円偏光を利用した共鳴X線回折によるキラリティー観察

理化学研究所放射光科学研究センター 田中良和

Yoshikazu TANAKA: Crystal Chirality Identified by Circular Polarized X-rays in Resonant X-ray Diffraction

Enantiomers, or stereoisomers, have crystal structures that are mirror images of each other and are thus handed, like our right and left hands. Low-quartz (SiO_2) and Berlinite (AlPO_4) have enantiomers belonging to a space-group pair, $P3_121$ (right-handed screw) and $P3_221$ (left-handed screw). We show that resonant Bragg diffraction using positive and negative circularly polarized X-rays at the resonant energies reveals the handedness of crystals by X-ray helicity coupling to a crystal screw axis. Our results are of general importance and demonstrate a new method to directly study chiral motifs in structures that include biomaterials, liquid crystals, liquids, magnets, multiferroics, *etc.*

1. はじめに

キラリティー (掌性) という言葉は、19世紀末のケルビン卿の造語である。左右の対称性の破れを表しており、鏡像が実像と重ならないことを意味している。この対称性の破れは、数学、物理、化学、生物、宇宙、素粒子にいたる広範囲の領域で重要な役割を果たしている。例えば、素粒子分野では、ウー氏のパリティ対称性の破れの発見はCP対称性の破れの発見につながり、やがて小林・益川理論へと引き継がれている。哲学者カントは、人間は事物そのものに内在するものによって右左を認識するのではなく、アプリアリに与えられた人間の直観と感覚を通した理性によって右左を認識できるとした。しかしながら、われわれ科学者は事物そのものが右左を開示することをすでに知っている。そこに、観測者の意識は必要ない。物質科学では、磁場による自発電気分極の制御、あるいは電場による磁気構造の制御など交差相関応答の研究が盛んに行われている。そこでは、ミクロスコピックなスピン秩序のキラリティーとマクロスコピックな自発電気分極の極性の向きが対応していることが知られている。ここでもキラル秩序の観察、制御が重要なテーマの1つとなっている。

X線回折は、1912年のラウエの回折現象の発見、その翌年の1913年のブラッグ親子による定式化以降、結晶構造を観察するための道具として発展してきた。しかし、鏡像異性体の右左を区別することは簡単ではない。現在では、これを区別するために分散補正項 ($f' + if''$) を用いたX線回折が最もよく用いられている。分散補正項をキラリティーの判別に応用し、1951年にBijvoetらがはじめて d -酒石酸の右左構造の決定を行った。¹⁾ この場合、

結晶の空間群によって決められるBijvoet pairsと呼ばれる反射指数群の反射強度を測定し比較することによって、キラリティーを判別する。この方法は放射光施設の実現とともに発展し、MAD (multi-wavelength anomalous dispersion) として幅広くタンパク質や生物高分子の構造決定に用いられている。本稿でご紹介する方法は上に述べた方法とはまったく異なり、X線共鳴回折と呼ばれる方法である。そこでは対象とする原子の吸収端の極近傍の波長の円偏光X線を用いる。本報告では、水晶 (SiO_2) とベルリナイト (AlPO_4) のらせん構造のキラリティー決定の研究について述べる。

2. 共鳴X線回折

2.1 共鳴X線散乱

X線が結晶に入射したとき、まずX線が原子によって散乱や吸収される現象が起きる。X線が原子によって「散乱」されたあと、規則正しく配列した結晶構造や磁気構造によってそれぞれの散乱光の位相が揃うことによって強め合う現象が「回折」である。以下の記述では「散乱」と「回折」という言葉を使い分けている。

基本的にX線の散乱強度は、単位体積当たりの電子数の2乗に比例する。つまり、およそ散乱に寄与する原子の原子番号の2乗に比例する。結晶による反射の場合は結晶を構成する単位胞の全原子の散乱長 f の位相因子を含めた和の2乗で与えられる。原子の散乱長 f_0 は、原子散乱因子あるいは形状因子と呼ばれ、原子の電子密度の散乱ベクトル方向のフーリエ変換で与えられる。X線のエネルギーが対象物質を構成する元素の吸収端に近い場合、 f_0 に分散補正項が加えられる。その結果、原子散乱長 f は次のように表される。

図1 シリコン原子の分散補正項 f' (実線), f'' (破線). (Dispersion correction terms of Si.)²⁾ 内包図は1.85 keV 近くの領域の拡大である.

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

ここで f' , f'' が分散補正項である. 図1にシリコン原子の f' , f'' のエネルギー依存性を示した. シリコンの K 吸収端による共鳴効果による分散補正項は, このように比較的広い範囲で存在している. この図においてX線散乱, 吸収に詳しい読者は, f'' の符号が教科書に書かれているものと逆転していることに気がつくられると思う. この符号は右左を決定する上で重要であるのであとで詳しく述べる. ここに示した分散補正項は共鳴散乱の一部分であるが, 対象とする原子の吸収端近傍の約10 eV程度の狭いエネルギー領域 (図1に示した灰色の線の領域) では, さらに散乱強度に原子の局所環境や磁気モーメントの方向とX線の偏光が強く結合する項が加わる. この吸収端近傍の強い偏光依存性は, 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場合と垂直である場合の違い) の観測によって見出された.³⁾ その後, Dmitrienko らは, 共鳴X線回折においてX線感受率を光学領域の屈折率や誘電率と同じように, 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.⁴⁾ 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している.⁵⁾

この吸収端におけるX線散乱は以下のように説明される.

$$H = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 \quad (2)$$

式(2)は電磁場中の電子のハミルトニアンである. ここで m は電子の静止質量, $\mathbf{p}$ は電子の運動量, $\mathbf{A}$ は電磁場を表すベクトルポテンシャル, $e = -|e|$ は電子の電荷, c は光速を表している. 電子スピンと電磁場の相互作用は簡単のため省略する.

