33. 円二色性および電気・磁気双極子遷移の統一的理解

円二色性および電気・磁気双極子遷移の統一的理解

§0 はじめに

光と分子の相互作用による光学遷移のメカニズムを解説した成書は多く，大半の解説は次のように展開する。

> 光(電磁場)と分子の第2量子化(占有数表示) → 時間依存 Schrödinger 方程式と摂動論 → 定常摂動近似による時間積分 → 長時間経過によるδ関数導入 → エネルギー積分 → 遷移確率式

分子と電磁波を量子論的に取り扱い，時間とエネルギーについて適切に近似を施す精緻な展開であるが，初学者にとって第2量子化は難解であり，引き続く複雑な計算と多くの近似を経て遷移確率の式に到達しても，自分が何をどう扱って何を得たのかがよくわからない状態になりがちである[1]。また，代表的な光学遷移である電気双極子遷移，磁気双極子遷移，円二色性(CD; circular dichroism)を同時に扱っている解説をほとんど見かけない[2]。したがって，3種の遷移の相互関係を理解する機会は少なく，もっぱら電気双極子遷移(紫外・可視域の光吸収や発光)を観測してきた筆者は，円二色性は自分には関係がない現象と(恥ずかしながら)考えていた[3]。磁気双極子遷移は分子分光学のテキストで必ずふれられるものの，「電気双極子遷移よりも数桁弱い」と書かれているだけで，機構や強度に関する詳細な解説はあまり目にしない。しかしながら，3種の遷移は強度に大きな差はあれど，すべて電磁波と分子の相互作用による現象であるから，メカニズムに共通点が存在するはずであり，共通点が見出せれば強度の差の理由も明かになると予想できる。

上述した多くの成書での式展開の大部分は Fermi の golden rule の導出に相当するが，光学遷移のエッセンスは golden rule の導出よりも適用(応用)であるから，golden rule を前提として利用すればよい。また，遷移を扱う以上，分子は量子論的に扱わなければならないが，電磁波(電場，磁場)を古典論的に扱えば，量子論的な摂動論を経ない形で電磁波(円偏光，直線偏光)と分子の相互作用 Hamiltonian が得られる。そして，Fermi の golden rule を適用すれば，ベクトル演算だけで円二色性および電気・磁気遷移強度を同時に導出することが可能になる。本書は，半古典的な取扱い(分子は量子論，電磁波は古典論)にもとづいて，3種の光学遷移(円二色性，電気双極子遷移，磁気双極子遷移)の原理を統一的に理解し，それらの強度の差の要因を明かにするために書かれた Monograph である。

---

[1] あくまで，筆者個人の経験・感想です。

[2] 筆者が見つけられないだけかもしれません。

[3] 解説文の多寡の問題ではなく，「非常に弱くて，自分が観測する機会はほとんどなさそうだから(自分にとって)重要でない」と考えた(学生時代の)筆者の意識の問題です。

§1 電磁波(光)と分子の相互作用 Hamiltonian

以下では電磁波と分子の相互作用 Hamiltonian を半古典的な取扱いにより導出する。半古典的とは，分子は量子論的に扱い，電磁波(光)は古典論的に扱うという意味である。分子内の荷電粒子の座標や運動量，つまり，分子固定座標の演算子には記号「^」を付けて $\hat{\boldsymbol{r}}, \hat{\boldsymbol{p}}$ と表記し，空間固定座標で記述するベクトルポテンシャル(電磁波)には「^」を付けず $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{R})$ と記し，$\boldsymbol{A}$ に作用する ∇ を $\nabla_R \equiv \partial/\partial \boldsymbol{R}$ と定義する。ただし，分子内の位置 $\hat{\boldsymbol{r}}$ での $\boldsymbol{A}$ は $\boldsymbol{A}(\hat{\boldsymbol{r}})$ であり，分子内の位置 $\hat{\boldsymbol{r}}$ で ∇_R が $\boldsymbol{A}$ に作用した結果は $\nabla_R \boldsymbol{A}(\hat{\boldsymbol{r}})$ である。なお，∇_R は空間固定座標にしか作用しないから $\nabla_R\, \hat{\boldsymbol{r}} = 0$，$\nabla_R\, \hat{\boldsymbol{p}} = 0$ である。

電荷 q，質量 m の粒子が電磁波中にあるとき，系の Hamiltonian は

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}(\hat{\boldsymbol{p}} - q\boldsymbol{A})^2 + q\phi \tag{1}$$

により表される[1]($\hat{\boldsymbol{p}}$ は粒子の運動量演算子，$\boldsymbol{A}$ はベクトルポテンシャル，ϕ はスカラーポテンシャル)。Coulomb ゲージ($\phi = 0$，$\nabla \cdot \boldsymbol{A} = 0$)を採用すると，

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2m}}_{\hat{H}_0} \underbrace{- \frac{q}{m}\boldsymbol{A} \cdot \hat{\boldsymbol{p}}}_{\hat{H}'} + \underbrace{\frac{q^2}{2m}\boldsymbol{A}^2}_{\text{無視}} \tag{2}$$

となるので(右辺第3項は小さいので無視)，相互作用項(演算子) $\hat{H}'$ は

$$\hat{H}' = -\frac{q}{m}\boldsymbol{A} \cdot \hat{\boldsymbol{p}} \tag{3}$$

と書ける。$\boldsymbol{A}$ を粒子の位置($\hat{\boldsymbol{r}} = 0$)近傍で展開した

$$\boldsymbol{A}(\hat{\boldsymbol{r}}) = \boldsymbol{A}(0) + (\hat{\boldsymbol{r}} \cdot \nabla_R)\boldsymbol{A}(0) + \cdots \tag{4}$$

を式(3)に代入して

$$\hat{H}' = \underbrace{-\frac{q}{m}\boldsymbol{A}(0) \cdot \hat{\boldsymbol{p}}}_{\hat{H}_{\text{ele}}} \underbrace{- \frac{q}{m}[(\hat{\boldsymbol{r}} \cdot \nabla_R)\boldsymbol{A}(0)] \cdot \hat{\boldsymbol{p}}}_{\hat{H}_{\text{mag}}} \tag{5}$$

を得る(以降，$\boldsymbol{A}(0)$ を $\boldsymbol{A}$ と書く)。

式(5)右辺第1項 $\hat{H}_{\text{ele}}$ の式展開

運動量演算子は

$$\hat{\boldsymbol{p}} = \mathrm{i}\frac{m}{\hbar}[\hat{H}_0, \hat{\boldsymbol{r}}] \tag{6}$$

と書けるから[2]，状態 $|0\rangle$ から $|n\rangle$ への遷移行列要素は

---

[1] 導出は付録1参照。(導出の要点) 粒子の電磁場中での運動量は無摂動時の運動量 $\boldsymbol{p}$ から $\boldsymbol{p} - q\boldsymbol{A}$ に変化するので，運動量を $(\boldsymbol{p} - q\boldsymbol{A})$ として系の Hamiltonian を表している。

[2] 導出は拙書(文献1)参照。(導出の要点) 電磁場がないときの無摂動 Hamiltonian $\hat{H}_0$ の中のポテンシャルエネルギー項 $V(\hat{\boldsymbol{r}})$ が位置演算子 $\hat{\boldsymbol{r}}$ と可換($[\hat{\boldsymbol{r}}, V(\hat{\boldsymbol{r}})] = 0$)であるから，$\hat{H}_0$ の中の運動エネルギー項 $\hat{p}_x^2/(2m)$ と $\hat{\boldsymbol{r}}$ の交換関

$$\langle n|\hat{\boldsymbol{p}}|0\rangle = \mathrm{i}\frac{m}{\hbar}\langle n|\hat{H}_0\hat{\boldsymbol{r}} - \hat{\boldsymbol{r}}\hat{H}_0|0\rangle \tag{7-1}$$

$$= \mathrm{i}\frac{m}{\hbar}(E_n - E_0)\langle n|\hat{\boldsymbol{r}}|0\rangle \tag{7-2}$$

$$= \mathrm{i}m\omega_0\langle n|\hat{\boldsymbol{r}}|0\rangle \tag{7-3}$$

となり[1]($\omega_0 = (E_n - E_0)/\hbar$ は$|n\rangle \leftrightarrow |0\rangle$ の遷移角振動数)，$\hat{H}_{\mathrm{ele}}$ の行列要素として

$$\langle n|\hat{H}_{\mathrm{ele}}|0\rangle = -\frac{q}{m}\boldsymbol{A}\cdot\langle n|\hat{\boldsymbol{p}}|0\rangle = -\frac{q}{m}\boldsymbol{A}\cdot(\mathrm{i}m\omega_0\langle n|\hat{\boldsymbol{r}}|0\rangle) \tag{8-1}$$

$$= -\mathrm{i}\omega_0\boldsymbol{A}\cdot\langle n|q\hat{\boldsymbol{r}}|0\rangle = -\mathrm{i}\omega_0\boldsymbol{A}\cdot\langle n|\hat{\boldsymbol{\mu}}|0\rangle \tag{8-2}$$

