

## X線エリプソメーターの開発および X線自然光学活性への応用

上工地 義徳<sup>1</sup>, 沖津 康平<sup>2</sup>, 佐藤 公法<sup>1</sup>, 雨宮 慶幸<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻, <sup>2</sup>東京大学工学部総合試験所,

<sup>3</sup>東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻

### Development of an X-ray Ellipsometer and its Application to X-ray Natural Optical Activity

Yoshinori UEJI<sup>1</sup>, Kohei OKITSU<sup>2</sup>, Kiminori SATO<sup>1</sup> and Yoshiyuki AMEMIYA<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Department of Applied Physics, University of Tokyo, <sup>2</sup>Engineering Research Institute, University of Tokyo,

<sup>3</sup>Department of Advanced Materials Science, University of Tokyo

We have developed an X-ray ellipsometer which consists of an X-ray polarizer, phase retarders and an analyzer. This X-ray ellipsometer enables us to create an X-ray beam having a high degree (0.98) of linear or circular polarization state in hard X-ray region. It also enables us to analyze precisely the polarization states of the beam transmitted by the specimen.

With this X-ray ellipsometer, we have successfully measured the spectra of both natural circular dichroism (NCD) and natural circular birefringence (NCB) simultaneously near Ni *K*-edge (8333 eV) with a NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O crystal (*P*<sub>4</sub><sub>1</sub><sub>2</sub><sub>1</sub><sub>2</sub> or *P*<sub>4</sub><sub>3</sub><sub>2</sub><sub>1</sub><sub>2</sub>) whose *c*-axis was aligned in parallel to the X-ray beam. The NCD spectrum was obtained from the spectrum of polarization ellipticity of the transmitted X-ray beam, whereas the NCB spectrum was obtained from the polarization rotation spectrum. It was found that the Kramers-Kronig relations held between the spectra of NCB and NCD.

The NCD spectra of the same crystal have been measured also by switching the helicity of circular polarization of the incident beam with the X-ray polarizer and X-ray phase retarders. These NCD spectra agreed with the above NCD spectra obtained from the polarization analysis.

Natural linear dichroism (NLD) and natural linear birefringence (NLB) have been measured simultaneously by polarization analysis of the transmitted beam with the same crystal whose *c*-axis was aligned at 45° with respect to the polarization direction in the plane of the crystal. It was found that the Kramers-Kronig relations held between the spectra of NLD and NLB. The NLD spectra were measured also by switching the linear polarization of the incident X-ray beam between horizontal and vertical directions. These NLD spectra were in good agreement with those measured by the polarization analysis of the transmitted beam.

#### 1. はじめに

エリプソメトリー (偏光解析法) は, 偏光状態の分かった完全偏光の光を試料へ入射し, 反射・透過の際の光の偏光状態の変化を知って試料の光学定数を求める測定法である。この測定法は, 可視光領域では, 金属や半導体の表面の複素屈折率の測定, 基板上の薄膜の厚さや屈折率の測定, 単分子層以下のガスの吸着量の測定など, 広い分野で用いられている。

一方, 1939年に Moliere<sup>1)</sup> は完全結晶を X 線領域で働く偏光光学素子として用いれば, 可視光領域と同様な偏光解析が X 線領域でも可能であることを指摘した。しかし, 当時は完全結晶の作成技術がなかったため, この指摘は長く実現しなかった。1950年代からのシリコンの結晶作成技術の進歩や1970年代後半からのシンクロトロン放射光源の実用化によって, X 線の偏光現象に関する研究が可能になってきた。

東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

e-mail 上工地義徳 ueji@kohsai.t.u-tokyo.ac.jp, 沖津康平 okitsu@soyak.t.u-tokyo.ac.jp, 佐藤公法 sato@kohsai.t.u-tokyo.ac.jp, 雨宮慶幸 amemiya@k.u-tokyo.ac.jp

1980年に Templeton 夫妻<sup>2)</sup>によって偏向電磁石の on-axis の直線偏光を利用した直線二色性の測定が行われた。今日では偏光 XAFS として、構造の異方性の研究手法として利用されている。1983年に Dmitrienko<sup>3)</sup>によって理論的に予測された ATS (Anisotropy of the Tensor of Susceptibility) 散乱は、辻ら<sup>4)</sup>、長野ら<sup>5)</sup>、石田ら<sup>6)</sup>によって実験的に観測された。また、村上ら<sup>7,8)</sup>は ATS 散乱を利用して、強相関電子系における電荷と軌道秩序状態の直接的観察に成功している。これらは、X 線の偏光を用いた構造の異方性に関する研究であるが、X 線の偏光と磁性体の相互作用に着目した研究も盛んに行われるようになってきた。1987年に Schutz ら<sup>9)</sup>によって偏向電磁石の off-axis の楕円偏光を用いて行われた磁気円二色性の実験は、その後、急速に広まった。また、共鳴 X 線磁気散乱に関する研究は、並河ら<sup>10)</sup>、森ら<sup>11,12)</sup>、河田ら<sup>13)</sup>によって行われた。

これらは、放射光の偏光性をそのまま利用した実験や X 線偏光光学素子を用いているが、測定波長がほとんど固定された実験であった。より積極的に X 線領域で偏光実験を行うためには、波長可変型の X 線偏光光学素子の開発が望まれた。X 線領域で用いる波長可変型の偏光子は、M. Hart と Rodrigues<sup>14)</sup>によって発明された。1990年に D. P. Siddons と M. Hart および著者 (Y. A.) ら<sup>15,16)</sup>は、波長可変型の偏光子を用いて波長可変型 X 線ポラリメーターを製作し、X 線ファラデー効果や自然旋光性のスペクトルを測定した。X 線領域で用いる波長可変型の移相子の開発は、平野、石川、菊田ら<sup>17-21)</sup>によって進められ、非共鳴 X 線磁気散乱<sup>22,23)</sup>や X 線磁気円二色性<sup>24-26)</sup>の測定など様々な分野に応用されている。

我々のグループでは、より高性能の波長可変型 X 線ポラリメーターを製作し<sup>27)</sup>、その装置を用いて X 線ファラデー効果の測定と磁気円二色性との比較、直線二色性と直線複屈折の同時測定を行った<sup>28,29)</sup>。さらに、波長可変型 X 線ポラリメーターに透過型移相子を加えることによって、楕円率の符号も決定することができる X 線エリプソメーターを製作し、直線複屈折と直線二色性、三重複屈折と三色性を楕円率の符号も含めて測定することに成功した<sup>30,31)</sup>。また、ダイヤモンド単結晶を用いて、波長スキャンによって出射ビームの位置が変化しない透過型の X 線偏光子を製作し、性能評価を行った<sup>32)</sup>。