図2 2つの共鳴遷移の模式図. (An illustration of resonant scattering.) 基底状態 $|g\rangle$ にX線が入射し中間状態 $|n\rangle$ を介してX線が散乱される. 中間状態では内殻にホールが生成され, 内殻電子が高いエネルギーの軌道に励起されている.

量子力学では2つの状態 $|A\rangle$ から状態 $|B\rangle$ の遷移振幅は, $\langle B | H_{\text{int}} | A \rangle$ で与えられる. ここで $H_{\text{int}} = \frac{1}{2m} \left\{ -\frac{e}{c} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) + \frac{e^2}{c^2} \mathbf{A} \cdot \mathbf{A} \right\}$ である. 通常のX線散乱の散乱振幅は, 第1摂動として $\langle g; \mathbf{k}', \epsilon' | \mathbf{A}^2 | g; \mathbf{k}, \epsilon \rangle$ から導かれるのに対し, 共鳴X散乱の散乱振幅は, 基底状態 $|g\rangle$ から中間状態 $|n\rangle$ を経由し, 光の吸収, 発光の2つの遷移を経る第2摂動 $\langle g; \mathbf{k}', \epsilon' | \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} | n \rangle \langle n | \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} | g; \mathbf{k}, \epsilon \rangle$ から導かれる. ここで $\mathbf{k}, \epsilon$ と $\mathbf{k}', \epsilon'$ は, それぞれ入射X線および散乱X線の波数ベクトルと偏光ベクトルである.⁶⁾ また偏光ベクトル ϵ は波数ベクトル $\mathbf{k}$ に垂直であるから $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ である. したがって $\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$ が成立している.

共鳴X散乱の2つの遷移の様子を図2に表す. 入射X線は, 共鳴する原子の K 殻, L 殻, M 殻などの内殻電子を励起し, 上の軌道に励起することによって中間状態 $|n\rangle$ を生じさせる. 次に励起電子は基底状態に戻り, X線を放出する. このとき結晶あるいは磁気秩序の位相関係が揃ったときに, 共鳴回折が生じる. 入射X線と散乱X線のエネルギーは必ず等しい ($\hbar\omega = \hbar\omega'$).

さて, 第2摂動項による遷移振幅 f_{res} は, $\mathbf{p}, \mathbf{r}$ の交換関係を用いて,

$$f_{\text{res}} = m \sum_{n,g} \left(\frac{\Delta}{\hbar} \right)^2 \frac{\langle g | \hat{\sigma}^* | n \rangle \langle n | \hat{\sigma} | g \rangle}{\hbar\omega - \Delta + i\Gamma/2} \quad (3)$$

$$\hat{\sigma} = (\epsilon \cdot \mathbf{r}) \left\{ 1 + \frac{i}{2} (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) + \dots \right\} \quad (4)$$

と導かれる. ここで $\mathbf{r}$ は位置演算子, $\Delta = \epsilon_n - \epsilon_g$ は, 基底状態と励起状態のエネルギー差である. $|g\rangle$ と $|n\rangle$ は, それぞれ基底状態と励起状態の波動関数である. また, Γ は現象論的に励起電子と内殻ホール対の寿命によるエネルギーの広がりである. 式(4)の第1項 $\epsilon \cdot \mathbf{r}$ までをとった近似が双極子近似である. これはE1遷移と呼ばれる. また第2項による遷移はE2遷移と呼ばれる. 共鳴散乱の場合は吸収と発光の2つの遷移があるのでそれらは, E1E1遷移, E2E2遷移, E1E2遷移などと呼ばれる. この中でE1E1遷移が最も遷移振幅が大きい. また, E1遷移によって電子は方位量子数 l が1だけ変化する軌道に励

起する ($\Delta l = \pm 1$). 例えば, SiのK吸収端におけるE1E1遷移による共鳴回折では, 1s軌道から3p軌道への励起となる.

式(4)の第1項より, 双極子遷移E1E1遷移による共鳴散乱の原子散乱長 f_{res} は, 入射X線の偏光ベクトル $\boldsymbol{\varepsilon}^{(\beta)} = (\varepsilon_x, \varepsilon_y, \varepsilon_z)$, 散乱後の偏光ベクトル $\boldsymbol{\varepsilon}^{(\alpha)'} (= \varepsilon'_x, \varepsilon'_y, \varepsilon'_z)$ および2階テンソル f_{ij} , ($i, j = x, y, z$)を用いて,

$$f_{\text{res}} = (\varepsilon'_x, \varepsilon'_y, \varepsilon'_z) \begin{pmatrix} f_{xx} & f_{xy} & f_{xz} \\ f_{yx} & f_{yy} & f_{yz} \\ f_{zx} & f_{zy} & f_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \end{pmatrix} \quad (5)$$

で表される. この2階のテンソル f_{ij} は 3×3 の成分で表され合計9個の成分がある. これを1つのトレース成分, 3つの非対称成分, 5つのトレースゼロの対称成分に分けることができる. トレース成分は式(1)の分散補正項 $f' + if''$ にあたる. 非対称成分は共鳴磁気散乱に寄与する項であるが, 磁気秩序がない場合は無視できる. 通常のX線回折の偏光因子を含めた原子散乱長 f_{normal} は, トレース成分だけがあるので

$$f_{\text{normal}} = (\varepsilon'_x, \varepsilon'_y, \varepsilon'_z) \begin{pmatrix} f & 0 & 0 \\ 0 & f & 0 \\ 0 & 0 & f \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \end{pmatrix} = f \boldsymbol{\varepsilon}^{(\alpha)'} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}^{(\beta)} \quad (6)$$

である. 式(5)のテンソルから導かれる5つのトレースゼロの対称成分は原子の励起軌道の四極子モーメントの5つの成分に相当している. 通常のX線回折と共鳴X線回折の本質的な違いは, 非対角項があるかないかということである. この非対角項こそが共鳴原子の局所環境に依存しており, キラリティーの判別を可能にする.

