的相互作用を必要としない。そのため、キラリティの検出感度が飛躍的に向上した。本稿では、光電子円二色性および関連する現象の原理を解説する。

光電子円二色性において、前方と後方での非対称性は、エナンチオマー同士で逆転する。その際、イオンは光電子の運動量に比例した逆方向の反跳を受ける。よって、エナンチオマー (イオン) 同士は逆方向に飛行する。この仕組みでのエナンチオマーの分離が、以前から提案されてきた [8]。しかし、実証はない。その理由の一つが、光電子の運動量が大きいと光電子円二色性が小さくなるという傾向 [9], つまり

ジレンマにあると筆者は考えている。

一方、光解離に円二色性があれば、エナンチオマーの分離に関しては、光イオン化よりも期待できる。これは、解離後の運動エネルギーが等しいと仮定すると、電子より重い粒子 (解離フラグメント) から反跳を受けた方が、得られる速度が大きくなるからである。しかし、現時点で、光解離の円二色性は未解明である。

筆者は、これまで主に対称性の観点から、円偏光の効果調べることで、エナンチオマーの分離の可能性を研究してきた。例えば、光電子円二色性を対称性の観点で説明しようとする、分子の点群や結晶群ではあまり馴染みのない対称性が登場する。その一つが、点群 $C_{\infty h}$ であり、直線分子の対称性である $C_{\infty v}$ と $D_{\infty h}$ とは異なる。円偏光や角運動量の空間対称性はこの $C_{\infty h}$ という点群に対応する。もう一つが、時間反転対称性である。空間対称性 (2 節) と時間反転対称性 (3 節) の基礎を説明した後、これまでに得られた結果 (4 節) を解説する。

2. 基礎 (1) 空間対称性

2.1 キュリーの点群 $C_{\infty h}$

光の強度が弱い場合、原子分子に対する円偏

光の作用は、単位角運動量 (\hbar) の交換である。直線偏光と同じように、円偏光でも系の軸対称性が保たれている。Lagerwall [10] によると、軸対称性を体系的に研究したのが P. Curie である。たとえば、静磁場の対称性が $C_{\infty h}$ であり、静電場の対称性 $C_{\infty v}$ とは区別される。そのため、球対称性 K , K_h を加えた 7 点群 (K , K_h , C_{∞} , $C_{\infty v}$, $C_{\infty h}$, D_{∞} , $D_{\infty h}$) はキュリーの点群と呼ばれる。 K に反転対称性を加えたら K_h となる。キュリーの点群は、結晶ではなく液晶の研究で登場する [11]。Mislow が指摘しているように、点群による分子構造の分類でも $C_{\infty h}$ は登場しない [12]。これは、分子の形のように三次元の物体で、 $C_{\infty h}$ を表現することが不可能 (つまり、分子構造の記述には不要) だからである。

Mislow によると、「三次元の物体で $C_{\infty h}$ を表現することが不可能」と表現した人が Shubnikov とされている。よりわかりやすい、別の表現を考えてみよう。数学的に表現するなら、三次元座標の関数 $f(x, y, z)$ で $C_{\infty h}$ を表現することが不可能と言い換えられる。これは、関数 $f(x, y, z)$ であれば、必ず動径関数と球面調和関数の積 $g_{LM}(r)Y_{LM}(\theta, \varphi)$ で展開できて、軸対称であれば

$$f(x, y, z) = \sum_L g_{L,0}(r)Y_{L,0}(\theta, \varphi) \quad (1)$$

と、 $M = 0$ の成分のみで展開できるはずだからである。 $C_{\infty h}$ の特徴は C_{∞} 軸を含む鏡映面を持たない点である。一方、球面調和関数については、 z 軸を含む面での鏡映対称性 ($\hat{\sigma}_v$) が存在する。つまり、

$$\hat{\sigma}_v Y_{L,0}(\theta, \varphi) = Y_{L,0}(\theta, \varphi) \quad (2)$$

と表現できて、式 (1) の関数 $f(x, y, z)$ は必ず、

$$\hat{\sigma}_v f(x, y, z) = f(x, y, z) \quad (3)$$

と、 C_{∞} 軸を含むような鏡映面での、鏡映対称性を持つことになる。よって、三次元座標の関数で $C_{\infty h}$ を表現することが不可能となる。

この不可能性の根本原因を短く表現するなら、「三次元座標の関数に C_{∞} 軸が存在すれば、その軸が含まれるような鏡映面を必ず伴う」と言えよう。さらに、平面上の正多角形のもつ左右対称の対称軸は図形の回転に伴って回転する。そこで、多角形と比較して、円については「回転で不変な対称軸を持つ」ことが $C_{\infty h}$ の不可能性の根本原因と言えるかもしれない。

ここで説明した「不可能性」の起源は置いておくとしても、その結果は、分光学において、1 電子あるいは 2 電子系の項の記号 (term symbol) に反映されている。いくつか、例をあげよう。点群 K も三次元の物体での表現は不可能である。これは原子の電子項に反映されている。水素原子の電子項には、 S^e や P^o など球面調和関数と同じ対称性を持つ状態しか存在しない。 e , o は反転に関して対称、反対称であることを示す。一方、多電子原子であれば S^o や P^e など反転対称性が球面調和関数と逆転している状態が存在する。 P^e は、He 原子などの 2 電子以上の原子で存在する。 S^o は、Li 原子などの 3 電子以上の原子で存在できる状態である。後者は、分子のキラリティを原点以外の 3 原子で定義できるのと符合している。二原子分子の電子項 Σ_g^- と Σ_u^- は 2 電子系以上に存在する。つまり、それらの関数を表現するには二電子 (六次元) 関数

$$f(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) \quad (4)$$

が必要である。こちらは、 D_{∞} と $C_{\infty h}$ が、三次元物体として表現不可能であることに対応している。

三次元で不可能というのと、存在しないのとはもちろん違う。たとえば、回転する円柱で $C_{\infty h}$ 対称性を表現できる。以下では、He 原子の二重イオン化 [1, 2, 13] を例に説明する。

2.2 円偏光の活用例

円偏光あるいは静磁場の作用で低下した対称性を、角運動量を介して観測する例は古くからある。例えば、光電子のスピンの観測などであ

る [14]. これは、運動量空間 (p_x, p_y, p_z) も使えば、実質六次元を達成できるからである. すなわち、式 (4) の代わりに

$$f(x, y, z, p_x, p_y, p_z) \quad (5)$$

を考えることができる. 実際、角運動量 (の z 成分) は、次のように表現できる.

$$l_z = xp_y - yp_x \quad (6)$$

一方、He を円偏光、1 光子で二重イオン化した場合に、二つの電子の位置 (あるいは運動量) で以下の量 (ベクトルの外積) を定義できる.

$$d_z = x_1y_2 - y_1x_2 \quad (7)$$

これは、電子 1 の位置に対して電子 2 が、左右のどちらに存在するかの相関を表す量である. これは、 $x_i = r_i \cos \varphi_i, y_i = r_i \sin \varphi_i, \Phi = \varphi_2 - \varphi_1$ として、

$$d_z = r_1r_2 \sin \Phi \quad (8)$$

と、変形できる. これは、文献 [13] の式 (5) [三重微分断面積における円二色性 ($CD = 4 \sin \Phi \text{Im}(a_g a_u^*)$)] と同じ形の式である. 同様に、円偏光による解離性光イオン化でも、光電子と解離フラグメントの座標で式 (7) に相当する量を定義できる [3, 4].

d_z は幾何学的には、(符号付きの) 面積の公式となっている. よって、 l_z と同様に空間の z 軸のまわりでの回転と反転では不変である. 一方、 xz 面など z 軸を含む面での鏡映操作では、 l_z も d_z も符号を変える. このような、 $D_{\infty h}$ よりも低い対称性の物理量が存在できる、あるいは観測できるためには、系の対称性が $D_{\infty h}$ より低い必要がある. これが、次節で紹介する「対称性原理」の基本原則である. He の円偏光によるイオン化の場合、対称性の低下を担っているのが、まさに円偏光である.

しかし、点群を特定することが、対称性原理のすべてではない. まず、 l_z と d_z は、いずれも軸性ベクトル (反転に関して対称なランクが 1 のテンソル) の z 成分である. そこで、テン

ソルを使った対称性原理からまとめておこう. また、 l_z と d_z では、時間反転対称性についての性質が異なる. これは、§3 の主題となる.

2.3 対称性原理：摂動とテンソル

対称性原理についての歴史的経緯は Lagerwall [10, Ch.3] が、入門的説明は Holden [15] が参考になる. 結晶点群についての対称性原理の教科書として Birss [16] と Nowick [17] をあげることができる.

対称性原理とは、「結果の対称性は原因の対称性を超えない範囲で低くなれる」、というものである. キラル分子の直線偏光によるイオン化で説明しよう. イオン化前を想像して、気体 (K) と光学遷移を引き起す光電場 ($D_{\infty h}$) を合わせた状況が原因の対称性 (D_∞) である. 一方、イオン化後の光電子角度分布で表現されるのが結果の対称性 X である. X が D_∞ より高対称であるというのが、対称性原理の内容である. 二重イオン化であれば、「結果」は一つの電子に注目した角度分布でも、二電子同時に表現した高次元角度分布でも構わない. また、 X がどれだけ高対称でも、対称性原理を破ったことにはならない.

等方的な系 (K または K_h) での、1 光子遷移をまとめよう. 直線偏光 ($D_{\infty h}$) の場合は、

$$K \cap D_{\infty h} = D_\infty \quad (9)$$

$$K_h \cap D_{\infty h} = D_{\infty h} \quad (10)$$

と得られる対称性 $D_\infty, D_{\infty h}$ が原因の対称性である. 円偏光 ($C_{\infty h}$) であれば、

$$K \cap C_{\infty h} = C_\infty \quad (11)$$

$$K_h \cap C_{\infty h} = C_{\infty h} \quad (12)$$

が光学遷移の場合の原因の対称性である. ここでまず、通常の光イオン化のように 1 電子イオン化の場合には、既に述べたように、 C_∞ 軸が鏡映面 (群論の記号で σ_v) に含まれない対称性はありません. よって $D_\infty, C_\infty, C_{\infty h}$ は不可能である. そのため、それぞれ、それより高い対称性 ($D_{\infty h}, C_{\infty v}, D_{\infty h}$) が観測結果 (角度分

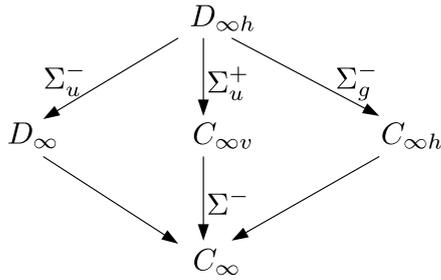


図 1: $D_{\infty h}$ の部分群. 群と部分群の関係にあるものを矢印で結んである. 「高い対称性 → 低い対称性」である. 矢印に添えられた記号は, 高い対称性では非全対称であるが, 部分群では全対称となる既約表現である.

