

共鳴 X 線回折を用いたキラリティー解析

田中良和 独立法人理化学研究所放射光科学センター 〒679-5148 佐用郡佐用町光都 1-1-1
 A. Chainani 独立法人理化学研究所放射光科学センター 〒679-5148 佐用郡佐用町光都 1-1-1
 辛 埴 独立法人理化学研究所放射光科学センター 〒679-5148 佐用郡佐用町光都 1-1-1

要旨 共鳴 X 線回折はその偏光特性、エネルギー依存性などの特徴を活かして、通常の X 線構造解析では困難である特定の原子の周りの局所構造や軌道状態を明らかにする点で非常に優れた実験手法である。最近、我々は円偏光 X 線を用いた共鳴 X 線回折によって、通常の X 線回折では判別が困難である鏡像異性体の対掌性（キラリティー）の右左を区別ができることを明らかにした^{1,2)}。この方法の原理および我々の研究成果について紹介する。

1. はじめに

光の旋光性（光がその物質を透過するときに、偏光面が回転する性質）は、1811年に F. Arago によって水晶を用いて発見された³⁾。その後、水晶には二種類の結晶構造があり、それぞれ逆方向に偏光面を回転させることが J. Herschel によって発見されている。この性質は光学活性と呼ばれている。L. Pasteur は、酒石酸の溶液中を透過する光の偏光面の回転を調べることで、酒石酸に非対称な二種類の分子が存在することを発見した。このように自然界の結晶あるいは分子には、右手系、左手系が存在することは古くから知られている。このようにお互いに鏡像となる結晶あるいは分子を鏡像異性体と呼び、その構造をキラリティー（対掌性）あるいはカイラリティーという。

私たちの身の回りには、鏡像異性体を持つ物質が多くある。たとえば、アミノ酸、糖類、アドレナリンなどの有機分子、さらには、水晶やテルルなどの無機質結晶にも鏡像異性体がある。これらの物理学的性質は全く変わらないが、生化学的性質は大きく異なる。例えば、サリドマイドは R 体（右）と S 体（左）の鏡像異性体を持っている。R 体は不眠症に効果があるが、S 体は胎児に奇形をもたらす事が知られている。また生物のアミノ酸は主に L 型で構成されており、この単一对掌性は生命の起源に関わるとされている。このような鏡像異性体の構造の右、左を区別する方法の一つとして光の旋光性がある。しかし、結晶構造を解析するために最も良く用いられる X 線回折では、右手左手の区別は簡単ではない。

可視光の旋光性はマクロスコピックな測定方法であるため、測定結果が必ずしもミクロスコピックな結晶構造に結びつかない。例えば、水晶 (SiO_2) は、左巻き構造が右旋光性を示し、右巻き構造が左旋光性を示すのに対し、同じような結晶構造を持つペルリナイト (AlPO_4) は右巻き構

造が右旋光性を示し、左巻き構造が左旋光性を示すことが知られている。したがって、結晶構造のキラリティーを知るためには X 線回折や中性子回折などのミクロスコピックな測定手段が必要である。

2. 水晶の構造について

水晶 (SiO_2) は、シリコン原子の周りに 4 つの酸素原子が結合した SiO_4 の四面体がネットワークを構成している (Fig. 1)。この四面体が結晶の主軸方向に右ねじに巻いているのが右水晶であり、左旋光性をもっている。逆に、左ねじに巻いているのが左水晶であり、右旋光性をもっている。

混乱する話ではあるが、工業用に用いられる水晶は結晶学的には左ねじに巻いた構造を持っているが、右旋光性が

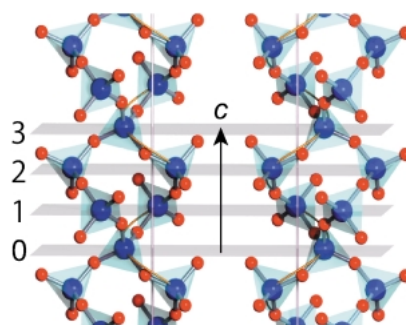


Fig. 1 Atomic configuration of quartz. Left quartz is shown in left panel and right quartz is shown in right panel. Silicon atoms and oxygen atoms are shown by blue spheres and red ones, respectively. The unit cell along the c axis is from plane 0 to plane 3. An orange screw line in each panel illustrates a trace of the electric field of circularly polarized x-rays for an instant. The left (right) circularly polarized x-ray is shown in the right (left) panel. In reality, the x-ray beam for diffraction is not parallel to the c-axis.

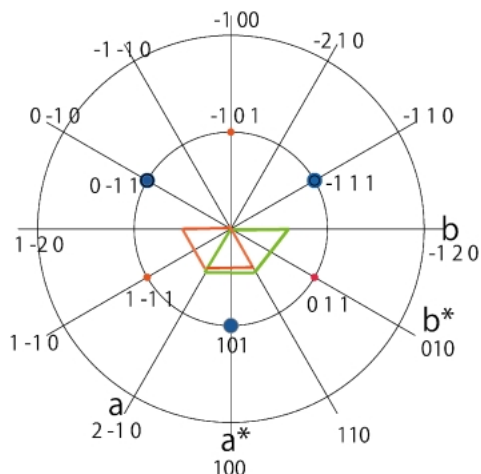


Fig. 2 Stereograph of the reciprocal lattice of $P3_121$ along the c^* axis. The a and b axes represents the direct lattice vectors and the a^* and b^* axes represents the reciprocal lattice vectors. Green lines show the unit cell. Red lines are explained in the text. The positive direction of the c axis is pointing upwards. The diameter of each point illustrates the intensity of Laue photograph along the c axis.