2.2 四極子モーメント

原子の周りの電荷分布 $\rho(\mathbf{r})$ は近接原子との結合があるため, 球状に広がっているわけではない. それを球面調和関数を使って, $\rho(\mathbf{r}) = \sum_{l,m} \rho_{lm}(\mathbf{r}) Y_l^m(\hat{\mathbf{r}})$ ($-l \leq m \leq l$)と展開できる. ここで $\rho_{lm}(\mathbf{r})$ は多極子モーメントである. これは, 逆に $\rho_{lm}(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{r}) Y_l^{m*}(\hat{\mathbf{r}}) d\mathbf{r}$ で求められる. ここで $\hat{\mathbf{r}}$ は, 動径方向の単位ベクトルである. 例えば, 直交座標系で表現した双極子は $\mu_i = \int \rho(\mathbf{r}) r_i d\mathbf{r}$, 四極子は $q_{ij} = \int \rho(\mathbf{r}) (3r_i r_j - \delta_{ij} r^2) d\mathbf{r}$ ($r_{ij} = x, y, z$)である. われわれは多極子モーメント $\rho_{lm}(\mathbf{r})$ を球面テンソル T_Q^K の期待値 $\langle T_Q^K \rangle$ で表現する. $\langle T_Q^K \rangle$ は複素数 $\langle T_Q^K \rangle = \langle T_Q^K \rangle' + i \langle T_Q^K \rangle''$ である. 球面テンソルは, 球面調和関数と $T_Q^K = Y_l^m(\hat{\mathbf{r}})$, ($m = Q, l = K$)の関係にある. ここで K はテンソルの階数, Q ($-K \leq Q \leq K$)は磁気量子数である. 図3に球面テンソル T_Q^K の期待値で表した四極子モーメントの5つの成分を示す. この図では正の成分を示した. 色の濃い部分と薄い部分を入れ替えると負の成分になる. 直交座標系の指数を用いた表記と, 式(5)のテンソル成分との関係は, $Q_{3z^2-r^2} = \frac{1}{2}(2f_{zz} - f_{xx} - f_{yy})$, $Q_{x^2-y^2} = \frac{1}{2}(f_{xx} - f_{yy})$, $Q_{yz} = f_{yz}$, $Q_{zx} = f_{zx}$, $Q_{xy} = f_{xy}$ である.

図3 $\langle T_Q^K \rangle$ で表した四極子モーメントの5つの独立成分. 等しい値を示す曲面で表現した. (An illustration of the five components of a quadrupole moment.) 色の濃い部分は正電荷, 薄い部分は負電荷である. $Q_{3z^2-r^2}$, $Q_{x^2-y^2}$, Q_{yz} , Q_{zx} , Q_{xy} は直交座標系の指標を用いた表記であり, すべて実数である.

図4 ブラッグ回折の模式図と右手系座標軸. (An illustration of the diffraction geometry.) 散乱ベクトル $\mathbf{K} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$ はz軸と平行. 記号(+)と(-)は, 入射X線の円偏光の偏光度ヘリシティを表している. $\mathbf{k}_i$ と $\mathbf{k}_f$ は, それぞれ入射X線, 反射X線の波数ベクトル, θ はブラッグ角である. 入射X線および反射X線の偏光は, それぞれ単位ベクトル $\boldsymbol{\sigma}$, $\boldsymbol{\pi}$ および $\boldsymbol{\sigma}'$, $\boldsymbol{\pi}'$ で表される. $\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}' = (1, 0, 0)$, $\boldsymbol{\pi} = (0, \sin\theta, -\cos\theta)$, $\boldsymbol{\pi}' = (0, -\sin\theta, -\cos\theta)$ である. Ψ は方位角である. 方位角 Ψ とは, 散乱ベクトル $\mathbf{K}$ の周りの試料の回転角のことを指している. (ξ, η, ζ) は, 以下に展開する理論の $\Psi = 0$ における局所的な量子化軸である.

2.3 共鳴X線回折における偏光依存性

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) $= +1$ を右円偏光, ヘリシティ $= -1$ を左円偏光と呼ぶ. 光学ではこれと逆の定義が使われる. 角運動量 $= +1$ の光 (右円偏光) は, 時間を止めて電場ベクトルの空間軌跡を眺めると左ねじである, しかし, 観測者がある地点で光の進行方向に向かって電場の時間変化を観察したとき, 電場ベクトルが時間の経過に従って時計回りに回転するように見える. ランダウ・リフシッツ⁷⁾によればヘリシティ(+), ヘリシティ(-)を偏光ベクトル $\boldsymbol{\varepsilon}^+$, $\boldsymbol{\varepsilon}^-$ で表す [$\boldsymbol{\varepsilon}^+ = -i/\sqrt{2}(\boldsymbol{\sigma} + i\boldsymbol{\pi})$, $\boldsymbol{\varepsilon}^- = +i/\sqrt{2}(\boldsymbol{\sigma} - i\boldsymbol{\pi})$]. 偏光ベクトル $\boldsymbol{\sigma}$, $\boldsymbol{\pi}$ と波数ベクトル $\mathbf{k}$ は, 右手系の直交関係にある ($\mathbf{k}/k = \boldsymbol{\sigma} \times \boldsymbol{\pi}$). 図4にこれらのベクトルの関係

を示した。ここで上の定義は進行波としてのX線の位相表記と直接結び付いていることに注意する必要がある。波数ベクトル $\mathbf{k}$ 方向に進行するX線の位相を量子力学では、 $\exp i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)$ と表し、⁸⁾結晶学では $\exp i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ と表す。⁹⁾円偏光ヘリシティ(+)の光の π 成分は σ 成分より 90° 位相が遅れている。逆に円偏光ヘリシティ(-)の光の場合は σ 成分のほうが 90° 位相が遅れている。同じ理由で図1に示した f'' の符号は、結晶学表記では $f'' > 0$ であり、量子力学表記では $f'' < 0$ でなければならない。