を得る。$\hat{\boldsymbol{\mu}} = q\hat{\boldsymbol{r}}$ は電気双極子モーメント演算子である。また，

$$\boldsymbol{E} = -\frac{\partial\boldsymbol{A}}{\partial t} \tag{9}$$

に

$$\boldsymbol{A} = \boldsymbol{A}_0\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_0 t} \tag{10}$$

を代入すると，

$$\boldsymbol{E} = -(-\mathrm{i}\omega_0)\boldsymbol{A}_0\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_0 t} = \mathrm{i}\omega_0\boldsymbol{A} \tag{11}$$

となるから，

$$\boldsymbol{A} = -\frac{\mathrm{i}}{\omega_0}\boldsymbol{E} \tag{12}$$

が成り立つ。式(8)-2に式(12)を代入すると，

$$\langle n|\hat{H}_{\mathrm{ele}}|0\rangle = -\mathrm{i}\omega_0\left(-\frac{\mathrm{i}}{\omega_0}\boldsymbol{E}\right)\cdot\langle n|\hat{\boldsymbol{\mu}}|0\rangle = -\boldsymbol{E}\cdot\langle n|\hat{\boldsymbol{\mu}}|0\rangle = -\langle n|\boldsymbol{E}\cdot\hat{\boldsymbol{\mu}}|0\rangle \tag{13}$$

となり，

$$\hat{H}_{\mathrm{ele}} = -\boldsymbol{E}\cdot\hat{\boldsymbol{\mu}} \tag{14}$$

が得られる。

式(5)右辺第2項 $\hat{H}_{\mathrm{mag}}$ の式展開

ベクトルの積

$$(\hat{\boldsymbol{r}}\times\hat{\boldsymbol{p}})\cdot(\nabla_R\times\boldsymbol{A}) \tag{15}$$

にスカラー4重積の公式

係から当該の式が得られる。

[1] $\hat{H}_0|0\rangle = E_0|0\rangle$ および$\langle n|\hat{H}_0 = (\hat{H}_0^\dagger|n\rangle)^\dagger = (\hat{H}_0|n\rangle)^\dagger = (E_n|n\rangle)^\dagger = E_n\langle n|$ を適用(H_0 は Hermite 演算子($H_0^\dagger = H_0$)であり，E_n は実数($E_n^\dagger = E_n$))。

$$(\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b})\cdot(\boldsymbol{c}\times\boldsymbol{d})=(\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{c})(\boldsymbol{d}\cdot\boldsymbol{b})-(\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{c})(\boldsymbol{d}\cdot\boldsymbol{a}) \tag{16}$$

を適用すると，

$$(\hat{\boldsymbol{r}}\times\hat{\boldsymbol{p}})\cdot(\nabla_R\times\boldsymbol{A})=(\hat{\boldsymbol{r}}\cdot\nabla_R)(\boldsymbol{A}\cdot\hat{\boldsymbol{p}})-(\hat{\boldsymbol{p}}\cdot\nabla_R)(\boldsymbol{A}\cdot\hat{\boldsymbol{r}}) \tag{17-1}$$

$$=[(\hat{\boldsymbol{r}}\cdot\nabla_R)\boldsymbol{A}]\cdot\hat{\boldsymbol{p}}-[(\hat{\boldsymbol{p}}\cdot\nabla_R)\boldsymbol{A}]\cdot\hat{\boldsymbol{r}} \tag{17-2}$$

となる。一様磁場近似[1]のもとでは，式(17)-2の第1項と第2項が互いに逆負号になり，

$$[(\hat{\boldsymbol{r}}\cdot\nabla_R)\boldsymbol{A}]\cdot\hat{\boldsymbol{p}}=\frac{1}{2}(\hat{\boldsymbol{r}}\times\hat{\boldsymbol{p}})\cdot(\nabla_R\times\boldsymbol{A}) \tag{18}$$

が成り立つから[2]，式(18)を式(5)の $\hat{H}_{\mathrm{mag}}$ に代入して，

$$\hat{H}_{\mathrm{mag}}=-\frac{q}{m}[(\hat{\boldsymbol{r}}\cdot\nabla_R)\boldsymbol{A}]\cdot\hat{\boldsymbol{p}}=-\frac{q}{2m}\underbrace{(\hat{\boldsymbol{r}}\times\hat{\boldsymbol{p}})}_{\hat{\boldsymbol{L}}}\cdot\underbrace{(\nabla_R\times\boldsymbol{A})}_{\boldsymbol{B}}=-\frac{q}{2m}\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\boldsymbol{B} \tag{19}$$

を得る($\hat{\boldsymbol{L}}$ は粒子の角運動量演算子，$\boldsymbol{B}$ は磁場[3])。磁気双極子モーメント演算子 $\hat{\boldsymbol{m}}$ は

$$\hat{\boldsymbol{m}}=\frac{q}{2m}\hat{\boldsymbol{L}} \qquad \text{(MKSA 単位系}^{4}\text{)} \tag{20}$$

であるから，

$$\hat{H}_{\mathrm{mag}}=-\hat{\boldsymbol{m}}\cdot\boldsymbol{B} \tag{21}$$

となり，

$$\hat{H}'=-\hat{\boldsymbol{\mu}}\cdot\boldsymbol{E}-\hat{\boldsymbol{m}}\cdot\boldsymbol{B} \tag{22}$$

が得られる。

§2 光学遷移強度

2.1 円偏光による遷移強度

状態 $|0\rangle$ から $|n\rangle$ への遷移強度 P は $|\langle n|H'|0\rangle|^2$ に比例するから，

$$P\propto|\langle n|\hat{H}'|0\rangle|^2=|\langle n|-\hat{\boldsymbol{\mu}}\cdot\boldsymbol{E}-\hat{\boldsymbol{m}}\cdot\boldsymbol{B}|0\rangle|^2 \tag{23-1}$$

$$=|\langle n|\hat{\boldsymbol{\mu}}|0\rangle\cdot\boldsymbol{E}+\langle n|\hat{\boldsymbol{m}}|0\rangle\cdot\boldsymbol{B}|^2 \tag{23-2}$$

$$=|\boldsymbol{\mu}_{n0}\cdot\boldsymbol{E}+\boldsymbol{m}_{n0}\cdot\boldsymbol{B}|^2 \tag{23-3}$$

と書ける。 $\boldsymbol{\mu}_{n0}$ は電気遷移双極子モーメント， $\boldsymbol{m}_{n0}$ は磁気遷移双極子モーメントであり，

---

[1] 円二色性を観測する光の典型的な波長は200 ~ 250 nm は分子のサイズ(≈1 nm)よりもはるかに大きいので，分子が感じる磁場は一様であるとする近似。

[2] 導出は付録2参照。

[3] Green Book(文献2)によると，$\boldsymbol{B}$ の名称は磁場ではなく磁束密度であるが，本書では，特に混乱は生じないと判断して磁場と呼ぶ。

[4] 電磁気学の単位系については拙書(文献3)参照。

$$\boldsymbol{\mu}_{n0} \equiv \langle n | \hat{\boldsymbol{\mu}} | 0 \rangle = (\mu_x, \mu_y, \mu_z) = \mu_x \mathbf{e}_x + \mu_y \mathbf{e}_y + \mu_z \mathbf{e}_z = \sum_{i=x,y,z} \mu_i \mathbf{e}_i \tag{24}$$

$$\boldsymbol{m}_{n0} \equiv \langle n | \hat{\boldsymbol{m}} | 0 \rangle = (m_x, m_y, m_z) = m_x \mathbf{e}_x + m_y \mathbf{e}_y + m_z \mathbf{e}_z = \sum_{i=x,y,z} m_i \mathbf{e}_i \tag{25}$$

により表される。いずれも行列要素であり，演算子ではない。また，μ_x, μ_y, μ_z は双極子モーメントの成分ではなく，遷移行列要素の成分である[1]。式(23)-3を展開すると，

$$P \propto |\boldsymbol{\mu}_{n0} \cdot \boldsymbol{E} + \boldsymbol{m}_{n0} \cdot \boldsymbol{B}|^2 = (\boldsymbol{\mu}_{n0} \cdot \boldsymbol{E} + \boldsymbol{m}_{n0} \cdot \boldsymbol{B})(\boldsymbol{\mu}_{n0}^* \cdot \boldsymbol{E}^* + \boldsymbol{m}_{n0}^* \cdot \boldsymbol{B}^*) \tag{26-1}$$

$$= |\boldsymbol{\mu}_{n0} \cdot \boldsymbol{E}|^2 + |\boldsymbol{m}_{n0} \cdot \boldsymbol{B}|^2 + (\boldsymbol{\mu}_{n0} \cdot \boldsymbol{E})(\boldsymbol{m}_{n0}^* \cdot \boldsymbol{B}^*) + (\boldsymbol{\mu}_{n0}^* \cdot \boldsymbol{E}^*)(\boldsymbol{m}_{n0} \cdot \boldsymbol{B}) \tag{26-2}$$