あるために通常「右水晶」として製造、販売されている。つまり、残念ながら右水晶の定義は一意的ではない。本稿では、結晶学の定義にのっとり、右ねじ巻きを右水晶と定義する。右水晶の空間群は $P3_121$ (#152)、左水晶は $P3_221$ (#154) である。これらの空間群は三方晶系に属し、鏡映面はないが、二回回転軸はある。このため次のような興味深い特徴がある。

三方晶なので実格子、逆格子ともに主軸 (c 軸) に対して 3 回回転対称性があり、6 回対称性はない。**Fig. 2** に右水晶のステレオ投影図と計算したラウエ写真の散乱強度を示した。(緑の線は、 c 軸に垂直な面の単位胞を示している。ここで、 a, b, c 軸は必ず右手系にとる。) 3 回回転対称性に応じて、反射 $101, 0\bar{1}1, \bar{1}11$ が散乱強度が強く、反射 $1\bar{1}1, \bar{1}01, 011$ が弱い。これらの散乱強度は、 a^* 軸に関して対称的である。この結晶を a^* 軸について 180 度回転すると **Fig. 2** に示した散乱強度比が逆転し、上下が逆さまになったように見える。このことは、左右対称なラウエ写真が得られる試料を裏返してみると、上下逆のパターンのラウエ写真が得られることから容易に確認できる。いったいなにが起きたのであろうか。

実は、このように c 軸に垂直な鏡映面がない場合は、裏と表のラウエ写真は異なる。この回転によって緑の線で示した単位胞は、赤い線で示した単位胞に移動する。このため、見かけ上 c 軸に関して 60 度回転し、 a^* 軸が b^* 軸となったように見える。

さて、このような回転に対してキラリティ構造はどのように変化するだろうか。当然のことであるが、キラリティ構造は結晶固有のものであるので、いかなる回転に対しても変化しない。我々は、左水晶のキラリティ構造に關係す

る反射 001 とその裏である反射 $00\bar{1}$ の測定を行ったが、結果は同じであった。つまり、キラリティ構造を表からみても裏からみても同じということである。なぜなら水晶には 2 回回転軸があるために、表と裏の区別はないからである。(右ねじはひっくり返しても右ねじである。) 一見上の考察と矛盾するように思えるがそうではない。 a^* 軸は結晶の実格子の 2 回回転軸ではないため、この軸についての 180 度の回転は、表と裏で異なるラウエ写真を与える。しかし、さらに続けて c 軸に関して 60 度回転させることで、表と裏は一致する。

3. X 線回折によるキラリティの決定

X 線回折を用いて結晶のキラリティを決定するためには、様々な X 線回折の教科書に書かれているように、共鳴による分散補正項を利用する手法が一般的である⁴⁾。分散補正項を用いた絶対構造の決定 (キラリティを含めた構造解析) は、1951 年に Bijvoet らが初めて成功し、 d -酒石酸の構造を定めた⁵⁾。X 線の形状因子 f は次のように表される。

$$f = f_0 + f' + if'' \quad (1)$$

ここで、 f', f'' が、分散補正の項である。これらの項は、対象とする原子の吸収端で大きい値を取ることが知られている。これらの項を利用すると、通常の X 線回折では困難な絶対構造の決定が可能になる。例えば、中心対称がない結晶 ZnS はダイヤモンド構造を持つが、 Zn 原子と S 原子の並び方によって結晶の $[111]$ 方向には表と裏ができる。1928 年に西川らは、分散補正項を用いて (111) 面の反射と $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面の反射の強度の違いから、 ZnS の表裏を決定する研究を報告している⁶⁾。実際、反射指数 111 と $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ の結晶構造因子 F を計算してみると、分散補正項がない場合は、

$$F_{111} = 4(f_{Zn} - if_S)$$

$$F_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}} = 4(f_{Zn} + if_S)$$

であるから、 $|F_{111}|^2 = |F_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}|^2$ となって、散乱強度が等しい。しかし、 Zn の分散補正項がある場合は、

$$F_{111} = 4(f_{Zn} + f'_{Zn} + if''_{Zn} - if_S)$$

$$F_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}} = 4(f_{Zn} + f'_{Zn} + if''_{Zn} + if_S)$$

であるから、 $|F_{111}|^2 \neq |F_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}|^2$ となるため散乱強度は異なる。(X 線の散乱強度は単位時間、単位面積あたりを流れる電場エネルギーに比例し、散乱振幅 F の平方に比例する。) この現象は、「フリーデルの法則の破れ」と呼ばれている。このように分散補正項を入れて結晶構造因子を考慮すると、中心対称のない結晶では必ずしも $F(\mathbf{q}) = F(-\mathbf{q})$

とは限らない。この方法では、主に吸収端から高エネルギー側に広がった虚数項 f'' を利用する。そのため、X 線のエネルギーが必ずしも吸収端近傍である必要はない。実際、Vries らは Si の吸収端よりもエネルギーの高い Cr の K_{α} 線を用いて水晶のキラリティーの決定を1958年に行っている⁷⁾。この方法では、多くの許容反射の強度を高精度で測定し、比較することが必要である。

我々の実験手法は、上に書いた方法とは全く異なり、対象とする原子の吸収端近傍の領域の共鳴 X 線回折を用いる。この回折の最も重要な特徴は、X 線散乱の偏光依存性である。通常、式(1)の各項は X 線の偏光に依存しない、しかし、この狭いエネルギー領域の分散補正項は X 線の偏光に強く依存する。共鳴 X 線回折の発端となった研究は、1980年 Templeton らによる異方性のある結晶の X 線吸収の線二色性 (X 線の偏光が結晶軸に平行であるかあるいは垂直であるかの違い) の観測である⁸⁾。Dmitrienko らは、光学領域の屈折率や誘電率と同じように、共鳴 X 線回折において X 線感受率をテンソルとして取り扱う方法を提案した。この方法を用いた共鳴 X 線回折の研究は最近のレビューにまとめられている⁹⁾。また Lovesey らは、球面テンソルを用いて共鳴および非共鳴の X 線回折の結晶構造因子を表すことによって、X 線回折の計算を簡便化した¹⁰⁾。