一般的なX線偏光に対する共鳴X線回折の反射強度 I について述べる。原子散乱長 $f_{\alpha\beta}$ は、図4に示した偏光を表す2つの単位ベクトル σ と π に従って、 $f_{\sigma\sigma}$, $f_{\sigma\pi}$, $f_{\pi\sigma}$, $f_{\pi\pi}$ の4つが存在する。なぜなら、共鳴X線回折では式(5)の非対角成分があることによって $\sigma \rightarrow \pi'$, $\pi \rightarrow \sigma'$ のように偏光が回転する散乱過程があるからである。結晶構造因子も同様に4つの $G_{\alpha\beta} = \sum_j f_{\alpha\beta,j} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j)$, ($\alpha', \beta = \sigma$ または π) 成分がある。反射強度 I はこの4つの結晶構造因子と一般的なX線の偏光状態を表すストークスパラメータ P_1, P_2, P_3 を使って、

$$\begin{aligned} I = & \frac{1}{2}(1+P_3)(|G_{\sigma\sigma}|^2 + |G_{\pi\sigma}|^2) \\ & + \frac{1}{2}(1-P_3)(|G_{\pi\pi}|^2 + |G_{\sigma\pi}|^2) \\ & + P_2 \operatorname{Im}(G_{\sigma\pi}^* G_{\sigma\sigma} + G_{\pi\pi}^* G_{\pi\sigma}) \\ & + P_1 \operatorname{Re}(G_{\sigma\pi}^* G_{\sigma\sigma} + G_{\pi\pi}^* G_{\pi\sigma}) \end{aligned} \quad (7)$$

と表すことができる。¹⁰⁾ P_1 は直線偏光状態を表し、電場ベクトルが散乱面に対し 45° の状態($P_1 = 1$)と 135° となる状態($P_1 = -1$)を、 $P_2 = \pm 1$ はヘリシティ($\pm$)の円偏光状態を、 P_3 は直線偏光状態を表し、 $P_3 = +1$ は、偏光が σ に平行である状態、 $P_3 = -1$ は π に平行である状態を表す。完全偏光状態の場合は $P_1^2 + P_2^2 + P_3^2 = 1$ が成り立ち、無偏光状態ならば $P_1 = P_2 = P_3 = 0$ である。

式(7)は一見複雑そうに見えるが中身は単純である。X線の回折すなわち干渉現象は、同じ偏光同士で起こらないといけないので反射強度は、 σ' で干渉する成分と π' で干渉する成分の二乗の和である。例えばヘリシティ(+)の円偏光入射X線による反射強度は、 $P_1 = P_3 = 0$, $P_2 = 1$ を用いて $I = \frac{1}{2}\{(a-f)^2 + (b+e)^2 + (c+h)^2 + (-d+g)^2\}$ と表される。ここで $G_{\sigma\sigma} = a+ib$, $G_{\pi\pi} = c+id$, $G_{\sigma\pi} = e+if$, $G_{\pi\sigma} = g+ih$, (a, b, c, d, e, f, g, h は実数とした。虚数部は実数部より 90° 位相が遅れている。)この場合、 σ' 偏光で干渉するのは a, b, e, f である。その回折強度は $\frac{1}{2}\{(a-f)^2 + (b+e)^2\}$ となる。このとき、入射X線の π 偏光が σ 偏光より 90° 位相が遅れているので、全体として $(b+e)$ は $(a-f)$ より 90° 位相が遅れている。同様に π' 偏光で干渉するのは c, d, g, h である。その回折強度は $\frac{1}{2}\{(c+h)^2 + (-d+g)^2\}$ となる。

3. 水晶の構造

石英(SiO_2)は、地球上に存在する鉱物の中で最も量が多い。岩石の主成分であり、どこにでも存在する。圧力、温度によってその結晶構造はさまざまに変化するが、以下で述べるのは低温型水晶、 α (low)-quartzである。水晶の構造は、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。一方ベリリナイト(AlPO_4)と呼ばれる鉱物は、水晶のSi原子を交互にAl原子とP原子で置き換えた構造をもっている。

図5に右水晶、左ベリリナイトの構造を示す。右水晶は四面体が結晶の主軸方向に右ねじに巻いており、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。左ベリリナイトは右水晶と四面体の巻き方が同じ方向であるので、左ベリリナイトと右水晶の光学活性(旋光性)の方向は同じである。つまり観測者が結晶を間に挟んで光源に向かい合ったとき、偏光面が反時計方向に回転することを観測する。それぞれの空間群は、右水晶は $P3_121$ (#152)、左ベリリナイトは $P3_221$ (#154)である。ほとんど同じ原子配置であるにもかかわらず左ベリリナイトのキラリティーが右水晶のそれと逆であるのは、Al原子とP原子によって交互置換になっているためである。そのため c 軸方向の格子定数も2倍になる。

混乱する話ではあるが、工業用に用いられる水晶は右旋光性があるために通常「右水晶」として製造販売されているが結晶学的には左水晶である。本稿では結晶学の

図5 水晶、ベリリナイトの原子配置。(An illustration of atomic configurations of quartz and Berlinite.) シリコン原子、酸素原子、アルミニウム原子、リン原子は、それぞれ、青色、赤色、淡青色、淡紅色で表した。らせん構造がわかりやすいようにそれぞれの原子を緑色のらせんで結んだ。枠線は単位胞である。いずれも右構造の空間群は $P3_121$ (#152)、左構造の空間群は $P3_221$ (#154)である。編集部注：カラーの図は電子版を参照下さい。