となる。式(26)-2の第1項は電気双極子遷移，第2項は磁気双極子遷移，第3項と第4項は円二色性をもたらす遷移の強度に対応する。

はじめに，円二色性にかかわる項について計算しよう。光の進行方向を(空間の)Z 軸とすると，左円偏光(L)と右円偏光(R)の電場 $\boldsymbol{E}$ と磁場 $\boldsymbol{B}$ は次式で表される[2]。

$$\text{(L)} \qquad \boldsymbol{E}_\mathrm{L} = E_0(\mathbf{e}_X + \mathrm{i}\mathbf{e}_Y), \qquad \boldsymbol{B}_\mathrm{L} = \frac{E_0}{c}(\mathbf{e}_Y - \mathrm{i}\mathbf{e}_X) = -\frac{\mathrm{i}}{c}\boldsymbol{E}_\mathrm{L} \tag{27}$$

$$\text{(R)} \qquad \boldsymbol{E}_\mathrm{R} = E_0(\mathbf{e}_X - \mathrm{i}\mathbf{e}_Y), \qquad \boldsymbol{B}_\mathrm{R} = \frac{E_0}{c}(\mathbf{e}_Y + \mathrm{i}\mathbf{e}_X) = +\frac{\mathrm{i}}{c}\boldsymbol{E}_\mathrm{R} \tag{28}$$

E_0 は電場の振幅であり，磁場の振幅は $B_0 = E_0/c$ である。電気・磁気遷移行列要素(式(24), (25))と電場・磁場(式(27), (28))を式(26)-2の第3, 4項に代入して左・右円偏光による遷移強度を計算するが，電気・磁気遷移行列要素は分子固定座標，電場・磁場は空間固定座標で表されているので，そのままでは内積を計算できない。分子固定座標軸 $(\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z)$ と空間固定座標軸 $(\mathbf{e}_X, \mathbf{e}_Y, \mathbf{e}_Z)$ の関係は

$$\mathbf{e}_X = \alpha_x \mathbf{e}_x + \alpha_y \mathbf{e}_y + \alpha_z \mathbf{e}_z = \sum_{i=x,y,z} \alpha_i \mathbf{e}_i \tag{29}$$

$$\mathbf{e}_Y = \beta_x \mathbf{e}_x + \beta_y \mathbf{e}_y + \beta_z \mathbf{e}_z = \sum_{i=x,y,z} \beta_i \mathbf{e}_i \tag{30}$$

$$\mathbf{e}_Z = \gamma_x \mathbf{e}_x + \gamma_y \mathbf{e}_y + \gamma_z \mathbf{e}_z = \sum_{i=x,y,z} \gamma_i \mathbf{e}_i \tag{31}$$

により表すことができる。右辺の係数(α_x や β_y)は2つの座標系の軸間の方向余弦[3]である(例：$\beta_x = (\mathbf{e}_Y \cdot \mathbf{e}_x)$)。式(27), (28)に式(29)～(31)の変換を適用すると，

---

[1] 丁寧に書くならば，$\mu_{n0,x}, \mu_{n0,y}, \mu_{n0,z}$ と記すべきであるが，添字が煩雑になるので μ_x, μ_y, μ_z と記す。

[2] 電場も磁場も空間に広がりをもち，時間に依存して向きや強度が変化しているので，正確には $\boldsymbol{X} = X_0 \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r} - \omega t)}$ という形で表すべきであるが，場の強度が $|\boldsymbol{X}|^2 = X_0^2$ で与えられるから，振幅のみ記しても式展開上問題は生じない。また，$\mathbf{e}_X + \mathrm{i}\mathbf{e}_Y$ は X 方向と Y 方向の動きの位相差が π/2 (90°)であることを意味する。

[3] この方向余弦は分子固定座標と空間固定座標間の配向で決まる Euler 角により表される。

$$\text{(L)}\qquad \boldsymbol{E}_\mathrm{L}=E_0\sum_{i=x,y,z}(\alpha_i+\mathrm{i}\beta_i)\mathbf{e}_i\ ,\qquad \boldsymbol{B}_\mathrm{L}=\frac{E_0}{c}\sum_{i=x,y,z}(\beta_i-\mathrm{i}\alpha_i)\mathbf{e}_i \tag{32}$$

$$\text{(R)}\qquad \boldsymbol{E}_\mathrm{R}=E_0\sum_{i=x,y,z}(\alpha_i-\mathrm{i}\beta_i)\mathbf{e}_i\ ,\qquad \boldsymbol{B}_\mathrm{R}=\frac{E_0}{c}\sum_{i=x,y,z}(\beta_i+\mathrm{i}\alpha_i)\mathbf{e}_i \tag{33}$$

となる(電磁波を分子固定座標で表現できた)。

左円偏光(L)について，式(26)-2の第3, 4項の構成要素(4項)それぞれに，式(24), (25)および式(32), (33)を代入すると，

$$(\boldsymbol{\mu}_{n0}\cdot\boldsymbol{E}_\mathrm{L})=E_0\left[\left(\sum_{i=x,y,z}\mu_i\mathbf{e}_i\right)\cdot\left(\sum_{j=x,y,z}(\alpha_j+\mathrm{i}\beta_j)\mathbf{e}_j\right)\right]=E_0\sum_{i=x,y,z}\mu_i(\alpha_i+\mathrm{i}\beta_i) \tag{34}$$

$$(\boldsymbol{m}^*_{n0}\cdot\boldsymbol{B}^*_\mathrm{L})=\frac{E_0}{c}\left[\left(\sum_{i=x,y,z}m^*_i\mathbf{e}_i\right)\cdot\left(\sum_{j=x,y,z}(\beta_j+\mathrm{i}\alpha_j)\mathbf{e}_j\right)\right]=\frac{E_0}{c}\sum_{i=x,y,z}m^*_i(\beta_i+\mathrm{i}\alpha_i) \tag{35}$$

$$(\boldsymbol{\mu}^*_{n0}\cdot\boldsymbol{E}^*_\mathrm{L})=E_0\left[\left(\sum_{i=x,y,z}\mu^*_i\mathbf{e}_i\right)\cdot\left(\sum_{j=x,y,z}(\alpha_j-\mathrm{i}\beta_j)\mathbf{e}_j\right)\right]=E_0\sum_{i=x,y,z}\mu^*_i(\alpha_i-\mathrm{i}\beta_i) \tag{36}$$

$$(\boldsymbol{m}_{n0}\cdot\boldsymbol{B}_\mathrm{L})=\frac{E_0}{c}\left[\left(\sum_{i=x,y,z}m_i\mathbf{e}_i\right)\cdot\left(\sum_{j=x,y,z}(\beta_j-\mathrm{i}\alpha_j)\mathbf{e}_j\right)\right]=\frac{E_0}{c}\sum_{i=x,y,z}m_i(\beta_i-\mathrm{i}\alpha_i) \tag{37}$$

が得られる。一見，複雑な計算に見えるが，同じ単位ベクトル間の内積のみが(1で)残るから($\mathbf{e}_i\cdot\mathbf{e}_j=\delta_{ij}$)計算は容易である。次に，左円偏光(L)の式(26)-2第3項($(\boldsymbol{\mu}_{n0}\cdot\boldsymbol{E}_\mathrm{L})(\boldsymbol{m}^*_{n0}\cdot\boldsymbol{B}^*_\mathrm{L})$)および式(26)-2第4項($(\boldsymbol{\mu}^*_{n0}\cdot\boldsymbol{E}^*_\mathrm{L})(\boldsymbol{m}_{n0}\cdot\boldsymbol{B}_\mathrm{L})$)を計算するが，その前に，方向余弦(の積)の性質を吟味しておこう。空間固定軸単位ベクトルの大きさは1であるから，たとえば，$|\mathrm{e}_X|^2=1$ より，

$$\alpha_x^2+\alpha_y^2+\alpha_z^2=1 \tag{38}$$

が成り立つ(β,γ も同様)。分子がランダムに配向している場合，x, y, z 軸に偏りはなく，空間平均は同じ($\overline{\alpha_x^2}=\overline{\alpha_y^2}=\overline{\alpha_z^2}$)になるから $\overline{\alpha_x^2}=1/3$ を得る。空間固定 Y, Z 軸，つまり，β,γ についても同様なので，

$$\overline{\alpha_i^2}=\overline{\beta_i^2}=\overline{\gamma_i^2}=\frac{1}{3}\qquad (i=x,y,z) \tag{39}$$

が成り立つ。$(\boldsymbol{\mu}_{n0}\cdot\boldsymbol{E}_\mathrm{L})(\boldsymbol{m}^*_{n0}\cdot\boldsymbol{B}^*_\mathrm{L})$ や $(\boldsymbol{\mu}^*_{n0}\cdot\boldsymbol{E}^*_\mathrm{L})(\boldsymbol{m}_{n0}\cdot\boldsymbol{B}_\mathrm{L})$ の計算結果に $\alpha_i\alpha_j$，$\alpha_i\beta_i$，$\alpha_i\beta_j$ などの積が生じるが，$\alpha_i\alpha_j$ 型の積は分子固定軸 i と j が直交しているので空間平均(全角度積分)により0になる。また，空間が等方的であれば，$\alpha_i\beta_i$ 型の積は空間固定軸の2軸(X 軸と Y 軸)が直交しているので空間平均は0になる。さらに，$\alpha_i\beta_j$ 型の積は分子固定軸も空間固定軸も直交し

