固体の光学活性の測定法の開発と応用 —ハウプの機能—

早稲田大学理工学部 小林 謹三

Jinzo KOBAYASHI: Measurements and Applications of Optical Activity of Solid
—Utility of HAUP—

The measurements of optical activity of solids were unfeasible for more than 170 years since its discovery in 1811, due to coexisting large birefringences. We developed an optical apparatus named HAUP (high accuracy universal polarimeter), which enabled us to measure simultaneously optical activity, birefringence and rotation of indicatrices of any crystals, even belonging to the monoclinic and triclinic systems. The outstanding features of the HAUP are explained first. The indispensable utility of optical activity in researches in material sciences is demonstrated by showing our results obtained by the HAUP.

1. はじめに

物質の光学活性は Arago¹⁾ によって発見され、Biot²⁾ によりはじめて定式化された。これが重要な現象であることは、立体化学創生の基礎となったことで示されている。しかしながら、物理学における光学活性の貢献はほとんどない。それは物理学の対象が主として固体であるため、そこでは複屈折が支配的となり測定が極めて困難であったからである。多くの測定法が提案されてきたが、最近に到るまで成功に至らなかった。一方、光学活性の理論的研究はなされたが、それを実験的に展開し、あるいは実用に応用する途は開かれていない。少し古い、Caldwell と Eyring の著書の序文に "Perhaps this book will transmit to reader some of the excitement that comes from exploring in an untamed land. Much remains to be done both theoretically and experimentally." とある。³⁾ もちろん untamed land とは光学活性の分野のことである。我が国では、この方面の研究はあまりなされていない。しかし、フランス、ロシアにおいては、古くより多くの研究がなされてきた。筆者は 1970 年のソ連科学アカデミー賞を得た「固体旋光能測定装置」をみる機会があった。精緻な機構に感動したが、これとても単斜晶系に属する硫酸グリシンの光学活性の測定は出来なかった。一方、複屈折は旋光能より 3 桁以上も大きい量であるから、測定ははるかに容易である。しかしながら、単斜、三斜両晶系の結晶では屈折率曲面が、試料温度、測定波長の変化

によって回転するので、複屈折の測定も非常に困難となる。まして、単斜、三斜両晶系結晶につき、旋光能、複屈折、屈折率曲面の回転を同時に測定することは全く絶望的であると思われる。

筆者らはハウプ (HAUP: High Accuracy Universal Polarimeter の略) と命名した新しい旋光能測定法の原理と、それに基づく装置を開発した。⁴⁾⁻⁷⁾ ハウプを用いることにより上記の両晶系を含むすべての対称の結晶について、上記の光学的性質を同時に測定することが可能となった。本稿は光学活性の物理的意義、測定法を概観したのち、筆者の研究より得た光学活性の有用性につき説明を試みる。なお、この小文では物理量である旋光能に対しても光学活性という言葉を使わせていただくこととする。

2. 光学活性とは

古典的な結晶光学では、電気変位 D と電界 E とは誘電率テンソル ϵ で結ばれ、

$$D_i = \epsilon_{ij} E_j \quad (1)$$

ϵ_{ij} は光波の振動数 ω のみの関数とみる。以下、 $\epsilon_{ij} E_j$ のように同じ字があればその和をとると定義する。このとき、結晶内のある点の電気分極は、その点の電界の大きさのみによって決定される。可視光が伝播する時は、結晶内で最隣接の原子の位置は波長に対して、きわめて小さく、そのため結晶は光波の波長に対しては、均質な媒質とみな

される。この様な観点に立つならば、光学活性は決して発生しない。原子間の距離がいかに小さくとも、原子の位置において電界の差が存在することは確かである。この差を無視せず考慮するとき光学活性が発生する。この様な立場に立てば ϵ は ω のみならず、波数ベクトル $\mathbf{k}$ の関数とすべきである。

$$D_i(\omega, \mathbf{k}) = \epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) E_j(\omega, \mathbf{k}) \quad (2)$$

ここで

$$\mathbf{k} = \frac{\omega}{c} \mathbf{n}(\omega, \mathbf{s})$$

であり、 $\mathbf{s}$ は単位ベクトルである。 ϵ_{ij} の $\mathbf{k}$ の依存性は、空間における電気双極子の分布状態の知見を与える。いま双極子間の距離 r を $10 \text{ \AA}$ とすれば、電界の差は r/λ 程度で、可視光に対して 10^{-3} のオーダーとなる。これは非常に小さい量であるが、もしも光学活性が正確に観測できれば、可視光を用いて散乱体のミクロの位置に関する情報を得ることができる。光学活性はミクロの知見を含む量である。 r/λ は小さい量であるから、 $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ は $\mathbf{k}$ の一次の展開で足りる。

$$\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) = \epsilon_{ij}(\omega) + \epsilon_0 \gamma_{ij\ell} k_\ell \quad (3)$$

ここで ϵ_{ij} にはエネルギー損失がないとすれば、

$$\epsilon_{ij} = S_{ij} + ia_{ij} \quad (4)$$

となり、エルミート形式をとる。ここで S_{ij} は対称、 a_{ij} は反対称テンソル成分である。さらに時間反転対称が存在すれば、

$$\epsilon_{ij}(-\mathbf{k}) = \epsilon_{ij}(\mathbf{k}) \quad (5)$$

でなければならない。(4)に(5)を適用すれば、

$$\epsilon_{ij}(-\mathbf{k}) = S_{ij}(-\mathbf{k}) + ia_{ij}(-\mathbf{k}) = \epsilon_{ji}(\mathbf{k}) = S_{ji}(\mathbf{k}) + ia_{ji}(\mathbf{k})$$

