



## 光と物質の相互作用—X

# 光 学 活 性

小 林 謙 三

早稲田大学理工学部応用物理学教室 〒160 東京都新宿区大久保 3-4-1

(1988年6月11日受理)

**Interaction of Light with Matter—X**

**Optical Activity**

Jinzo KOBAYASHI

Department of Applied Physics, Waseda University,  
3-4-1, Ohkubo, Shinjuku-ku, Tokyo 160

### 1. はじめに

物質の光学活性の現象は19世紀初葉に Arago<sup>1)</sup> によって発見された。そしてそれが立体化学の概念を導入する基礎となったことはよく知られている。しかしながら物理学においては、その物質研究の対象が、主として凝聚物質であるため、光学的異方性は複屈折が支配的であり、旋光能を測定すること自体きわめて困難なことであった。旋光能に関する測定法が提案され、実際に試みられたが応用性と信頼性のある方法は最近に至るまで発見されなかつたのである。したがって旋光能の起源に關し、Drude<sup>2)</sup>, Born<sup>3)</sup>, Kuhn<sup>4)</sup>, Ramachandran<sup>5)</sup>らの重要な理論的研究はなされたが、それらを実験的に展開し、さらに物理研究、あるいは実用に應用する途はまったく開かれなかつたのである。事実、結晶の右旋性、左旋性を論ずることすら、現在も正確に行なうことは難しいのである。このような状況であったから、結晶の旋光能に関する科学的関心は低く、それは結晶光学における一つの特殊な現象にすぎないものと思われがちであった。

旋光能は電子分極率テンソルの反対称成分が存在するときに必ず発生するもので、特殊な現象ではない。複屈折と同じように、多くの結晶に存在する一般的な現象である。実験的には、きわめて測定が困難なものであったが、最近筆者<sup>6)</sup>はハウプ (HAUP, high accuracy universal polarimeter の略) と称する新しい結晶旋光能

測定法および装置を開発した。これは三斜、単斜晶系を含むすべての対称の結晶について、あらゆる旋回テンソル成分の測定を可能にするものである。本装置の出現によって、光学活性に関する、あるいはそれを應用する新しい結晶光学の分野の研究が可能となり、発展が期待されることとなつた。本講では、この古くて新しい科学である光学活性について、物質との相互作用を中心に概観し、さらに最近の応用についてふれることとする。

### 2. 光学活性の現象論

光学活性は分子の集合体の電子分極率を一般的に取り扱うとき必然的に存在する現象である。いま分子の集合体 (たとえば結晶) へ光の電磁波が入射するとしよう。簡単のために、その中の分子にかかる局所電場は電磁波の電場  $\mathbf{E}$  と等しいと仮定すると、単位体積に  $N$  個の分子を含む系では  $\mathbf{P}$  で表わされる電気分極が発生する。このとき電気分極率テンソルを  $[\eta]$  とすると  $\mathbf{P}$  と  $\mathbf{E}$  の関係は、

$$P_k = \eta_{kl} E_l^* \quad (1)$$

で表わされる<sup>\*1</sup>。 $\eta_{kl}$  は光の振動数の関数のみならず、分子の構造を反映する可能性がある。 $\eta_{kl}$  のような2階テンソル量は、一般に対称成分  $s_{kl}$  と反対称成分  $a_{kl}$  の和で表わされる。それらは

<sup>\*1</sup> 本講義のII「光と固体」におけると同様に、ダミー添字光による表式法を採用している (17卷2号4頁(63)式参照)。

$$\begin{aligned}s_{kl} &= 1/2(\eta_{kl} + \eta_{lk}) = s_{lk}, \\ a_{kl} &= 1/2(\eta_{kl} - \eta_{lk}) = -a_{lk}\end{aligned}\quad (2)$$