ているので空間平均が0になる[1]。したがって，空間平均が0にならないのは式(39)の $\alpha_i\alpha_i = \alpha_i^2$ 型の積だけである。

$(\boldsymbol{\mu}_{n0}\cdot\boldsymbol{E}_\mathrm{L})(\boldsymbol{m}_{n0}^*\cdot\boldsymbol{B}_\mathrm{L}^*)$ の空間平均は

$$\overline{(\boldsymbol{\mu}_{n0}\cdot\boldsymbol{E}_\mathrm{L})(\boldsymbol{m}_{n0}^*\cdot\boldsymbol{B}_\mathrm{L}^*)} = \mathrm{i}\frac{E_0^2}{c}[\mu_x m_x^*(\overline{\alpha_x^2}+\overline{\beta_x^2})+\mu_y m_y^*(\overline{\alpha_y^2}+\overline{\beta_y^2})+\mu_z m_z^*(\overline{\alpha_z^2}+\overline{\beta_z^2})] \tag{40-1}$$

$$=\mathrm{i}\frac{2}{3}\frac{E_0^2}{c}(\mu_x m_x^*+\mu_y m_y^*+\mu_z m_z^*) \tag{40-2}$$

$$=\mathrm{i}\frac{2}{3}\frac{E_0^2}{c}(\boldsymbol{\mu}_{n0}\cdot\boldsymbol{m}_{n0}^*) \tag{40-3}$$

となり，$(\boldsymbol{\mu}_{n0}^*\cdot\boldsymbol{E}_\mathrm{L}^*)(\boldsymbol{m}_{n0}\cdot\boldsymbol{B}_\mathrm{L})$ の空間平均は

$$\overline{(\boldsymbol{\mu}_{n0}^*\cdot\boldsymbol{E}_\mathrm{L}^*)(\boldsymbol{m}_{n0}\cdot\boldsymbol{B}_\mathrm{L})} = -\mathrm{i}\frac{E_0^2}{c}[\mu_x^* m_x(\overline{\alpha_x^2}+\overline{\beta_x^2})+\mu_y^* m_y(\overline{\alpha_y^2}+\overline{\beta_y^2})+\mu_z^* m_z(\overline{\alpha_z^2}+\overline{\beta_z^2})] \tag{41-1}$$

$$=-\mathrm{i}\frac{2}{3}\frac{E_0^2}{c}(\mu_x^* m_x+\mu_y^* m_y+\mu_z^* m_z) \tag{41-2}$$

$$=-\mathrm{i}\frac{2}{3}\frac{E_0^2}{c}(\boldsymbol{\mu}_{n0}^*\cdot\boldsymbol{m}_{n0}) \tag{41-3}$$

となる。式(40)と式(41)の和として

$$\overline{(\boldsymbol{\mu}_{n0}\cdot\boldsymbol{E}_\mathrm{L})(\boldsymbol{m}_{n0}^*\cdot\boldsymbol{B}_\mathrm{L}^*)}+\overline{(\boldsymbol{\mu}_{n0}^*\cdot\boldsymbol{E}_\mathrm{L}^*)(\boldsymbol{m}_{n0}\cdot\boldsymbol{B}_\mathrm{L})} = \mathrm{i}\frac{2}{3}\frac{E_0^2}{c}(\boldsymbol{\mu}_{n0}\cdot\boldsymbol{m}_{n0}^*-\boldsymbol{\mu}_{n0}^*\cdot\boldsymbol{m}_{n0}) \tag{42}$$

を得る。$\boldsymbol{\mu}_{n0}\cdot\boldsymbol{m}_{n0}^*$ と $\boldsymbol{\mu}_{n0}^*\cdot\boldsymbol{m}_{n0}$ は互いに複素共役であるから，

$$\boldsymbol{\mu}_{n0}\cdot\boldsymbol{m}_{n0}^*-\boldsymbol{\mu}_{n0}^*\cdot\boldsymbol{m}_{n0} = 2\mathrm{i}\,\mathrm{Im}(\boldsymbol{\mu}_{n0}\cdot\boldsymbol{m}_{n0}^*) \tag{43}$$

と表され[2]，左円偏光(L)による遷移強度として

$$\text{(L)}\qquad \overline{(\boldsymbol{\mu}_{n0}\cdot\boldsymbol{E}_\mathrm{L})(\boldsymbol{m}_{n0}^*\cdot\boldsymbol{B}_\mathrm{L}^*)}+\overline{(\boldsymbol{\mu}_{n0}^*\cdot\boldsymbol{E}_\mathrm{L}^*)(\boldsymbol{m}_{n0}\cdot\boldsymbol{B}_\mathrm{L})} = \mathrm{i}\frac{2}{3}\frac{E_0^2}{c}[2\mathrm{i}\,\mathrm{Im}(\boldsymbol{\mu}_{n0}\cdot\boldsymbol{m}_{n0}^*)] \tag{44-1}$$

$$=-\frac{4}{3}\frac{E_0^2}{c}\mathrm{Im}(\boldsymbol{\mu}_{n0}\cdot\boldsymbol{m}_{n0}^*) \tag{44-2}$$

が得られる。右円偏光(R)については，電場と磁場が式(33)に変わるが，式の変化としては(L)の符号が変わるのみであるから，最終的に，遷移強度として

$$\text{(R)}\qquad \overline{(\boldsymbol{\mu}_{n0}\cdot\boldsymbol{E}_\mathrm{R})(\boldsymbol{m}_{n0}^*\cdot\boldsymbol{B}_\mathrm{R}^*)}+\overline{(\boldsymbol{\mu}_{n0}^*\cdot\boldsymbol{E}_\mathrm{R}^*)(\boldsymbol{m}_{n0}\cdot\boldsymbol{B}_\mathrm{R})} = -\mathrm{i}\frac{2}{3}\frac{E_0^2}{c}[2\mathrm{i}\,\mathrm{Im}(\boldsymbol{\mu}_{n0}\cdot\boldsymbol{m}_{n0}^*)] \tag{45-1}$$

---

1 結局，直交する軸の方向余弦の積は空間平均により0になる。

2 $z = x+\mathrm{i}y$ について，$z - z^* = x+\mathrm{i}y-(x-\mathrm{i}y) = 2\mathrm{i}y = 2\mathrm{iIm(z)}$ である。

$$= +\frac{4}{3}\frac{E_0^2}{c}\mathrm{Im}(\boldsymbol{\mu}_{n0}\cdot\boldsymbol{m}_{n0}^*) \tag{45-2}$$

が得られる。

電気双極子遷移の項(式(26)-2の第1項)については，(L)でも(R)でも，

$$|\boldsymbol{\mu}_{n0}\cdot\boldsymbol{E}|^2 = (\boldsymbol{\mu}_{n0}\cdot\boldsymbol{E})\cdot(\boldsymbol{\mu}_{n0}^*\cdot\boldsymbol{E}^*) = E_0^2\left(\sum_{i=x,y,z}\mu_i(\alpha_i+\mathrm{i}\beta_i)\mathbf{e}_i\right)\cdot\left(\sum_{j=x,y,z}\mu_j^*(\alpha_j-\mathrm{i}\beta_j)\mathbf{e}_j\right) \tag{46}$$

となるので，空間平均により，

$$\overline{|\boldsymbol{\mu}_{n0}\cdot\boldsymbol{E}|^2} = E_0^2[\mu_x\mu_x^*(\overline{\alpha_x^2}+\overline{\beta_x^2})+\mu_y\mu_y^*(\overline{\alpha_y^2}+\overline{\beta_y^2})+\mu_z\mu_z^*(\overline{\alpha_z^2}+\overline{\beta_z^2})] \tag{47-1}$$

$$= \frac{2}{3}E_0^2(\mu_x\mu_x^*+\mu_y\mu_y^*+\mu_z\mu_z^*) \tag{47-2}$$

$$= \frac{2}{3}E_0^2|\boldsymbol{\mu}_{n0}|^2 \tag{47-3}$$

を得る。磁気双極子遷移の項(式(26)-2の第2項)については,

$$|\boldsymbol{m}_{n0}\cdot\boldsymbol{B}|^2 = (\boldsymbol{m}_{n0}\cdot\boldsymbol{B})\cdot(\boldsymbol{m}_{n0}^*\cdot\boldsymbol{B}^*) = \frac{E_0^2}{c^2}\left(\sum_{i=x,y,z}m_i(\beta_i-\mathrm{i}\alpha_i)\mathbf{e}_i\right)\cdot\left(\sum_{j=x,y,z}m_j^*(\beta_j+\mathrm{i}\alpha_j)\mathbf{e}_j\right) \tag{48}$$