電磁気学で学ぶように、誘電体の分極密度ベクトル \mathbf{P} は、外部電場 \mathbf{E} に比例し、 $\mathbf{P} = \chi_e \mathbf{E}$ と表される。ここで χ_e は電気感受率を表し、一般的にはテンソルであるが等方的な物質の場合はスカラーである。この式から X 線回折を類推すると \mathbf{E} を入射 X 線の電場ベクトル、 \mathbf{P} を散乱後の X 線の電場ベクトルと見立てることができる。Fig. 5 の挿入図に示すように、通常の X 線回折では、散乱面 (入射 X 線と反射 X 線の二つの伝播ベクトル \mathbf{k} , \mathbf{k}' が張る平面) に垂直な電場成分 σ は、散乱後も方向を変えない。散乱後のこの成分を σ' と表す。散乱面に平行な電場成分 π は、散乱後 \mathbf{P} を角度 2θ (θ はブラッグ角) だけ斜め方向から眺めることになるので、散乱面に平行を保ったまま面内で角度 2θ 回転した成分 π' が観測される。このとき $\cos 2\theta$ の因子がかかる。このように、通常の X 線回折では電場ベクトルの σ 成分は σ' 成分として、 π 成分は π' 成分として散乱され、決して σ 成分から π' 成分は生じない、またその逆もない。

ところが、X 線のエネルギーが吸収端のごく近傍にある場合は、X 線は電子系と共鳴を起こし、X 線の散乱振幅は共鳴する原子の非占有電子状態に強く依存する。非占有電子状態は化学結合や局所原子環境を反映するため、分散補正項 f' , f'' はもはやスカラーではなくテンソルで表される。そして偏光面を回転させる $\sigma \rightarrow \pi'$, $\pi \rightarrow \sigma'$ の過程が生じる。その結果、結晶構造の対称性に従うと禁制となるべき反射指数に対して散乱強度が生じることがある。すなわち消滅則が破れる。この消滅則の破れを通し、我々は

結晶の特定原子の周りの局所構造の対称性や多極子秩序などの物理現象が議論できる。

ここで注意すべき点は、この消滅則の破れは、例えば Si の禁制反射 222 や CeB_6 の四極子秩序の反射 $\frac{n}{2} \frac{n}{2} \frac{n}{2}$ (n は奇数)¹¹⁾ のような禁制反射が許容となる場合とは本質的に異なる。これらの反射は、Si や Ce の周りの電荷密度が球対称からずれるため、結晶の対称性そのものが低くなることで生じる。ところが水晶の場合は、Si と酸素の強い共有結合のため Si の周りの電荷密度が球対称からずれているにも関わらず、結晶の対称性が破れないので消滅則が保たれる。たとえ球対称からのずれがあるにせよ Fig. 1 の面 0 を観測者が c 軸の + 方向に向かって時計回りに ± 120 度回転し (右結晶は +, 左結晶は -), c 軸にそって単位胞の $+\frac{1}{3}$ だけ並進移動すると面 1 に重なる。従って、偏光に依存しない通常の X 線回折では、面 0 は面 1, 面 2, 面 3 と等価であるので面間隔 $\frac{c}{3}$ を基本単位とする反射 $003n$ (n は整数) が観測される (c は c 軸方向の格子定数)。反射 001 は面 0 と面 3 の面間隔 c を基本単位とする反射であるが、それらの間に等価な面 1, 面 2 があるため位相が相殺しあうので、消滅する。

しかし、共鳴 X 線回折の場合、散乱は強く偏光に依存する。テンソルで書かれた分散補正項 (形状因子テンソルと呼ぶ) は、面 0, 1, 2 の Si でそれぞれ異なる。(局所的には等価であるが、それぞれのテンソルの量子化軸を回転して結晶軸に揃えると異なる。例えば面 1 の Si の形状因子テンソルは面 0 のそれを 120 度回転したものである。) 従って、面 0, 1, 2 の Si の形状因子テンソルはそれぞれ異なるため、面間隔 c を基本単位とする反射 001 が現れる。つまり結晶の対称性を破る (消滅則を破る) 反射が生じる。この反射を用いて、我々はキラリティーを観ることができる。

4. 円偏光 X 線による軟 X 線共鳴回折実験

実験は、2007年に我々のグループが放射光施設 SPring-8 のビームライン 17SU に設置した軟 X 線回折装置 (Fig. 3) を用いて行った¹²⁾。このビームラインは、軟 X 線としては比較的エネルギーの高い領域 $E = 300 - 2000$ eV を網羅している。円偏光の極性はアンジュレータの電磁石で切り替えられる¹³⁾。回折装置の回転ステージ $\theta - 2\theta$ 軸は超高真空チャンバーの外に置かれているが、差動排気システムを導入しているため、回転によって内部の超高真空 (真空度 10^{-8} Pa) が破れることはない。試料には、平行移動のための x, y, z 軸および、回転のためのチルト角 (χ), 方位角 (Ψ) の 5 軸が備わっており、すべてのモータは真空外に置かれている。この装置の重要な特徴は、方位角 Ψ が 180 度回転できることである。また、試料ステージは液体 He 流動型クライオスタットに直結しており温度は 30 K から 300 K まで可変である。入射光のスポットサイズは、直前のミラーによって直径 $10 \mu\text{m}$ 程度に絞れる。

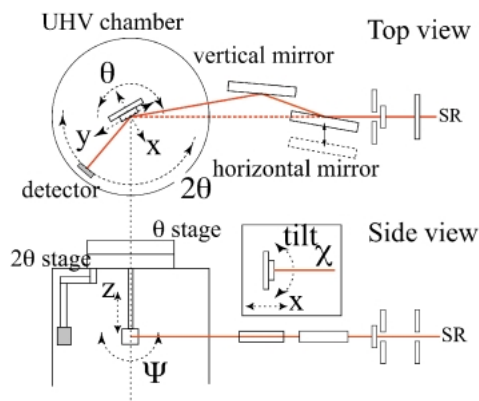


Fig. 3 Schematic view of soft x-ray diffractometer installed at beam line 17SU.