布) の対称性の下限となる. 図 1 に, 点群 $D_{\infty h}$ とその部分群を示した. 対称性がどれだけ高くなっても, 対称性原理となんら矛盾するものではない.

さらに, テンソルの次数の制限があり, これも対称性原理の一部と考えられている [10,16,17]. たとえば, メタン CH_4 のような正四面体 (点群 T_d) の分子は明らかに「向き」というものを持っている. 幾何学的には, 頂点の方向で向きを定義できる. 物理的には, メタンは永久八重極子モーメントを持つので, メタンの周囲の静電ポテンシャルは $l=0$ と $l=3$ などの球面調和関数で表現できる. l が奇数の球面調和関数は, 反転対称性を欠き, 点 (x, y, z) と $(-x, -y, -z)$ で値が異なる関数である. この違いで, メタンの「向き」を定義できる. そのため光電場などの外部の影響 (つまり, 原因) に特定の向きが存在すれば, メタンの向きがそれを基準として誘起される可能性がある. 実際, C-H 結合が $\text{C}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$ と分極していると仮定して, メタンの近くに負の点電荷を置いてみよう. 点電荷がメタンに十分近い場合, 水素原子が点電荷に近づくような向きをとるであろう. これは, 電荷-八重極子相互作用で理解可能である.

しかし, もし観測対象の物理量 (つまり, 結果. この場合, 例えば, 炭素原子を中心とした水素原子の角度分布) を表すテンソルのランクが 1 に制限されるなら, メタンの向きは定義で

きない. 実際, 点電荷をメタン分子から十分遠ざければ, メタンは特定の向きに固定されないであろう. これは, よく知られているように, メタンは永久双極子モーメントを持たないからである. メタンと点電荷の距離を離れた場合に, 電荷-八重極子相互作用は (r^{-4} で) 急速に減衰し, 最後まで有効なのは電荷-双極子相互作用 (r^{-2}) である. このことは, 点群 T_d は一次のモーメントを持つには「対称過ぎる (too symmetric [10])」と表現するとわかりやすいだろうか. メタンの向きは, 高次のモーメント (最低で, ランクが 3 の八重極子) が有効である場合に定義できる.

この次数の制限の背景は, 摂動展開である. 例えば, メタンと点電荷の相互作用をどこで打ち切るかは, 摂動展開で判断できる. また, 水素原子の励起状態には偶然縮退が存在し, メタンよりも対称性が高いのに, 一様電場でも配向を示す (あるいはシュタルク効果を示す). これも, 縮退がある場合の摂動展開で理解可能である.

本稿で注目している円偏光についても, すでに, 光学遷移における円偏光の光電場の対称性が $C_{\infty h}$ であるとした. これは, 光自身の対称性 (光の伝播方向に光子が持つ運動量を考慮すれば, C_{∞}) とは異なる. しかし, 0 次近似として, 光の波長が原子・分子のサイズより十分長く, かつ光の強度が十分弱い場合には, 電気双極子遷移のみを考える. そして, 散乱理論では Yang の定理 [18] として引用されている. N 光子遷移の場合, 散乱角度分布は, ランクが $2N$ までのテンソルで表現される. 対称性原理の要請は, それらのテンソルが原因の対称性を表す点群の全対称既約表現を含むことである. 言い換えると, 非全対称成分は, 原因の対称性よりも低い対称性を意味するので, まずもって, 除かれるということである. ここで原因とは, 光学遷移を引き起す光電場と, イオン化の対象となる原子分子の集団とを合わせたもの [式 (9) から (12) の右辺] である. 一方, 実際に観測されるためには, 観測対象の物理量 (つまり

結果. 1 電子イオン化か多重イオン化かにも依存する)にも同じテンソルが含まれている必要がある。

それでは、式 (9) から (12) の右辺にある、原因の対称性について全対称表現を確認しておく。反転に関して対称 (e)、反対称 (o) の球テンソルを $T_{lm}^{(e,o)}$ としよう。 l がランクで、 m が成分である。たとえば、ランク 2 までの球テンソルは、

$$T_{00}^{(e,o)}, T_{10}^{(e,o)}, T_{1,\pm 1}^{(e,o)}, T_{20}^{(e,o)}, T_{2,\pm 1}^{(e,o)}, T_{2,\pm 2}^{(e,o)} \quad (13)$$

の、計 18 成分である。この中で、軸対称な成分は $m = 0$ の 6 成分に限定される。その 6 成分を、便宜上、 $D_{\infty h}$ の既約表現の記号を使って分類すると、

$$\begin{aligned} & \Sigma_g^+(T_{00}^e, T_{20}^e), \quad \Sigma_u^+(T_{10}^o), \\ & \Sigma_u^-(T_{00}^o, T_{20}^o), \quad \Sigma_g^-(T_{10}^e) \end{aligned}$$

とできる。順番は前後するが、まず、式 (10) の場合 (たとえば、直線偏光による原子のイオン化) の、全対称表現を考えよう。原因の対称性は $D_{\infty h}$ であるので、全対称となるのは Σ_g^+ のみである。ここには、完全に球対称な T_{00}^e 以外に、 T_{20}^e が含まれる。この T_{20}^e が、1 電子光電子角度分布における、いわゆる、非対称性パラメータ β に対応する (§4.1)。以下、式 (12), (9), (11) に登場する、 $D_{\infty h}$ の部分群 $C_{\infty h}$, D_{∞} , C_{∞} の順に見ていく。

式 (12) の場合 (例えば、円偏光による He のイオン化)、原因の対称性が $C_{\infty h}$ なので、その全対称成分 (Σ_g^+ と Σ_u^-) としては $T_{10}^{(e)}$ (軸ベクトル) が加わる。この量は、分子軸の軸性ベクトルの意味での配向に対応している (§4.5)。また、式 (9) については、原因の対称性は D_{∞} であり、 Σ_g^+ に加えて Σ_u^- が全対称となる。この場合 (つまり、例えばキラル分子の直線偏光によるイオン化) についても、興味深いことに、テンソルとしては T_{00}^e , T_{20}^e が追加される。これらのテンソル (T_{00}^e , T_{10}^e , T_{20}^e) は、(球面調和関数とは異なる対称性を持つことからわかるように) 1 電子イオン化では観測できない。多重

イオン化や解離性イオン化であれば、観測可能である。特にキラル分子と直線偏光 1 光子の組み合わせは、(筆者の知る範囲では) 現時点で予想もされていない現象なので、今後の展開が期待される。ここでは、その現象の存在自体は、対称性原理で理解可能である点だけを強調しておきたい。

キラル分子と円偏光の組み合わせである式 (11) については、点群は C_{∞} であり、 $m = 0$ のすべてのテンソルが全対称である。そのため、原理的には (つまり多重イオン化などであれば) 観測可能である。また、 T_{10}^o は、球面調和関数 $Y_{10}(\theta, \varphi)$ で表現でき、1 電子イオン化で観測可能である。これが、光電子円二色性に対応している (§4.2)。固体物理学では、通常カーテシアンテンソルが使われているが、気相では、このように既約球テンソルを使うのが、圧倒的に便利である。

時折、批判の対象となるので Yang の定理 [18] について、補足しておく。Yang の論文自体は、無偏光の光 (あるいは粒子) のみを扱っている。そのため、点群 $C_{\infty h}$ のような対称性は、そもそも対象外である。偏光を考慮して、一般化したのが Fano-Dill [19] である。さらに Ritchie により奇数のランクを含めるように拡張された [6]。二重光イオン化 [1, 2, 13] や解離性光イオン化 [3, 4] (つまり多粒子分布) も、厳密には拡張の一つと言うべきであろう。

話を戻そう。そしてさらに、テンソル物理量がテンソルの積で表現されるなら、その要素ごとに対称性を吟味する必要がある。特に、分子の計算では分子の点群対称性を使うために、行列要素の計算は分子内座標系で計算する。以下では、光電場のテンソルによる表現 (§2.4)、点群対称性にもとづいたキラリティの定義 (§2.5) と行列要素や期待値の計算で役に立つ Wigner-Eckart の定理を紹介する (§2.6)。

2.4 光電場の統計テンソル

ここでは、実験室系での光電場の球テンソルによる表現を紹介する。角運動量や球テン

ソルに関連した専門用語については、Brink-Satchler [20] によく収集されている。たとえば、以下で使う“contragredient”などの用語は、他の参考書（例えば Zare [21]）でみつけるのは難しい。

角運動量が指定されている状態に関して、密度行列でなく、その既約成分（球テンソル）を統計テンソルと呼ぶ。偏光の統計テンソルを定義するために、まず偏光の密度行列を次の要領で定義する。まず（いわゆる回転波近似を使うことで）、一般的な偏光を表す 1 電子電気双極子演算子 (\hat{T}) を球面調和関数の和で定義できるとしよう。

$$\hat{T} = \sum_q \varepsilon_q^* \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r Y_{1q}(\theta, \varphi) \quad (14)$$

ε_q^* は、任意の複素数である。複素共役が取られているのは ε_q が球テンソルの変換規則に従うようにするためである。球テンソルと区別するために、 ε_q^* は「係数テンソル」または contragredient テンソルと呼ばれる [20]。一方、 ε_q や $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ は球テンソルであり、強調する場合は cogredient テンソルと呼ばれる。この複素数を自由に選ぶことで、 z や $x \pm iy$ などの、双極子演算子の任意の一時結合を表現できる。特に、 ε_{+1}^* または ε_{-1}^* のみが非ゼロである場合、演算子 \hat{T} は左右の円偏光を表す。