定義にのっとり右ねじ巻きを右水晶と定義する。これらの空間群は三方晶系に属し、鏡映面はないが c 軸に垂直な方向に2回軸はある。三方晶なので実格子、逆格子ともに c 軸に対して3回回転対称性があり、6回回転対称性はない。3回回転対称性といっても c 軸は、 3_1 , 3_2 らせん軸 (screw axis) なので、それぞれ結晶を120度あるいは240度回転しただけで、結晶は元の構造に一致するのではなく、その後 c 軸に沿って c 軸格子定数 c の1/3だけ移動する操作によって、元の結晶構造に重ね合わせることができる。

4. 実験方法と結果

4.1 実験装置

共鳴X線回折を水晶やベルリナイトに適用する場合、Siの K 吸収端、Alの K 吸収端を使う。これらのエネルギーは、2000 eVより低く軟X線の領域になる。このような軟X線を用いる回折実験では、空気による散乱を防ぐために超高真空チェンバーを使う必要がある。2007年、われわれは放射光施設SPring-8のビームライン17SUに軟X線回折装置¹¹⁾を設置した。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。¹²⁾ 回折装置の回転ステージ θ , 2θ 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。

4.2 実験結果

右(#152), 左水晶(#154)は、(001)面で研磨されている市販のものを購入した。ベルリナイト結晶は、D.

F. Croxall氏が作製したものである。まず水晶のキラリティーをあらかじめ決めるためにHe-Neレーザー光($\lambda = 633$ nm)を用いて旋光性を確認した。レーザー光が右、左の水晶を透過するとき、その偏光面がそれぞれ(観測者と光源の間に結晶を置いて、観測者の視線を光源に向けると)反時計、時計方向に $18^\circ/\text{mm}$ 回転することを確認した。ベルリナイト結晶を透過したときは反時計方向に $14^\circ/\text{mm}$ 回転することを確認した。すなわち今回の実験で用いたベルリナイト結晶は、空間群#154, 左ねじ巻きであることを示している。右ベルリナイト結晶は入手できなかった。

さて、共鳴X線回折の消滅則は通常のX線回折の消滅則とは異なる。簡単のために酸素は無視した。右、左水晶の結晶構造因子は以下ようになる。単位胞内のSiは、 $3a$ サイト($\bar{x}, \bar{x}, 0$), $(x, 0, \pm 1/3)$, $(0, x, \mp 1/3)$ の位置にあるので(複符号の上の符号が右水晶, 下の符号が左水晶を表している, 以下の記述においてもこの約束を用いる), 反射指数 $00l$ に対する結晶構造因子 G は、 f_{Si} をSiの原子散乱長とすると、

$$G^{00l} = f_{\text{Si}} \left\{ e^{2\pi i 0} + e^{2\pi i (\pm l/3)} + e^{2\pi i (\mp l/3)} \right\} \quad (8)$$

と表せる。この場合 l が3の倍数以外は位相が相殺するので反射強度はゼロである。しかし、共鳴X線回折の場合は狭いエネルギー領域で、式(5)の非対角成分が存在する。それがこの消滅則を破る。したがって、Siの K 吸収端近傍で l が3の倍数以外の反射が許容される。

図6に円偏光X線で測定した禁制反射001の円偏光ヘリシティ依存性、エネルギースペクトルを示す。¹³⁾⁻¹⁵⁾ X線

図6 左-, 右-水晶, および左-ベルリナイトの禁制反射の反射強度。(Intensity of forbidden reflections of left- and right-quartz and left-Berlinite.) (a) $\Psi = 30^\circ$, $E = 1848$ eVにおける右水晶, 左水晶の001禁制反射の 2θ - θ プロファイル。(b) $\Psi = 0^\circ$, $E = 1567$ eVにおける左ベルリナイトの001禁制反射の 2θ - θ プロファイル。(+)、(-)はX線のヘリシティを表している。(c), (d)それぞれ左水晶, 左ベルリナイトの禁制反射001の積分強度(赤丸)と蛍光X線収量で測定したX線吸収曲線(XAS, 青丸)。左水晶と左ベルリナイトの積分強度反射001はそれぞれ方位角 $\Psi = 20^\circ$, 0° で測定した。編集部注: カラーの図は電子版を参照下さい。

吸収スペクトルはそれぞれ蛍光X線収量で測定した。実験に用いたX線の偏光度は、AlのK吸収端 $E = 1567$ eVでは、($P_1 = 0, P_2 = \pm 0.95, P_3 = +0.30$)、SiのK吸収端 $E = 1848$ eVでは($P_1 = 0, P_2 = \pm 0.95, P_3 = -0.31$)である。水晶およびベルリナイトの吸収スペクトルはそれぞれの吸収端 $E = 1848$ eV, $E = 1567$ eVでピークを示している(図6c, d)。禁制反射001は、その近傍のAlまたはSiのK吸収端近傍の狭いエネルギー領域においてのみ観測されている。水晶の場合は、 2θ - θ プロファイルに示したように結晶のキラリティー(+), (-)とX線のヘリシティ(+), (-)の関係が(+, +)と(-, -)ならば同じ強度となり、(-, +)と(+, -)も同様に同じ強度となっていることがわかる。この結果、円偏光X線による共鳴

X線回折が結晶のキラリティーを判別できることは明らかである。左ベルリナイトではヘリシティ(-)が反射強度が強く、ヘリシティ(+)では弱い。この関係は左水晶でも成り立っている。後で述べるようにこの関係は結晶の種類に関係なく空間群#152, #154に対してユニバーサルに成り立つ。