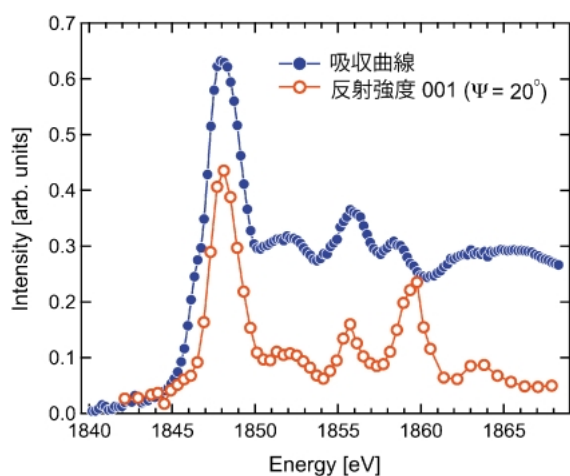


Fig. 4 Absorption spectrum of quartz and intensity of reflection 001 of left quartz as a function of energy. Reflection 001 is observed at azimuth angle $\Psi = 20^\circ$.

右、左水晶は、(001)面で研磨されている市販のものを購入した。それぞれ、He-Ne レーザーを用いて偏光面が(観測者が発光源に向かって)反時計、時計方向に18度回転することを確認した。Fig. 4 に水晶の蛍光 X 線収量で測定した X 線吸収曲線と反射001の強度のエネルギー依存性を示す。通常の X 線回折では消滅する反射001が、Si の K 吸収端の近傍で観測された。吸収スペクトルは吸収端でピークを示している。それに応じて禁制反射001もこの K 吸収端のみで観測された。

Fig. 5 に右左水晶の反射001の方位角(Ψ)依存性を示す。また、左水晶を c 軸に垂直な a^* 軸で180度回転し、裏返して反射001の方位角(Ψ)依存性を測定した結果を Fig. 6 に示す。

入射 X 線は Si の K 吸収端 $E = 1848$ eV にエネルギーを合わせ、右または左の円偏光に設定した。方位角 Ψ は、Fig. 5 の挿入図に示すように散乱ベクトル \mathbf{K} の周りの回転角のことである。(つまり、試料を c 軸を中心に回転しな

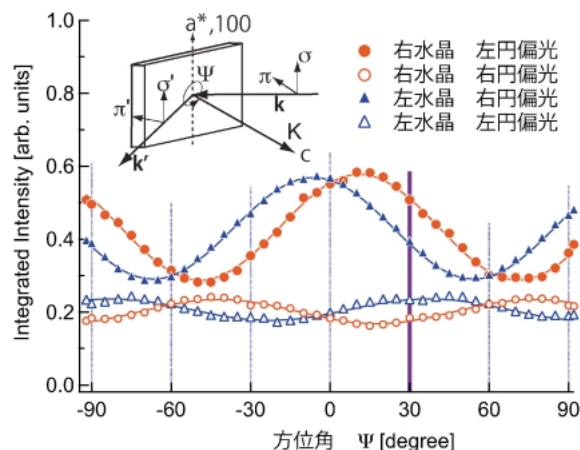


Fig. 5 Intensity of reflection 001 of right and left quartz as a function of azimuth angle Ψ . Closed and open circles represent the intensity of reflection 001 of right quartz measured with left and right circularly polarized x-rays, respectively. Closed and open triangles represent the intensity of reflection 001 of left quartz measured with left and right circularly polarized x-rays, respectively. Inset shows the geometrical configuration. The propagation vectors of incident and reflected beam are \mathbf{k} and \mathbf{k}' . The scattering vector is $\mathbf{K} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ and is parallel to the c axis.

から散乱強度を測定した。)方位角の原点 ($\Psi = 0^\circ$) は、逆格子ベクトル a^* が散乱面に対して垂直であるときとした。この場合、 $\Psi = 30^\circ$ の時に、結晶の実空間における二回対称軸が散乱面と垂直になる。また方位角の回転方向は観測者が散乱ベクトル \mathbf{K} の指す方向を向いたときに、時計回りとなる方向をプラスとした。

残念ながら、円偏光の右、左に関しては、結晶のキラリティと同様に論文によってまちまちであり統一的な定義がない。本稿では、量子力学の定義に従って光のヘリシティ(角運動量) = 1 が右円偏光、ヘリシティ = -1 が左円偏光とした¹⁴⁾。これは一般に光学で使われる定義とは逆である。角運動量 = +1 の光(右円偏光)は、観測者が光の進行方向に向かったとき、電場ベクトルが時間とともに時計回りに回転する。従って、時間を止めて電場ベクトルの空間軌跡を眺めると観測者が向く方向に関係なく左ねじである (Fig. 1 左側のらせん曲線)。

実験に用いた X 線の偏光度は、右円偏光が ($P_2 = +0.95$, $P_3 = -0.31$)、左円偏光が ($P_2 = +0.95$, $P_3 = -0.31$) であった。ここで \mathbf{P} は偏光度を表すストークスパラメータであり、 $P_3 = 1$ は完全な直線 σ 偏光、 $P_3 = -1$ は完全な直線 π 偏光、 $P_1 = \pm 1$ は σ に対して ± 45 度傾いた直線偏光、 $P_2 = \pm 1$ は右、左円偏光を表している。また σ 偏光、 π 偏光の電場ベクトルの向きは Fig. 5 の挿入図に表した。無偏光 X 線に対しては $P_1 = P_2 = P_3 = 0$ 、完全偏光 X 線に対しては $P_1^2 + P_2^2 + P_3^2 = 1$ が成り立つ。