このように X 線領域の偏光と物質の相互作用に基づく現象は、今までに多くの研究が行われている。しかし、未だ X 線自然光学活性の信頼のできる報告例はなかった。そこで、我々は波長可変型 X 線エリプソメーターを用いて、X 線領域における自然旋光性と自然円二色性の検出に挑戦した。

本稿では、X 線エリプソメーターの原理と、これを用いた X 線自然光学活性の検出について紹介する。

## 2. X 線偏光解析法

### 2.1 偏光解析法で何が分かるか？

偏光解析法で測定する物理量は、試料透過による偏光面の回転角と楕円率の変化である。ここでは、この二つの物理量と光学定数との関係を述べる。偏光と物質の相互作用によって上記の変化を与える効果は光学効果とよばれ、偏光の基底を直交する二つの直線偏光 (X, Y) にとるのか直交する二つの円偏光 (R, L) にとるのか、または複素屈折率  $N=n+i\kappa$  の実部、虚部のいずれかに作用するかによって四つに分類することができる。物質中の電束密度  $D$  と電場  $E$  は関係式、

$$D_i(\mathbf{r}) = \sum_j \epsilon_{ij} E_j(\mathbf{r}) + \sum_{j,k} \gamma_{ijk} \frac{\delta E_j(\mathbf{r})}{\delta r_k} \quad (1)$$

で結びつけられる。これら四つの光学効果が、(1)式の  $\epsilon$  と  $\gamma$  とどのように対応するかを **Table 1** に示す。このうち、直線複屈折と直線二色性を示す性質は光学異方性、円複屈折と円二色性を示す性質は光学活性とよばれる。

まず、 $x, y$  方向に対する屈折率と吸収率がそれぞれ異なる試料に偏光面が  $x, y$  の二等分線に一致し、 $z$  方向に伝搬する光が入射する場合を考える。 $x, y, z$  は試料に固定した直交座標系である。この光は試料中では  $x, y$  方向に振動する光に分かれて伝搬し、出射時点で再び合成される。それぞれの光は屈折率が異なることから位相のシフトを生じる。この位相のシフトによって透過光の偏光は **Fig. 1** のようにその楕円率に変化する。また、吸収率にも差があるので、透過光の  $x, y$  方向に振動する偏光の振幅に差が生じる。したがって、試料透過前後では偏光面が **Fig. 2** のように回転する。実際には、直線複屈折と直線二色性が同時に存在し、試料を透過した光は主軸が傾いた楕円偏光となる。厳密には直線複屈折と直線二色性はそれぞれ、楕円率と偏光面の回転角の二つの変数による関数として与えられる。厳密な解法については文献33を参考のこと。

次に、左右の円偏光に対する屈折率と吸収率がそれぞれ異なる物質である光学活性体の試料に直線偏光が透過する場合を考える。**Figure 3(a)** のような直線偏光が試料に入射した場合、左右の円偏光に対する屈折率の差によって、透過光は **Fig. 3(b)** のように傾いた直線偏光となる。このことから円複屈折がある場合、偏光面が回転することが分

Table 1. The optical effect of materials related to polarization are classified into four types

Optical effect		Tensor	Corresponding parameter
Linear birefringence	LB	$\epsilon'$	$n_X - n_Y$
Linear dichroism	LD	$\epsilon''$	$\kappa_X - \kappa_Y$
Circular birefringence	CB	$\gamma'$	$n_R - n_L$
Circular dichroism	CD	$\gamma''$	$\kappa_R - \kappa_L$

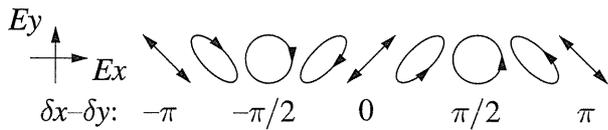


Figure 1. Lissajou's figure to show the state of light polarization composed of two orthogonal linear polarizations,  $E_x$  and  $E_y$ , with a phase difference,  $\delta x - \delta y$ .

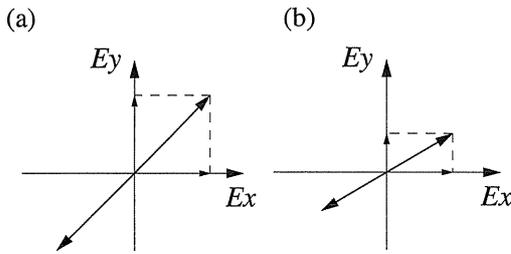


Figure 2. Diagram to show the rotation of light polarization due to the difference of the absorption between for  $x$ - and for  $y$ -polarization. (a) the polarization of the incident beam, and (b) the polarization of the beam transmitted by a sample in which linear dichroism takes place.

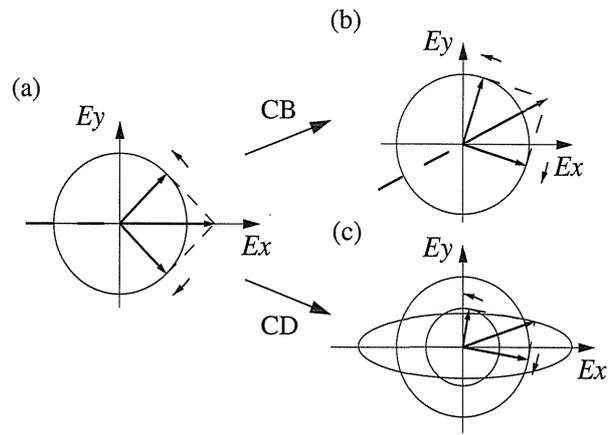


Figure 3. Diagram to show the rotation of light polarization due to circular birefringence and the change in the ellipticity of light polarization due to circular dichroism. (a) A linear polarization is regarded to be the summation of right- and left-handed circular polarization which have equal amplitudes. (b) The light polarization is rotated when the light passes through a sample in which the refractive indices are different for right- and left-handed polarization due to circular birefringence. (c) The linear polarization becomes elliptical when the light passes through a sample in which the absorptions are different for right- and left-handed polarization due to circular dichroism.

