

縮重軌道についての光電子非対称性パラメータ β : 光イオン化における 時間反転対称性の役割

北海道医療大学・薬学部

鈴木喜一

Photoelectron asymmetry parameter of degenerate orbitals: The role of time-reversal symmetry

Yoshi-ichi Suzuki

School of Pharmaceutical Sciences, Health Sciences University of Hokkaido, Japan

【Abstract】 The photoelectron asymmetry parameter β characterizes the direction of electrons ejected from a randomly oriented molecular ensemble by linearly polarized light. Symmetry properties of β is investigated in effective operator formalism. We show that β is totally symmetric under the symmetry operation of the point group of a molecule, and it has mixed properties under time reversal. Therefore, all degenerate molecular orbitals, except for the case of degeneracy due to time reversal, have the same β due to the Wigner-Eckart theorem. The exceptions are e -type complex orbitals of the C_n , S_n , C_{nh} , T , and T_h point groups. However, including those point groups, all degenerate real orbitals have the same β . We discuss the implications of this operator formalism for molecular alignment and photoelectron circular dichroism.

【序】 ランダムに配向した分子について、直線偏光による光イオン化での光電子角度分布は、光電子非対称性パラメータ $\beta(E)$ を使って表すことができる。

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma(E)}{4\pi} \left[1 + \beta(E) \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \right] \quad (1)$$

ここで、 $\sigma(E)$ は積分断面積、 θ は光の電場ベクトルと光電子の運動量方向がなす角、 E は光電子の運動エネルギーである。独立電子近似や Dyson 軌道使った近似では、 $\beta(E)$ は軌道ごとに定義できる。一般に、縮重軌道については、 $\beta(E)$ は平均値として定義される。しかし、多くの場合 $\beta(E)$ は縮重軌道のどれを選んでも等しい。この同一性は、回転平均による結果と考えられるが、我々の知る限り、厳密に説明されたことはない。閉殻分子の場合、縮重軌道についての光イオン化では、残されたイオンも電子的に縮重している。 $\beta(E)$ が異なれば、反跳イオンの運動量方向が異なるということである。そのため、反跳イオンの電子状態を運動量の関数として調べることで、 $\beta(E)$ の違いは検証できると考えている。このような物理過程は、Fano 効果によるスピン偏極光電子のように、縮重状態を選別した粒子線の生成に利用できるであろう。例えば、Tia らは円偏光による光イオン化で、ラセミ混合物の分離を提案している[1]。円偏光を使った光電子円二色性についての異方性因子 $b_1(E)$ は、縮重軌道同士でも異なる例がすでに知られている[2]。本研究は、縮重軌道の $\beta(E)$ を対称性の観点から解析した。その結果、「時間反転対称性が理由で縮重している複素軌道 (C_n , S_n , C_{nh} , T , T_h 点群の e 対称性)」は $\beta(E)$ の値が異なることを示すことに成功した[3]。

【理論】 光イオン化や光脱離の計算において、点群対称性はすでに多くの研究で利用されてきた。ほとんどの研究では一般調和関数による球面調和関数の展開公式を利用

している[4]。しかし、多面体群では、その公式が存在しないため、対称性を使った一般的な議論が不可能である。我々は、その代わりに $\beta(E)$ の有効演算子[5]を解析した。その結果、点群対称性について、 $\beta(E)$ は全対称であることが示された。この結果は、公式(1)を光偏光の state multipole ρ_{lm} と球面調和関数 Y_{lm} で展開すると、

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_l b_l(E) \sum_m \rho_{lm} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2)$$

と、できることから予想できた。二次の異方性因子 $b_2(E)$ が $\beta(E)$ に対応する。また、 ρ_{lm} は空間反転に関して符号を変えない。よって、(2)式を座標の回転と反転で不変に保つためには、 $b_2(E)$ が Y_{00} と同じように変換される必要がある。すべての点群において、 Y_{00} は全対称である。そのため、点群対称性が理由で縮重している軌道について、実軌道であるか複素軌道であるかにかかわらず、 $\hat{\beta}(E)$ の期待値は等しい。

$$\langle \phi^{\Gamma, \gamma} | \hat{\beta}(E) | \phi^{\Gamma, \gamma} \rangle = \langle \phi^{\Gamma} | \hat{\beta}(E) | \phi^{\Gamma} \rangle \delta_{\gamma\gamma'} \quad (3)$$