この係数 ε_q^* から、光の偏光を表現する密度行列を

$$\rho(q, q') = \sum_i w_i \varepsilon_q^* \varepsilon_{q'} \quad (15)$$

で定義できる。 $w_i \geq 0$ は完全な偏光でない場合を表現するための統計的重みである。

統計テンソルは、密度行列 $\rho(q, q')$ とクレプシュ・ゴールドン係数を使って

$$\rho_{LM} = \sum_{qq'} (-1)^{1+q'} \langle 1, q, 1, -q' | LM \rangle \rho(q, q') \quad (16)$$

と定義できる。この式は、二つの係数テンソル ε_q^* と $\lambda_{q'}^* \equiv (-1)^{q'} \varepsilon_{-q'}$ から、係数テンソル ρ_{LM}

を合成する式と解釈できる。この $(-1)^{q'}$ が式 (16) に含まれている位相であり、さらに (-1) 倍されているのは、 ρ_{00} を正になるように定義すると便利だからである。（注意して欲しい点がある。 $\varepsilon_{q'}^* = (-1)^{q'} \varepsilon_{-q'}$ とはならない。一般に $T_{lm}^* = (-1)^{l+m} T_{l, -m}$ となる球テンソルは、エルミートテンソルと呼ばれる [20, p.60]。ここで、 p は m によらない定数である。しかし、円偏光については、例えば $\varepsilon_1 = 1$, $\varepsilon_{-1} = 0$ であり、エルミートテンソルではない。 $\varepsilon_{q'}^*$ と $\lambda_{q'}^*$ は別物である。）

クレプシュ・ゴールドン係数の性質から、 ρ_{LM} について、 $L \leq 2$ となることは、Yang の定理 (§2.3) が成り立つことを示唆している。また、空間反転で \hat{T} を不変に保つには、 ε_q^* ($-1 \leq q \leq 1$) はすべて、空間反転で符号が変わる必要がある。（この論理展開は重要と思われるので、補足しよう。 $f = ax$ という関数あるとしよう。座標を逆向きにして $x' = -x$ とした場合に、関数の形を $f = a'x'$ に保つような a' が $a' = -a$ ということである。）そのため、式 (15) と (16) はともに、すべての成分が空間反転で符号を変えない。特に、 ρ_{1M} は円偏光の度合いに対応し、空間反転で符号を変えないランク 1 のテンソル（正確には係数テンソル）である。つまり ρ_{1M} 軸性ベクトルであり、軸対称成分 ρ_{10} の対称性は本稿で注目している $C_{\infty h}$ に該当する。

2.5 分子のキラリティ

高校化学では、分子のキラリティはファント・ホッフが発見した不斉炭素と関連づけて紹介される。これは、歴史的には正しい説明であろう。しかし、現在の広く受け入れられている定義では、回映対称性 S_n を一切持たない分子がキラリティを持つ分子である [22]。 S_1 （鏡映）と S_2 （反転）以外はあまり知られていないのは、 S_4 などの対称性を持つ分子が少ないからであろう。分子のキラリティを検出する理想的な方法は、すべてのキラル点群 (C_n , D_n , T , O , I) に適用できる方法である。

回映対称性の中で、反転 (S_2) はすべての対

称操作（すなわちすべての回転 C_n と回映 S_n ）と交換する点において、特別に重要である。この性質から、非キラル分子の等方的な集団（気体、液体）は、対称性としては K_h となる。これは、分子の持つ回映対称性と、その対称軸についての回転操作（等方的な集団なので、任意の回転をしても集団としては不変である）で反転操作と等価な操作となるからである。結果として、気体、液体ではキラル分子と非キラル分子に二分されて、それぞれ K と K_h という点群で表現できる。

既約表現の観点で、 K と K_h を比較しよう。位置ベクトルなどの極性ベクトルと角運動量などの軸性ベクトルの内積は、空間反転で符号を変えるいわゆる、擬スカラーというランク 0 のテンソルとなる。擬スカラーはすべての回転で不変であり、すべての回映操作で符号を変える。そのため、擬スカラーは K , K_h においてそれぞれ全対称、非全対称既約表現に属する。物理量が擬スカラーであれば、 K の場合のみゼロでない値を取ることができる。このような擬スカラーを必ず観測できるのが気体・液体の光吸収の CD の特徴である。対照的に、マイクロ波の方法 [23, 24] の対象となるキラル点群は極性を持つ対称性（点群 C_n ）のみである。点群 D_n , T , O , I は、対称過ぎるのである。

2.6 点群と Wigner-Eckart の定理

対称性を使うと、行列要素の計算を形式的に進めることができる。特に、演算子が全対称であれば Wigner-Eckart の定理を単純な形で使うことができる。一般に、行列要素は

$$\langle \Gamma_f \gamma_f | \Gamma \gamma | \Gamma_i \gamma_i \rangle = \sum_p C_p \langle \Gamma_i \gamma_i \Gamma \gamma | p \Gamma_f \gamma_f \rangle \quad (17)$$

と表現できる [25, §8.8]。この式は拡張 Wigner-Eckart の定理と呼ばれることがある。ここで、 Γ, Γ_x はすべて既約表現として、多次元の表現の場合は、小文字の γ で区別する。 C_p はどの γ, γ_x にもよらない定数である。積表現 $\Gamma_i \times \Gamma$ に Γ_f が複数ある場合に、 p で区別する。 Γ が

全対称表現 Γ_A の場合、 $\Gamma_i \times \Gamma_A = \Gamma_i$ が成り立ち、一つの既約表現が一回しか含まれていないため、 p は省略できる。このように p が省略できる場合の関係式

$$\langle \Gamma_f \gamma_f | \Gamma_A \gamma_A | \Gamma_i \gamma_i \rangle = C \langle \Gamma_i \gamma_i \Gamma_A \gamma_A | \Gamma_f \gamma_f \rangle \quad (18)$$

が Wigner-Eckart の定理である [25]。さらに、直交性から、演算子が全対称であれば

$$\langle \Gamma_f \gamma_f | \Gamma_A \gamma_A | \Gamma_i \gamma_i \rangle = C \delta_{\Gamma_i \Gamma_f} \delta_{\gamma_i \gamma_f} \quad (19)$$

と、まとめられる。

また、ある表現 Γ とその複素共役表現 Γ^* [25, §3.12] の積は、全対称表現を一つそして、ただ一つ含むことが知られている。それは、成分に関する単純な和である。そのため、以下の和は演算子が非全対称の場合は必ずゼロとなる。

$$\sum_{\gamma} \langle \Gamma \gamma | \Gamma_B \gamma_B | \Gamma \gamma \rangle = g_{\Gamma} C \delta_{\Gamma_A \Gamma_B} \delta_{\gamma_A \gamma_B} \quad (20)$$

ここで、 Γ_A が全対称表現、 g_{Γ} は既約表現 Γ の次元である。

2.7 分子回転の量子化と四元群

分子を剛体と考えると、その回転の固有関数を考える。この節は、§4.5 で回転コヒーレンスを考えるときに必要となる。読み飛ばしても問題ない。対称コマの回転波動関数は Wigner の回転行列で表現できる [26]。

$$|JKM\rangle = \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} D_{MK}^{J*}(\hat{R}) \quad (21)$$

ここでは、回転行列の定義は Zare [21] に従った。オイラー角をまとめて、 \hat{R} とした。 J が回転の量子数、 M と K は角運動量の実験室系の z 軸への射影成分と、分子の回転主軸への射影成分である。対称コマの場合、 K の符号で二重に縮退しており、 $K \neq 0$ の場合、対称化した関数（Wang の基底）を使うのが便利である。

$$|JKMp\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|JKM\rangle + (-1)^p |J-KM\rangle) \quad (22)$$

非対称コマも含めて、3つの慣性主軸の向きを逆にしても、回転運動のハミルトニアンは不変

である。この対称操作は四元群 (V) と同型であり、分子の点群では D_2 に相当する。このことから、非対称コマの回転の波動関数は、合計 4 種類に分類できることが知られている。結果として、非対称コマの固有関数は、 J と M に加えて、 $J+p$ の偶奇と K の偶奇が等しい Wang の基底のみで展開できる。たとえば、 $J = 0, 1$ に属する波動関数がそれぞれ 4 種類に対応している。すなわち、

$$|0, 0, 0, 0\rangle : A \quad (23)$$

$$|1, 0, M, 0\rangle : B_z \quad (24)$$

$$|1, 1, M, 0\rangle : B_y \quad (25)$$

$$|1, 1, M, 1\rangle : B_x \quad (26)$$

と、なっている。

分子軸の配向は $\langle \cos \vartheta \rangle$ で定義できる。ここで、角度 ϑ は、分子内の主軸 (z 軸とする) と実験室系の z 軸のなす角である。 $\cos \vartheta$ は四元群では B_z に属するので、回転の固有関数は配向を示さない。このことを式 (20) を使うと、

$$\langle \Gamma | B_z | \Gamma \rangle = 0, \quad \Gamma = A, B_x, B_y, B_z \quad (27)$$

と表現できる。 $\langle \cos \vartheta \rangle \neq 0$ つまり、配向には回転波動関数の干渉 (回転コヒーレンス) が必要である。

メタンの配向 (§2.3) を考えたように、配向を、さらに高次のランクのテンソルで定義することも可能である。ただし、次節以降、本稿では考えない。

3. 基礎 (2) 時間反転対称性

3.1 真のキラリティと偽のキラリティ

キラリティが観測できるかどうかを判断するには、時間反転も考える必要がある。Barron は、空間反転対称性を失っている状態は、真のキラリティと偽のキラリティに区別できることを示した。偽のキラリティの場合、空間反転に回転を組み合わせると、時間反転と等価な操作となる。Barron があげた偽のキラリティの例として、回転する円錐がある。円錐が、その対

称軸を回転軸として、回転運動している状況を考えよう。この状態は、反転すると円錐の先端が逆向きになる。一方、回転運動については、角運動量が空間反転で不変であるので、実験室系から見た回転運動の向きは、空間反転で不変である。結果として、円錐の底面から先端を見ると、回転の向きが空間反転で逆転する。しかし、この状態は時間反転と実験室系に対して、円錐の向きを回転する操作と等価である。これが、Barron の定義した偽キラリティの特徴である。一方、キラル分子は時間反転でもう一方のエナンチオマーは得られないので、真のキラリティを持っている。