かる。また、左右の円偏光に対する吸収率の差によって、透過光は **Fig. 3(c)** のように楕円偏光となる。このことから円二色性がある場合、楕円率が変化することが分かる。実際には、円複屈折と円二色性が同時に存在し、試料を透過した光は主軸が傾いた楕円偏光となる。ただし、光学異方性の場合と異なり、円複屈折は偏光面の回転のみ、円二色性は楕円率のみの関数となる。

このように偏光解析法では、複屈折と二色性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。ところで、屈折率(誘電率)の実部と虚部の間にはクラマース・クロニツヒの関係が成り立つ。偏光解析法では、これら二つの量を得ることができるので、クラマース・クロニツヒの関係式によって測定結果を検証することができる。自然光学効果において、光学活性は一般に光学異方性と比べて小さいため、上記による検証の意義は大き

い。

### 2.2 波長可変型エリプソメーター

波長可変型エリプソメーターの実験配置を **Fig. 4(a)** に示す。ほぼ水平偏光の白色 X 線はシリコンの 4 回のブラッグ反射を与えるチャンネルカット結晶により消光比(垂直偏光成分に対する水平偏光成分の強度比)が計算値で  $10^{10}$  以上の極めて高い直線偏光度の単色 X 線になる。この高い直線偏光度は、測定するエネルギー領域でブラッグ角が  $45^\circ$  の近傍になるように反射面を選んでいるからである。

鉄 K 吸収端 (7112 eV) では 311, コバルト K 吸収端 (7709 eV) では 422, ニッケル K 吸収端 (8333 eV) では 511 の反射指数を与えるシリコン結晶を用いる。しかし、

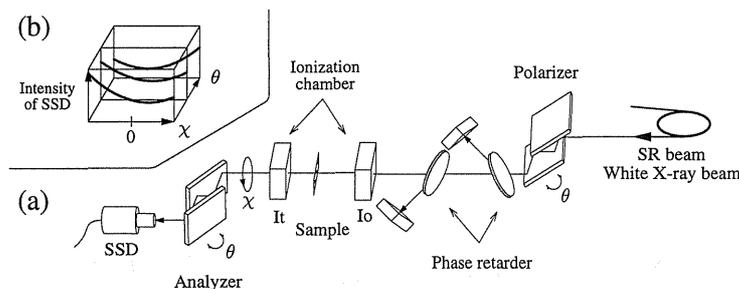


Figure 4. (a) Schematic view of the energy-tunable X-ray ellipsometer. (b) The method of the scan. Rotation and ellipticity of polarization can be obtained from the horizontal and vertical shift respectively, of the bottom position of the intensity curve as a function of  $\chi$ .

通常のチャンネルカット結晶では、ブラッグ角が $45^\circ$ から少しでもずれると、得られる直線偏光度が急激に低下する。そこで、チャンネルカットの二つの反射面を平行配置からわずかにオフセットし、複数回反射をさせることによって、ブラッグ角が $45 \pm 4^\circ$ の範囲でも高い直線偏光度が得られるようにする。このことにより、 $\pm 600$  eVのエネルギー範囲で高い直線偏光度を得ることが可能になる(この値は、4回反射での出力が半分になるようにオフセットをかけた場合に、消光比が $10^6$ 以上となるエネルギー範囲)。このようなX線偏光子はHart-Rodrigues型とよばれる<sup>14)</sup>。

透過型X線移相子は、面方位 $\langle 001 \rangle$ 、厚さ約 $300 \mu\text{m}$ のダイヤモンド結晶である。移相子は111反射を与え、散乱面が水平面から $45^\circ$ 傾いている。これによって、偏光子で生成した直線偏光を任意の楕円率の楕円偏光に変換することができる。

エリプソメーターで直接観測できる量は、偏光面の角度と楕円率の絶対値である。つまり直線偏光を試料に入射した場合、試料透過による楕円率の変化の符号(右回りののか左回りののか)を決定することはできない。そこで、移相子によって、入射X線に試料透過で予測される楕円率の変化より絶対値が大きな符号の分かった楕円率をあらかじめ与える。このことによって、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ができる。

移相子により生成された楕円偏光X線は試料結晶を透過した際、試料の複屈折および二色性により偏光状態が変調され、検光子結晶に入射する。検光子結晶は、偏光子結晶と同様のものである。検光子結晶を偏光子に対してクロスニコルの近傍 $\pm 2^\circ$ の範囲でビーム軸周りに回転させ、検光子後方の検出器(SSD)に入射するX線強度を測定することにより、偏光解析を行う。

測定は、Fig. 4(b)のようにエネルギーをスキャン( $\theta$ スキャン)しながら、検光子をビーム軸周りに回転( $\chi$ )することによって行う。この時、SSDの強度データ $I$ は、次式を用いて非線形最小二乗法により近似を行い、楕円偏光の長軸方向の方位角(偏光面の回転角) $\alpha$ と楕円率 $R$ を求める<sup>15,16)</sup>。

$$I(\chi) = C \left\{ 1 - \frac{1-R^2}{1+R^2} \cos [2(\chi-\alpha)] \right\} \quad (2)$$

ここで、 $C$ は入射強度と試料の吸収に依存する定数である。最小二乗法の際、X線の量子統計を考慮して、測定データに(フォトン数) $^{-1/2}$ の重みをつけて計算する。

移相子結晶のブラッグ条件からのずれ角は、動力学的回折理論による計算に基づいて、一定の楕円率を生成するように制御する。試料の吸収スペクトルは、試料の上流および下流に設置したイオンチェンバーにより測定する。

### 3. X線偏光スイッチング法

偏光解析法と比べて、二色性の測定は比較的容易な吸収スペクトルの測定から求めることができる。直線二色性の測定は、Templeton夫妻<sup>2)</sup>によって偏向電磁石のon-axisの直線偏光を用いて行われた。磁気円二色性の測定は、Schützら<sup>9)</sup>によって偏向電磁石のoff-axisの楕円偏光を用いて行われ、後に楕円偏光マルチポールウィグナーなどの挿入光源が用いられるようになった。これらの場合、後方に置かれた結晶分光器などによって試料に入射するX線の偏光度が低下するという問題がある。また、直線二色性では、試料の回転に伴う試料の厚さムラの影響も生じる。さらに、自然円二色性については、その値が小さいことが予測されることから偏光度の高い円偏光X線を入射する必要がある。また、磁場をスイッチングさせて得られる磁気円二色性と違い、自然円二色性の測定には左右の円偏光のスイッチングが不可欠である。円偏光光源としては楕円偏光マルチポールウィグナーがあるが、左右の円偏光の高速スイッチングが容易ではなく、前述したように後置光学素子による偏光解消によって高い円偏光度を期待することはできない。