共鳴X線回折で観測される軌道あるいはスピン秩序による禁制反射は強い偏光依存性をもつ。そのために、回折強度は方位角 Ψ の関数となる。図7にベルリナイトの禁制反射001と002および右、左水晶の001反射の積分反射強度の方位角依存性を示す。それぞれ、入射X線の円偏光のヘリシティを(+), (-)で測定した。入射X線はそれぞれ、AlのK吸収端 $E = 1567$ eV, SiのK吸収端 $E = 1848$ eVにエネルギーを合わせ、円偏光のヘリシティの符号を入れ替えて測定した。方位角依存性は、結晶の空間群を反映して 120° の周期構造となっている。

5. 円偏光X線によるキラリティー判別

なぜ円偏光X線がキララル構造をみることができるのであろうか。円偏光のヘリシティと結晶のキラリティーとの結合は、式(7)の第3項 P_2 に係る項である。この項は入射X線の σ 偏光と π 偏光が $E1E1$ 遷移によってそれぞれ偏光を回転し($\pi \rightarrow \sigma'$, $\sigma \rightarrow \pi'$)、反射X線がそれぞれ σ' 偏光, π' 偏光で干渉し合う項である。第2.3節で説明した a, b, c, d, e, f, g, h を使えば、 $P_2 = +1$ のとき($-af + be + ch - dg$)であり、 $P_2 = -1$ のとき($af - be - ch + dg$)となる。以下にキラリティー構造の向きによって $G_{\pi\sigma}$, $G_{\sigma'\pi'}$ の符号が反転することを示す。また図7で示した方位角依存性についても説明する。

共鳴X線回折の反射強度 I は次のように求められる。まず結晶構造因子テンソル G_Q^k は、単位胞内に含まれる共鳴原子の原子散乱長テンソルの位相を含めた和として計算される。次に結晶構造因子テンソル G_Q^k から、それぞれの偏光に対する結晶構造因子 $G_{\alpha\beta}$ が求められる。最後にそれぞれの偏光に対する結晶構造因子 $G_{\alpha\beta}$ を式(7)に代入すれば、反射強度 I が得られる。

右水晶、左水晶の結晶構造はお互いに鏡像となっている。空間群はそれぞれ#152, #154である。以下に記述する共鳴X線回折の計算はSi原子だけの共鳴効果によって導かれるので、酸素原子は無視する。禁制反射001($l = 3n + \mu$, $\mu = \pm 1$, n は整数)を次のように説明する。禁制反射を取り扱うので式(5)に表したテンソルのトレース成分は式(8)に従って消滅する。また水晶は磁気秩序をもたないので、非対称成分は無視できる。結局、原子散乱長として式(5)に表したテンソルに含まれる5つの独立な四極子モーメントで禁制反射を記述できる。それらは図3に示したSiの励起軌道 $3p$ の四極子モーメント $Q_{3z^2-r^2}$, Q_{xz} , Q_{yz} , $Q_{x^2-y^2}$, Q_{xy} である。添え字に用いた量

図7 (a) ベルリナイトの禁制反射001(青丸)と002(赤四角)および(b) 右水晶(赤三角), 左水晶(青丸)の001反射の積分強度の方位角依存性。(Integrated intensity of left-Berlinite, left- and right-quartz as a function of azimuthal angle Ψ .) いずれも白抜きになっているほうが、入射X線の円偏光のヘリシティが(+), 塗りつぶしてあるほうがヘリシティが(-)である。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(σ に平行となるとき)とした。この場合、 $\Psi = 30^\circ$ のときに、結晶の実空間における2回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 $\mathbf{K} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$ の指す方向を向いたときに、反時計回りとなる方向が+である。 $\Psi = 30^\circ$ が式(18)の原点である($\Psi_{理論} = \Psi_{実験} - 30$)。編集部注: カラーの図は電子版を参照下さい。

子化軸 (ξ, η, ζ) は、それぞれのSi原子の周りで局所的に定義される。例えば座標 $(\bar{x}, \bar{x}, 0)$ にあるSi原子については、 ζ 軸は結晶の c 軸に平行、 ξ 軸は2回軸 $[1, 1, 0]$ に平行と定義できる。

水晶の反射 $00l$ の結晶構造因子テンソルは一般的な多極子モーメント $\langle T_Q^K \rangle$ から次のように求める。まず $(\bar{x}, \bar{x}, 0)$ 上のSiの多極子を $\langle T_Q^K \rangle$ とする。 $(x, 0, \pm 1/3)$, $(0, x, \mp 1/3)$ の位置の多極子はそれぞれ c 軸回りの $\pm 120^\circ$ の回転によって、それぞれ $\langle T_Q^K \rangle \exp(2\pi i Q/3)$, $\langle T_Q^K \rangle \exp(-2\pi i Q/3)$ と与えられる。これによって反射 $00l$ に対する結晶構造因子テンソルは、

$$G_Q^K = \langle T_Q^K \rangle \left\{ 1 + e^{2\pi i Q/3} e^{2\pi i (\pm l/3)} + e^{-2\pi i Q/3} e^{2\pi i (\mp l/3)} \right\} \quad (9)$$

と表される。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。これが、共鳴X線回折における空間群 #152 と #154 の消滅則である。右、左の構造の違いが Q の符号となって表されている。またこの式から $Q=0$ の多極子成分 $\langle T_0^K \rangle$ は通常の消滅則に従い、禁制反射 $00l$ には含まれないことがわかる。さらに、Si原子は2回軸の上にあることから、多極子は180度回転して元に戻らないといけない。したがって、図3に示した四極子モーメント成分のうち $\langle T_{+1}^2 \rangle'$ と $\langle T_{+2}^2 \rangle''$ はゼロである。ここで図3の x 軸を2回軸と考えている。

簡単のために、 $(\bar{x}, \bar{x}, 0)$ 上のSiの原子散乱長テンソル f_1 を、

$$f_1 = \begin{pmatrix} f_{\xi\xi} & f_{\xi\eta} & f_{\xi\zeta} \\ f_{\xi\eta} & f_{\eta\eta} & f_{\eta\zeta} \\ f_{\xi\zeta} & f_{\eta\zeta} & f_{\zeta\zeta} \end{pmatrix} \quad (10)$$