となるので，空間平均により，

$$\overline{|\boldsymbol{m}_{n0}\cdot\boldsymbol{B}|^2} = \frac{E_0^2}{c^2}[m_xm_x^*(\overline{\alpha_x^2}+\overline{\beta_x^2})+m_ym_y^*(\overline{\alpha_y^2}+\overline{\beta_y^2})+m_zm_z^*(\overline{\alpha_z^2}+\overline{\beta_z^2})] \tag{49-1}$$

$$= \frac{2}{3}\frac{E_0^2}{c^2}(m_xm_x^*+m_ym_y^*+m_zm_z^*) \tag{49-2}$$

$$= \frac{2}{3}\frac{E_0^2}{c^2}|\boldsymbol{m}_{n0}|^2 \tag{49-3}$$

を得る。

以上より，円偏光(L)と(R)それぞれによる遷移強度 P として

$$\boxed{\begin{aligned} P_\mathrm{L} &\propto \frac{2}{3}E_0^2\left[|\boldsymbol{\mu}_{n0}|^2+\frac{1}{c^2}|\boldsymbol{m}_{n0}|^2-\frac{2}{c}\mathrm{Im}(\boldsymbol{\mu}_{n0}\cdot\boldsymbol{m}_{n0})\right] && (50)\\ P_\mathrm{R} &\propto \frac{2}{3}E_0^2\left[|\boldsymbol{\mu}_{n0}|^2+\frac{1}{c^2}|\boldsymbol{m}_{n0}|^2+\frac{2}{c}\mathrm{Im}(\boldsymbol{\mu}_{n0}\cdot\boldsymbol{m}_{n0})\right] && (51)\end{aligned}}$$

が得られる。したがって，円偏光(L)と(R)による遷移強度はそれぞれの右辺第3項分だけ異な

る(これが円“二色”という用語の由来である)。左円偏光と右円偏光の遷移強度の差($P_L - P_R$)をとると右辺第1項と第2項は相殺するが，第3項の和が残る。これを波長あるいは波数に対してプロットしたものを円二色性スペクトルと呼ぶ[1]。特に，円二色性の強度に直接影響する因子

$$R_{n0} = \mathrm{Im}(\boldsymbol{\mu}_{n0} \cdot \boldsymbol{m}_{n0}) = \mathrm{Im}(\langle n|\hat{\boldsymbol{\mu}}|0\rangle \cdot \langle n|\hat{\boldsymbol{m}}|0\rangle) \tag{52}$$

は rotational strength(回転強度)あるいは Rosenfeld(ローゼンフェルト)の式と呼ばれる。式(50)と式(51)の右辺3項の係数を比較すると，磁気双極子遷移には$1/c^2$があり，円二色性にかかわる部分には$1/c$がある[2]。そのため，強度比は，電気双極子遷移 >> 円二色性 >> 磁気双極子遷移となる。電気双極子遷移に対するおおよその比は，磁気双極子遷移が10^{-5}であり，円二色性が$10^{-3} \sim 10^{-4}$である[3]。左円偏光と右円偏光によるスペクトルには巨大な電気双極子遷移が混じるので，そのままでは差はほとんど見えないが，差($P_L - P_R$)により電気双極子遷移の項が消去できるので磁気双極子遷移よりも観測しやすい(場合が多い)。

式(52)には2つの行列要素($\langle n|\hat{\boldsymbol{\mu}}|0\rangle$，$\langle n|\hat{\boldsymbol{m}}|0\rangle$)が含まれており，どちらか一方が0だと$R_{n0} = 0$となり円二色性は観測されない。式(50), (51)を見ると，巨大な電気双極子遷移が禁制($|\boldsymbol{\mu}_{n0}|^2 = 0$)であれば円二色性が観測しやすくなるのではないかと考えてしまうが[4]，$|\boldsymbol{\mu}_{n0}|^2 = 0$であれば$\langle n|\hat{\boldsymbol{\mu}}|0\rangle = 0$となるから円二色性も禁制になる(残念)。同様に，磁気双極子遷移が禁制($|\boldsymbol{m}_{n0}|^2 = 0$)だと$\langle n|\hat{\boldsymbol{m}}|0\rangle = 0$となるので，やはり，円二色性は観測できない。したがって，円二色性を観測するには「$\langle n|\hat{\boldsymbol{\mu}}|0\rangle$と$\langle n|\hat{\boldsymbol{m}}|0\rangle$のいずれもが0でない」が必須条件となる。また，式(52)により群論的な考察が可能である。ここでは簡単のため，分子の状態として非縮重状態のみを考える。式(52)右辺には$|n\rangle$と$|0\rangle$が2つずつあるので，4つの直積($|n\rangle \otimes |0\rangle \otimes |n\rangle \otimes |0\rangle$)は必ず全対称規約表現に属する[5]。したがって，式(52)が0にならないためには，直積$\hat{\boldsymbol{\mu}} \otimes \hat{\boldsymbol{m}}$が全対称既約表現を含まなければならない。直積が全対称既約表現を含むのは同じ既約表現自身の積であるから，$R_{n0} \neq 0$となるためには$\hat{\boldsymbol{\mu}}$と$\hat{\boldsymbol{m}}$の中に同じ既約表現に属す成分が存在しなければならない。電気双極子モーメント$\boldsymbol{\mu}$は極性ベクトルであるから(x, y, z)に対応し，磁気双極子モーメント$\boldsymbol{m}$は軸性ベクトルであるから(R_x, R_y, R_z)に対応する(R は回転を意味する)。x, y, zおよびR_x, R_y, R_zは点群の指標表の右カラムに書かれている(ことが多い)。x, y, zとR_x, R_y, R_zの少なくとも1つずつが同じ既約表現に属している点群に属する分子であれば$R_{n0} \neq 0$となり，円二色性を観測しうる。x, y, zとR_x, R_y, R_zの少なくとも1つずつが同じ既約表現に属している点群は，「(1)対称心(i)をもたない; (2)鏡映操作(σ)をもたない; (3)回映操作(S_n)をもたない」を満たす点群であり，これらは分子が鏡像異性体を有す

[1] 多くの場合，遷移強度は吸光係数あるいは吸光断面積で表現される。

[2] 電場と磁場の振幅の関係$B_0 = E_0/c$は MKSA 単位系による表現であり，Gauss 単位系では$E_0 = B_0$となるが，MKSA 単位系の磁気モーメントが$\boldsymbol{m} = \dfrac{q}{2m}\boldsymbol{L}$と表されるのに対し，Gauss 単位系では$\boldsymbol{m} = \dfrac{q}{2mc}\boldsymbol{L}$と表されるので，円二色性および磁気双極子遷移は，単位系によらず，電気双極子遷移に比べて桁違いに弱い。

[3] ここに示した比は単なる目安であり，実際には大きな幅がある。

[4] 筆者の浅はかな思い付きです。

[5] 非縮重既約表現自身の直積は全対称既約表現である。

る条件に一致するから,「鏡像異性体[1]をもつ」ことは円二色性観測のための十分条件である。

2.2 直線偏光による遷移強度

電磁波が直線偏光の場合，電場と磁場は

$$\boldsymbol{E} = \boldsymbol{E}^* = E_0 \mathbf{e}_X\,, \qquad \boldsymbol{B} = \boldsymbol{B}^* = \frac{E_0}{c}\mathbf{e}_Y \tag{53}$$

で表されるから，分子固定座標では

$$\boldsymbol{E} = \boldsymbol{E}^* = E_0 \sum_{i=x,y,z} \alpha_i \mathbf{e}_i\,, \qquad \boldsymbol{B} = \boldsymbol{B}^* = \frac{E_0}{c} \sum_{i=x,y,z} \beta_i \mathbf{e}_i \tag{54}$$

と書ける。電気双極子遷移については,

$$|\boldsymbol{\mu}_{n0}\cdot\boldsymbol{E}|^2 = (\boldsymbol{\mu}_{n0}\cdot\boldsymbol{E})\cdot(\boldsymbol{\mu}_{n0}^*\cdot\boldsymbol{E}^*) = E_0^2\left(\sum_{i=x,y,z}\mu_i\alpha_i\mathbf{e}_i\right)\cdot\left(\sum_{j=x,y,z}\mu_j^*\alpha_j\mathbf{e}_j\right) \tag{55}$$

となるので，空間平均により,

$$\overline{|\boldsymbol{\mu}_{n0}\cdot\boldsymbol{E}|^2} = E_0^2[\mu_x\mu_x^*\overline{\alpha_x^2} + \mu_y\mu_y^*\overline{\alpha_y^2} + \mu_z\mu_z^*\overline{\alpha_z^2}] \tag{56-1}$$

$$= \frac{1}{3}E_0^2(\mu_x\mu_x^* + \mu_y\mu_y^* + \mu_z\mu_z^*) \tag{56-2}$$

$$= \frac{1}{3}E_0^2|\boldsymbol{\mu}_{n0}|^2 \tag{56-3}$$

を得る。磁気双極子遷移については,

$$|\boldsymbol{m}_{n0}\cdot\boldsymbol{B}|^2 = (\boldsymbol{m}_{n0}\cdot\boldsymbol{B})\cdot(\boldsymbol{m}_{n0}^*\cdot\boldsymbol{B}^*) = \frac{E_0^2}{c^2}\left(\sum_{i=x,y,z}m_i\beta_i\mathbf{e}_i\right)\cdot\left(\sum_{j=x,y,z}m_j^*\beta_j\mathbf{e}_j\right) \tag{57}$$