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、偏光子で生成した水平偏光を円偏光や垂直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後置光学素子による偏光解消の問題は生じない。ところが、移相子を一枚だけ用いる場合、入射光の角度発散に伴う収差(ここでは光軸収差と呼ぶ)や結晶内のX線のポインティングベクトルのずれに起因する出射ビーム位置の変動という問題が残る。さらに、移相子をビーム軸に挿入したままの水平偏光の生成では、移相子をブラッグ角から十分に離さなければならないので、水平偏光と垂直偏光の高速スイッチングは比較的困難となる。

そこで、これらの問題を解決するために、著者の一人(K. O.)が考案した収差補償型X線移相子を用いた<sup>34)</sup>。収差補償型X線移相子には、二枚の透過型移相子を組み合わせ、光軸収差を補償するタイプと四枚の透過型移相子を組み合わせ、光軸収差と同時に色収差を補償するタイプがある。前者のタイプは、二枚の透過型移相子を、ブラッグ反射がお互いに逆方向になるように配置したものである。この場合、X線のビーム角度広がりに対する第一移相子と第二移相子の位相差の勾配が逆方向となり、光軸収差を相殺することができる。また、第一移相子と第二移相子のポインティング・ベクトルのずれの方向も逆になるので、入射位置と出射位置はほぼ一致する。水平偏光の生成も、第一移相子と第二移相子でつける位相量を逆にすれば、移相子をブラッグ角から十分に離さなくても可能となる。このため、水平偏光と垂直偏光の高速スイッチングも容易に行える。偏光子によって得た水平偏光を移相子によって垂直偏光に変換する評価を行った結果、生成された垂直偏光の直線偏光度は一枚移相子では0.89、二枚移相子で

は0.96, 四枚移相子では0.98であった<sup>34)</sup>(移相子の合計の厚さはすべて約1250  $\mu\text{m}$ である)。円偏光に変換する場合の円偏光度の測定は、現在解析中である。この場合、位相量の勾配が比較的穏やかなところで用いるため、十分に高い円偏光度が得られると期待できる。

円二色性と直線二色性の測定では、高い偏光度が得られ、かつ偏光のスイッチングが容易な収差補償型移相子を用いるのが最適である。

#### 4. 自然光学活性への応用

可視光領域における自然旋光性は1811年のD. F. J. Arago<sup>35)</sup>による発見以来、自然円二色性は1847年のW. Haidinger<sup>36)</sup>による発見以来よく知られている。PasteurやKelvin 卿以来今日までに、溶液物質を中心に膨大な自然旋光性や自然円二色性の研究がなされている。球対称を持つはずの自由原子の旋光性はビスマスやセシウム原子などで検出され、弱電磁相互作用に関するゲージ理論であるワインバーグ・サラム理論を実験的に検証した<sup>37)</sup>。また、赤外、紫外領域にかけても測定されている。微視的には、赤外領域は分子振動間の遷移、可視光—紫外領域は価電子帯—伝導帯間の遷移、紫外領域はリュードベリ遷移に伴う現象として知られている。内殻から価電子帯に遷移するX線領域の自然光学活性においても物理的に興味を持たれるが、最新の物理学辞典の次の記述に見られるように信頼できる報告例はなかった。

「……極めて波長の短い光であるX線に対し、これまでに可視光領域で見られるような光学活性体(振動面の回転をもたらす物質)の存在を確認した報告はない。……」(物理学辞典改訂版, 培風館, 1992年, 「偏光」から)

X線領域の光学活性の研究例は、1978年にM. Hart<sup>38)</sup>の $\text{SiO}_2$ と $\text{CaCO}_3$ の自然旋光性の測定、1981年にM. Hartら<sup>39)</sup>の $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と $\text{SiO}_2$ の自然旋光性の測定、1991年にD. P. Siddonsら<sup>15)</sup>のコバルト錯体の自然旋光性・自然楕円率の測定があげられる。前の二つについては、測定領域が吸収端から離れた波長に固定されていたことから有意なシグナルを得ることはできなかった。後者については、自然旋光性と自然楕円率とのクラマース・クロニッヒの関係式が成り立っていない。このように、X線領域の自然光学活性の研究例は数例あるが、信頼のある測定はなされていない。

そこで、我々が開発したX線エリプソメーターと偏光スイッチング法を用いて、X線領域の自然光学活性を検出することに挑戦した。まず、波長可変型X線エリプソメーターを用いて、X線偏光解析法によって自然旋光性と自然楕円率の同時測定を、次に、波長可変型X線偏光子と光軸収差補償型移相子によって、円偏光スイッチングによる円偏光XAFSによって自然円二色性の測定を試みた。

自然光学活性は一般に自然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<sup>40,41)</sup>。そこで、偏光解析法と円偏光スイッチングによる円偏光XAFSの二つの異なる方法で測定し、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。

#### 4.1 試料

自然光学活性の測定には、硫酸ニッケル六水和物 $\alpha$ 変態 $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を用いた。硫酸ニッケルの水溶液を31.5~53.3°Cで晶出すると、青緑色結晶の $\alpha$ 変態(六水和物・正方晶系)が得られ、53.3°C以上で晶出すると緑色結晶の $\beta$ 変態(六水和物・斜方晶系)が得られる。 $\alpha$ 変態の格子定数は、 $a=6.783 \text{ \AA}$ ,  $c=18.288 \text{ \AA}$ であり、その空間群は、Fig. 5のように左右像の組である $P4_12_12$ 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旋光性や自然円二色性を示すことが知られている<sup>42-44)</sup>。

#### 4.2 自然光学活性

偏光解析法では円二色性を偏光面の回転角として測定すると同時に、円二色性を楕円率の変化として測定することができる。X線偏光解析で得られたニッケルK吸収端近傍の自然旋光性と自然楕円率のスペクトルをFig. 6(a), Fig. 6(b)に示す。自然旋光性(Fig. 6(a))の符号は、下流から見て、電場ベクトルの振動面が反時計回りの方向を正にとった。自然楕円率(Fig. 6(b))では、楕円率が0.01で下流から見て空間の一点における電場ベクトルの振