次節 (§3.2) で詳しく説明するが、量子力学において時間反転とは運動の反転のことである。光吸収の CD は物理量としては、時間反転について不変である。一般に時間反転で不変な物理量は、CD に限らず、ある波動関数 (固有関数である必要はない) とその複素共役で期待値をとった場合で、値が一致する。逆に言うと、波動関数の実部と虚部の干渉項が物理量に寄与しない。一方、時間反転で符号が反転する物理量については、波動関数の実部と虚部の干渉項しか寄与しない。つまり、すべての実関数の期待値がゼロである。光イオン化のように連続状態が関与する過程では、時間反転を考慮する必要が生じる。しかし、そのためには、道具立てが必要である。それが、有効演算子 (§3.3) と散乱位相 (§3.4) である。

3.2 時間反転対称性

物理量の期待値 $\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$ が非ゼロである条件を考えるには、時間反転対称性も調べる必要がある。たとえば、一般に実波動関数 ψ について角運動量演算子の期待値は、空間対称性に関係なく、ゼロである。これは、実関数が「静止状態」に対応し、複素数で表現される関数 (時間に依存する必要はない) が運動状態を表現していると考えると自然である。複素数で表現される関数の例として、平面波 e^{ikx} や球面調和関数 $Y_{lm}(\theta, \varphi)$, $m \neq 0$ をあげることができる (つま

り、運動量や角運動量の期待値がゼロでない状態を表現する関数である)。これを、時間反転対称性を使って表現すると、「 \hat{A} が時間反転で符号を変えるなら、全ての実の状態は期待値がゼロである。」となる。ここで、実の状態とは位置座標で表現した関数の場合、実関数のことである。

量子力学で時間反転とは、ある時刻での運動の反転である [27, §4.4]。映画を逆再生した状態のようなものを考える場合は、ある瞬間での運動の反転と時間発展を組み合わせることで実現できる。時間発展の部分は、良く理解されているので、運動の反転のみを切り取ったのが、量子力学での時間反転といえる。

時間反転を数学的な操作で簡単に定義するには、状態と演算子の表現を選ぶ必要がある。スピンを持たない粒子の場合、波動関数を位置基底で表現すると、時間反転は複素共役を取る操作 (θ) に対応する。波動関数 $\psi(x, t)$ を時刻 t で時間反転した状態が、 $\psi^*(x, t)$ である。ただし、 $\psi(x, t)$ がシュレディンガー方程式の解であれば、 $\psi^*(x, t)$ は解ではない。 $\psi^*(x, -t)$ が、時刻 0 で時間反転したあとに、 t だけ時間発展させた解である。

演算子 A がエルミートであれば、

$$\theta \hat{A} \theta^{-1} = \pm \hat{A} \quad (28)$$

という変換に伴う符号で時間反転の偶奇を定義できる。すべての演算子 \hat{X} はエルミート演算子と、反エルミート演算子の和で表現でき、かつ反エルミート演算子の i 倍はエルミート演算子にできる。そのため、エルミート演算子に限定して、複素共役を取る操作 (θ) で時間反転演算を定義しても、大きな不都合はない。

ただし、注意事項が一つある。エルミート演算子 \hat{A}, \hat{B} は、それらが交換可能な場合に限り、積がエルミートとなる。そのため、積で定義される演算子の時間反転対称性は、要素からは予想できない [28, p.646]。たとえば、 \hat{x} と $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ はそれぞれ時間反転に関して偶、奇である。しかし、よく知られた交換関係

$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$ から、以下のエルミート演算子 \hat{A} は、時間反転に関して明らかに偶である！

$$\hat{A} = \frac{1}{i\hbar} (\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x}) \equiv 1 \quad (29)$$

有効演算子の時間反転対称性を調べる際は、エルミート性を常に確認することが重要である。

3.3 有効演算子法

始状態 $|i\rangle$ から終状態 $|f\rangle$ への遷移において、分子の空間対称性を反映して、遷移行列要素 $\langle f|\hat{A}|i\rangle$ がゼロになる場合がある。いわゆる、選択則である。一方、時間反転対称性については有効演算子を使うのが便利であることを Barron が示した [29, 30]。物理量が行列要素の絶対値の二乗和の形で表現できるとしよう。

$$A = \sum_f \left| \sum_j \langle f|\hat{A}_j|i\rangle \right|^2 \quad (30)$$

選択則の基本は、積分される関数が空間対称性について全対称表現を含むかどうかである。しかし、式 (30) のままでは、時間反転対称性についての判断ができない。そこで、有効演算子 \hat{A} を以下のように定義する。

$$\hat{A} = \sum_{fjj'} \hat{A}_j^\dagger |f\rangle \langle f|\hat{A}_j \quad (31)$$

$$A = \langle i|\hat{A}|i\rangle \quad (32)$$

演算子 \hat{A} は、定義 [式 (31)] に終状態の波動関数が含まれているので、複雑な関数である。一方、期待値 [式 (32)] のみを考える点は、遷移行列要素よりも簡単になっており、以下で重要となる。

この式 (32) のような対角項であれば、時間反転対称性を議論できる。たとえば、ブラとケットの対称性が表現 Γ 、有効演算子 \hat{A} が既約表現 Γ_A に属しているとしよう。エルミート演算子 \hat{A} が時間反転で対称 (反対称) であれば、期待値 (32) が非ゼロであるには、対称積 (反対称積) が Γ_A を含んでいることが必要条件である。すなわち、

$$\theta \hat{A} \theta^{-1} = \hat{A} \text{なら, } [\Gamma \times \Gamma] \ni \Gamma_A \quad (33)$$

$$\theta \hat{A} \theta^{-1} = -\hat{A} \text{なら, } \{\Gamma \times \Gamma\} \ni \Gamma_A \quad (34)$$

ここで、表現 Γ は既約表現である必要はないが、実表現であるとする。時間反転対称性が理由で縮重している表現（たとえば、 C_3 点群の e 表現）は、二つの既約表現をまとめた実表現を考える。そのような可約表現にも、式 (33) と (34) は有効である。このように、表現の積を既約表現に分解した場合に、対称積で得られるか、反対称積で得られるかで、期待値がゼロとならない演算子の時間反転対称性を判断できる。

3.4 散乱過程と位相

光イオン化過程の場合、式 (30) に登場する終状態 f は連続状態である。この場合、有効演算子の時間反転対称性は、一次元の「分子」で説明できる (図 2)。図 2 のポテンシャルが左右非対称なのは、空間の対称性の影響を排除するためである。左右の無限遠での波動関数を、矢印で表現している。(a) と (b) が光イオン化過程で使われる関数でそれぞれ、 $\psi_{-k}^{(-)}$ と $\psi_k^{(-)}$ と表現される。(−) は、incoming wave (内向きの矢印) を調整して規格化されているという意味である [31, 19 章 §2]。より具体的には、左右の遠方の漸近形で波動関数を定義できる。そこで、 x_+ と x_- をそれぞれ正負の遠方のみで定義される座標 x としよう。波動関数は、

$$\psi_{-k}^{(-)}(x) \sim e^{-ikx_-} + c_1 e^{ikx_-} + c_2 e^{-ikx_+} \quad (35)$$

$$\psi_{+k}^{(-)}(x) \sim e^{ikx_+} + c_3 e^{ikx_-} + c_4 e^{-ikx_+} \quad (36)$$

と表現できるであろう。実際には、この系の時間反転対称性から、一次独立な波動関数は、 $\psi_{-k}^{(-)}(x)$ とその複素共役のみなので、係数には

$$c_3 = c_2 \quad (37)$$

$$c_4 = -c_1^* \frac{c_2}{c_2^*} \quad (38)$$

という関係がある。係数 c_i の位相部分が、いわゆる散乱位相である。さらに、流束の保存から $|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1$ である。そのため、行列

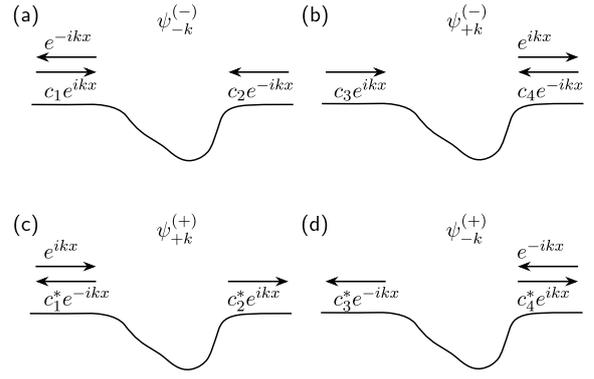


図 2: 一次元のモデル分子。光イオン化で使用される終状態 (a) と (b)、および放射性再結合で使用される終状態 (c) と (d)。(a) と (b) の時間反転 (複素共役) した状態が、それぞれ (c) と (d) となる。

$$\begin{pmatrix} c_1 & c_2 \\ c_3 & c_4 \end{pmatrix} \quad (39)$$

は対称ユニタリ行列である。対称ユニタリ行列の固有ベクトルは実にとることができる [25, 問題 2.3]。また、ユニタリ行列の一種なので、固有値の絶対値は 1 である。

このように定義した波動関数を終状態の波動関数として使うと、電子が左または右に飛び去る過程の有効演算子は、

$$\hat{A}_{\pm} = \hat{T}^{\dagger} \left| \psi_{\pm k}^{(-)} \right\rangle \left\langle \psi_{\pm k}^{(-)} \right| \hat{T} \quad (40)$$

と表現できる。始状態からの遷移演算子 \hat{T} がエルミートであれば、この演算子 \hat{A}_{\pm} もエルミートである。ここから、積分断面積 (\hat{A}) と異方性 (\hat{B}) の有効演算子を定義できる。

$$\hat{A} = \hat{A}_+ + \hat{A}_- \quad (41)$$

$$\hat{B} = \hat{A}_+ - \hat{A}_- \quad (42)$$

積分断面積に関しては、

$$\begin{aligned} & \left| \psi_k^{(-)} \right\rangle \left\langle \psi_k^{(-)} \right| + \left| \psi_{-k}^{(-)} \right\rangle \left\langle \psi_{-k}^{(-)} \right| \\ &= \left(\left| \psi_k^{(-)} \right\rangle, \left| \psi_{-k}^{(-)} \right\rangle \right) \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \left\langle \psi_k^{(-)} \right| \\ \left\langle \psi_{-k}^{(-)} \right| \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (43)$$