Fig. 5 から、散乱強度は右水晶-左円偏光、左水晶-右円偏光の組み合わせが強く逆の組み合わせが弱いことがわか

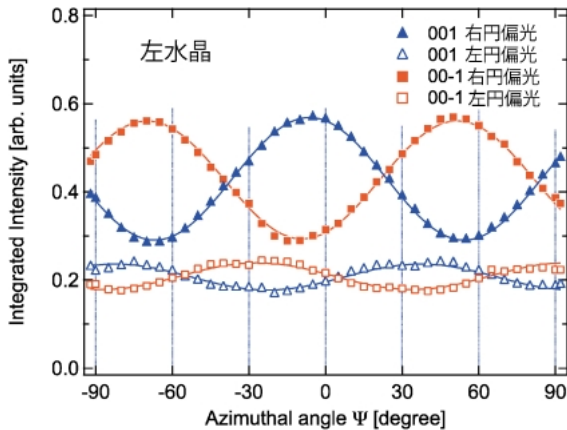


Fig. 6 Intensity of reflection 001 and $00\bar{1}$ of left quartz as a function of azimuth angle Ψ . Closed and open triangles represent the intensity of 001 measured with right and left circularly polarized x-rays, respectively. Closed and open squares represent the intensity of $00\bar{1}$ measured with right and left circularly polarized x-rays, respectively.

る。言い換えると、円偏光電場のらせんの向きと結晶構造のらせんの向きが揃った時に散乱強度が大きくなる (Fig. 1のらせん曲線を参照)。また、それぞれの方角依存性は結晶の回転対称性 (3 回軸) に対応して、 120° 周期で変化することがわかる。面白いことに右、左水晶の右-左円偏光の強度は、それぞれの方角の原点 $\Psi=0$ からシフトしているが、これを右、左水晶で比較するとそれぞれ符号が逆転している。つまり原点 $\Psi=0$ を対称軸として反転したように見える。このように、散乱強度には水晶のキラリティーと円偏光のヘリシティに強い相関があることが証明された。さらに Fig. 6 から、反射001と反射 $00\bar{1}$ の散乱強度の違いは、単に方位角 Ψ の位相が60度ずれるだけで、円偏光の偏光依存性は同じであることがわかった。この結果は、水晶の結晶構造の対称性 (c 軸に垂直な 2 回回転軸の存在) から明らかである。

5. 実験結果の解釈

なぜキララな偏光を用いることで、キララな構造が見えるのであろうか。結晶構造の右と左、円偏光のヘリシティの右と左が鏡映となっている Fig. 1 がすべてを物語っているが、以下に簡単な解説を加える。

一般的な偏光に対する X 線回折の散乱断面積 $d\sigma/d\Omega$ は、

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} = & \frac{1}{2} (1+P_3) (|F_{\sigma\sigma}|^2 + |F_{\pi\sigma}|^2) \\ & + \frac{1}{2} (1-P_3) (|F_{\pi\pi}|^2 + |F_{\sigma\pi}|^2) \\ & + P_2 \text{Im}(F_{\sigma\pi}^* F_{\sigma\sigma} + F_{\pi\pi}^* F_{\pi\sigma}) \end{aligned} \quad (2)$$

と表される。 $F_{\beta\alpha}$ は入射光が α 偏光、反射光が β 偏光の場

合の散乱因子である。簡単のために45度偏光成分 P_1 をゼロとした。ここで第3項が重要である。この項が、X線のヘリシティと結晶のキラリティーの結合を表している。

式(2)は次のように説明できる。 z 方向に伝播する波数 k 、周波数 ω の X 線は、 $\epsilon^{(\alpha)} \exp i(kz - \omega t)$ で表される。 $\epsilon^{(\alpha)}$ は偏光ベクトルを表している。例えば直線 σ 偏光 ($P_3=1, P_2=0$) に対する散乱断面積 (散乱強度) は、 $F_{\sigma\sigma} = a + ib$ と書くと $a^2 + b^2$ と表される。ここで b は a に対し位相が $\frac{\pi}{2}$ 遅れる成分である。円偏光 $\epsilon^{(\pm)}$ は、二つの直線偏光の和 $\frac{1}{\sqrt{2}}(\epsilon^{(x)} \pm i\epsilon^{(y)})$ として表される。 $+$ が右円偏光、 $-$ が左円偏光を表している。つまり右 (左) 円偏光は、 σ 偏光 ($\epsilon^{(x)}$ で表される) に対し π 偏光 ($\epsilon^{(y)}$ で表される) が位相が $\frac{\pi}{2}$ 遅れて (進んで) 重ね合わさった X 線である。このとき座標系 x, y, z は必ず右手系である。

さて、通常の X 線回折において円偏光 X 線を使ってもなにも面白いことは起こらない。偏光面を回転させる $\sigma \rightarrow \pi'$ 、 $\pi \rightarrow \sigma'$ の過程はないので、 $F_{\pi'\sigma} = F_{\sigma\pi} = 0$ である。右円偏光 ($P_3=0, P_2=1$) を入射すると常に σ 成分に対して π 成分が $\frac{\pi}{2}$ 遅れて回折する。またブラッグ角 θ があるため、反射光の π 成分が多少縮んで楕円偏光となる。このとき $F_{\pi\pi} = c + id$ と書くと、散乱強度は $\frac{1}{2}(a^2 + b^2 + c^2 + d^2)$ と表される。 $\frac{1}{2}$ は規格化因子による。