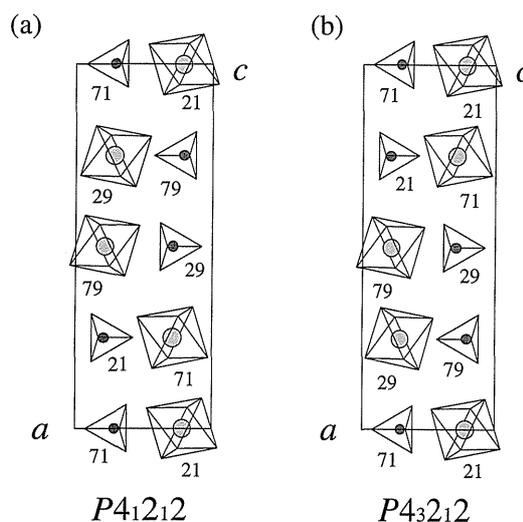


Figure 5. The (010) projections of  $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ((a);  $P4_12_12$ , (b);  $P4_32_12$ ) are shown. Octahedra represent  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]$ , and tetrahedra represent  $\text{SO}_4$ . Positions of Ni (large circles) and S (small circles) along the  $b$ -axis are marked with the numbers in hundredth.

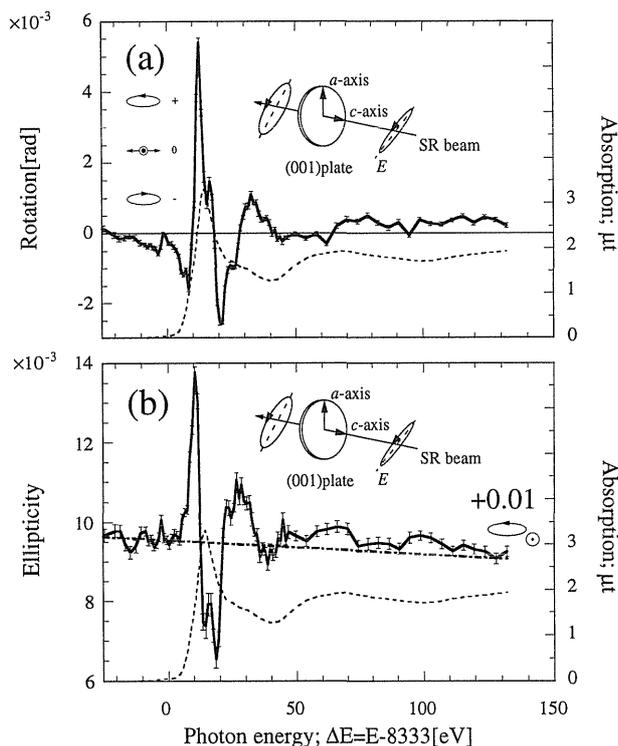


Figure 6. Polarization analysis of X-ray beam transmitted by (001)-oriented plate of an  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O crystal at Ni K-edge. The c-axis of the crystal is aligned in parallel to the X-ray beam. (a) Spectrum of polarization rotation, which corresponds to natural circular birefringence (NCB). (b) Spectrum of polarization ellipticity, which corresponds to natural circular dichroism (NCD). The ellipticity of the incident X-rays is +0.01 (chained line). Dotted curves are averaged absorption spectra.

動面が反時計回りの楕円偏光を試料に入射した（一点鎖線）。したがって、一点鎖線より上側では、試料によって、反時計回りの楕円率が加わり、一点鎖線より下側では、試料によって、時計回りの楕円率が加わったことになる。試料は厚さ約200  $\mu\text{m}$  の(001)板で、測定方位は直線二色性と直線複屈折が生じない光軸方向(c軸)について行った。また、光軸収差補償型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を行った。このスペクトルを Fig. 7(a) ~ (c) に示す。自然円二色性の符号 (Fig. 7) については、下流から見て、空間の一点における電場ベクトルの振動面が反時計回りを左円偏光 ( $l$ )、時計回りを右円偏光 ( $r$ ) とした。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低エネルギー側に現れるピークは、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 軸に対して 90° 面内回転を行った方位についても測定を行い、Fig. 7(b) の様にはほぼ同じスペクトルを得た。このことは、試料の 90° 面内回転によってスペクトル