という二乗和の形が含まれる。これは適切なユニタリ変換 [具体的には式 (39) を対角化する

ユニタリ行列]で、実の波動関数 (eigenchannel あるいは「連続状態の分子軌道」と呼ばれている [32,33]) の二乗和の形に変形できる。すると、 \hat{A} は実関数となることが判明するので、時間反転で不変である。

$$\theta \hat{A} \theta^{-1} = \hat{A} \quad (44)$$

一方、異方性の方は、そのような変形が不可能である。

$$\theta \hat{B} \theta^{-1} \neq \hat{B} \quad (45)$$

これは、光イオン化を時間反転した過程が、運動量 k の反転では表現できないからである。

ここで、積分断面積 \hat{A} の異方性 \hat{B} との違いについては、別の観点 (思考実験) も役に立つであろう。それは、十分大きな箱の中に系を収めることで、連続状態ではなく、束縛状態のみを考えるというものである。(実際、 L^2 の方法という名前で実用化もされている [34].) 束縛状態しか登場しないので、一般性を失うことなく、終状態は実と仮定できる。よって、この擬似的連続状態についての演算子 \hat{A} は時間反転で対称である。

話はそれるが、この擬似的連続状態に「イオン化」以外の別の過程が含まれる場合も興味深い。例えば、内殻からの励起後、光電子放出以外の終状態 (原子価電子の励起や分子の場合の内部転換、光解離) を伴う場合である。それらの過程は、実質的に不可逆過程であるので、時間反転対称性に影響があっても不思議ではない。実際、そのような過程を含めた計算では、光イオン化積分断面積 \hat{A} の時間反転対称性は失われると予想できる。

異方性 \hat{B} についても、時間反転対称性を詳しく説明しよう。光イオン化過程の逆過程は、放射性再結合という全く別の現象で、図 (c), (d) に対応している。(a) の複素共役が (c) である。まったく別の過程に対応しているので、演算子 \hat{B} は時間反転に関して対称でも反対称でもない。実際、 \hat{B} の場合に、式 (43) に相当する式が登場するのは、単位行列でなく、(2, 2) 要素の

+1 を -1 で置き換えた対角行列である。また、上記の、大きな箱の中の量子化を考えた場合でも、(a)~(d) の過程は、電子が箱の (a) 右から出る、(b) 左から出る、(c) 右から入る、(d) 左から入る過程にそれぞれ対応し、区別して計算する必要がある。

例外は、ポテンシャルの無い平面波の場合である。平面波であれば、 $\psi_k^{(+)} = \psi_k^{(-)}$ が成り立つ。よって、

$$\theta \psi_k^{(-)} = \psi_{-k}^{(+)} = \psi_{-k}^{(-)} \quad \text{平面波} \quad (46)$$

となり、演算子 \hat{B} が時間反転に関して反対称となる。これは、ポテンシャルエネルギーが、運動エネルギーに比べて小さくなると時間反転対称性が簡単になることを予感させる。

複素関数が登場するのは、縮退のある連続状態の場合である。連続状態でも、縮退がない場合は、位相や複素関数は登場せず [31, 3章 §10], 終状態の波動関数自身が時間反転に関して不変なので、有効演算子の時間反転対称性は明快である。たとえば、原子であれば散乱波が s 波に限定される場合である。あるいは金属表面など片側のみが解放された系の場合である。

4. 結果

4.1 縮重軌道の光電子角度分布

縮重軌道の光電子角度分布が一致することは、経験的には知られていた [35, 36]。ここでは、円偏光による 1 光子イオン化を例に、その証明を考える。光電子角度分布は光の統計テンソル ρ_{LM} [式 (16)] と球面調和関数 $Y_{LM}(\theta, \varphi)$ で展開できることが知られている。円偏光の場合

$$\rho_{00} = \frac{1}{\sqrt{3}} \quad (47)$$

$$\rho_{10} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (48)$$

$$\rho_{20} = \frac{1}{\sqrt{6}} \quad (49)$$

という値を使うことができる。 ρ_{10} の符号 (+, -) が (左, 右) の円偏光に対応している。円筒対称性が保たれているので、ルジャンドル関

表 1: 積分断面積と異方性因子の空間反転および時間反転での対称性の偶奇 (あるいは偶奇の混合). 論文 [37] より.

物理量	B_i	空間	時間
積分断面積	B_0	偶	偶
光電子円二色性	B_1	奇	混合
非対称性パラメータ	B_2	偶	混合

数 $P_L(x)$ で展開でき, b_1 と β というパラメータを使うことも多い. これらを用いると, 光イオン化の微分断面積を次のように表現することができる.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_{L=0}^2 B_L \rho_{L0} Y_{L0}(\theta, \varphi) \quad (50)$$

$$= \frac{\sigma_0}{4\pi} \left(1 + b_1 P_1(\cos \theta) - \frac{\beta}{2} P_2(\cos \theta) \right) \quad (51)$$

角度 θ は光の進行方向と光電子の進行方向がなす角度である. σ_0 が積分断面積, b_1 は光電子円二色性, β は非対称パラメータである. b_1, β は ρ_{L0} を含むうえに, 積分断面積で除算されている格好になっているので, 扱いにくい. 有効演算子を定義するには, B_L を使う. B_L は, 分子内座標でもスカラーであり, Wigner-Eckart の定理 (2.6) を簡単に使うことができる.

電気双極子遷移の場合, ρ_{LM} はすべて空間反転で符号を変えない. 一方, $Y_{10}(\theta, \varphi)$ は反転で符号を変える. そのため, ただちに B_0 と B_2 がスカラーで, B_1 が擬スカラーであると判断できる. 論文 [37] では, 別の方法でも, B_L の反転対称性を確認している. さらに, 時間反転に関しては, 次元のモデル (図 2) と同じように, 積分断面積に対応する B_0 が時間反転で対称である以外は, すべてが時間反転で対称でも反対称でもないという結果 (表 1) が得られた [37]. 異方性因子に関しては, 時間反転対称性が存在を左右しないことが明らかになった.

積分断面積 (σ_0, B_0) については, 時間反転に関して対称なので複素軌道とその複素共役軌道は同一の値を与える. 積分断面積の有効演算子を \hat{B}_0 とすれば,

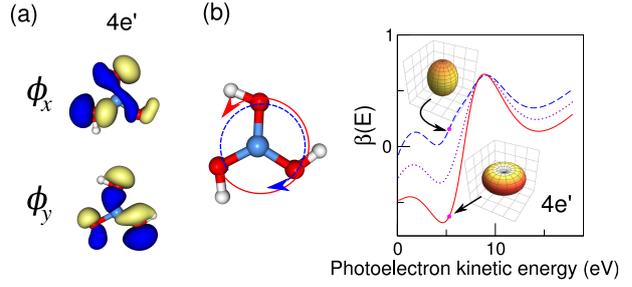


図 3: (a) ホウ酸分子の $4e'$ 分子軌道. 二つの実軌道 ϕ_x, ϕ_y から複素軌道を, $\phi_{\pm} = 2^{-1/2}(\phi_x \pm i\phi_y)$ と定義出来る. それぞれ, 3 回軸回転に関して, $\hat{C}_3\phi_{\pm} = e^{\pm 2i\pi/3}\phi_{\pm}$ となり, 異なる既約表現に属している. (b) 複素軌道 ϕ_+ (実線), ϕ_- (破線) および実軌道 (点線) について, 光電子運動エネルギーの関数としての非対称性パラメータ β . 差し込み図は, 光電子角度分布の三次元極座標表示である.

$$\langle \phi | \hat{B}_0 | \phi \rangle = \langle \phi^* | \hat{B}_0 | \phi^* \rangle \quad (52)$$

と表現できる.

非対称性パラメータ (β, B_2) についても, 全対称なので Wigner-Eckart 定理 (19) から, 点群の対称性が理由で縮重している軌道については, 成分の取り方によらず同一の値となる. 一方, 時間反転が理由で縮重した軌道については, それぞれが異なる既約表現に属するので, Wigner-Eckart の定理は制約とならない. そのような, (複素) 軌道は異なる β を与える. 具体的には, 点群 C_n, S_n, C_{nh}, T, T_h の e 表現に属する複素軌道が該当する. それでも, 実軌道にすることで, 複素軌道が正確に 1:1 で含まれる. そのため, 実軌道に限れば, すべての縮重軌道で β は一致する. 図 3 にホウ酸分子 (点群 C_{3h}) の例を示した.

4.2 光電子円二色性

光電子円二色性 (b_1, B_1) に関しては, キラル点群 (C_n, D_n, T, O, I) について, 光吸収の CD と同様に擬スカラー量は全対称であり, 式 (19) から, ゼロでない値が予想される. また, 非対称性パラメータ β と同様に, 時間反転が理由で縮重している軌道については, 値の二重性が存在する, つまりそれぞれの軌道につい

て異なる値を持つ。点群 C_n , T の e 表現が、この場合に相当する。

非キラル点群については、擬スカラーは非全対称であり、式 (20) の方を使って、縮重軌道についての和がゼロとなる。また、時間反転が理由で縮重している軌道でも、点群の意味では、それぞれ独立した既約表現であるので、和を取る前に、個々にゼロとなる。これまでは、鏡映 [6] と反転 [7] のみを議論されてきた光電子円二色性であるが、今回の成果 [37] ですべての回映対称性を考慮することができたと考えている。

ここまでは、光吸収の CD と同様であり、縮重表現の対称積が擬スカラーと同じ表現を含めば、ゼロでない期待値を取ることが可能である。点群 S_{4n} , D_{2nd} の e_n 表現がこの場合に相当し、式 (20) にある和の個々の成分がゼロとまらない。この二重性は、光吸収の CD に関しては、すでに研究されており [38–41]、光電子円二色性でも観測できる可能性はある。特に、 D_{2d} 点群のらせん軌道 [42] は、はっきりとしたキラル構造を持つので、光電子円二色性が大きいのではないかと期待している。