となる。故に、

$$\begin{aligned} S_{ij}(-\mathbf{k}) &= S_{ij}(\mathbf{k}), \\ a_{ij}(-\mathbf{k}) &= -a_{ij}(\mathbf{k}) \end{aligned} \quad (6)$$

となる。そこで、

$$\epsilon_{ij}(\mathbf{k}) = S_{ij}(\mathbf{k}) + ia_{ij}(\mathbf{k})$$

とすれば、

$$\epsilon_{ij}(-\mathbf{k}) = S_{ij}(\mathbf{k}) - ia_{ij}(\mathbf{k}) = \epsilon_{ij}^*(\mathbf{k}) \quad (7)$$

の関係となる。この条件を(3)に適用する。いま、

$$\gamma_{ij\ell} k_\ell = \beta_{ij\ell} + ig_{ij\ell} k_\ell \quad (8)$$

とする。ここで右辺の第1項は対称テンソル、第2項は反対称テンソルである。このとき(7)より、

$$-\beta_{ij\ell} k_\ell - ig_{ij\ell} k_\ell = \beta_{ij\ell} k_\ell - ig_{ij\ell} k_\ell$$

となるから、 $\beta_{ijk\ell} = 0$ でなければならない。すなわち、

$$\gamma_{ij\ell} k_\ell = ig_{ij\ell} k_\ell = iG_{ij} \quad (9)$$

である。ここで G_{ij} は ϵ_{ij} の反対称成分である。そこで(3)は

$$\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) = \epsilon_{ij}(\omega) + i\epsilon_0 G_{ij} \quad (10)$$

と書ける。これを用いると(1)は

$$D_i = \epsilon_{ij}(\omega) E_j + i\epsilon_0 G_{ij} E_j \quad (11)$$

となる。右辺の第2項には i があるため D と E とは、もはや位相が一致せず、 D は螺旋の軌跡をなすことになる。

光学活性の結晶内における電磁波の挙動を定式化しよう。物質中を伝播する電磁波の波動の式は

$$\mathbf{k} \times (\mathbf{k} \times \mathbf{E}) + \omega^2 \mu \epsilon \mathbf{E} = 0 \quad (12)$$

で与えられる。ここで $\mathbf{E}$ は電場ベクトル、 ϵ は誘電率テンソルである。物質方程式として、まず(1)の代りに逆誘電率 η を用い、

$$E_i = \frac{1}{\epsilon_0} \eta_{ij} D_j \quad (13)$$

として(12)に代入する。ただし、簡単にするために波の進行方向 $\mathbf{s}$ を z 軸にとり、 xy 面内だけで表せば、

$$\begin{bmatrix} \eta_{11} & \eta_{12} \\ \eta_{12} & \eta_{22} \end{bmatrix} \mathbf{D} = \frac{1}{n^2} \mathbf{D} \quad (14)$$

となる。すなわち、波動の変位ベクトル $\mathbf{D}$ は η テンソルの固有ベクトルであり、固有値が $1/n^2$ なのである。次に(10)を

$$\epsilon' = \epsilon + i\epsilon_0 G$$

と書き G の高次の項を無視すると、

$$\frac{1}{\epsilon_0} \eta \equiv \epsilon'^{-1} \approx \epsilon^{-1} - i\epsilon_0 \epsilon^{-1} G \epsilon^{-1}$$

となる。今 xy 平面のみを考えているので反対称テンソル G の成分は G_{12} のみとなる。以下、これを $-G$ と書き表すこととする。 $\epsilon_{12} = 0$ とすると(14)に対応する式として、

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{n_1^2} & \frac{iG}{n_1^2 n_2^2} \\ -\frac{iG}{n_1^2 n_2^2} & \frac{1}{n_2^2} \end{bmatrix} \mathbf{D} = \frac{1}{n^2} \mathbf{D} \quad (15)$$

が得られる．ここで n_1, n_2 は $G=0$ のときの屈折率である．これより固有値は，

$$\frac{1}{n^2} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right) \pm \sqrt{\frac{1}{4} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)^2 + \left(\frac{G}{n_1^2 n_2^2} \right)^2} \quad (16)$$

と求められる．固有値の±に対する固有ベクトルは，

$$\begin{bmatrix} D_x \\ D_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{G}{n_1^2 n_2^2} \\ i \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \pm \sqrt{\frac{1}{4} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)^2 + \left(\frac{G}{n_1^2 n_2^2} \right)^2} \right\} \end{bmatrix}$$

および，

$$\begin{bmatrix} D_x \\ D_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{G}{n_1^2 n_2^2} \\ i \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \pm \sqrt{\frac{1}{4} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)^2 + \left(\frac{G}{n_1^2 n_2^2} \right)^2} \right\} \end{bmatrix} \quad (17)$$