と対称行列で定義する。ここで図4に示したように、このSi原子の量子化軸 ζ 軸を結晶の c 軸および散乱ベクトル $\mathbf{K}$ に平行、 ξ 軸を2回軸 $[\bar{x}, \bar{x}, 0]$ に平行とする。さて、水晶の結晶構造は c 軸に垂直な3つの2回軸がある。Si原子はすべてその2回軸の上にある。 ξ 軸は2回軸であるから、このテンソルを ξ 軸回りに180度回転しても元に戻らないといけない。したがって、

$$R_\xi(\pi) f_1 R_\xi^{-1}(\pi) = \begin{pmatrix} f_{\xi\xi} & -f_{\xi\eta} & -f_{\xi\zeta} \\ -f_{\xi\eta} & f_{\eta\eta} & f_{\eta\zeta} \\ -f_{\xi\zeta} & f_{\eta\zeta} & f_{\zeta\zeta} \end{pmatrix} = f_1 \quad (11)$$

が要請される。ここで、 $R_\xi(\pi)$ は ξ 軸回りの180度の回転行列である。この結果、 $(\bar{x}, \bar{x}, 0)$ の位置にあるSiの原子散乱長テンソルは、

$$f_1 = \begin{pmatrix} f_{\xi\xi} & 0 & 0 \\ 0 & f_{\eta\eta} & \nu f_{\eta\zeta} \\ 0 & \nu f_{\eta\zeta} & f_{\zeta\zeta} \end{pmatrix} \quad (12)$$

となる。 $(x, 0, \pm 1/3)$ と $(0, x, \mp 1/3)$ の位置にあるSiの原子散乱長テンソルは、このテンソルをそれぞれ120度、-120度、 ζ 軸回りに回転することによって、 $f_2 = R_\zeta(\frac{2\pi}{3}) f_1 R_\zeta^{-1}(\frac{2\pi}{3})$, $f_3 = R_\zeta(-\frac{2\pi}{3}) f_1 R_\zeta^{-1}(-\frac{2\pi}{3})$ と与えられる。 $R_\zeta(\frac{2\pi}{3})$ は ζ 軸回りの120度の回転行列。ここでキラリティーを表すパラメータ ν を導入した。右結晶は $\nu = +1$ 、左結晶は $\nu = -1$ である。 $f_{\eta\zeta}$ に ν をつけた理由は、右水晶と左水晶を1つの式で表すためである。右水晶と左水晶は鏡像の関係であるので、局所的な右手系の量子化軸 (ξ, η, ζ) で定義された $Q_{\eta\zeta}$ の符号が、右水晶と左水晶で互いに逆であることを示している。この3つの原子散乱長テンソルを位相を含めて足し合わせると、反射 $00l$, $l = 3n + \mu$, $\mu = \pm 1$ の結晶構造因子テンソル、

$$G_{00l} = f_1 + f_2 e^{2\pi i \mu \nu / 3} + f_3 e^{-2\pi i \mu \nu / 3} = \begin{pmatrix} T_a & -i\mu\nu T_a & -i\mu T_b \\ -i\mu\nu T_a & -T_a & \nu T_b \\ -i\mu T_b & \nu T_b & 0 \end{pmatrix} \quad (13)$$

が得られる。ここで $T_a = \frac{3}{4}(f_{\xi\xi} - f_{\eta\eta}) = \frac{3}{2}Q_{\xi\xi} - \eta^2$, $T_b = \frac{3}{2}f_{\eta\zeta} = \frac{3}{2}Q_{\eta\zeta}$ と定義した。式(13)は方位角 $\Psi = 0$ の結晶構造因子テンソルであるから、さらに z 軸回りの回転 ($G_{00l}(\Psi) = R_z(\Psi) G_{00l}(0) R_z^{-1}(\Psi)$) を行えば、方位角に依存した結晶構造因子テンソルが得られる。

偏光に対する結晶構造因子 $G_{\alpha\beta}$ は、式(5)のように積 $G_{\alpha\beta} = \boldsymbol{\varepsilon}^{(\alpha)'} G_{00l}(\Psi) \boldsymbol{\varepsilon}^{(\beta)}$ を計算して、

$$G_{\sigma\sigma} = T_a e^{i(2\lambda\Psi + \phi_a)} \quad (14)$$

$$G_{\pi\pi} = T_a \sin^2 \theta e^{i(2\lambda\Psi + \phi_a)} \quad (15)$$

$$G_{\pi\sigma} = i\lambda \left\{ \sin\theta T_a e^{i(2\lambda\Psi + \phi_a)} + \cos\theta \nu T_b e^{-i(\lambda\Psi - \phi_b)} \right\} \quad (16)$$

$$G_{\sigma\pi} = i\lambda \left\{ -\sin\theta T_a e^{i(2\lambda\Psi + \phi_a)} + \cos\theta \nu T_b e^{-i(\lambda\Psi - \phi_b)} \right\} \quad (17)$$

と与えられる。^{16), 17)} ここで θ, Ψ は図4に示したブラッグ角と方位角である。簡単のためパラメータ $\lambda = \mu\nu$ を導入した。さらに位相因子 $\exp(i\phi_a)$, $\exp(i\phi_b)$ を導入した。¹⁸⁾ これらの位相因子は共鳴散乱の式(3)において四極子 $\langle T_{+2}^2 \rangle'$ と $\langle T_{+1}^2 \rangle''$ に対する遷移エネルギーが若干異なることによって生じると考えられる。この位相因子によって水晶の方位角依存性の実験結果をよく説明できる。