となるので，空間平均により,

$$\overline{|\boldsymbol{m}_{n0}\cdot\boldsymbol{B}|^2} = \frac{E_0^2}{c^2}[m_x m_x^*\overline{\beta_x^2} + m_y m_y^*\overline{\beta_y^2} + m_z m_z^*\overline{\beta_z^2}] \tag{58-1}$$

$$= \frac{1}{3}\frac{E_0^2}{c^2}(m_x m_x^* + m_y m_y^* + m_z m_z^*) \tag{58-2}$$

$$= \frac{1}{3}\frac{E_0^2}{c^2}|\boldsymbol{m}_{n0}|^2 \tag{58-3}$$

を得る。円二色性にかかわる遷移については,

[1] 以前は光学異性体とも呼ばれたが，現在は，鏡像異性体と呼ぶことが推奨されている。

$$(\boldsymbol{\mu}_{n0}\cdot\boldsymbol{E})=E_0\left(\sum_{i=x,y,z}\mu_i\mathbf{e}_i\right)\cdot\left(\sum_{j=x,y,z}\alpha_j\mathbf{e}_j\right)=E_0\sum_{i=x,y,z}\mu_i\alpha_i \tag{59}$$

$$(\boldsymbol{m}_{n0}^*\cdot\boldsymbol{B}^*)=\frac{E_0}{c}\left(\sum_{i=x,y,z}m_i^*\mathbf{e}_i\right)\cdot\left(\sum_{j=x,y,z}\beta_j\mathbf{e}_j\right)=\frac{E_0}{c}\sum_{i=x,y,z}m_i^*\beta_i \tag{60}$$

$$(\boldsymbol{\mu}_{n0}^*\cdot\boldsymbol{E}^*)=E_0\left(\sum_{i=x,y,z}\mu_i^*\mathbf{e}_i\right)\cdot\left(\sum_{j=x,y,z}\alpha_j\mathbf{e}_j\right)=E_0\sum_{i=x,y,z}\mu_i^*\alpha_i \tag{61}$$

$$(\boldsymbol{m}_{n0}\cdot\boldsymbol{B})=\frac{E_0}{c}\left(\sum_{i=x,y,z}m_i\mathbf{e}_i\right)\cdot\left(\sum_{j=x,y,z}\beta_j\mathbf{e}_j\right)=\frac{E_0}{c}\sum_{i=x,y,z}m_i\beta_i \tag{62}$$

となる。$(\boldsymbol{\mu}_{n0}\cdot\boldsymbol{E})(\boldsymbol{m}_{n0}^*\cdot\boldsymbol{B}^*)$ による方向余弦の積はすべて $\alpha_i\beta_i$ および $\alpha_i\beta_j$ 型になるので，空間平均は

$$\overline{(\boldsymbol{\mu}_{n0}\cdot\boldsymbol{E})(\boldsymbol{m}_{n0}^*\cdot\boldsymbol{B}^*)}=0 \tag{63}$$

であり，$(\boldsymbol{\mu}_{n0}^*\cdot\boldsymbol{E}^*)(\boldsymbol{m}_{n0}\cdot\boldsymbol{B})$ の空間平均も同様に

$$\overline{(\boldsymbol{\mu}_{n0}^*\cdot\boldsymbol{E}^*)(\boldsymbol{m}_{n0}\cdot\boldsymbol{B})}=0 \tag{64}$$

となるから直線偏光では円二色性は観測されない。以上より，直線偏光による遷移強度 P' として

$$\boxed{P'\propto\frac{1}{3}E_0^2\left(|\,\boldsymbol{\mu}_{n0}\,|^2+\frac{1}{c^2}|\,\boldsymbol{m}_{n0}\,|^2\right)} \tag{65}$$

を得る。

付録1. 式(1)の導出

電場 $\boldsymbol{E}$ および磁場 $\boldsymbol{B}$ はベクトルポテンシャル $\boldsymbol{A}$ を用いて次式により表される[1]。

$$\boldsymbol{E} = -\frac{\partial \boldsymbol{A}}{\partial t} \tag{66}$$

$$\boldsymbol{B} = \nabla \times \boldsymbol{A} \tag{67}$$

電荷 q, 質量 m の粒子が電場 $\boldsymbol{E}$, 磁場 $\boldsymbol{B}$ の電磁場中を速度 $\boldsymbol{v}$ で運動しているとき, 粒子が電磁場から受ける力(Lorentz force; ローレンツ力)は

$$\boldsymbol{F} = m\ddot{\boldsymbol{r}} = q[\boldsymbol{E} + (\boldsymbol{v} \times \boldsymbol{B})] = q[\boldsymbol{E} + (\dot{\boldsymbol{r}} \times \boldsymbol{B})] \tag{68}$$

により表される[2]。式(68)に式(66)と式(67)を代入すると,

$$m\ddot{\boldsymbol{r}} = q\left[-\frac{\partial \boldsymbol{A}}{\partial t} + (\dot{\boldsymbol{r}} \times \nabla \times \boldsymbol{A})\right] \tag{69}$$

となるから, 式(69)の成分(x 成分)は

$$m\ddot{x} = -q\frac{\partial A_x}{\partial t} + q\left[\dot{y}\left(\frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y}\right) - \dot{z}\left(\frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x}\right)\right] \tag{70}$$

と書ける。関数

$$L = \frac{1}{2}m(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) + q(\dot{x}A_x + \dot{y}A_y + \dot{z}A_z) \tag{71}$$

を定義し, Lagrange 方程式

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} - \frac{\partial L}{\partial x} = 0 \tag{72}$$

に代入する[3]。まず,

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} = m\dot{x} + qA_x \tag{73}$$

となるから, これを t で微分して,

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} = m\ddot{x} + q\left(\frac{\partial A_x}{\partial t} + \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t}\frac{\partial A_x}{\partial y} + \frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}t}\frac{\partial A_x}{\partial z}\right) \tag{74-1}$$

$$= m\ddot{x} + q\left(\frac{\partial A_x}{\partial t} + \dot{x}\frac{\partial A_x}{\partial x} + \dot{y}\frac{\partial A_x}{\partial y} + \dot{z}\frac{\partial A_x}{\partial z}\right) \tag{74-2}$$

を得る[4]。また, 式(72)の左辺第2項は

---

[1] ベクトルポテンシャルになじみがなくても, 電場と磁場を表現できる便利なベクトルと考えればよい。
[2] 本付録では, スカラーポテンシャル $\phi = 0$ として式展開する。
[3] $\partial/\partial\dot{x}$ と $\partial/\partial x$ は $\dot{x}$ と x を独立とみなして微分することを意味する。
[4] A_x は x だけの関数ではなく x, y, z の関数である。また, $\dot{x}$ と x は t の関数である。

$$\frac{\partial L}{\partial x} = q\left(\dot{x}\frac{\partial A_x}{\partial x} + \dot{y}\frac{\partial A_y}{\partial x} + \dot{z}\frac{\partial A_z}{\partial x}\right) \tag{75}$$

となる。式(74)-2と式(75)を式(72)に代入して，

$$m\ddot{x} + q\left(\frac{\partial A_x}{\partial t} + \cancel{\dot{x}\frac{\partial A_x}{\partial x}} + \dot{y}\frac{\partial A_x}{\partial y} + \dot{z}\frac{\partial A_x}{\partial z}\right) - q\left(\cancel{\dot{x}\frac{\partial A_x}{\partial x}} + \dot{y}\frac{\partial A_y}{\partial x} + \dot{z}\frac{\partial A_z}{\partial x}\right) = 0 \tag{76}$$

つまり,

$$m\ddot{x} + q\left(\frac{\partial A_x}{\partial t} + \dot{y}\frac{\partial A_x}{\partial y} + \dot{z}\frac{\partial A_x}{\partial z}\right) - q\left(\dot{y}\frac{\partial A_y}{\partial x} + \dot{z}\frac{\partial A_z}{\partial x}\right) = 0 \tag{77}$$

を得る。式(77)を変形して得られる

$$m\ddot{x} = -q\frac{\partial A_x}{\partial t} + q\left[\dot{y}\left(\frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y}\right) - \dot{z}\left(\frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x}\right)\right] \tag{78}$$

は式(70)に等しいから(y, z成分も同様), 式(71)の関数は系のLagrangian(Lagrange関数)である。Lagrangian を $\dot{x}$ で微分すると p_x が得られ,

$$p_x = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} = \frac{\partial}{\partial \dot{x}}\left[\frac{1}{2}m(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) + q(\dot{x}A_x + \dot{y}A_y + \dot{z}A_z)\right] = m\dot{x} + qA_x \tag{79}$$

となるから(p_x, p_z も同様)，粒子が電磁波内で実際にもつ運動量 $m\dot{x}$, $m\dot{y}$, $m\dot{z}$ は

$$m\dot{x} = p_x - qA_x \tag{80}$$

$$m\dot{y} = p_y - qA_y \tag{81}$$

$$m\dot{z} = p_z - qA_z \tag{82}$$

である[1]。系の Hamiltonian(Hamilton 関数)は

$$H = p_x\dot{x} + p_y\dot{y} + p_z\dot{z} - L \tag{83}$$

で定義されるから，式(83)の右辺に式(79)と p_y, p_z および L(式(71))を代入して,

$$H = (m\dot{x} + qA_x)\dot{x} + (m\dot{y} + qA_y)\dot{y} + (m\dot{z} + qA_z)\dot{z} - \frac{1}{2}m(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) - q(\dot{x}A_x + \dot{y}A_y + \dot{z}A_z) \tag{84-1}$$

$$= \frac{1}{2}m(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) = \frac{1}{2m}[(m\dot{x})^2 + (m\dot{y})^2 + (m\dot{z})^2] \tag{84-2}$$