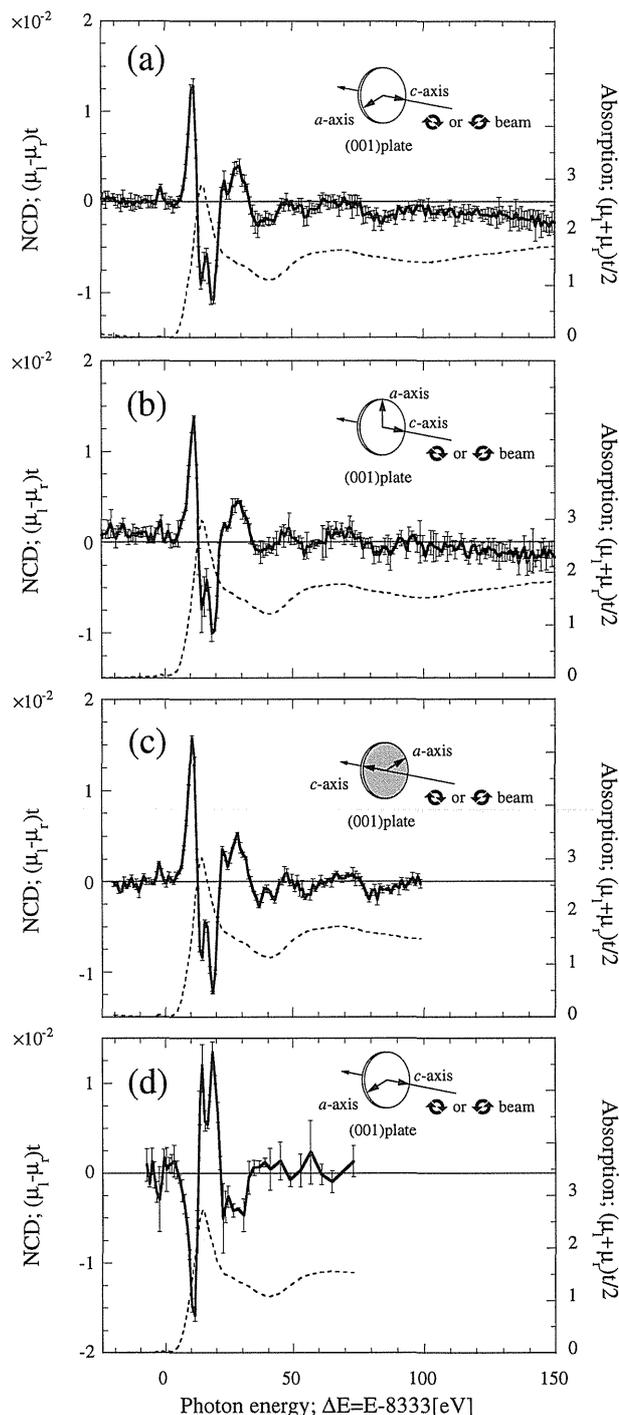


Figure 7. Spectra in (a), (b), (c) are of X-ray NCD of (001)-oriented plate of an  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O crystal at Ni K-edge, which were measured by switching the helicity of circular polarization. Spectrum in (b) was recorded with the crystal rotated around the beam axis by 90°. Spectrum in (c) was recorded with the crystal reversed with respect to the beam direction. Spectrum in (d) is of NCD of the other of enantiomorph crystals. Dotted curves are averaged absorption spectra.

の符号が反転する光学異方性の場合と明らかに異なる。

また、ビーム軸に対して試料を反転させた方位についても測定を行った。その結果、同様なスペクトルを得た

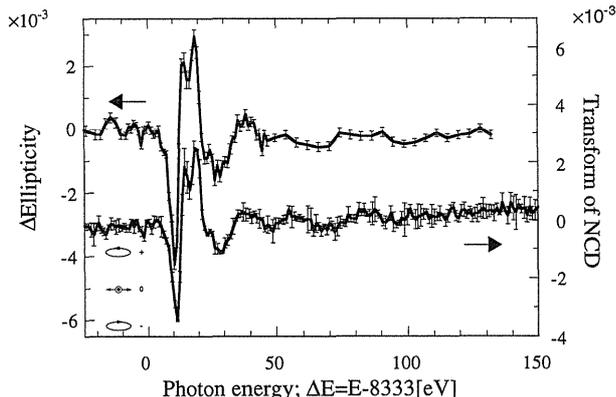


Figure 8. Upper spectrum shows the change in ellipticity of X-ray beam transmitted through the sample, which was measured by polarization analysis. Lower spectrum is obtained from NCD spectrum which was measured by switching the helicity of circular polarization. Both spectra agree with each other.

(Fig. 7(c)). 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からである。

さらに、左右像の対の他方の結晶による自然円二色性を測定し、極性の反転したスペクトルを得た (Fig. 7(d)).

自然楕円率と自然円二色性は等価関係であることを (Fig. 8), 自然旋光性と自然円二色性との間には、クラマース・クロニヒの関係が成り立つことを確認した。このことは、我々が測定した偏光現象は、真の X 線光学活性であることを保証するものである。

### 4.3 自然光学異方性

この試料は光学異方性の性質も持つので、(100)板の自然光学異方性を、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。偏光解析法による偏光面の回転角のスペクトルを Fig. 9(a)に示す。試料は、試料の  $a$  軸がビーム軸と一致するように、かつ  $c$  軸が水平面 (ビームの偏光面) から  $45^\circ$  傾いた配置になるように設置している。直線偏光スイッチングによる直線二色性のスペクトルを Fig. 9(b)に示す。試料は、 $a$  軸がビーム軸と一致するように、かつ  $c$  軸が垂直になるように設置している。この位置から試料をビーム軸まわりに  $90^\circ$  回転させて、 $c$  軸をビームの偏光面と一致させた方位でも測定を行い、Fig. 9(b)を反転させたスペクトルを得た。このことは、光学活性の場合と異なり、試料の  $90^\circ$  回転で  $a$  軸と  $c$  軸が交換したことを意味する。偏光面の回転角と直線二色性のスペクトルは類似しており、自然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ることが分かる。

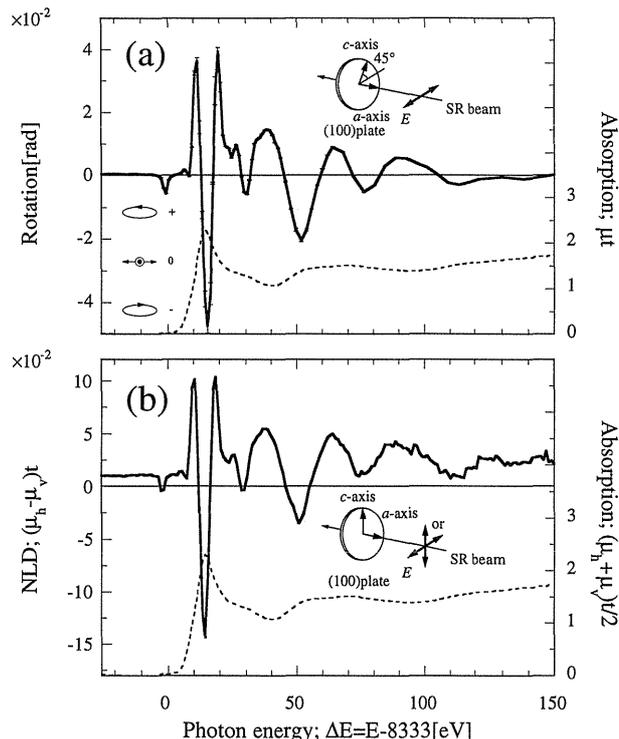


Figure 9. (a) Spectrum of polarization rotation of X-ray beam transmitted through (100)-oriented plate of an  $\alpha$ - $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  crystal at Ni K-edge, which was measured by polarization analysis. (b) X-ray natural linear dichroism (NLD) spectrum of the same crystal, which was measured by switching the helicity of linear polarization. Both spectra agree with each other. Dotted curves show averaged absorption spectra.

