

## 新博士紹介

1. 氏名 上エ地義徳 (現 東京大学大学院工学系研究科 物理工学専攻)
2. 論文提出大学 総合研究大学院大学
3. 学位種類 博士 (理学)
4. 取得年月日 1999年3月
5. 題目 X線ポラリメーターを用いたNi化合物のK吸収端における光学活性と光学異方性の検出
6. 要旨

【序論】生命現象をつかさどっている核酸やタンパク質はキラルな分子である。キラルな分子は、その構造から左回りの円偏光と右回りの円偏光の電磁波に対して異なった相互作用をすることが予想される。このような効果によって、キラルな分子は左右の円偏光に対する吸収率が異なるという円二色性や直線偏光の偏光面を回転させるといった旋光性、一般的には光学活性を示す。可視光領域の光学活性の現象は19世紀初等には知られており、これまでに多くの研究が行われてきた。

一方、X線領域では、偏光実験に有効な光源や性能のよい偏光光学素子がなかったことから、偏光現象に関して十分な実験はされていなかった。ところがシンクロトロン放射光源の実用化や、近年、X線に対する偏光光学素子(偏光子、検光子、移相子)が我々のグループを含め世界の数グループにより開発され、X線の偏光現象に関する研究が可能になってきた。

本研究では、二枚の透過型X線移相子を用いた球面収差補償型X線移相子を開発し、これをX線領域で波長可変な偏光測定ができる波長可変型X線ポラリメーターに組み合わせることによって、X線領域における自然旋光性と自然楕円率、自然円二色性の測定に成功した。そして、あわせて、光学異方性から生じる直線複屈折と直線二色性を測定した。

【研究の背景と目的】X線領域においても最近、放射光の直線偏光性を生かした偏光XAFSが行われるようになってきた。すなわち、従来スカラー量として扱われていた吸収率(複素誘電率の虚部)がテンソル量として議論されるようになってきている。

我々は、放射光の(1)高輝度、(2)エネルギー連続性、(3)偏光性、(4)指向性の特長を生かした新しいX線計測法を開拓するという立場から、波長可変型X線ポラリメーターの開発を行ってきた。誘電率は物質の巨視的な性質と微視的な構造を結びつける重要な物理量である。このX線ポラリメーターを用いると、X線領域の誘電率テンソルの実部(屈折率)と虚部(吸収率)を同時に測定することができる。つまり、直線複屈折と直線二色性または円複屈折と円二色性を高精度に同時に測定することができる。これまでに、X線領域のファラデー効果の測定、直線複屈折と直線二色性の同時測定、直線三重複屈折と直線三色性の

同時測定に世界で初めて成功している。

しかし、X線領域に関する光学活性の研究例は極めて少なく、自然旋光性と自然円二色性あるいは自然楕円率との間に成り立つクラマース・クロニッヒの関係式によって検証した報告はない。

そこで、本研究ではX線領域の光学活性の測定を目指した。光学活性は一般に光学異方性と比べて小さく、特に偏光変調法による円二色性の測定では測定器系の系統的誤差や試料のミスアライメントによって偽のスペクトルが得られやすいことが知られている。そこで、本研究では、偏光解析法と円偏光スイッチングによる円偏光XAFSの二つの異なった方法で測定し、これらの値についてクラマース・クロニッヒの関係式によって検証した。

【球面収差補償型X線移相子】一般に円偏光や楕円偏光のX線を生成するために、円偏光アンジュレーターや楕円偏光マルチポールウィグラーなどの挿入光源が利用されている。しかし、この場合後方に置かれた結晶分光器などの偏光特性のため試料に入射するX線の偏光状態が崩れるという問題がある。これに対して、平野、石川、菊田によって開発された透過型X線移相子を用いて、偏光子により得た水平偏光を円偏光や楕円偏光に変換する方法では、移相子が試料の直前にあるためこの問題は生じない。ところが、移相子を一枚だけ用いる場合、放射光の角度発散に伴う収差(ここでは球面収差と定義する)やX線のポインティングベクトルのずれに起因するビーム位置の変動という問題が残る。共同研究者の沖津が提案した、二枚の透過型X線移相子を用いる球面収差補償型X線移相子では、お互いに補償しあうためこれらの問題は生じない。つまり、高い偏光度の円偏光や楕円偏光の生成ができ、左右の円偏光などの偏光スイッチングの際のビーム位置の変動を少なくすることができる。光学活性は光学異方性と比べて微小量であることが予測されるため、自然円二色性の測定には球面収差補償型X線移相子を用いた。

【試料】光学活性と光学異方性の測定には、硫酸ニッケル六水和物 $\alpha$ 変態 $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>Oの単結晶を用いた。 $\alpha$ 変態は正方晶系で、その格子定数は、 $a=6.783 \text{ \AA}$ 、 $c=18.288 \text{ \AA}$ である。また、その空間群は、左右像の組である $P4_12_12$ または $P4_32_12$ のどちらかをとる。このことから、陽イオン、陰イオン自体はキラルではないが、結晶での配列がキラルとなり、近紫外から近赤外にかけて自然光学活性を示すことが知られている。

【光学活性】偏光解析法では円複屈折を偏光面の回転角として測定できるだけでなく、円二色性を楕円率として同時に測定することができる。ただし、偏光解析法では楕円率の符号を決めることができない。そこで、ポラリメーターに偏光子・検光子の他に移相子を導入し、入射X線にあらかじめ試料透過で予測される楕円率の変化より大きな値の楕円率を与えることによって、試料透過による楕円率の変化を符号を含めて測定することに成功した。X線偏光