を得る。式(84)-2の最終式に式(80)～(82)を代入すると,

$$H = \frac{1}{2m}[(p_x - qA_x)^2 + (p_y - qA_y)^2 + (p_z - qA_z)^2] = \frac{1}{2m}(\boldsymbol{p} - q\boldsymbol{A})^2 \tag{85}$$

---

[1] 成書によっては「電磁場中の荷電粒子の運動量は $m\dot{x}$ ではなく，電磁場による qA_x が付加した形になる」と記されているが，物理的な実態としては逆であり，演算子として扱われる p_x (言い換えると，交換関係 $[\hat{x}, \hat{p}_x] = -\mathrm{i}\hbar$ を満たす p_x)から電磁場による寄与 qA_x を差し引いた $(p_x - qA_x)$ が，粒子が実際にもつ運動量 $m\dot{x}$ に対応している。

となり[1]，運動量 $\boldsymbol{p}$ を演算子 $\hat{\boldsymbol{p}} = -\mathrm{i}\hbar\nabla$ に置き換えると，演算子として表した系の Hamiltonian である式(1)

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}(\hat{\boldsymbol{p}} - q\boldsymbol{A})^2 \tag{86}$$

が得られる。

---

1 $(\boldsymbol{p} - q\boldsymbol{A})^2 = (\boldsymbol{p} - q\boldsymbol{A}) \cdot (\boldsymbol{p} - q\boldsymbol{A}) = |\,\boldsymbol{p} - q\boldsymbol{A}\,|^2$ である。

付録2. 式(18)の導出

式(18)につながる式(17)は

$$(\hat{\boldsymbol{r}}\times\hat{\boldsymbol{p}})\cdot(\nabla_R\times\boldsymbol{A})=(\hat{\boldsymbol{r}}\cdot\nabla_R)(\boldsymbol{A}\cdot\hat{\boldsymbol{p}})-(\hat{\boldsymbol{p}}\cdot\nabla_R)(\boldsymbol{A}\cdot\hat{\boldsymbol{r}}) \tag{87-1}$$

$$=[(\hat{\boldsymbol{r}}\cdot\nabla_R)\boldsymbol{A}]\cdot\hat{\boldsymbol{p}}-[(\hat{\boldsymbol{p}}\cdot\nabla_R)\boldsymbol{A}]\cdot\hat{\boldsymbol{r}} \tag{87-2}$$

である。∇_R は空間固定座標の微分演算子であるから $\nabla_R\,\hat{\boldsymbol{r}}=0$，$\nabla_R\,\hat{\boldsymbol{p}}=0$ である。一様な磁場 $\boldsymbol{B}$ でのベクトルポテンシャルは

$$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{R})=\frac{1}{2}(\boldsymbol{B}\times\boldsymbol{R}) \tag{88}$$

と書ける[1](一様磁場近似あるいは磁場双極子近似)。したがって，$\boldsymbol{A}$ の成分 A_X, A_Y, A_Z は

$$A_X=\frac{1}{2}(B_YZ-B_ZY) \tag{89}$$

$$A_Y=\frac{1}{2}(B_ZX-B_XZ) \tag{90}$$

$$A_Z=\frac{1}{2}(B_XY-B_YX) \tag{91}$$

となる。式(89) ~ (91)にもとづいて式(87)-2の第1項と第2項を計算する。

式(87)-2第1項 $[(\hat{\boldsymbol{r}}\cdot\nabla_R)\boldsymbol{A}]\cdot\hat{\boldsymbol{p}}$ の計算

まず，$\nabla_R\boldsymbol{A}$ を成分ごとに計算すると，

$$\nabla_R\,A_X=\left(\frac{\partial}{\partial X},\frac{\partial}{\partial Y},\frac{\partial}{\partial Z}\right)\left[\frac{1}{2}(B_YZ-B_ZY)\right]=\frac{1}{2}(0,-B_Z,B_Y) \tag{92}$$

$$\nabla_R\,A_Y=\left(\frac{\partial}{\partial X},\frac{\partial}{\partial Y},\frac{\partial}{\partial Z}\right)\left[\frac{1}{2}(B_ZX-B_XZ)\right]=\frac{1}{2}(B_Z,0,-B_X) \tag{93}$$

$$\nabla_R\,A_Z=\left(\frac{\partial}{\partial X},\frac{\partial}{\partial Y},\frac{\partial}{\partial Z}\right)\left[\frac{1}{2}(B_XY-B_YX)\right]=\frac{1}{2}(-B_Y,B_X,0) \tag{94}$$

が得られる。次に，$(\hat{\boldsymbol{r}}\cdot\nabla_R)\boldsymbol{A}$，つまり，$\hat{\boldsymbol{r}}=(\hat{x},\hat{y},\hat{z})$ と式(92) ~ (94)の内積を計算すると，

$$\hat{\boldsymbol{r}}\cdot\nabla_R\,A_X=\frac{1}{2}(\hat{x},\hat{y},\hat{z})\cdot(0,-B_Z,B_Y)=\frac{1}{2}(B_Y\hat{z}-B_Z\hat{y})\equiv A_x(\hat{\boldsymbol{r}}) \tag{95}$$

$$\hat{\boldsymbol{r}}\cdot\nabla_R\,A_Y=\frac{1}{2}(\hat{x},\hat{y},\hat{z})\cdot(B_Z,0,-B_X)=\frac{1}{2}(B_Z\hat{x}-B_X\hat{z})\equiv A_y(\hat{\boldsymbol{r}}) \tag{96}$$

$$\hat{\boldsymbol{r}}\cdot\nabla_R\,A_Z=\frac{1}{2}(\hat{x},\hat{y},\hat{z})\cdot(-B_Y,B_X,0)=\frac{1}{2}(B_X\hat{y}-B_Y\hat{x})\equiv A_z(\hat{\boldsymbol{r}}) \tag{97}$$

---

[1] 一般に，ベクトル $\boldsymbol{X}$ について $\nabla_R\times(\boldsymbol{X}\times\boldsymbol{R})=2\boldsymbol{X}+(\boldsymbol{R}\cdot\nabla_R)\boldsymbol{X}-\boldsymbol{R}(\nabla_R\cdot\boldsymbol{X})$ が成り立つ。ベクトル $\boldsymbol{X}$ が一様であれば右辺第2, 3項が0になるから $\nabla_R\times(\boldsymbol{X}\times\boldsymbol{R})=2\boldsymbol{X}$ となる。磁場 $\boldsymbol{B}$ はベクトルポテンシャル $\boldsymbol{A}$ により $\boldsymbol{B}=\nabla_R\times\boldsymbol{A}$ で表されるから，一様な磁場を表すベクトルポテンシャルは $\boldsymbol{A}=\frac{1}{2}(\boldsymbol{B}\times\boldsymbol{R})$ となる。

となり，

$$(\hat{\boldsymbol{r}}\cdot\nabla_R)\boldsymbol{A}=\boldsymbol{A}(\hat{\boldsymbol{r}})=\frac{1}{2}(\boldsymbol{B}\times\hat{\boldsymbol{r}}) \tag{98}$$

が成り立つので，

$$[(\hat{\boldsymbol{r}}\cdot\nabla_R)\boldsymbol{A}]\cdot\hat{\boldsymbol{p}}=\boldsymbol{A}(\hat{\boldsymbol{r}})\cdot\hat{\boldsymbol{p}}=\frac{1}{2}(\boldsymbol{B}\times\hat{\boldsymbol{r}})\cdot\hat{\boldsymbol{p}} \tag{99}$$

を得る。

式(87)-2第2項$[(\hat{\boldsymbol{p}}\cdot\nabla_R)\boldsymbol{A}]\cdot\hat{\boldsymbol{r}}$の計算

$(\hat{\boldsymbol{p}}\cdot\nabla_R)\boldsymbol{A}$，つまり，$\hat{\boldsymbol{p}}=(\hat{p}_x,\hat{p}_y,\hat{p}_z)$と式(89)～(91)の内積を計算すると，

$$\hat{\boldsymbol{p}}\cdot\nabla_R A_X=\frac{1}{2}(\hat{p}_x,\hat{p}_y,\hat{p}_z)\cdot(0,-B_Z,B_Y)=\frac{1}{2}(B_Y\hat{p}_z-B_Z\hat{p}_y) \tag{100}$$

$$\hat{\boldsymbol{p}}\cdot\nabla_R A_Y=\frac{1}{2}(\hat{p}_x,\hat{p}_y,\hat{p}_z)\cdot(B_Z,0,-B_X)=\frac{1}{2}(B_Z\hat{p}_x-B_X\hat{p}_z) \tag{101}$$

$$\hat{\boldsymbol{p}}\cdot\nabla_R A_Z=\frac{1}{2}(\hat{p}_x,\hat{p}_y,\hat{p}_z)\cdot(-B_Y,B_X,0)=\frac{1}{2}(B_X\hat{p}_y-B_Y\hat{p}_x) \tag{102}$$