ところが共鳴回折の場合、偏光を回転させる過程が存在する ($\sigma \rightarrow \pi'$ 、 $\pi \rightarrow \sigma'$)。このために回折によって入射光の σ 成分と π 成分が干渉する。干渉は位相と偏光方向が一致したときに起こる。 $F_{\sigma'\pi} = e + if$ 、 $F_{\pi'\sigma} = g + ih$ とすると、右円偏光の場合、散乱強度は $\frac{1}{2}\{(a-f)^2 + (b+e)^2 + (c+h)^2 + (-d+g)^2\}$ と表され、左円偏光の場合は $\frac{1}{2}\{(a+f)^2 + (b-e)^2 + (-c+h)^2 + (d+g)^2\}$ と表される。このうち、第1, 2項が偏光 σ' で干渉する強度、第3, 4項が偏光 π' で干渉する強度である。Fig. 7 に複素平面における右円偏光 X 線に対する散乱因子の位相関係の概略を示した。ここで、 b, d, f, h は、それぞれ a, c, e, g に対して位相が $\frac{\pi}{2}$ 遅れる成分である。右円偏光の入射光の σ に対して入射光の π は $\frac{\pi}{2}$ 遅れている。しかし複素共役 $F_{\pi\sigma}^* = e - if$ の虚数成分 ($-f$) は散乱によって e に対し $\frac{\pi}{2}$ 位相が進む成分を表している。従って $(a-f)$ が散乱後に σ' 偏光かつ同位相となり重なる成分であり、 $(b+e)$ は $(a-f)$ に対して $\frac{\pi}{2}$ 遅れて σ' 偏光となる成分である。偏光 π' となる成分の強度も同様に考えると、 $(-d+g)$ に対して $(c+h)$ が $\frac{\pi}{2}$ 遅れて π' 偏光となる成分である。ここで、 $(a-f)$ と $(-d+g)$ が同位相、 $(b+e)$ と $(c+h)$ が同位相である。さて以上の考察を左円偏光に適用すると、位相 π のずれは散乱振幅の符号を反転させるので、平方以外の項の符号が反転することは明らかである。(Fig. 7 において、 e, f と c, d の位相が π ずれる。) また入射 X 線が楕円偏光の場合は、円偏光成分と直線偏光成分に分けて考えると、最終的に式(2)が導かれる。以上の考察によって σ と π の干渉を表す第3項の符号は円偏光のヘリシティの向きによって

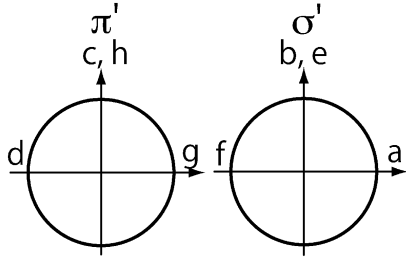


Fig. 7 Schematic view of crystal structure factors in complex plane for the right circularly polarized incident x-rays.

反転することは明らかである。以下に水晶の場合、そのキラリ構造の向きによって $F_{\pi'\sigma}$, $F_{\sigma'\pi}$ の符号が反転することを示す。

まず通常の X 線回折の右、左水晶の結晶構造因子 F を考える。結晶構造因子は単位胞内のすべての原子の形状因子と位相因子の積の和である。ここで簡単のために酸素は無視する。単位胞内の Si は、 $(\bar{x}, \bar{x}, 0)$, $(x, 0, \pm 1/3)$, $(0, x, \mp 1/3)$ の位置にあるので (+ が右水晶, - が左水晶を表している), 反射指数 $00l$ に対する結晶構造因子は、 f_{Si} を Si の形状因子とすると、

$$F^{00l} = f_{\text{Si}} \{e^{2\pi i 0} + e^{2\pi i(\pm 1/3)} + e^{2\pi i(\mp 1/3)}\} \quad (3)$$

と表させる。この場合 l が 3 の倍数以外は位相が相殺しゼロである。つまり、003, 006, 009 などの反射が現れる。

共鳴 X 線回折では、散乱因子 $F_{\beta\alpha}$ を単位胞内の各共鳴を起こす原子の球面テンソル $T_Q^{(K)}$ で表現する¹⁵⁾。ここで、 K はテンソルの階数である。例えば、 $K=0$ はスカラー、 $K=1$ は双極子、 $K=2$ は四極子に相当する。 $Q(K \geq |Q|)$ はテンソルの成分を表す磁気量子数である。 K , Q はそれぞれ球面調和関数 Y_l^m の l , m に相当する。(詳細な記述は 10), 15) を参照)。共鳴 X 線回折の結晶構造因子は式 (3) の f_{Si} を球面テンソル $T_Q^{(K)}$ で置き換え、 F を結晶構造因子テンソル $\Psi_Q^{(K)}$ で置き換え。さらに回折に寄与する K , Q について和をとることで得られる。まず座標 $(\bar{x}, \bar{x}, 0)$ の Si 原子の球面テンソル $T_Q^{(K)}$ を、2 回回転軸 $(\bar{x}, \bar{x}, 0)$ を局所的な量子化軸 (x, y, z) の x 軸、 c 軸を z 軸として表す。すると座標 $(x, 0, \pm 1/3)$, $(0, x, \mp 1/3)$ の Si 原子の球面テンソルは、それぞれ $\pm 120^\circ$ 回転させて $e^{2\pi i Q/3} T_Q^{(K)}$, $e^{-2\pi i Q/3} T_Q^{(K)}$ と表される (球面調和関数の ϕ 方向の回転を思い浮かべていただきたい)。したがって、右、左水晶の反射指数 $00l$ に対する結晶構造因子は、

$$\Psi_Q^{(K)} = T_Q^{(K)} \{e^{2\pi i 0} + e^{2\pi i Q/3} e^{2\pi i(\pm 1/3)} + e^{-2\pi i Q/3} e^{2\pi i(\mp 1/3)}\} \quad (4)$$