一方、時間反転対称性に関しては、光吸収の CD と異なり、光電子円二色性は時間反転で対称ではない。これは、軌道の既約表現の積について、対称積 [式 (33)] だけでなく反対称積 [式 (34)] も考える必要があることを意味している。つまり、積空間に対称積であれ反対称積であれ、擬スカラーと同じ既約表現が含まれていれば光電子円二色性はゼロでない期待値を取ることができる。そのため、CO 分子の π 軌道のように偽キラリティしかない場合でも、ゼロでない期待値が可能である。この点は、実際の計算でも確認した [43, 44]。この場合、複素 π 軌道の回転の向きで、光電子角度分布が異なる。そのため、光電子の反跳で二つの状態のイオンが空間的に分離する可能性 [43] を指摘したが、明確な結論には至っていない。

複素軌道について、光電子円二色性の二重性が存在する点群は C_n , T に加えて C_{nv} , $C_{\infty v}$,

T_d である。これらの点群については、前段落に登場した S_{4n} , D_{2nd} 点群に比べると、たとえば NH_3 , CO , CH_4 など、ごく普通の分子が含まれる点に興味深い。また、二原子分子という最小の分子を数値計算の題材とすることで、計算の負担が大幅に軽減できる (§4.4)。

4.3 イオンの配向

直線偏光で分子をイオン化すると、分子軸と光電場のなす角ごとに、イオン化する確率が違う。そのため、光イオン化直後のイオンの分子軸は、ある程度整列していることが知られている [45]。同様に、円偏光イオン化によるイオンの配向の可能性が Grum-Grzhimailo らにより指摘された [46]。しかし、対称性を詳細に調べたところ、論文 [46] で指摘された物理量（ここでは CDI と呼ぼう）の対称性は角運動量と同じく時間反転に関して反対称の軸性ベクトル（空間反転で対称なランク 1 のテンソル）であることが明らかになった [43]。時間反転で反対称なので、すべての実軌道および、複素軌道とその複素共役軌道で平均を取った場合で期待値がゼロとなる。よって、原則イオンは配向しない。ただし、縮重軌道の表現の反対称積が軸性ベクトルと同じ既約表現を含めば、配向の可能性がかるうじて残る。その場合は、複素軌道とその複素共役軌道で互いに逆向きの、光イオンの配向が可能である。ほとんどすべての縮重状態が、この性質を持つ。例外は、点群 T , T_d , T_h , O , O_h の e 表現と I , I_h の t_2 表現である。

さて、CO 分子複素 π 軌道についてイオンが配向しているとする。すでに述べたように、CO の複素 π 軌道は、異なる二つの光電子角度分布を持つので、配向の向きと、光電子による反跳の向きに相関が存在する。つまり、複素 π 軌道の二つの状態が逆向きの配向を示すだけでなく、それぞれが、空間的に分離すると予想できる (図 4)。図 4(a) が光電子円二色性で、(b) が CDI である。両方の物理量がゼロでないことがわかる。ただし、よく知られているように、複素 π 軌道の状態は、分子の回転運動も含

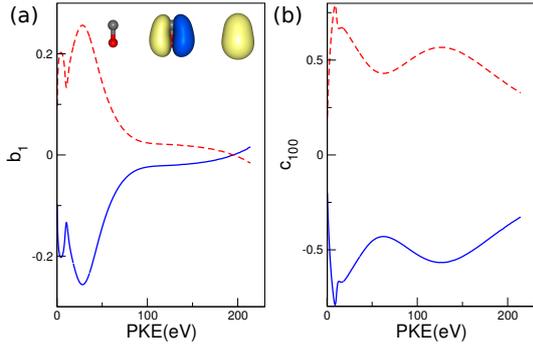


図 4: 光電子運動エネルギー (PKE) の関数としての CO 分子 π 軌道の (a) 光電子円二色性 (b_1) と (b) CDI (c_{100}). 差し込み図は、実の π 軌道 (π_x, π_y) であり、その二つで複素 π 軌道を、 $\phi_{\pm} = 2^{-1/2}(\pi_x \pm i\pi_y)$ と定義できる。図の実線と破線が、それぞれ ϕ_+ と ϕ_- を示している。

めると厳密な固有状態ではありえない。全反転 (分光学では E^* という記号で表す) の固有関数になっていないからである。(注意してほしいのは、個々の分子の反転対称性が無くても、空間反転により反跳方向も逆転するので、系全体としての反転対称性は保たれている点である。) そのため、時間の経過と共に、対になっている状態が混ざり、配向の向きも振動 (量子ビート) し、観測は大変困難であろう。

さらに、 b_1 は光電子運動エネルギーが大きくと、小さくなる傾向が知られており [図 4(a)] [9], 光電子による反跳の効果は限定的である。一方、光電子角度分布の二重性は、光電子円二色性 (b_1) だけでなく、非対称性パラメータ (β) にも存在する (図 3)。ホウ酸 (C_{3h} 点群) の複素軌道の β の二重性による反跳を利用した方が、イオンの配向を観測できるかもしれない。次の節では、反跳の効果がより大きくなる光電子が高い運動エネルギーを持つ場合の b_1 と β について考える。

4.4 光電子運動エネルギーが大きい領域

キラル分子でなくても、光電子の反跳で生じる分子イオンの放出角度分布を観測するのは、容易ではない。現在までに、分子イオンの角度分布が測定されたのは、筆者の知る限りアキラ

ル分子のみ (N_2 [53], H_2 [54]) である。また、光電子円二色性については、光電子運動量が大きいと、小さくなるという傾向が経験的に知られている [9]。一方で、この傾向には例外 [47, 48] もあり、原因説明が望まれている。

式 (51) はすべての角度で正である。そこから、 b_1 と β の相関が得られる。そのため、 b_1 と β については、同時に考えた方がよい。式 (51) が、 $\theta = 0$ と π で正であるための条件として

$$|b_1| \leq 1 - \frac{\beta}{2} \quad (53)$$

が得られる。特に、 $\beta = 2$ は $b_1 = 0$ (つまり光電子円二色性の消失) を意味する。

高運動エネルギーでの β のデータは限られているが、120 eV 程度では、 $\beta = 1 \sim 2$ という値になるようである (たとえば [49])。しかし、より高いエネルギーの実験例は少ない。電気双極子近似の範囲での、高運動エネルギー極限を $b_1(\infty)$, $\beta(\infty)$ と表現しよう。 $\beta(\infty)$ は、比較的高い値が予想されている [9, 50–52]。しかし、水素原子の p 軌道については厳密解から $\beta(\infty) = 0$ が知られていた [55]。

さらに混乱の原因となるのが、平面波近似である。高運動エネルギーでは、電子の運動は平面波で近似できる。しかし、平面波近似からは、間違った $\beta(\infty)$ が得られることが知られている。特に、電気双極子演算子を速度表示で計算すると、始状態によらず $\beta = 2$ となる。この値は、水素原子の p 軌道ではあきらかに間違いである。

演算子の表示による違いは、以下の式でまとめることができる。 V は電子の感じるポテンシャルエネルギーである。

$$\langle f | x | i \rangle = \frac{-1}{E_{fi}} \left\langle f \left| \frac{\partial}{\partial x} \right| i \right\rangle = \frac{1}{E_{fi}^2} \left\langle f \left| \frac{\partial V}{\partial x} \right| i \right\rangle \quad (54)$$

それぞれ、長さ表示、速度表示、加速度表示である。ここで、エネルギー差 $E_{fi} = E_f - E_i$ から、高運動エネルギーでの精度は、

$$\text{長さ} < \text{速度} < \text{加速度} \quad (55)$$

の順番に高くなると予想することが（若干の考察で）できる [56]. この加速度表示の高運動エネルギーでの優位性は、一部では古くから信じられていた [56–58]. 今回の研究 [44] では、水素原子のすべての nl 軌道の $\beta(\infty)$ について加速度表示の優位性、つまり平面波近似で厳密解の結果を再現できることを示した.

加速度表示の優位性は、 $b_1(\infty)$ の計算でも、とても重要である. 長さ表示あるいは、速度表示の場合は、平面波近似では $b_1 = 0$ を容易に示すことができる. これは、速度表示の場合は、 $\beta = 2$ と式 (53) から、自明である. 長さ表示の場合は、いわゆる parity-unfavored 遷移 [59] がゼロになることから、 $b_1 = 0$ が得られる. この結果は、長さ表示と速度表示の場合、電子の感じるポテンシャルの形状の情報が反映されないことが原因と言えよう. 加速度表示の場合、ポテンシャルの情報が反映されるので、分子のキラリティを平面波近似でも取り込むことができ、一般に、 $b_1 \neq 0$ となる.

それでも、線形分子の場合は、 π 軌道の b_1 を平面波加速度表示で計算すると、 $b_1(\infty) = 0$ となる [44]. これは、 C_∞ 対称性での選択則から、遷移双極子が実数になることが直接的な原因である. この例は、 $b_1(\infty) = 0$ を解析的に示した最初の例と考えている.

一方、有限のエネルギーでは、分子によらないクーロン位相、分子に依存した散乱位相が存在する. そこで、モデル二原子分子に関して、クーロン位相を考慮した計算を行った. その結果、 π 軌道の b_1 が 1 keV で $b_1 = 0.01$ 程度と観測可能な大きさであることが示された (図 5). 加速度表示は、原子核近傍の情報が重要である. その点で、 π 軌道は、原子の p 軌道と同じ性質を持つ. よって、 $\beta(\infty) = 0$ と考えられるので、式 (53) も大きな制約にはならない.

高運動エネルギー領域で、光電子円二色性が存在すれば、反跳による配向した分子の分離の実現可能性が高くなる. 別の可能性として、時間反転対称性を制御することで、円偏光で直接分子を配向できる例を次に紹介する [60].