となる．前者は左回りの楕円偏光波を，後者は右回り楕円偏光波を表す．物質中の光波の分極モードを，図1 (a) に光学活性のない場合，(b) にある場合を示す． G の存在するときの固有ベクトルは互に逆回りの楕円偏光波である．その楕円率は，

$$e = \frac{-G}{\frac{1}{2}(n_2^2 - n_1^2) \pm \sqrt{\frac{1}{4}(n_1^2 - n_2^2)^2 + G^2}} \approx \frac{G}{n_1^2 - n_2^2} = \frac{G}{2\Delta n n} \quad (18)$$

となり G に比例する． $e \equiv G/\Delta n$ となり 10^{-3} のオーダーである．実験的には e を決定することが， G を求めることである．微小な楕円率を決めることは極めて困難なことで，従来光学活性を測定することが出来なかった点がここにある．

どのようなときに G が発生するのかを考えてみよう．ここで，反対称テンソルの持つ次のような性質を利用する．反対称テンソル G がベクトル E に作用するとき，

$$GE = G \times E$$

と，ベクトル $\vec{G} \equiv (G_{23}, G_{13}, G_{12})$ と E の外積で表され

図1 物質中の光の分極モード．(a) 光学活性のない場合，(b) 光学活性のある場合．

る．(11) を書き直せば

$$D = \epsilon E + i\epsilon_0 G \times E \quad (19)$$

となる． $\text{curl } E = i(\omega/c) s \times E$ であるから（ファラデーの式に $\partial/\partial t \rightarrow -i\omega$ と置換せよ），この式は D と E との間の次の関係，

$$D = \epsilon E + f \text{curl } E \quad (20)$$

があることを示す．このとき，

$$G = \frac{1}{\epsilon_0} \left(\frac{\omega}{c} \right) f \cdot s \quad (21)$$

であり．光の進行方向を z 軸ととった時， $G = (0, 0, G_{12})$ となる．すなわち，光学活性は $f \neq 0$ の固体に不均一な電界（ $\text{curl } E$ ）が存在するとき発生するのである． f の存在の条件は，次に示すように散乱体の電界による変位の軌道が螺旋をなすことである．いま図2 (a) に示すように螺旋のピッチ内にある原子が1分子をなすとする．この分子の中には種々の電子があるが簡単のために固有振動数 ω_0 をもつ1種の電子のみに着目しよう．1分子中における電子の数を n とし， N 分子が単位体積に含まれる． $E = E_0 \exp(i\omega t - k \cdot r)$ なる電界が，この分子系に加わるとする．もし電子の軌道に何ら制限がないときは，電子の x 方向の力は E_x のみより生じ，運動の方程式は

$$m \left[\frac{d^2 x}{dt^2} + \omega_0^2 x \right] = -e E_x = e E_x^0 \exp(-i\omega t) \quad (22)$$

と表される．ここで m, e は電子の質量および電荷である．変位は

$$x = -e E_x / m(\omega_0^2 - \omega^2) \quad (23)$$

であるから誘起分極は，

$$P_x = -e N n x = e^2 N n E_x / m(\omega_0^2 - \omega^2) \quad (24)$$

と表わされる．

ここで電子は螺旋の軌道に沿ってのみ動きうるものと

図2 光学活性の起因の説明図．

制限しよう．図2 (a) には右回りの螺旋の道筋が画かれている．このとき電子は， E_x のみならず， E_y によっても x 方向に力を受けることに注意する．しかしながら E_y が均一ならば，螺旋の底部A点においては $+x$ 方向の力を受けるが，頂点B点においては， $-x$ 方向の力を受け， x 方向の合力は生じない．ところが，もし E_y が分子内で z の関数としていかに僅かでも変化があるならば， x 方向の力が生ずることとなる． E_x の z 方向の変化は図2 (b) に示す． E_y はA点，B点で最大だが，符号が異なることに注意する．同じ現象は $\partial E_z / \partial y \neq 0$ の場合にも起る．かくして，電子の運動の方程式は (22) の代りに，

$$m \left[\frac{d^2 x}{dt^2} + \omega_0^2 x \right] = -e \left[E_x + c \left(\frac{\partial E_y}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial y} \right) \right] \quad (25)$$

となる．ここで c は定数である．この場合分極は

$$P_x = [e^2 N n / m (\omega_0^2 - \omega^2)] [E_x + c (\text{curl } E)_x] \quad (26)$$