となる。式 (3) と比べよう。この場合、右水晶は $l+Q$ が 3 の倍数のとき反射が観測され、左水晶は $l-Q$ が 3 の倍数のとき反射が観測される。右、左の構造の違いが Q の符

号となって表されている。結局、右水晶の 001 反射は結晶構造因子は $3T_{+1}^{(K)}$ と $3T_{+2}^{(K)}$, 左水晶のそれは $3T_{-1}^{(K)}$ と $3T_{-2}^{(K)}$ で表される。そして面白いことに、もし測定が可能ならば右水晶の反射 002 は、(ブラック角 θ の効果を除いて) 左水晶の反射 001 と同じになることが予想できる。

さて共鳴 X 線回折の散乱過程は光子と電子系との間でエネルギーのやりとりをするため、単一事象ではなく、X 線吸収、X 線発光の二回の事象である。これらの遷移には E1E1, E2E2, E1E2, E1M1 などが考えられる。ここで E1 は電気双極子遷移、E2 は電気四極子遷移、M1 は磁気双極子遷移である¹⁶⁾。E1 は極性ベクトルである双極子に起因するため、パリティが奇の遷移である。従って、E1E1, E2E2 はパリティ偶の事象、E1E2, E1M1 はパリティ奇の事象と考えてよい。中心対称のある結晶では、パリティ奇の事象は起こらない。しかし、水晶は中心対称がないため全ての事象が許されることになる。

このうち最も遷移確率が高いのは、電気双極子遷移 E1E1 である。E1 遷移は共鳴吸収の双極子近似 ($\exp(ikx)$ の級数展開) の 0 次の項であるのに対し、E2, M1 は 1 次の項であり遷移確率は低い。E1E1 遷移では 2 階の球面テンソル ($K=2$) が観測される。

それでは、2 階の球面テンソル $3T_{+1}^{(2)}$ と $3T_{+2}^{(2)}$ から式 (2) の各 $F_{\beta\alpha}$ 成分を求めてみよう。それらは偏光ベクトル σ , π , σ' , π' と結晶軸との幾何学的配置 (Fig. 5 の挿入図を参照) によって計算され、次の式で与えられる^{2,10)}。

$$\begin{aligned} F_{\sigma\sigma} &= \frac{3}{2} T_{+2}^{(2)*} \\ F_{\pi\pi} &= \frac{3}{2} T_{+2}^{(2)*} \sin^2 \theta \\ F_{\pi\sigma} &= \pm \frac{3}{2} i \{T_{+2}^{(2)*} \sin \theta + T_{+1}^{(2)*} \cos \theta e^{\mp 3i\psi}\} \end{aligned} \quad (5)$$

となる。ここで $T_Q^{(K)*}$, $T_Q^{(K)}$ はそれぞれ複素テンソル $T_Q^{(K)}$ の実部、虚部であり、 θ はブラック角、 ψ は方位角である。ここで球面テンソルの性質 $T_Q^{(K)*} = (-1)^Q T_{-Q}^{(K)}$ を用いた。また $F_{\pi\sigma}(\theta) = F_{\sigma\pi}(-\theta)$ の関係を利用して、 $F_{\sigma\pi}$ も求められる。この結果、右、左水晶で偏光面が回転する散乱 $\pi'\sigma$ と $\sigma'\pi$ に関して散乱振幅の符号が逆であることが確かめられた。

さらに式 (5) を散乱断面積の式 (2) に代入し、 Ψ の関数としてまとめると、

$$I(\nu, P_2, \Psi) = I_0(\nu, P_2) + \nu I_1(\nu, P_2) \cos(3\Psi) \quad (6)$$

が得られる。ここで、 ν は結晶のキラリティを表わすパラメータであり、 $\nu = +1$ は右水晶、 $\nu = -1$ は左水晶となっている。またキラリティ ν と円偏光度 P_2 について $I_0(+1, +P_2) = I_0(-1, -P_2)$, $I_1(+1, +P_2) = I_1(-1, -P_2)$ が成立

する。これは、例えば $P_2 = -1$ ならば、右結晶-左円偏光の組み合わせは、左結晶-右円偏光の組み合わせと同じであることを意味している。

さて実験結果と式(6)を比較してみよう。ここで、理論の Ψ は実格子の二回対称軸を基準に Ψ の原点を決めているので、逆格子の a^* 軸を基準にしている実験の Ψ' から 30° ずれている ($\Psi' = \Psi + 30^\circ$)。さて、式(6)によれば、方位角依存性は $\Psi' = 30^\circ$ に関して対称な関数となるはずである。ところが Fig. 5 の各方位角依存性のデータの対称軸は 30° から大きくずれている。この実験データは式(6)に付加項を加えた

$$I = I_0 + \nu I_1 \cos(3\Psi) + \nu I_2 \sin(3\Psi) \quad (7)$$

で良く表現できる。ただし、この付加項は、 $I_2(+1, +P_2) = -I_2(-1, -P_2)$ という関係を満たさなければならない。この I_2 の原因として考えられるのが、E1E2 遷移あるいは E1M1 遷移である。

水晶では、Si 原子は 4 つの酸素と共有結合し四面体の中心に位置している。この結合によって、Si の周りの電荷分布は中心対称性を欠いている。さらに結晶構造自体にも中心対称性がない。このような電荷分布を表現するためには、パリティ奇の極性多極子（例えば電気八極子など）を導入する必要がある。このようなパリティ奇の極性多極子を観測するためには、同じくパリティ奇の遷移である E1E2 遷移あるいは E1M1 遷移でなければならない。我々は、E1E2 遷移および E1M1 遷移の可能性を検討した結果、E1E2 遷移が実験データを良く説明できることを見いだした。理論の詳細は、参考文献 2) を参照していただきたい。さて残念なことに、E1E1 遷移だけならば絶対構造の決定（キラリティーの決定）が簡単にできるのだが、水晶の場合、E1E2 遷移が混合することにより理論式が複雑になっている。もちろん、非占有電子状態を計算し理論式のパラメータを決めることもできるであろうが、今のところ実現していない。しかし、最近我々は E1E1 遷移だけで実験結果を説明でき、かつキラリティーの決定が簡単にできる物質の観測を行っている。今後の成果発表に期待していただきたい。