## 5. まとめ

我々が開発してきた波長可変型 X 線エリプソメーターを用いて、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、収差補償型 X 線移相子を用いて、円偏光スイッチングを行い自然円二色性を測定することに成功した。さらに、直線偏光スイッチングを行い、高精度な直線二色性を測定することができた。

ところで、つい最近、ESRF の円偏光アンジュレーター Helios-II<sup>45)</sup>を用いて J. Goulon ら<sup>46)</sup>が一軸性の単結晶  $\text{LiIO}_3$  のヨウ素  $L_1 \sim L_3$  吸収端で、Alagna ら<sup>47,48)</sup>が一軸性の単結晶  $\text{Na}_3\text{Nd}(\text{digly})_3 \cdot 2\text{NaBF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  のネオジウム  $L_3$  吸収端で自然円二色性の測定に成功している。

Goulon らの実験では、アンジュレーター自身での円偏光度は 0.92, 分光後の円偏光度は 0.58~0.70 程度である。また、波長スキャンの方法は、波長毎に円偏光のスイッチングを行うのではなく、左右の円偏光のどちらかに固定した波長スキャンによって測定している。

この方法に対して、我々の収差補償型 X 線移相子を用いた方法では、少なくとも 0.96 以上の円偏光度で、波長毎の円偏光のスイッチングによって高精度な自然円二色性を測定した。さらに、X 線エリプソメーターを用いて自然

旋光性と自然楕円率も測定した。自然旋光性と自然楕円率、自然旋光性と自然円二色性との間には、クラマース・クロニッヒの関係式が、自然楕円率と自然円二色性との間には、等価関係が成り立つことを検証した。これは、我々の測定結果は高い信頼性を有していることを意味する。前述したように誤差やノイズが入り込む可能性の高い自然光学活性の測定では、このような検証は重要である。

X線自然光学活性の解釈については、1990年にJ. Goulon<sup>49)</sup>によって基礎的な検討が、1994年に自然円二色性の理論的予測がB. Stewart<sup>50)</sup>によってなされている。最近では、1998年にNatoliら<sup>51)</sup>がX線自然円二色性の計算方法を導き、J. GoulonらによるLiIO<sub>3</sub>の実験結果と比較を行った。また、1999年に奥村ら<sup>52)</sup>はタイトバインディング近似によってX線自然光学活性の計算を行った。このようにX線自然光学活性に関する理論は、現在、構築されつつある。X線磁気円二色性の手法は、その理論の確立により、有用性が広く認識されるようになった。それと同様に、X線自然光学活性の手法は、今後理論面での進展が強く望まれ、ここで述べたX線計測技術の発展とあいまって、X線自然光学活性の研究が発展することが期待される。

## 6. 今後の展望

今回、自然光学活性を測定した硫酸ニッケルのような、対称性が高い一軸性の結晶では、光学軸をビーム軸に一致させることによって、自然光学活性の測定が可能である。しかしながら、光学軸がビーム軸とわずかずれてしまうと、一桁以上大きな自然光学異方性の影響が入り込んでしまう。このため、自然光学活性の測定は困難になる。可視光領域では、HAUP (High Accuracy Universal Polarimeter) と呼ばれる二次元スキヤン (偏光子の回転・検光子の回転) を用いた偏光解析法が開発されている<sup>53)</sup>。この手法を用いると、結晶の対称性に関わらず、光学活性と光学異方性の同時測定を行うことができる。そこで、X線エリプソメーターにこのHAUPの解析手法を取り入れることによって、結晶の対称性に関わらず、円屈折と円二色性の精密測定が可能な装置の開発を計画している。これによって、結晶の対称性に制限されずに、X線偏光解析を行うことができる。また、測定精度の向上によって、シグナルが極めて小さいことが予想されるX線領域での自由原子による旋光性 (弱電理論に基づく左右非対称) の検出を目指している。

本稿で紹介した研究は、X線偏光解析法とX線偏光スウィッチング法を用いたスペクトロスコーピックな研究である。現在、これにイメージングの手法を取り入れたX線偏光顕微鏡の開発を行っている。最近、偏光子、収差補償型移相子、CCD検出器から構成される差分型X線偏光顕微鏡を開発し、直線二色性と磁気円二色性の偏光イメージングに成功している<sup>54)</sup>。また、ゴニオメトリーの手法を

取り入れて試料からの任意の反射の偏光解析が可能なユニバーサルX線エリプソメーターの開発を行っている。ユニバーサルX線エリプソメーターでは、サイトを特定した原子列の異方性に関する情報を得ることが可能なため、物質構造、特に結晶の構造異方性と磁性の研究に対して強力な武器になる。

X線偏光解析法は、放射光X線の強度、連続波長、偏光性の特性を十分に利用することによって、はじめて可能になる手法であり、今後、その応用実験を開拓していきたいと考えている。

## 謝辞

飯田厚夫教授 (PF)、河田洋助教授 (PF)、平野馨一助手 (PF)、野村昌治教授 (PF) には、実験に関して色々有益な助言を頂きました。榊原幸則氏 (高エネ研工作センター) には、実験装置の製作や工作に関する助言を頂きました。城健男教授 (広島大)、奥谷真氏 (広島大)、小出常晴助教授 (PF)、柳下明教授 (PF) には実験データに関して有意義な議論をして頂きました。この場を借りて、心より感謝を申し上げます。

本研究は、PFの共同利用実験課題 (No. 97G-179) として行われた。

## 参考文献

- 1) G. Molire: *Ann Phys.* **35**, 297 (1939).
- 2) D. H. Templeton and L. K. Templeton: *Acta Cryst. A* **36**, 237 (1980).
- 3) V. E. Dmitrienko: *Acta Cryst. A* **39**, 29 (1983).
- 4) E. Tsuji, T. Krurasawa, I. Yazawa, H. Katoh, N. Momozawa, K. Ishida and S. Kishimoto: *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 610 (1996).
- 5) T. Nagano, J. Kokubun, I. Yazawa, T. Krurasawa, M. Kuribayashi, E. Tsuji, K. Ishida, S. Sasaki, T. Mori, S. Kishimoto and Y. Murakami: *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 3060 (1996).
- 6) 石田興太郎: *日本結晶学会誌* **39**, 54 (1997).
- 7) Y. Murakami, H. Kawada, H. Kawata, M. Tanaka, T. Arima, Y. Moritomo and Y. Tokura: *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1932 (1998).
- 8) 村上洋一, 川田 肇, 田中雅彦, 小山一郎, 河田 洋, 有馬考尚, 守 友浩, 十倉好紀: *日本放射光学会誌* **11**, 30 (1998).
- 9) Schutz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm and G. Materlik: *Phys. Rev. Lett.* **58**, 737 (1987).
- 10) K. Namikawa, M. Ando, T. Nakajima and H. Kawata: *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 4099 (1985).
- 11) K. Mori, K. Namikawa, Y. Koyama and M. Ando: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** Suppl 32-2, 323 (1993).
- 12) K. Mori, K. Namikawa, Y. Funahashi, Y. Higashi and M. Ando: *Rev. Sci. Instrum.* **64**, 1825 (1993).
- 13) H. Kawata, T. Iwazumi, N. Shiotani and F. Ito: *Resonant Anomalous X-ray Scattering, Theory and Applications*, edited by G. Materlik, C. J. Sparks and K. Fischer (North-Holland, Amsterdam, 1994).
- 14) M. Hart and A. R. D. Rodrigues: *Philos. Mag.* **B 40**, 149 (1979).
- 15) D. P. Siddons, M. Hart, Y. Amemiya and J. B. Hastings:

- Phys. Rev. Lett. **64**, 1967 (1990).
- 16) M. Hart, D. P. Siddons, Y. Amemiya and V. Stojanoff: Rev. Sci. Instrum. **62**, 2540 (1991).
  - 17) K. Hirano, K. Kanzaki, M. Mikami, M. Miura, K. Tamasaku, T. Ishikawa and S. Kikuta: J. Appl. Cryst. **25**, 531 (1992).
  - 18) K. Hirano, T. Ishikawa, S. Koreeda, K. Fuchigami, K. Kanzaki and S. Kikuta: Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 1209 (1992).
  - 19) K. Hirano, T. Ishikawa and S. Kikuta: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. **A 336**, 343 (1993).
  - 20) K. Hirano, I. Nakamura, M. Mizutani, T. Ishikawa and S. Kikuta: Jpn. J. Appl. Phys. **33**, L689 (1994).
  - 21) K. Hirano, T. Ishikawa and S. Kikuta: Rev. Sci. Instrum. **66**, 1604 (1995).
  - 22) 伊藤正久: 日本結晶学会誌 **39**, 60 (1997).
  - 23) M. Ito and K. Hirano: J. Phys. Condens. Matter **9**, L613 (1997).
  - 24) C. Giles, C. Malgrange, J. Goulon, F. de Bergevin and C. Vettier: J. Appl. Cryst. **27**, 232 (1994).
  - 25) K. Hirano and M. Maruyama: Jpn. J. Appl. Phys. **36**, L1272 (1997).
  - 26) M. Suzuki, N. Kawamura, M. Mizumaki, A. Urata, H. Maruyama, S. Goto and T. Ishikawa: Jpn. J. Appl. Phys. **37**, L1488 (1998).
  - 27) 小口拓世: 総合研究大学院大学博士論文 (1995).
  - 28) K. Okitsu, T. Oguchi, H. Maruyama and Y. Amemiya: SPIE Vol. **2873**, 100 (1996).
  - 29) K. Okitsu, T. Oguchi, H. Maruyama and Y. Amemiya: J. Synchrotron Rad. **5**, 995 (1998).
  - 30) K. Okitsu, Y. Ueji, T. Oguchi, Y. Hasegawa, Y. Ohashi and Y. Amemiya: J. Synchrotron Rad. **5**, 1055 (1998).
  - 31) K. Okitsu: Doctoral thesis, The Graduate University of Advanced Studies (1996).
  - 32) Y. Hasegawa, Y. Ueji, K. Okitsu, J. M. Ablett, D. P. Siddons and Y. Amemiya: J. Synchrotron Rad. **5**, 738 (1998).
  - 33) 沖津康平, 上工地義徳, 小口拓世, 圓山 裕, 長谷川祐司, 雨宮慶幸: 日本結晶学会誌 **38**, 341 (1998).
  - 34) K. Okitsu, Y. Ueji, K. Sato and Y. Amemiya: in preparation.
  - 35) F. J. Arago: Oeuvres completes **10**, 36 (1812).
  - 36) W. Haidinger: Ann. Physik **70**, 531 (1847).
  - 37) M. A. Bouchiat and L. Pottier: Scientific American **250**, 6 (1984).
  - 38) M. Hart: Philos. Mag. B **38**, 41 (1978).
  - 39) M. Hart and A. R. D. Rodrigues: Philos. Mag. **B 43**, 321 (1981).
  - 40) 神藤洋爾: 分光研究 **34**, 154 (1985).
  - 41) 神藤洋爾: 分光研究 **34**, 215 (1985).
  - 42) N. Underwood, F. G. Slack and E. B. Nelson: Phys. Rev. **54**, 355 (1938).
  - 43) L. R. Ingersoll: Phys. Rev. **57**, 1145 (1940).
  - 44) K. Stadnicka: Acta Cryst. **B 43**, 319 (1987).
  - 45) J. Goulon, A. Rogalev, C. Gauthier, C. Goulon-Ginet, S. Paste, R. Signorato, C. Neumann, L. Varga and C. Malgrange: J. Synchrotron Rad. **5**, 232 (1998).
  - 46) J. Goulon, C. Goulon, A. Rogalev, V. Gotte, C. Malgrange, C. Brouder and C. R. Natoli: J. Chem. Phys. **108**, 6394 (1998).
  - 47) L. Alagna, J. Goulon, C. Goulon-Ginet, R. D. Peacock, S. Turchini, A. Rogalev, B. Stewart and S. Turchini: J. Phys. IV colloque (Paris) **7**, C2-463 (1997).
  - 48) L. Alagna, T. Prosperi, S. Turchini, J. Goulon, A. Rogalev, C. Goulon-Ginet, C. R. Natoli, R. D. Peacock and B. Stewart: Phys. Rev. Lett. **64**, 4799 (1998).
  - 49) J. Goulon: Rayonnement synchrotron polarisé électrons polarisés et magnétisme: applications à l'étude des surfaces, interfaces et molécules: Mittelwihl (Haut-Rhin), 12-18 mars 1989, editeurs: E. Beaurepaire, B. Carriere and J. P. Kappler (IPCMS, Strasbourg, 1989).
  - 50) B. Stewart: J. Phys. IV colloque (Paris) **4**, C9-179 (1994).
  - 51) C. R. Natoli, Ch. Brouder, Ph. Saintavit, J. Goulon, C. Goulon-Ginet and A. Rogalev: Eur. Phys. J. **B 4**, 1 (1998).
  - 52) M. Okutani, T. Jo and P. Carra: J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 3191 (1999).
  - 53) J. Kobayashi and Y. Uesu: J. Appl. Cryst. **16**, 204 (1983).
  - 54) K. Sato, Y. Ueji, K. Okitsu and Y. Amemiya: in preparation.