となり，(20) 式の形が得られる．もし螺旋の向きが左回りならば f ，あるいは G の符号が変わることは明らかである．

さらに光学活性の発生する起因として (14) 式に示される2つの固有状態間に共鳴が起り，その相関エネルギーが揺動となって G が発生し，固有ベクトルが楕円偏光

に変わることを示すことができる．このとき，光のエネルギー密度は非揺動状態の固有ベクトル間を交代して進行することになる．この説明は紙数の都合上，省略する．

光学活性を測定することの意義は何か，既述の説明をもとに簡単にまとめてみよう．(1) 分子，あるいは固体における螺旋状の電子軌道の知見が得られる．固体の光学活性は，電子分極率の大きい原子群の螺旋構造が直接に関与する．従ってこれらの螺旋構造はX線回折法より得られる結果とは必ずしも一致しない．光学活性より光に対する実質的な螺旋構造の知見が得られるのである．(2) 上記の螺旋構造の向き，すなわちキラリティ（左右性）の変化を直接的に知ることができる．X線回折法では異常分散法を用いて絶対配位を知ることができるが，誤り易いといわれている．1986年のことであるが，Glazer, Stadnicka⁸⁾ は35年間にわたる文献のうちでキラリティと光学活性の決定に信用できる無機結晶のデータは10ヶに過ぎなかったと述べている．(3) 光学活性の対称による選択則より結晶の正しい対称を知ることができる．21種の非中心対称点群のうち，15点群が光学活性となりうる．それらのうち， $C_1, C_2, C_3, C_4, C_6, D_2, D_3, D_4, D_6, T, O$ が対掌点群であり， C_s, C_{2v}, D_{2d}, S_4 が非対掌点群である．(4) 固体の光学活性と，溶液状態の光学活性の比較より，溶液に分散した分子の高次螺旋構造の知見が得られる．

3. ハウプ法

液体の光学活性は偏光子，および検光子により容易に測ることができる．それは媒質全体に複屈折が存在しないからである．ところが既述のように固体では複屈折に妨げられて，同じ方法では原理的に測定できない．また複雑な楕円解析を用いても測定できなかった．ハウプ法の装置を図3 (a)，(b) の写真およびブロック図に示す．光学系は極めて簡単で，図3 (b) にみられるように，本体は偏光子—試料—検光子の順に並ぶ光学系より成る．検出は検光子より射出する光の強度を計測する．ハウプ

(a) 写真.

(b) ブロック図.

図3 ハウプの装置.

図4 光の分極の変化. P: 偏光子, Q: 検光子, a, b, c: 結晶の光学的主軸.

の特長は3点あり、それらを順に並べる。

3.1 光学系の簡単化

これは以下に述べる系統誤差の導入を防ぐために極めて重要である。装置は液体の旋光計と似ているように見えるが測定原理は全く異なることに注意して欲しい。

3.2 2次元法の採用

実験系を簡単に図4に示す。 θ は入射する直線偏光面と結晶のc軸とのなす傾角を示し、 Υ は偏光子P、検光子Qがなす直交状態よりの偏倚角を示す($\Upsilon=0$ が直交条件)。射出光の相対強度を θ , Υ の2変数で表わすことにより、複屈折、旋光能の知見を含めることができたのみならず、さらに実験の正確度を格段に向上させることができた。

3.3 系統誤差の除去

極めて微小な旋光能を計測するには、いままでの結晶光学では知られていなかった系統誤差の除去が必須の過程となる。まず第一に、P、およびQが理想的に完全な直線偏光を作る素子ではなく、固有の寄生楕円率 p および q を含むことに注意しなければならない。これを考慮して射出光の相対強度 Γ を θ , Υ の関数として表わすと、

$$\Gamma(\theta, \Upsilon, p, q) = A(\theta, p, q) + B(\theta, p, q) \Upsilon + \Upsilon^2 \quad (27)$$

ここで

$$\begin{aligned} A(\theta, p, q) &= A_0 + (p+q)^2 + 4\{k^2 - k(p-q) - pq\} \sin^2(\Delta/2) \\ &\quad + 2(p+q)(\sin \Delta) \theta + 4\{\sin^2(\Delta/2)\} \theta^2, \\ B(\theta, p, q) &= -2(k-p) \sin \Delta + 4\{\sin^2(\Delta/2)\} \theta \end{aligned}$$

ここで k は楕円率である。 p, q がいかなる誤差をもたらすであろうか。結晶の屈折率曲面の主軸を決める方法を例にとって考えてみよう。直交ニコルの間に結晶を挿入して回転させると、消光位が生ずる。このとき主軸はPおよびQの偏光方向と平行であると考えて来た。ところが、 p, q が存在すると、この解釈は正しくなくなる。消光位は、結晶の位相差 Δ によって変化し、屈折率曲面の

図5 偏倚角 θ_0 と位相差 $\Delta/2$ との関係。パラメータ $p+q$ は寄生楕円率。

主軸がP, Qの偏光方向より偏倚した位置において起る。この偏倚角を θ_0 と定義し、図5に θ_0 と $\Delta/2$ との関係を $p+q$ をパラメータとして示す。とくに Δ が $2\pi n$ (n は整数) 近傍のとき θ_0 は発散する。 θ_0 は $(\partial \Gamma / \partial \theta)_{\Upsilon=0} = (\partial A / \partial \theta) = 0$ の条件より求めると

$$\theta_0 = -\frac{1}{2}(p+q) \cot(\Delta/2) \quad (28)$$

となり、 θ_0 が発生する原因は p, q の存在にあることが判る。そこで実際の測定では θ は正確に知ることができないが、消光位より測った傾角 θ' はいかほどでも正確に測定することができる。

$$\theta = \theta_0 + \theta' \quad (29)$$

この θ' を用いて(27)を書き直すことができる。

実験結果が蓄積されるにつれて、なお重大な系統誤差の除去が必要であることがわかって来た。⁶⁾ それは Υ の測定にある。試料を入れない状態で決めた直交ニコル状態は、試料を挿入すると破れる。試料表面と入射光とは完全に垂直ではないから、入射光は屈折するからである。この誤差を $\delta \Upsilon$ とすれば、(29)と同じように、

$$\Upsilon = \Upsilon' + \delta \Upsilon \quad (30)$$

と表わされる。かくして、 θ' と Υ' を用いるとハウプの式は

$$\Gamma(\theta, \Upsilon, p, q) = A(\theta', p, q) + B(\theta', p, q) \Upsilon' + \Upsilon'^2 \quad (31)$$