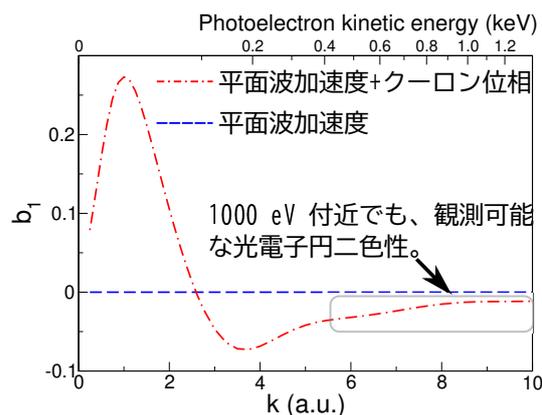


図 5: 光電子の波数 (k) の関数としての高運動エネルギーでの複素 π 軌道の光電子円二色性 (b_1). 加速度表示での平面波近似 (破線) とそれにクーロン位相を加えたもの (破点線) を示した. 分子軌道 (ψ_0) が厳密解となるように、ポテンシャル V を $V(\mathbf{r}) = E_0 + \frac{1}{2}\psi_0^{-1}(\mathbf{r})\nabla^2\psi_0(\mathbf{r})$ で定義した. E_0 は軌道エネルギーである.

4.5 回転コヒーレンスによる時間反転制御

光電子の反跳は、電子の質量がイオンにくらべ、はるかに小さいために観測はまれである [53, 54]. 一方、光解離による反跳であれば、容易に観測できる. しかしすでに、光イオンの配向は、時間反転対称性が理由で円偏光照射では観測不可能であることを示した (§4.3).

光電子角度分布の場合は、イオン化連続状態の位相が、時間反転対称性において重要であることがわかっている. そこで、円偏光を使って時間反転対称性を制御できれば、分子軸の配向の可能性がある. ここでは、回転コヒーレンスにおける、回転波動関数の位相で時間反転対称性を制御できることを示す [60]. この配向は、光電子円二色性と同様に円偏光 1 光子で実現可能である. また、He の二重イオン化と同様に、多粒子の観測を行えば、非キラル分子に関しても配向を定義できる.

配向の起源は系の対称性が C_∞ (キラル分子) または、 $C_{\infty h}$ (非キラル分子) で定義されるからである. 光の伝播方向と直交する二回軸対称性 (C_2' 軸) を欠いているのが、直線偏光との違いである. そこでまず、Sakurai [27, §4.4] の

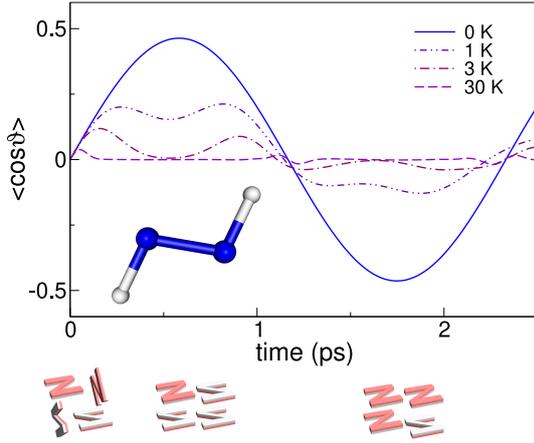


図 6: N_2H_2 分子の回転の量子コヒーレンスによる配向の温度依存性. 角度 ϑ は, 分子の対称軸と空間の z 軸のなす角度である. 図の下部に, 各時刻でのオイラー角の分布から予想される代表的な分子の向きを示した ($T = 0\text{ K}$).

手法にならって, 対称性の観点から, 分子軸配向の時間依存性 $A(t) = \langle \cos \vartheta \rangle$ を考えてみよう. 円偏光の双極子演算子が球面調和関数で表現できるとする.

$$\hat{\mu}_q = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r Y_{1q}(\theta, \varphi) \quad (56)$$

基底状態 ($J = 0$) から電子励起状態への遷移にともなう回転波束の波動関数は

$$|q; t\rangle = \mu_x |1, 1, q, 1\rangle + i\mu_y |1, 1, q, 0\rangle e^{-i\Delta E t/\hbar} \quad (57)$$

と表現できる. μ_x, μ_y は分子内の遷移双極子モーメント (実数), ΔE は回転波動関数 [式 (25) と (26)] のエネルギー差である. 二回軸回転 (\hat{C}'_2) と時刻 t における時間反転は, 全体にかかる位相因子を除いて

$$\hat{C}'_2 |q; t\rangle = |-q; t\rangle \quad (58)$$

$$\theta |q; t\rangle = |-q; -t\rangle \quad (59)$$

とできる. これらを使うと,

$$A(-t) = -A(t) \quad (60)$$

と, $\cos \vartheta$ の期待値が時刻の奇関数であることがわかる. 式 (57) については, 具体的には,

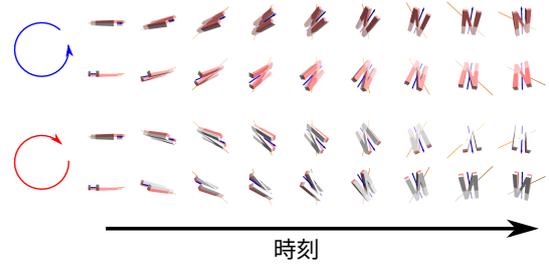


図 7: 整列した剛体の回転による配向. 左端が時刻の原点で, 矢印付きの円が初期の角運動量の向きを表している. 物体は, 偏長対称コマと仮定し, コマとしての対称軸を青矢印で示した. 時刻原点で, 対称軸から 45 度傾いた線 (黄色) が紙面と並行になるように整列させてある.

$$A(t) = \frac{q}{2} \sin(2\varphi_\mu) \sin(\Delta E t/\hbar) \quad (61)$$

となる ($\varphi_\mu = \tan^{-1} \mu_y/\mu_x$). ジアゼン分子 (点群 C_{2h}) について, 回転温度を考慮して配向を計算したのが, 図 6 である. 時刻原点で配向はないが, 時間発展により配向が出現する.

オイラー角の分布を精査し, 分子の代表的な配向の様子を図示することができた (図 6 下部). この図を眺めることで, 円偏光の作用は二つであることが理解できる. 分子の整列と, 特定の方向への回転である. この考え方は, 古典力学にも適用できる. コマを整列させたのち, 時間発展させると配向が生じる. 配向の向きは, 回転の方向で制御できる. オイラーの方程式 [61, 62] でも確認することができた. 分子内座標での $x = y$ の直線が, 実験室系の $x-y$ 平面内にある状態を初期条件とする. これが, 整列した状態である. この分子に角運動量 J を与えた瞬間の配向度の時間微分は, オイラーの方程式 [63, eq.(7)] から以下の式で与えられる.

$$\left. \frac{d \cos \vartheta}{dt} \right|_{\vartheta=\vartheta_0} = J \frac{I_x - I_y}{2I_x I_y} \sin^2 \vartheta_0 \quad (62)$$

この式の符号は, 角運動量の向きと慣性モーメント (I_x, I_y) の大小で決まり, 初期条件 ϑ_0 には依存しない. 必要条件は, 少なくとも一対の慣性モーメントが一致しないことである. 古典力学での配向の原因は, 角運動量と角速度の向きの不一致 [62] にある. この古典力学のモデ

ルでは、対称コマ（たとえば $I_z = I_y$ ）でもかまわない。図 7 に、古典力学での計算例を示した。図 6 の下部との類似性が見て取れるだろう。

量子力学にもどろう。式 (57) に示したように、遷移双極子の向きが慣性軸と非平行 ($\varphi_\mu \neq 0, 90^\circ$) であることが、配向の必要条件である。そのため、このメカニズムで配向できる分子の対称性は、 $C_1, C_2, C_{2h}, C_i, C_s$ である。特に、 C_1, C_2 点群であれば、キラルであり極性テンソルと軸性テンソルの区別がない。そのため、軸性ベクトルの配向は、同時に極性ベクトルの配向（誘起双極子）を意味する。

このように、光電子円二色性と違い点群の種類は制限されるが、円偏光により分子軸を配向できることがわかった。電子励起状態のポテンシャルが解離性であれば、解離した際の反跳でエナンチオマーを分離できる可能性がある。

5. 最後に

5.1 エナンチオマーの分離

光の強度が弱い場合に、直線偏光と円偏光の違いは、光の伝播方向と直交する二回軸の有無である。筆者の研究では、このような対称性の観点から、エナンチオマーの分離の可能性を理論的に追求してきた。高運動エネルギー領域や配向を伴う光解離を利用することで、円偏光によるエナンチオマー分離が実現するかもしれない。また、光イオン化と光解離の違いの原因の一つは Born-Oppenheimer (BO) 近似である。電子と原子核を等価に扱えば Ritchie が予想したように [64]、回転コヒーレンスを使わずに光解離でも前後非対称性が生じると考えられる。今後は、BO 近似を越えた理論の発展も望まれるところである。

光電子円二色性の一つの方向性として、時間分解分光がある [65]。これに関連して、最後に偽のキラリティという用語を再考してみたい。

5.2 偽のキラリティは偽か？

Mislow は、Barron の提案した真 (true) に対

して偽 (false) という言葉の持つネガティブな側面に異議を唱えている [12, p.16]。実際、偽という言葉は誤解される可能性がある。エタンのメチル基をねじることを考えよう。二つのメチル基に、互いに逆向きの角運動量（方向は C-C 軸方向）を与えると、対称性が D_{3d} から D_3 に低下し、一時的にキラル分子となる。さて、運動量を与えた瞬間はどうであろうか。その瞬間での空間反転の結果は、メチル基が互いに入れ替わるが、角運動量は空間反転で変化しないので、もとの向きに回り続ける。これは、時間反転で得られる結果と同じである。すなわち、時刻原点では偽のキラリティしかない。それでも次の瞬間には真のキラリティが生じる。このような動的な系において真と偽の区別は大きな意味を持たない。光電子円二色性は、偽のキラリティも検出できるので動的な系の観測（時間分解分光 [65]）では、注意が必要であろう。

6. 謝辞

佐藤元樹氏には、協同研究 [66] により位相の重要性を認識させられたので特に感謝します。円偏光を使った実験について、高口博志氏との有益な議論に感謝します。北海道医療大学の薬学部教育・研究談話会 (2016) および医療技術学部あいの里セミナー (2020) での応用面についての議論と主催者に感謝します。本研究は JSPS 科研費 16K05665 の助成を受けたものです。

参考文献

- [1] J. Berakdar and H. Klar, Phys. Rev. Lett. **69**, 1175 (1992).
- [2] K. Soejima, A. Danjo, K. Okuno, and A. Yagishita, Phys. Rev. Lett. **83**, 1546 (1999).
- [3] T. Jahnke, T. Weber, A. L. Landers, A. Knapp, S. Schössler, J. Nickles, S. Kammer, O. Jagutzki, L. Schmidt,