この式は、全対称演算子についての Wigner-Eckart の定理[6]から得られる。ここで、 γ, γ' は対称性 Γ の成分で、直積 $\Gamma \times \Gamma$ は全対称表現をただ一つ含む[7]。一方、時間反転対称性が理由で縮重している軌道の対称性 Γ_T には、式(3)は適用できない。

時間反転について、 $\beta(E)$ は対称でも反対称でもないという結果が得られた。反対称成分は、軌道対称性の反対称積 $\{\Gamma_T \times \Gamma_T\}$ が全対称を含めば、有限である[8]。また、複素軌道 ϕ について、 ϕ とその複素共役 ϕ^* で値が異なる[9]。実際、点群 C_{3h} (ホウ酸) の計算例から、 ϕ と ϕ^* についての $\beta(E)$ に大きな違いがあることがわかる(Fig. 1)。

【考察】 式(3)は、対称性の異なる軌道は、 $\hat{\beta}(E)$ に関して干渉項を持たないということを示している。よって、電子相関などが理由で Dyson 軌道が対称性の異なる軌道を含んでいても、ランダムに配向した分子の光イオン化では、その干渉項を観測できないことがわかる。これは、分子を整列させることで干渉項が観測できるという、以前の我々の解析結果と矛盾しない[10]。

$\sigma(E)$ と $b_1(E)$ についても、有効演算子を解析できる(Table 1)。式(2)では Y_{1m} が空間反転で符号を変えるので、 $b_1(E)$ は擬スカラーと予想できる。 $b_1(E)$ も時間の反対称成分をもつ。この成分は磁気単極子[6]と同じ対称性であり興味深い。また、この成分のために、円二色性の有効演算子[6]とは対称性が異なる。実際、 $b_1(E)$ は false-chirality 状態についても有限である[2]。

【参考文献】

- [1] M. Tia, et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 2698 (2013).
- [2] 鈴木, 第 11 回分子科学討論会, 4A01 (2017).
- [3] Y. Suzuki, *J. Chem. Phys.* **148**, 151101 (2018).
- [4] S. L. Altmann & A. P. Cracknell, *Rev. Mod. Phys.* **37**, 19 (1965). P.G. Burke, et al., *J. Phys. B* **5**, 2122 (1972).
- [5] L. Barron, *Mol. Phys.* **43**, 1395 (1981). L. D. Barron and A. D. Buckingham, *Acc. Chem. Res.* **34**, 781 (2001).
- [6] R. McWeeny, *Symmetry: An Introduction to Group Theory and Its Applications*, (Dover, 2002), Sec. 8.6.
- [7] M. Hamermesh, *Group Theory and Its Application to Physical Problem* (Dover, 1989), Sec. 5.6.
- [8] L.D. Landau and E. M. Lifshits, 量子力学 (下) (東京図書, 1983) 97 節.
- [9] J. J. Sakurai & S. F. Tuan, 現代の量子力学 (下) (吉岡書店, 1989) 4 章.
- [10] Y. Suzuki & T. Suzuki, *Phys. Rev. A* **91**, 053413 (2015).

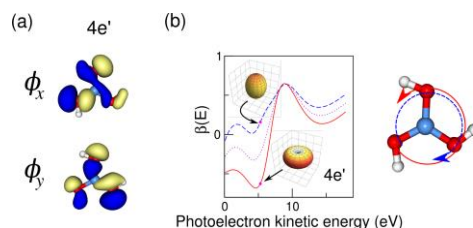


Fig. 1 (a) Molecular orbitals of boric acid, from which complex orbitals $\phi_{\pm} = 2^{-1/2}(\phi_x \pm i\phi_y)$ are defined to be $C_3\phi_{\pm} = \exp[\pm 2i\pi/3]\phi_{\pm}$. (b) Photoelectron asymmetry parameters for $4e'$ orbitals of boric acid for ϕ_+ (solid), ϕ_- (dashed), and average (dotted). Photoelectron angular distributions are plotted at 5.3 eV.

Table 1. Symmetries of the integral cross section $\sigma(E)$, the first $b_1(E)$ and second $\beta(E)$ order anisotropy parameters.

	Time reversal	Point group
$\sigma(E)$	even	true scalar
$b_1(E)$	mixed	pseudo scalar
$\beta(E)$	mixed	true scalar