ここで

$$\begin{aligned} A(\theta', p, q) &= A_0 + (\Upsilon - 2k) \sin^2(\Delta/2) + (\Upsilon - 2k) \delta \Upsilon \sin \Delta \\ &\quad + (\delta \Upsilon)^2 \cos^2(\Delta/2) + 4 \sin^2(\Delta/2) \theta'^2 \\ B(\theta', p, q) &= (\Upsilon - 2k) \sin \Delta + 2 \delta \Upsilon \cos^2(\Delta/2) + 4 \sin^2(\Delta/2) \theta' \\ \Upsilon &= p - q \end{aligned}$$

となる。これが系統誤差を取り除いたハウプの式である。

ハウプの実験系は、直交ニコル状態のとき、入射光と射出光の強度の比(消光比)は 6×10^{-9} にまで到達しなければならない。このとき γ および $\delta \Upsilon$ は $10^{-5} \sim 10^{-3}$ のオーダーとなる。 k のオーダーは 10^{-3} 以下であるから、これらの系統誤差を取り除かずに固体の光学活性を測ることはできない。光学活性の測定を不可能にして来た原因は、まずここにあったのである。将来いかなる方法が案出されても、これらの系統誤差を無視した光学活性の測定法はあり得ない。 p, q はそれぞれの偏光子、検光子がもつ固有のものではない。⁷⁾ 光がPおよびQを照射する位置によって変わるものである。したがって実験系を設立するたび毎に決定しなければならない。

4. ハウプの応用

4.1 強誘電体の不整合相転移の研究

ある種の強誘電体では、特定の温度範囲において不整合相が発生する。この相の特徴は、発生した秩序変数が、もとの結晶周期を変調し、しかも変調の周期がもとの結晶の周期と決して一致しないことである。結晶周期を a_0 、変調波長を λ とすれば、 $m\lambda = na_0$ となる整数 m, n は存在しない。この現象は次の諸点より物理学上重要である。
(1) 結晶と非結晶の中間状態を現出したものである。(2)

図6 不整合相の巡回 G の温度依存性。

(a) $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$, (b) Rb_2ZnBr_4 , (c) Rb_2ZnCl_4 。

生体高分子の基本構造である非整数螺旋配列が歪みを受けたときの極限の形である。(3) 典型的な不均一相であり、この相への転移の起因は理論的に重要である。

強誘電体の不整合相は、変調構造をもつ構造が平均化されたものとみなされ、結晶全体として極性が失われ、対称心が存在すると考えられてきた。このとき、不整合相は光学不活性のはずである。筆者らはまず $(NH_4)_2BeF_4$ ⁹⁾ の不整合相が光学活性であることを最初に発見した。続いて $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$ ⁶⁾、 $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ ¹⁰⁾ もまた光学活性であることを見出した。一方、Meekes, Janner¹¹⁾ もハウプを建設し、 Rb_2ZnBr_4 の光学活性を報じた。さらに光学活性の起因に関する理論を提出し、この理論に基づく巡回テンソルの選択則を示した。筆者らはさらに光学活性を用いると、不整合相におけるソリトン密度が直ちに観測できることを示し、 $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ を用いて実証した¹⁰⁾。ソリトン密度は Blinc ら¹²⁾ が磁気共鳴を用いてはじめて導出し、それ以外の方法では検出が極めて困難であると信じられて来たものである。

その後、Dijkstra ら^{13), 14)} および Ortega ら¹⁵⁾ はハウプを用いて $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$ ^{13), 14)}、 $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ ¹⁵⁾、 Rb_2ZnBr_4 ¹⁵⁾ の不整合相の測定を行い、光学活性でないと主張し、筆者らの測定を批判した。ここにおいて同じハウプを用いた測定について烈しい論争が展開された。筆者らは $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$ ¹⁶⁾、 $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ ¹⁷⁾ および Rb_2ZnBr_4 ¹⁸⁾ の精密測定を行い、図6 (a), (b), (c) に示すように、明らかに不整合相は光学活性であることを実証し、この論争は決着した。

筆者¹⁹⁾ は不整合相が光学活性であることを見出し、さらにこの事実を基礎にして不整合相発生起因を解明することができた。不整合相は複素秩序変数が複素数のまま凝縮した相であるから、横帯電率は T_c 以下で常に発散する。これは秩序変数を回転させるのに何らのエネルギーを要しないことを示す。すなわち、秩序変数は Goldstone モードをなし、秩序変数の振幅部分は回転する。秩序変数の方位角は位置に比例して変化する。したがって、ある時刻における秩序変数の軌跡は図7に示すよう

図7 不整合相における複素秩序変数の螺旋構造。

な螺旋をなす。螺旋構造が光学活性を示すことはすでに示した。このモードは等速角速度で回転する。あるいは、螺旋軸方向に等速度運動をしているといってもよい。このような特殊なモードの存在が光学活性の観測によって初めて実証されたのである。