として求められる。 (1) 式において  $\mathbf{E}$  は一般に複素数であるから  $[\eta]$  も複素数となり、  $\mathbf{P}$  の位相は  $\mathbf{E}$  の位相と一致しない。いま物質系を光が通過するとき、光が吸収されないとすると、  $\eta_{kl} = \eta'_{kl} + i\eta''_{kl}$  ( $\eta'_{kl}$ ,  $\eta''_{kl}$  は実数) はエルミート形式をとり

$$\eta_{lk} = \eta^*_{kl} \quad (3)$$

となる。そのとき (2), (3) 式より

$$\begin{aligned}s_{kl} &= \eta'_{kl} \\ a_{kl} &= i\eta''_{kl}\end{aligned}\quad (4)$$

となる。 $s_{kl}$  はテンソル二次曲面によって表わされるから、その主軸を座標軸  $(x, y, z)$  にとると、  $s_{kl}$  を表わすマトリクスは 3 種の対角成分  $(S_x, S_y, S_z)$  のみによって表わされる。これに対して  $a_{kl}$  のマトリクスは対角成分が存在しないから、テンソル二次曲面で表わすことはできない。すなわち  $\eta''_{kl}$  は一つの軸性ベクトル成分なのである。それを  $\rho(\rho_x, \rho_y, \rho_z)$  とすると、

$$\rho_x = \eta''_{yz}, \rho_y = \eta''_{zx}, \rho_z = \eta''_{xy} \quad (5)$$

これらの性質を用いると、(1) 式は前述の座標系において、

$$P_x = S_x E_x + i(\rho \times \mathbf{E})_x \quad (6)$$

と表わすことができる。あるいは一般に電気変位  $\mathbf{D}$  と  $\mathbf{E}$  との関係は、

$$D_x = \varepsilon_x E_x + i(\mathbf{G} \times \mathbf{E})_x \quad (7)$$

あるいは

$$\mathbf{D} = [\varepsilon] \mathbf{E} + i(\mathbf{G} \times \mathbf{E})$$

と表わすことができる。ここで  $[\varepsilon]$  は誘電率テンソルの対称部分、  $\mathbf{G}(G_x, G_y, G_z)$  はその反対称部分で、旋回ベクトルとよばれる軸性ベクトルである。

このように一般的な物質方程式は (7) 式で表わされることがわかった。そこで電流のない領域の Maxwell の方程式、

$$\mathbf{D} = n^2 \{ \mathbf{E} - \mathbf{s} \cdot \mathbf{E} \} \quad (8)$$

に (7) を代入してみよう。ここで  $\mathbf{s}$  は光の平面波の波面法線（単位ベクトル）、 $n$  は屈折率である。その結果、

$$\begin{aligned}E_x \{ \varepsilon_x - (1 - s_x)^2 n^2 \} + E_y \{ n^2 s_x s_y - iG_x \} \\ + E_z \{ n^2 s_x s_z + iG_y \} = 0\end{aligned}\quad (9)$$

などを得る。これらの連立方程式より得られる永年方程式は、 $n^2$  に対する 2 次方程式である。

$$\begin{aligned}n^4 (\varepsilon_x s_x^2 + \varepsilon_y s_y^2 + \varepsilon_z s_z^2) - n^2 \{ \varepsilon_y \varepsilon_z (s_y^2 + s_z^2) \\ + \varepsilon_x \varepsilon_z (s_x^2 + s_z^2) - \varepsilon_x \varepsilon_y (s_x^2 + s_y^2) - (\mathbf{s} \times \mathbf{G})^2 \} \\ + \varepsilon_x \varepsilon_y \varepsilon_z - (\varepsilon_x G_x^2 + \varepsilon_y G_y^2 + \varepsilon_z G_z^2) = 0\end{aligned}\quad (10)$$

ここでもし  $\mathbf{G} = 0$  とすれば、屈折率  $n_0^2$  に関する Fresnel の方程式となる。

$$\frac{s_x^2}{1/n_0^2 - 1/\varepsilon_x} + \frac{s_y^2}{1/n_0^2 - 1/\varepsilon_y} + \frac{s_z^2}{1/n_0^2 - 1/\varepsilon_z} = 0 \quad (11)$$