これらの結晶構造因子を式(7)に代入すると回折強度が

$$I = I_0 + I_1 \cos 3(\lambda\Psi + \phi) \quad (18)$$

$$I_0 = \frac{1}{2} \{ (1 + \sin^2 \theta)^2 T_a^2 + 2 \cos^2 \theta T_b^2 + P_3 (1 + \sin^2 \theta) \cos^2 \theta T_a^2 \} + \lambda^2 P_2 \sin \theta (1 + \sin^2 \theta) T_a^2 \quad (19)$$

$$I_1 = (2\nu P_3 \sin \theta \cos \theta - \mu P_2 \cos^3 \theta) T_a T_b \quad (20)$$

と与えられる。¹⁷⁾ ここで $\phi = \frac{1}{3}(\phi_a - \phi_b)$ を導入した。

これらの式は水晶に限らず空間群 #152, #154 に対し

てユニバーサルに成り立ち、次の4つの事実が導かれる。(a) 式(19)はキラリティーによって回折強度が変わることを示している。さらに反射指数 μ の符号反転によって、キラリティーにより強弱の関係が逆転することを示している。これは図7に示したベルリナイトの実験結果¹⁴⁾から明らかである。(b) 式(18)は回折強度は方位角 Ψ に関して3回対称であることを示している。これは空間群の対称性から明らかである。また方位角の方向がキラリティー反転または反射指数 μ の符号反転で反転することを示している。この実験事実は論文¹⁸⁾に示した。また、図7に示した水晶の方位角の実験結果は $\phi \neq 0$ であることを示している。(c) 式(20)は入射X線が直線偏光成分 P_3 を含まない場合($P_3 = 0$)、 $I_1(+v, \pm P_2) = I_1(-v, \pm P_2)$ となることを示している。図7では、白抜きマーク同士、塗りつぶしたマーク同士の比較になるが、位相のずれ ϕ が大きいためわかりにくい。しかし $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ の実験結果では明瞭に見られる。¹⁹⁾ (d) 同様に式(20)は $P_3 = 0$ の場合、 $I_1(+\mu, \pm P_2) = -I_1(-\mu, \pm P_2)$ となることを示している。これは、図7に示したベルリナイトの実験結果およびテルルの実験結果²⁰⁾から明らかである。

さらに興味深いのは、式(18)、(19)、(20)は2つの四極子モーメント $\langle T_{+2}^2 \rangle'$ 、 $\langle T_{+1}^2 \rangle''$ を未知数として記述されていることである。したがって、方位角依存性の結果からこれらの四極子モーメントを符号も含めて取り出すことができる。例えば、 $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ の実験結果ではDyの4f軌道の四極子モーメントを導出することに成功した。¹⁹⁾

6. おわりに

われわれは、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、結晶のキラリティーとX線のヘリシティが結びつく反射があることを見出した。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故高田恭孝, A. Chainani, 大浦正樹, 田口宗孝, 辛埴の各氏、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。本稿では記述を省きました $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ の

キラルドメインの研究では、東京大学の木村剛教授、阪大基礎工学研究科の学生であった薄井智靖氏、中島宏氏との共同研究を行いました。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。この場をお借りして、皆様に心から感謝の意を表します。

文 献

- 1) J. M. Bijvoet: *Nature*, **168**, 271 (1951).
- 2) http://skuld.bmsc.washington.edu/scatter/AS_index.html
- 3) D. H. Templeton and L. K. Templeton: *Acta Crystallogr. A* **36**, 237 (1980).
- 4) V. E. Dmitrienko: *Acta Crystallogr. A* **61**, 481 (2005).
- 5) S. W. Lovesey *et al.*: *Physics Reports*, **411**, 233 (2005).
- 6) J. J. Sakurai: *Advanced Quantum Mechanics*, Addison-Wesley, New York (1967).
- 7) L. D. Landau and E. M. Lifshitz: *Quantum Electrodynamics*, vol.4, 2nd ed., Pergamon Press, Oxford (1982).
- 8) J. Als-Nielsen and D. McMorrow: *Elements of Modern X-ray Physics*, John Wiley & Sons, Ltd., New York (2001).
- 9) B. E. Warren: *X-ray Diffraction*, Dover Publications, Inc., New York (1990).
- 10) S. W. Lovesey and S. P. Collins: *X-ray Scattering and Absorption by Magnetic Materials*, Oxford Science Publications (1996).
- 11) T. Takeuchi *et al.*: *Rev. Sci. Instrum.*, **80**, 023905 (2009).
- 12) K. Shirasawa *et al.*: *Phys. Rev. ST Accel. Beams*, **7**, 020702 (2004).
- 13) Y. Tanaka *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **100**, 145502 (2008).
- 14) Y. Tanaka *et al.*: *Phys. Rev. B* **81**, 144104 (2010).
- 15) Y. Tanaka and S. W. Lovesey: *Euro. Phys. J. Special Topics* **208**, 67 (2012).
- 16) S. W. Lovesey *et al.*: *J. Phys.: Condensed Matter* **20**, 272201 (2008).
- 17) H. Nakajima *et al.*: *Phys. Rev. B* **93**, 144116 (2016).
- 18) Y. Joly, Y. Tanaka *et al.*: *Phys. Rev. B* **89**, 224108 (2014).
- 19) T. Usui, Y. Tanaka, *et al.*: *Nature Materials* **13**, 611 (2014).
- 20) Y. Tanaka *et al.*: *J. Phys.: Condensed Matter* **22**, 122201 (2010).

プロフィール

田中良和 Yoshikazu TANAKA
理化学研究所, 放射光科学研究センター
RIKEN SPring-8 Center
〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1
Kouto 1-1-1, Sayo, Sayo, Hyogo 679-5148, Japan
e-mail: ytanaka@riken.jp
最終学歴: 東京大学大学院工学研究科 工学博士
専門分野: 放射光物性
現在の研究テーマ: キラリティードメイン観察と制御