上記のようなキラルな秩序変数が、何故、またどのように凝縮して不整合相を形成するのであるのか。この点についても筆者は理論的に解明した。¹⁹⁾ ブリュアン帯の一般点 k におけるダイナミカルマトリクスの固有ベクトルを 1 とし、その直交する成分を η_k, ξ_k とする。 k 点における時間反転の対称性により、 1 の星に対応する共役の固有ベクトル 2 が縮退する。ここにおいて 1 と 2 の間に内部的な擾動が生ずる。すると固有状態の縮退がとけ、ダイナミカルマトリックスに虚な反対称成分が生ずるのである。縮退のとけたモードは $\eta_k/\xi_k = \pm i$ となり、互いに逆方向の螺旋運動をする波となる。両波は T_c 以上でゆらいているが、温度が下ると、 1 モードが 2 モードより先に凝縮し、図7に示す螺旋波となる。図8は2つの螺旋波の分散を示す。かくして光学活性を用いたことにより、従来知られていなかった特殊な格子振動モードの構造および運動の詳細が明らかとなったのである。このモードの起因が、あたかも電子帯電率の固有状態間の共鳴により光学活性が発生すると同種の現象であることは、まことに興味深い。2階テンソルの反対称成分の作用により、ダイナミカルマトリクス→不整合相、電子帯電率→光学活性が発生する。これらは結局不均一相に固有な現象としてとらえることができる。

4.2 強誘電分域構造の解明

強誘電体の異符号の自発分極も担う分域は互いに双晶をなす。双晶には2種類あり、²⁰⁾ もし双晶間の対称要素が2回回転軸ならば回転双晶となり、双晶のキラリティは変わらない。対称要素が鏡映であるときは鏡映双晶となり（反転双晶を含む）、双晶は互いにキラリティの異なる対掌体となる。したがって強誘電体の分域構造を双晶の立場から正確に解明することは強誘電体物理学にとど

図8 縮退格子振動モードの2つの分枝への分裂。

まらず、結晶学的に重要である。しかしながら、従来キラリティの変化に着目した強誘電分域の研究はなく、解明の指導原理すら明確でなかった。

筆者²¹⁾は双晶構造の識別法はテンソルの変換則によって分類されることを早くから提案した。それを図9に示す。図中、+は双晶構造によってテンソルの符号が変わらないことを、-は変ることを示す。同図より強誘電分域の識別に役立つテンソル量は、1, 2階軸性テンソルに限られることがわかる。双晶を識別するのにもっとも直接的であるのは光学的方法である。例えば、反平行分域の軸性ベクトルの変化（屈折率曲面の回転）の例がロッシェル塩、²²⁾ ポラサイト²³⁾にみられる。しかしながら、この場合、回転が小さいときは、正しく決定する方法とはなり得ない。これに対して光学活性は2階軸性テ

物理的性質 対称操作	極性ベクトル $\infty \cdot m$	軸性ベクトル $\infty : m$	極性テンソル $m \cdot \infty : m$	軸性テンソル $\infty : 2$
180° 回転				
反転				
鏡映				

図9 双晶操作による1, 2階テンソルの変化の図式表現。

双晶 操作 テンソル	回転双晶	鏡映双晶
G_2		
G_1		
Ψ_2		
Ψ_1		

図10 双晶操作による旋回Gの変化および屈折率局面の回転角 Ψ の図式表現。

図11 ロッセル塩および硫酸グリシンの電界印加によるGおよびΨの変化.

図12 ロッセル塩の g_{11} (a), および Ψ (b) の温度変化.

ンソルであるから、反平行な自発分極をもつ分域の構造を識別するもっとも適切な方法である。当時は固体の光学活性を測定する方法はなかったが、約30年を経て実験する時が来た。硫酸グリシン (TGS) およびロッセル塩の強誘電分域にハウプを適用した。²⁴⁾ 両結晶の強誘電相は共に単斜晶系 C_2 である。外部電場 E を加えたとき強誘電軸方向より観測される旋光能および屈折率両面の

図13 BaMnF₃の旋回テンソルの全成分の温度変化.

回転を理論的に求め、図10に示す。これに対して実測結果を図11に示す。両図を比較してTGSの双晶構造は鏡映双晶であり、ロッセル塩は回転双晶であることが直ちにわかるであろう。かくしてハウプ法は双晶構造を識別する合理的な方法であることが確立された。この方法は生体物質のラセミ化の識別にも役立つであろう。

4.3 単斜晶系結晶の光学的性質

単斜晶系および三斜晶系の光学的性質を観測することが極めて難しいことはすでに述べた。筆者らは難路を開

拓する例として、ハウプを単斜晶系のロッシェル塩（ロ塩）、および弗化マンガン酸バリウム（BaMnF₄）に応用した。まずロ塩は強誘電性が発見された最初の結晶であり²⁵⁾、70年間に膨大な数の研究がなされた。しかしながら、強誘電相がC₂であるため、複屈折の測定報告すら一致がみられていない。光学活性も多く研究者が観測を試みたが成功しなかった。筆者ら²⁶⁾は図12(a)、(b)に示すように旋回成分g₁₁および、屈折率曲面の回転角Ψの温度依存性を測定した。また複屈折の従来の測定はすべて誤りであり、初めて正しい挙動を見出した。