この解として  $n_0^2$  は 2 根  $n_0'^2$  および  $n_0''^2$  をもつ。これに対して (10) 式は

$$(n^2 - n_0'^2)(n^2 - n_0''^2) = G^2 \quad (12)$$

の形となり、旋回とよばれるパラメータ  $G$  により、  $n_0'$ ,  $n_0''$  よりわずかに変化した  $n^2$  の 2 根が得られることとなる。ここで

$$G^2 = \frac{\varepsilon_x G_x^2 + \varepsilon_y G_y^2 + \varepsilon_z G_z^2 - n^2 (\mathbf{s} \times \mathbf{G})^2}{(\varepsilon_x s_x^2 + \varepsilon_y s_y^2 + \varepsilon_z s_z^2)} \quad (13)$$

であるが複屈折を無視して  $\varepsilon_x = \varepsilon_y = \varepsilon_z = n^2$  とすれば、

$$G^2 = \frac{n^2 |\mathbf{G}|^2 - n^2 |\mathbf{s}|^2 |\mathbf{G}|^2 \sin^2 \theta}{n^2 |\mathbf{s}|^2} = \frac{|\mathbf{G}|^2 (1 - |\mathbf{s}|^2 \sin^2 \theta)}{|\mathbf{s}|^2} \quad (14)$$

となるから

$$G = \mathbf{s} \cdot \mathbf{G} \quad (14)$$

と表わすことができる。そして (12) 式の根として、  $n_0'^2 > n_0''^2$  の場合には、

$$\begin{aligned}n_1^2 &= (1/2) \{ n_0'^2 + n_0''^2 + \sqrt{(n_0'^2 - n_0''^2)^2 + 4 G^2} \} \\ n_2^2 &= (1/2) \{ n_0'^2 + n_0''^2 - \sqrt{(n_0'^2 - n_0''^2)^2 + 4 G^2} \}\end{aligned}\quad (15)$$

が得られる。

さて、 $\mathbf{G} \neq 0$  の物質に  $\mathbf{s}$  で表わされる直線偏光波が入射するとき、物質中をどのような波が伝播するかについては、多少複雑な計算が必要である。ここでは計算過程を省略し、結果のみを述べることとする。直線偏光は結晶に入ると、二つの互いに主軸が直交する楕円偏光波に分かれて進行する。両楕円偏光の楕円率  $k$  は等しく、回転は逆向きである。また楕円の主軸は Fresnel の式より導かれる二つの直線偏光波の偏光方向と同じである。これら楕円偏光波は異なる速度で進行し、それらの屈折率が (15) 式で与えられるのである。両楕円偏光波が結晶を通過し終るときには両波の間に位相差  $\Delta$  が生ずる。それは結晶の厚さを単位の長さにとると、

$$\Delta = (2\pi/\lambda_0)(n_1 - n_2) \quad (16)$$

で与えられる。ここで  $\lambda_0$  は真空中での光の波長である。

(12) 式は  $n^2$  に対する 2 次元方程式であるから 2 根の和と積はそれぞれ

$$n_1^2 + n_2^2 = n_0'^2 + n_0''^2, \quad n_1^2 n_2^2 = n_0'^2 n_0''^2 - G^2$$

であることを用いると

$$(n_1 - n_2)^2 = n_0'^2 + n_0''^2 - 2\sqrt{n_0'^2 n_0''^2 - G^2}$$

となる。 $G \ll n_0' n_0''$  であるから、近似的に

$$\Delta^2 = (4\pi^2/\lambda_0^2) \{ (n_0' - n_0'')^2 + G^2 / n_0' n_0'' \} \quad (17)$$

と書くことができる。ここで  $\bar{n} = \sqrt{n_0' n_0''}$  とおくと (17) 式は

$$\Delta^2 = \delta^2 + (2\rho)^2 \quad (18)$$

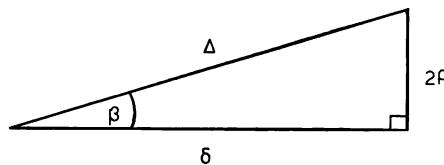


図1 光学活性をもつ物質の位相差  $\Delta$  と、複屈折  $\rho$  および旋回  $\beta$  との関係

と表わすことができる。ここで

$$\delta = 2\pi(n_0' - n_0'')/\lambda_0, \rho = \pi G/\lambda_0 \bar{n} \quad (19)$$