6. おわりに

我々は、単純な鉱物である水晶を用いて、円偏光 X 線による共鳴 X 線回折実験を行い、結晶キラリティーと X 線のヘリシティが結びつく反射があることを見いだした。また、実験結果は双極子遷移 E1E1 に E1E2 遷移を加えることによって、完全に説明できることがわかった。今回、発見された方法は分散補正を用いる方法以外の新しい結晶キラリティーの決定方法として将来確立されると期待される。また、生化学分子、液晶、強誘電物質や複合機能物質などに応用できると期待される。

本研究に当たりイギリス、ラザフォードアップルトン研究所の S. W. Lovesey, K. S. Knight の各氏、理化学研究所、励起秩序研究チームの小島太郎、高田恭孝、大浦正樹、各氏、高輝度光科学研究センターの竹内智之、仙波泰徳、大橋治彦の各氏にご協力をいただきました。これらの方々のご尽力の結果、このような研究成果をあげることができました。本稿の読者の方には貴重な時間を割いていただき。また有益なコメントを頂きました。この場をお借りして、皆様に心から感謝の意を表します。

参考文献

- 1) Y. Tanaka et al.: *Phys. Rev. Lett.* **100**, 145502 (2008).
- 2) S. W. Lovesey et al.: *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 272201 (2008).
- 3) F. Arago: *Mem. Cl. Sci. Math. Phys. Inst.* **12**, 93 (1811).
- 4) *Elements of Modern X-ray Physics*, John Wiley and Sons, Ltd., edited by J. Als-Nielsen and D. McMorrow (2001).
- 5) J. M. Bijvoet: *Nature* **168**, 271 (1951).
- 6) S. Nishikawa and K. Matsukawa: *Proc. Imp. Acad. Japan* **4**, 96 (1928).
- 7) A. de Vries: *Nature* **181**, 1193 (1958).
- 8) D. H. Templeton and L. K. Templeton: *Acta Crystallogr. A* **36**, 237 (1980).
- 9) V. E. Dmitrienko: *Acta Crystallogr. A* **61**, 481 (2005).
- 10) S. W. Lovesey et al.: *Physics Reports* **411**, 233 (2005).
- 11) Y. Tanaka et al.: *Europhys. Lett.* **68**, 671 (2004).
- 12) T. Takeuchi et al.: *Rev. Sci. Instrum.* **80**, 023905 (2009).
- 13) K. Shirasawa et al.: *Phys. Rev. ST Accel. Beams* **7**, 020702 (2004).
- 14) L. D. Landau and E. M. Lifshitz: *Quantum Electrodynamics*, vol. 4, 2nd ed., Pergamon Press, Oxford, (1982).
- 15) J. J. サクライ: 現代の量子力学, 第3章, 吉岡書店 (1989).
- 16) J. J. Sakurai: *Advanced Quantum Mechanics*, Addison-Wesley, New York, (1967).

● 著者紹介 ●



田中良和

理化学研究所放射光化学総合研究センター励起秩序研究チーム 研究員

E-mail: ytanaka@riken.jp

専門: X線回折

【略歴】

1990年東京大学工学系大学院金属工学科博士課程修了, 工学博士。同年理化学研究所大型放射光施設建設本部研究協力員, 1992年理化学研究所研究員。2007年より現職。



辛埴

東京大学物性研究所・教授

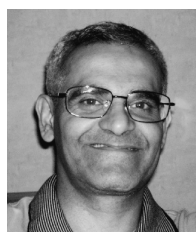
理化学研究所播磨研究所放射光科学総合研究センター励起秩序研究チーム・チームリーダー

E-mail: shin@issp.u-tokyo.ac.jp

専門: 光物性, 軟X線分光

【略歴】

1983年東京大学理学部物理学科博士課程退学, 理学博士, 東北大学科学計測研究所助手, 1989年同助教授, 1991年東京大学物性研究所助教授, 2001年同教授



Ashish Chainani

E-mail: chainani@spring8.or.jp

Research theme: Relation of crystal structure and electronic structure on properties of materials.

【略歴】

A. Chainani completed his Ph.D. in 1993 from the Solid State and Structural Chemistry Unit of the Indian Institute of Science, Bangalore, India. He was a JSPS post-doctoral fellow at the Department of Physics from 1994–1996. Subsequently he worked as a Faculty member at the Institute of Plasma Research, Gandhinagar, India from 1996 to 2003. From 2003, he is a Senior Research Scientist at RIKEN Harima Institute, Hyogo, Japan.

Circularly polarized x-rays probe crystal chirality

Yoshikazu TANAKA RIKEN SPring-8 Center, Sayo, Hyogo 679-5148
Ashish CHAINANI RIKEN SPring-8 Center, Sayo, Hyogo 679-5148
Shik SHIN RIKEN SPring-8 Center, Sayo, Hyogo 679-5148

Abstract Enantiomers in many proteins, sugars and pharmaceuticals crystallize into two forms that are mirror images of each other like our right and left hands. X-rays, which are normally useful in determining the structure of materials and biomolecules, are much less sensitive to the 'handedness' of an enantiomer. We have shown that right and left circularly polarised (RCP and LCP) X-rays at the resonant energy can distinguish 'left' from 'right' low-quartz, whose crystal structures are mirror images of each other.