BaMnF₄は特殊な強誘電相および反強磁性をもち、²⁷⁾さらに低温で不整合相を発現する興味ある結晶である。²⁸⁾このため多くの光学測定の対象となり、あたかも最新光学装置の試験台の観があった。^{29)–31)}強誘電相C_{2v}より250K(T_i)において平均構造がC₂の不整合相へ転移する。図13に旋回テンソルの全成分の温度依存性を示す。³²⁾C₂相でg₁₁、g₂₂が新たに発生する。とくにg₂₃がTiにおいて鋭いピークを示すことは興味深い。これは固体物理学において未知の注目すべき効果である。複屈折については、従来の誤りを正した。かくしてハウプを用いることにより、単斜晶系の結晶の旋光能、複屈折、屈折率曲面の回転のすべての成分の正確な測定が初めて可能となった。自然界には両晶系に属する数知れない結晶が存在する。それらの光学的探査の途がここに拓かれたのである。

4.4 その他の問題

最後にハウプを用いなければ決して解けない他の問題として透明セラミクスPLZTおよび、螺旋高分子PLLAについて簡単に触れておこう。

ランタンで変質させたジルコン・チタン酸鉛混晶(PLZT)の強誘電性はきわめて複雑で、このセラミクスが開発されてから30年経ても、高温および低温相の点群すら決定されていなかった。PbTiO₃およびPbZrO₃の高温相の点群はO_hであるから、したがってPLZTの高温相もまたO_hであると信じられてきた。ハウプによる研究の結果、³³⁾高温相がO_hでないことを見出した。さらに、X線ワイセンベルグ法を併用し、群論を用いた考察の結果、高低温相はそれぞれT_h、およびC₃であることを一義的に決定することができた。これは光学活性の選択則が有効に活用されたためである。PLZTの物理が完全に解けたわけではないが、長年にわたる多大の研究によっても捉えることのできなかった難点を取り除き、合理的理解へ接近させることができた。

固体螺旋高分子では、分子残基は螺旋状に配列する。したがって、大きな旋光能を示すことが直ちに予想される。しかしながら、それはかつて実証されたことがない。筆者らは³⁴⁾ポリ乳酸(PLLA, PDLA)にハウプを応用した。まず、X線回折により、10/3螺旋が存在することを確認し、さらに結晶構造を解析した。この結果を用いて、

X線反射強度の変化により試料（ファイバー状）の延伸率Hと結晶粒の正規分布関数γ_H(ω)を導出した。試料の旋回は波動ベクトルs(1, 0, 0)の光に対し、

$$\langle {}_1G_H \rangle = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \gamma_H(\omega) \langle {}_1G_\omega \rangle \sin \omega \, d\theta \, d\omega$$

と表される。ここで $\langle {}_1G_\omega \rangle$ は素結晶の旋回テンソル成分g₁およびg₃を用いて

$\langle {}_1G_\omega \rangle = 1/2 (1 + \cos^2 \omega) g_1 + 1/2 \sin^2 \omega g_3$ と表される。かくして、g₁ = -(6 + 3) × 10⁻⁵、およびg₃ = (3.85 + 0.69) × 10⁻²の値を得た。g₃より、螺旋方向の旋光能は9200°/mmとなる。予想した通り、巨大な値であり、無機結晶の10² ~ 10³倍に達することが初めて明らかとなった。

この結果を用いると、螺旋高分子を溶媒に溶解させたとき、螺旋状の高次構造を保つか否かを直接的に評価することができる。PLLAの場合には1ヶの残基あたりの旋光能を比較すると、溶液中においては固体の10⁻³倍も小さく、螺旋構造をなさないことが明らかとなった。³⁵⁾

5. 結 語

以上ハウプを各種の固体に付随した問題に適用した例を示して来た。それらは従来難問とされてきたものである。筆者らは、それらに対して従来得られなかった解の一面を示すことができた。それは全く光学活性を用いたからに他ならない。例えばPLZTの高低温相の対称は光学活性の選択則を用いなければ知ることはできなかったであろう。この意味で、物質科学の研究には光学活性の知見は不可欠であるということが出来る。筆者はそこで「キラリ物理学」という新しい学問の必要性を主張したい。筆者らが示した例は僅かであるが、これはパリティの破れた世界において普遍的にいえることである。緊要な例として、高温超伝導体の起因としてエニオンの存在の有無もまた光学活性の測定の成否にかかっている。³⁶⁾薬学においてもサリドマイドの悲劇を一つの例として、キラリティの厳密な識別法が要求されている。さらにキラリティの認識は単に静的な対象に限らない。固体化学反応の過程にも必要である。この様に固体のキラリティに対する光学活性の測定法は今後広い分野の科学の進歩にますます必要であると思われる。

本稿作製に際し、討論していただいた朝日 透氏（早稲田大材料技研）に感謝する。本研究の一部は新技術事業団「さきがけ21」研究として援助を受けたことを記す。

文 献

- 1) F. Arago: *Mem. Cl. Sci. Math. Phys. Inst.* **12**, 93 (1811).
- 2) J.B. Biot: *Mem. Cl. Sci. Math. Phys. Inst.* **13**, 1 (1812).
- 3) D.J. Caldwell and H. Eyring: *The Theory of Optical Activity*, J. Wiley & Sons (1971).
- 4) J. Kobayashi and Y. Uesu: *J. Appl. Crystallogr.* **16**, 204 (1983).
- 5) J. Kobayashi, Y. Uesu and T. Takehara: *J. Appl. Crystallogr.*