となり，これら3つの成分は$A_x(\hat{\boldsymbol{p}}), A_y(\hat{\boldsymbol{p}}), A_z(\hat{\boldsymbol{p}})$と表せるから，式(100)～(102)は

$$(\hat{\boldsymbol{p}}\cdot\nabla_R)\boldsymbol{A}=\boldsymbol{A}(\hat{\boldsymbol{p}})=\frac{1}{2}(\boldsymbol{B}\times\hat{\boldsymbol{p}}) \tag{103}$$

と書ける。式(103)と$\hat{\boldsymbol{r}}$の内積が$[(\hat{\boldsymbol{p}}\cdot\nabla_R)\boldsymbol{A}]\cdot\hat{\boldsymbol{r}}$であるから，

$$[(\hat{\boldsymbol{p}}\cdot\nabla_R)\boldsymbol{A}]\cdot\hat{\boldsymbol{r}}=\boldsymbol{A}(\hat{\boldsymbol{p}})\cdot\hat{\boldsymbol{r}}=\frac{1}{2}(\boldsymbol{B}\times\hat{\boldsymbol{p}})\cdot\hat{\boldsymbol{r}} \tag{104}$$

が得られる。以上，式(87)-2の2項は

式(87)-2第1項 $$[(\hat{\boldsymbol{r}}\cdot\nabla_R)\boldsymbol{A}]\cdot\hat{\boldsymbol{p}}=\frac{1}{2}(\boldsymbol{B}\times\hat{\boldsymbol{r}})\cdot\hat{\boldsymbol{p}} \tag{105}$$

式(87)-2第2項 $$[(\hat{\boldsymbol{p}}\cdot\nabla_R)\boldsymbol{A}]\cdot\hat{\boldsymbol{r}}=\frac{1}{2}(\boldsymbol{B}\times\hat{\boldsymbol{p}})\cdot\hat{\boldsymbol{r}} \tag{106}$$

と表される。

式(105)と式(106)にスカラー3重積の公式

$$\boldsymbol{a}\cdot(\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c})=\boldsymbol{b}\cdot(\boldsymbol{c}\times\boldsymbol{a})=\boldsymbol{c}\cdot(\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b}) \tag{107}$$

を適用すると，

式(105) $$[(\hat{\boldsymbol{r}}\cdot\nabla_R)\boldsymbol{A}]\cdot\hat{\boldsymbol{p}}=\frac{1}{2}(\boldsymbol{B}\times\hat{\boldsymbol{r}})\cdot\hat{\boldsymbol{p}}=\frac{1}{2}(\hat{\boldsymbol{r}}\times\hat{\boldsymbol{p}})\cdot\boldsymbol{B} \tag{108}$$

および

式(106) $$[(\hat{\boldsymbol{p}}\cdot\nabla_R)\boldsymbol{A}]\cdot\hat{\boldsymbol{r}}=\frac{1}{2}(\boldsymbol{B}\times\hat{\boldsymbol{p}})\cdot\hat{\boldsymbol{r}}=\frac{1}{2}(\hat{\boldsymbol{p}}\times\hat{\boldsymbol{r}})\cdot\boldsymbol{B}=-\frac{1}{2}(\hat{\boldsymbol{r}}\times\hat{\boldsymbol{p}})\cdot\boldsymbol{B} \tag{109}$$

となるから，

$$[(\hat{\boldsymbol{p}}\cdot\nabla_R)\boldsymbol{A}]\cdot\hat{\boldsymbol{r}}=-[(\hat{\boldsymbol{r}}\cdot\nabla_R)\boldsymbol{A}]\cdot\hat{\boldsymbol{p}} \tag{110}$$

が成り立つ。したがって，式(87)より，

$$(\hat{\boldsymbol{r}}\times\hat{\boldsymbol{p}})\cdot(\nabla_R\times\boldsymbol{A})=[(\hat{\boldsymbol{r}}\cdot\nabla_R)\boldsymbol{A}]\cdot\hat{\boldsymbol{p}}-[(\hat{\boldsymbol{p}}\cdot\nabla_R)\boldsymbol{A}]\cdot\hat{\boldsymbol{r}}=2[(\hat{\boldsymbol{r}}\cdot\nabla_R)\boldsymbol{A}]\cdot\hat{\boldsymbol{p}} \tag{111}$$

となり，式(18)

$$[(\hat{\boldsymbol{r}}\cdot\nabla_R)\boldsymbol{A}]\cdot\hat{\boldsymbol{p}}=\frac{1}{2}(\hat{\boldsymbol{r}}\times\hat{\boldsymbol{p}})\cdot(\nabla_R\times\boldsymbol{A}) \tag{112}$$

が得られる。

文献

1. 山﨑勝義「Einstein の *A* 係数と *B* 係数」漁火書店.
https://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref26_EinsteinAB.pdf

2. 産業技術総合研究所計量標準総合センター 訳「物理化学で用いられる量・単位・記号」第3版，講談社サイエンティフィク，2009年 (原著：E. R. Cohen, T. Cvitaš, J. G. Frey, B. Holmström, K. Kuchitsu, R. Marquardt, I. Mills, F. Pavese, M. Quack, J. Stohner, H. L. Strauss, M. Takami, and A. J. Thor, *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*, IUPAC Green Book, 3rd Edition, 2nd Printing, IUPAC & RSC Publishing, Cambridge, 2007.)
原著は下記 URL からダウンロード可能
http://media.iupac.org/publications/books/gbook/IUPAC-GB3-2ndPrinting-Online-22apr2011.pdf
日本語訳は講談社サイエンティフィクの厚意により下記 URL からダウンロード可能
http://www.nmij.jp/public/report/translation/IUPAC/iupac/iupac_green_book_jp.pdf
正誤表は下記 URL からダウンロード可能
http://www.nmij.jp/public/report/translation/IUPAC/iupac/GB-errata-20101201.pdf

3. 山﨑勝義「電磁気学における単位系」漁火書店.
https://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref01_unit43W.pdf

4. L. Rosenfeld, Quantenmechanische Theorie der natürlichen optischen Aktivität von Flüssigkeiten und Gasen, *Z. Physik* **52**, 161−174 (1928). (DOI: 10.1007/BF01342393)

5. S. S. Andrews, J. Tretton, Physical Principles of Circular Dichroism, *J. Chem. Educ.* **97**, 4370−4376 (2020). (DOI: 10.1021/acs.jchemed.0c01061)

あとがき

本書では，半古典的な取扱いにより電磁波と分子の相互作用 Hamiltonian を表現し，円二色性，電気双極子遷移，磁気双極子遷移の強度を与える式を導出しました。一般に，円二色性と磁気双極子遷移は「電気双極子遷移に比べて極めて弱い高次の現象」と表現され，原理を詳細に記した成書を見かける機会がほとんどありません。円二色性の原理は L. Rosenfeld が1928年(文献4)に発表しましたが，その後，直感的に理解できるレベルでの説明が示されてきませんでした(と文献5は記しています)。筆者は，学生時代に電気双極子遷移の強度や選択則を学習した際，電磁波の第2量子化や時間依存 Schrodinger 方程式，そして摂動論による種々の近似を経てようやく目的の式にたどり着いた経験から，高次の磁気双極子遷移や円二色性を扱うにはさらに複雑な式展開が必要なのだろうと(勝手に)判断していました[1]。しかし，半古典的なアプローチでの式展開により，相互作用 Hamiltonian の中で電気系と磁気系の相互作用が同じ重みで併記される式(22)に到達したとき，(0次と1次という差はあるものの)磁気双極子遷移がそれほど高次なわけではないとわかり安堵しました。そして，場を含んだまま行列要素を計算した結果，電気双極子遷移，磁気双極子遷移，円二色性の強度が1本の式(式(26))の中に現れたことで，“難解そう”という先入観は解消しました。円偏光による光学遷移強度の式(50)を見ると，磁気双極子遷移強度の分母には光速の2乗，円二色性強度の分母には光速という巨大な因子があるので，これらの遷移が「電気双極子遷移に比べてきわめて弱い」理由は一目瞭然です。

本書の展開を道路建設にたとえると，「高次の現象」という言葉からイメージした険しい峰々を半古典的アプローチによって越えてみると，電気双極子遷移と磁気双極子遷移という見通しのよい2本の道が目の前に現れ，相互作用 Hamiltonian によって合流すると，円二色性の車線が増えて3車線のハイウェイになった，と表現できます。本書により，さまざまな現象が原理を通じてつながる面白さや楽しさが読者の方々に伝わり，理解の一助となれば望外の喜びです。

[1] 「高次の現象 → 複雑な計算 → 難解」と連想しがちです。

円二色性および電気・磁気双極子遷移の
統一的理解

2026年　6月 28日　　初版第1刷

著者　山﨑　勝義
監修　高口　博志　　　検印　山﨑
発行　漁火書店

印刷　ブルーコピー
製本　ホッチキス