- A. Czasch, T. Osipov, E. Arenholz, A. T. Young, R. Díez Muiño, D. Rolles, F. J. García de Abajo, C. S. Fadley, M. A. Van Hove, S. K. Semenov, N. A. Cherepkov, J. Rösch, M. H. Prior, H. Schmidt-Böcking, C. L. Cocke, and R. Dörner, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 073002 (2002).
- [4] O. Geßner, Y. Hikosaka, B. Zimmermann, A. Hempelmann, R. R. Lucchese, J. H. D. Eland, P.-M. Guyon, and U. Becker, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 193002 (2002).
- [5] K. L. Reid, D. J. Leahy, and R. N. Zare, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3527 (1992).
- [6] B. Ritchie, *Phys. Rev. A* **13**, 1411 (1976).
- [7] N. A. Cherepkov, *Chem. Phys. Lett.* **87**, 344 (1982).
- [8] N. Böwering, T. Lischke, B. Schmidtke, N. Müller, T. Khalil, and U. Heinzmann, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1187 (2001).
- [9] I. Powis, *J. Chem. Phys.* **112**, 301 (2000).
- [10] S. T. Lagerwall, ‘Ferroelectric and antiferroelectric liquid crystals’, (Wiley-VCH, Weinheim) 1999.
- [11] R. E. Newnham, ‘Properties of Materials: Anisotropy, Symmetry, Structure’, (Oxford University Press, Oxford) 2005.
- [12] K. Mislow, ‘Molecular Chirality (Topics in Stereochemistry vol. 22)’, (John Wiley & Sons, Inc., Hoboken) 1999, pp1–82.
- [13] 副島浩一, 柳下明, *日本物理学会誌* **57**, 408 (2002).
- [14] U. Fano, *Phys. Rev.* **178**, 131 (1969).
- [15] A. Holden, ‘The nature of solids’, (Columbia University Press, New York) 1965.
- [16] R. R. Birss, ‘Symmetry and magnetism’ 2nd ed., (North-Holland, Amsterdam) 1966.
- [17] A. S. Nowick, ‘Crystal properties via group theory’, (Cambridge University Press, Cambridge) 1995.
- [18] C. N. Yang, *Phys. Rev.* **74**, 764 (1948).
- [19] U. Fano and D. Dill, *Phys. Rev. A* **6**, 185 (1972).
- [20] D. M. Brink and G. R. Satchler, ‘Angular momentum’ 2nd ed., (Clarendon Press, Oxford) 1968.
- [21] R. N. Zare, ‘Angular Momentum: Understanding Spatial Aspects in Chemistry and Physics’, (Wiley, New York) 1988.
- [22] T. V. Barker and J. E. Marsh, *J. Chem. Soc., Trans.* **103**, 837 (1913).
- [23] E. Hirota, *Proc. Jpn. Acad., Ser. B* **88**, 120 (2012).
- [24] D. Patterson and J. M. Doyle, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 023008 (2013).
- [25] 犬井鉄郎, 田辺行人, 小野寺嘉孝著 “応用群論：群表現と物理学 [増補版]” 裳華房 (1980).
- [26] 近藤保, 小谷正博, 幸田清一郎, 染田清彦著 “大学院講義物理化学” 東京化学同人 (1997).
- [27] 桜井純, 段三孚著, 桜井明夫訳 “現代の量子力学” 吉岡書店 (1989).
- [28] A. Abragam and B. Bleaney, ‘Electron paramagnetic resonance of transition ions’, (Clarendon Press, Oxford) 1970.
- [29] L. Barron, *Mol. Phys.* **43**, 1395 (1981).
- [30] L. D. Barron and A. D. Buckingham, *Acc. Chem. Res.* **34**, 781 (2001).
- [31] A. Messiah 著, 小出昭一郎, 田村二郎訳 “量子力学” 東京図書 (1971).
- [32] D. Loomba, S. Wallace, D. Dill, and J. Dehmer, *J. Chem. Phys.* **75**, 4546 (1981).
- [33] H. Park and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **104**, 4554 (1996).
- [34] P. W. Langhoff, C. T. Corcoran, J. S. Sims, F. Weinhold, and R. M. Glover, *Phys. Rev. A* **14**, 1042 (1976).
- [35] H. Shiromaru and S. Katsumata, *Bull.*

- Chem. Soc. Jpn. **57**, 3543 (1984).
- [36] J. H. D. Eland 著, 木村克美, 勝又春次訳 “光電子分光法” 学会出版センター (1982).
- [37] Y.-I. Suzuki, *J. Chem. Phys.* **148**, 151101 (2018).
- [38] D. Craig and P. Stiles, *Chem. Phys. Lett.* **41**, 225 (1976).
- [39] D. P. Craig, P. J. Stiles, P. Palmieri, and C. Zauli, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **75**, 97 (1979).
- [40] A. Rauk, A. F. Drake, and S. F. Mason, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 2284 (1979).
- [41] P. Palmieri and B. Samori, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 6818 (1981).
- [42] C. H. Hendon, D. Tiana, A. T. Murray, D. R. Carbery, and A. Walsh, *Chem. Sci.* **4**, 4278 (2013).
- [43] Y.-I. Suzuki, *J. Chem. Phys.* **149**, 204312 (2018).
- [44] Y.-I. Suzuki, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **53**, 215202 (2020).
- [45] J. L. Dehmer and D. Dill, *Phys. Rev. A* **18**, 164 (1978).
- [46] A. Grum-Grzhimailo, R. Lucchese, G. Prümper, and K. Ueda, *J. Electron Spectrosc.* **155**, 104 (2007).
- [47] D. Catone, M. Stener, P. Decleva, G. Contini, N. Zema, T. Prospero, V. Feyer, K. C. Prince, and S. Turchini, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 083001 (2012).
- [48] G. Hartmann, M. Ilchen, P. Schmidt, C. Küstner-Wetekam, C. Ozga, F. Scholz, J. Buck, F. Trinter, J. Viefhaus, A. Ehresmann, M. S. Schöffler, A. Knie, and P. V. Demekhin, *Phys. Rev. Lett.* **123**, 043202 (2019).
- [49] D. M. P. Holland, L. Karlsson, and K. Siegbahn, *J. Electron Spectrosc.* **125**, 57 (2002).
- [50] D. J. Kennedy and S. T. Manson, *Phys. Rev. A* **5**, 227 (1972).
- [51] B. Ritchie, *J. Chem. Phys.* **61**, 3291 (1974).
- [52] J. Berkowitz, ‘Photoabsorption, photoionization, and photoelectron spectroscopy’, (Academic Press, Cambridge) 1979.
- [53] H. Kawamata, H. Kohguchi, T. Nishide, and T. Suzuki, *J. Chem. Phys.* **125**, 133312 (2006).
- [54] W. E. Perreault, N. Mukherjee, and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **144**, 214201 (2016).
- [55] H. A. Bethe and E. E. Salpeter, ‘Quantum mechanics of one- and two-electron atoms’, (Springer Berlin, Heidelberg) 1957.
- [56] A. Dalgarno and J. T. Lewis, *Proc. Phys. Soc. A* **69**, 285 (1956).
- [57] R. R. Johnston, *Phys. Rev.* **136**, A958 (1964).
- [58] A. L. Stewart, *Adv. At. Mol. Phys.* **3**, 1 (1968).
- [59] D. Dill, *Phys. Rev. A* **7**, 1976 (1973).
- [60] Y.-I. Suzuki, *Chem. Phys. Lett.* **785**, 139134 (2021).
- [61] V. I. Arnold, ‘Mathematical methods of classical mechanics’ 2nd ed., (Springer New York, New York) 1989.
- [62] L. D. Landau, E. M. Lifshitz 著, 広重徹, 水戸巖訳 “力学 [増訂第3版]” 東京図書 (1974).
- [63] L. Van Damme, P. Mardešić, and D. Sugny, *Physica D* **338**, 17 (2017).
- [64] B. Ritchie, *Phys. Rev. A* **14**, 1396 (1976).
- [65] A. Comby, S. Beaulieu, M. Boggio-Pasqua, D. Descamps, F. Légaré, L. Nahon, S. Petit, B. Pons, B. Fabre, Y. Mairesse, and V. Blanchet, *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 4514 (2016).
- [66] M. Sato, Y. Suzuki, T. Suzuki, and S. Adachi, *Appl. Phys. Express* **9**, 022401 (2016).

2022 年度 役員・委員会

会長

田沼肇（東京都立大学）

幹事

木野康志（東北大学）〔副会長〕

金安達夫（九州シンクロトロン光研）

酒井康弘（東邦大学）

間嶋拓也（京都大学）

的場史朗（高エネルギー加速器研究機構）

運営委員

東俊行（理化学研究所）

岡田邦宏（上智大学）

小田切丈（上智大学）

加藤太治（核融合科学研究所）

金安達夫（九州シンクロトロン光研）

木野康志（東北大学）

高口博志（広島大学）

酒井康弘（東邦大学）

高峰愛子（理化学研究所）

土田秀次（京都大学）

中村信行（電気通信大学）

古川武（東邦大学）

間嶋拓也（京都大学）

的場史朗（高エネルギー加速器研究機構）

山崎優一（東京工業大学）

山下琢磨（東北大学）

常置委員会

編集委員会

委員長：間嶋拓也（京都大学）

行事委員会

委員長：金安達夫（九州シンクロトロン光研）

広報渉外委員会

委員長：酒井康弘（東邦大学）

顕彰委員会

委員長：木野康志（東北大学）

庶務委員会

委員長：的場史朗（高エネルギー加速器研究機構）

編集委員

加藤太治, 歸家令果, 久間晋, 熊谷嘉晃, 永田祐吾,
中野祐司, 間嶋拓也, 山下琢磨, 渡邊昇



原子衝突学会誌しょうとつ

第20巻 第2号（通巻111号）

Journal of Atomic Collision Research

©原子衝突学会 2023

<http://www.atomiccollision.jp/>

発行: 2023年3月15日

配信: 原子衝突学会事務局 <acr-post@bunken.co.jp>