- 16, 212 (1983) .
- 6) J. Kobayashi, H. Kumomi and K. Saito: *J. Appl. Crystallogr.* **16**, 377 (1986) .
- 7) J. Kobayashi, T. Asahi, S. Takahashi and A.M. Glazer: *J. Appl. Crystallogr.* **21**, 479 (1988) .
- 8) A.M. Glazer and K. Standnicka: *J. Appl. Crystallogr.* **19**, 108 (1986) .
- 9) J. Kobayashi, Y. Uesu, J. Ogawa and Y. Nishihara: *Phys. Rev.* **B31**, 4569 (1985) .
- 10) K. Saito, H. Sugiyama and J. Kobayashi: *J. Appl. Phys.* **66**, 732 (1990) .
- 11) H. Meekes and A. Janner: *Phys. Rev.* **B38**, 8075 (1988) .
- 12) R. Blinc, V. Rutar, B. Topic, F. Molia, I.P. Aleksandrova, A.S. Chaves and R. Gazzinelli: *Phys. Rev. Lett.* **46**, 1406 (1981) .
- 13) E. Dijkstra and A. Janner: *Ferroelectrics* **105**, 547 (1990) .
- 14) E. Dijkstra, M. Kremers and H. Meekes: *J. Phys. Condens. Matter* **4**, 715 (1992) .
- 15) J. Ortega, J. Etxebarria, J. Zubillaga, T. Brezczewski and M. J. Tello: *Phys. Rev.* **B45**, 5155 (1992) .
- 16) J. Kobayashi, K. Saito, N. Takahashi and I. Kamiya: *Phys. Rev.* **B48**, 10038 (1993) .
- 17) J. Kobayashi, K. Saito, N. Takahashi and I. Kamiya: *Phys. Rev.* **B49**, 6539 (1994) .
- 18) J. Kobayashi, K. Saito, N. Takahashi and I. Kamiya and H. Utsumi: *Phys. Rev.* **B50**, 2766 (1994) .
- 19) J. Kobayashi: *Phys. Rev.* **B42**, 8332 (1990) .
- 20) F.C. Philips: *Introduction to Crystallography*, Longmans, 162 (1946) .
- 21) 小林 謹三: *日本物理学会誌* **19**, 576 (1964) .
- 22) T. Mitsui and J. Furuichi: *Phys. Rev.* **90**, 193 (1953) .
- 23) J. Kobayashi, H. Schmid and E. Ascher: *Phys. Stat. Sol.* **26**, 277 (1968) .
- 24) J. Kobayashi, K. Uchino, H. Matsuyama and K. Saito: *J. Appl. Phys.* **69**, 409 (1991) .
- 25) J. Valasek: *Phys. Rev.* **15**, 537 (1920) .
- 26) J. Kobayashi, K. Uchino and T. Asahi: *Phys. Rev.* **B43**, 5706 (1990) .
- 27) M. Eibschutz and H.J. Guggenheim: *Solid State Commun.* **6**, 737 (1968) .
- 28) D.E. Cox, S.M. Shapiro, R.J. Nemes, T.W. Ryan, H.K. Bleif, R.A. Cowley, M. Eibschutz and H.J. Guggenheim: *Phys. Rev.* **B28**, 1640 (1983) .
- 29) M. Regis, M. Candelier and P. St-Gregoire, *Recent Dev. in Condensed Matter Physics* **4**, 107 (1981) .
- 30) R.V. Pisarev, B.B. Krichevskiy, P.A. Markov, O. Yu Korshurov and J.F. Scott: *Phys. Rev.* **B28**, 2677 (1983) .
- 31) F.J. Schafer, W. Kleemann and T. Tsuboi: *J. Phys. C* **16**, 3987 (1983) .
- 32) T. Asahi, M. Tomizawa, J. Kobayashi and W. Kleemann: *Phys. Rev.* **B45**, 1971 (1992) .
- 33) J. Kobayashi, T. Asahi, M. Ichiki, K. Saito, T. Shimazaki, H. Yoshii, Y. Itagaki and H. Ikawa: *Phys. Rev.* **B51**, 763 (1995) .
- 34) J. Kobayashi, T. Asahi, M. Ichiki, A. Oikawa, H. Suzuki, T. Watanabe, E. Fukuda and Y. Shikama: *J. Appl. Phys.* **77** (1995) .
- 35) M. Ichiki, T. Asahi and J. Kobayashi: *Phase Transitions* 印刷中 .
- 36) K.B. Lyon, J. Kwo, J.F. Dillon, Jr. G.P. Espinosa, M. McGlashan-Powell, A.P. Ramirez and L.F. Schneemeyer: *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2949 (1990) .
- 37) S. Spielman, K. Fesler, C.B. Eom, T.H. Geballe, M.M. Fejer and A. Kapitulnik: *Phys. Rev. Lett.* **65**, 123 (1990) .

プロフィール

小林 謹三 Jinzo KOBAYASHI
 早稲田大学 理工学部 応用物理科
 〒169 東京都新宿区大久保3-4-1
 TEL. 03-5286-3232
 最終学歴：早稲田大学理工学部応用化学科1951年卒
 現在の研究テーマ：固体の光学活性の物質科学への応用
 趣味：ドライブなど