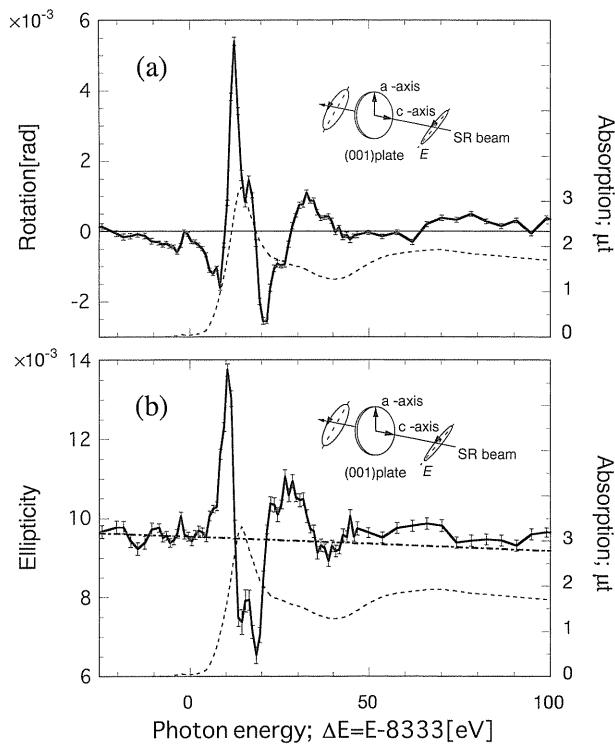


Figure 1. Polarization analysis of X-ray beam transmitted by an  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O crystal at Ni K-edge. The c-axis of the crystal is aligned in parallel to the X-ray beam. (a) Spectrum of polarization rotation, which corresponds to natural circular birefringence. (b) Spectrum of polarization ellipticity, which corresponds to natural circular dichroism. The ellipticity of the incident X-rays is +0.01 (chained line).

解析で得られたニッケル K 吸収端 (8333 eV) 近傍の自然旋光性と自然楕円率のスペクトルを Fig. 1(a) と Fig. 1(b) に示す。試料は厚さ約 0.2 mm の (001) 板で、測定方位は直線二色性と直線複屈折の影響がでない光軸方向 (c 軸) について行った。また、球面収差補償型 X 線移相子を用いて円偏光スイッチングによる円偏光 XAFS を行うことによって、同一試料の自然円二色性の測定に成功した。このスペクトルを Fig. 2 に示す。これらのスペクトルに見られる吸収スペクトルの立ち上がりよりわずかに前に現れるピークは、1s から 3d への電気四重極子遷移 (E2) に、大きなピークは、1s から 4p への電気双極子遷移 (E1) に対応していると考えられる。

試料を c 軸の周りに 90 度回転を行った方位についても測定を行い、ほぼ同じスペクトルを得た。また、c 軸の向きを反転させた方位についても測定を行った。その結果、同様にほぼ同じスペクトルを得た。このことは、磁場を反転するとスペクトルの符号が反転する磁気円二色性やファラ

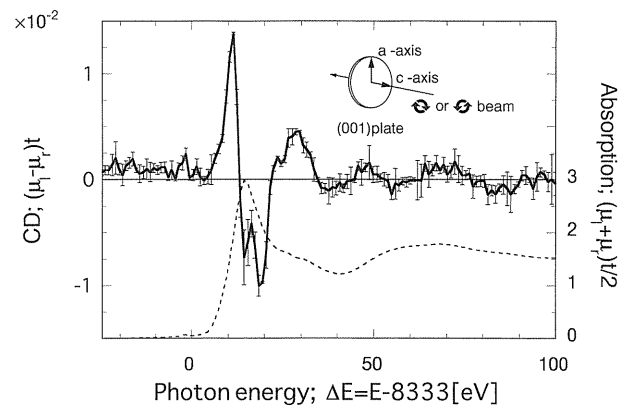


Figure 2. X-ray natural circular dichroism spectrum of an  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O crystal at Ni K-edge which was measured by switching the helicity of circular polarization.

デー効果の場合と明らかに異なる。すなわち、磁気光学効果では試料を介した定常磁場と電磁波との相互作用に起因するのに対して、自然光学活性では試料のキラルな構造を反映していると考えられる。

自然楕円率と自然円二色性は等価関係であることを、自然旋光性と自然円二色性との間にはクラマース・クロニッヒの関係が成り立つことを確認した。このことは、本研究結果に対する信頼性を保証すると考えられる。

【光学異方性】この試料は光学異方性の性質も持つので、(100) 板の光学異方性を、偏光解析法と直線偏光スイッチング法によって測定した。光学活性の測定量と比べて約 10 倍程度大きく、スペクトルの振動構造も異なっていた。その振動構造は吸収端から 150 eV を越える程度まで及んでいる。

【まとめ】偏光解析法によって、X 線領域における自然旋光性と自然楕円率の測定に世界で初めて成功した。また、円偏光スイッチングによって、X 線領域における自然円二色性を測定した。これらの測定結果を、クラマース・クロニッヒの関係式等によって検証した。さらに、X 線光学異方性を直線偏光スイッチングおよび偏光解析法を用いて測定した。両者はよい一致を示した。

X 線領域の光学活性による自然旋光性の測定は本研究が世界で初めてであり、自然円二色性も極めて最近、J. Goulon らと L. Alagna らによって行われたばかりである。これらの測定量には物性に関する新しい知見を含んでいる筈であり、その理論は現在、P. Carra, C. R. Natoli, 城らによって構築されつつある。

(受付番号 99047)