である。(18)式は  $\Delta$  が旋回のないときの位相差  $\delta$  と、複屈折がなく、旋回のみによる位相差  $\rho$  とが図1のようにベクトル和となることを示す。 $k$  はこの図の  $\beta$  角を用いると、

$$k = \tan(\beta/2) \quad (20)$$

として与えられる。もし直線偏光波が物質の光軸に平行に入射するときは、 $\delta = 0$  であるから、(20)式より  $k = 1$  となり両梢円偏光波はともに円偏光波となる。結晶を射出する光は再び直線偏光波となり、それは入射する前と比べて分極方向が(19)式の  $\rho$  の角度だけ回転することになる。しかしながら、 $k$  は光軸より離れると急激に減少し、ほとんど常に  $10^{-3}$  ラディアンほどの小さい値である。したがって旋光能測定とは  $\Delta$  を実測して、このように小さい  $\beta$  のもとで、 $\delta$  と  $2\rho$  とを分離する作業である。このような実験がいかに難しいかが理解されるであろう。

ここで実験について少し触れておく。結晶の光軸以外の方向の旋回テンソルの測定は水晶について1934年、および1935年に Szivessy<sup>7)</sup>、および Bruhat<sup>8)</sup> によって、はじめて成功した。しかしそれ以後、多くの結晶について測定が試みられ、とくに旋光能測定の一般的方法の発見について多くの提案がなされたが、最近に至るまで成功に到らなかった。既述のように筆者<sup>6)</sup>は1983年にハウプ法という一般的方法およびそれに基づく装置の試作に成功した。そしてさらに偏光器を用いるすべてのポラリメトリーに必然的に導入される系統誤差を解明し、それによってハウプ法の正確度を一段と向上させる理論を完成した<sup>9,10)</sup>。かくして現在では正確な旋光能測定がすべての結晶について可能となっている。上記の Szivessy<sup>7)</sup> は自己の測定に対する正確度の評価ができなかつたが、筆者らはハウプを使用して水晶の旋光能測定を行ない、彼らの結果が確かに正しいことを明らかにすることができた。図2は筆者らの測定による左旋性水晶の旋回曲面の断面図を示す。白いまゆ形は負の旋回、黒のトロイド面は正の旋回を示し、光軸より  $57^{\circ}04'$  の方

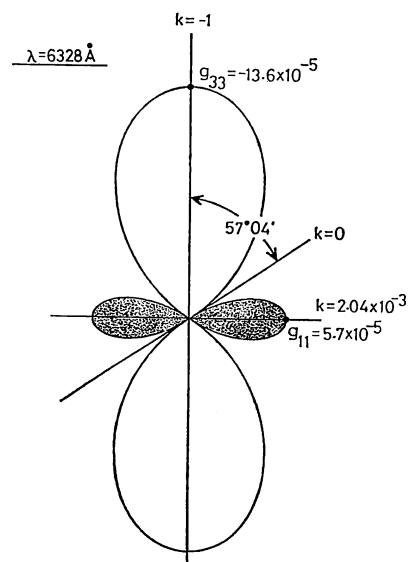


図2 左旋性水晶の旋回曲面の断面図

向で光学活性が失われることが示されている。

以上の記述をまとめると、分子の集合系に旋光能が発生する理由は、現象論としては物質方程式に  $G$  が存在するということにつきるのである。したがってミクロの立場から、どのように  $G$  が発生するかが次の問題となる。

### 3. 旋光能発生の起因

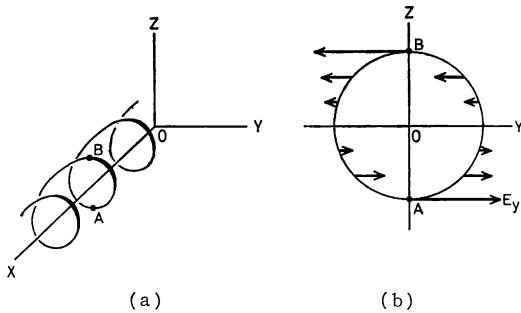
これから旋光能の起因について考案を加えてゆくが、その第一歩として分子の集合系が旋光能を発生させるための簡単なモデルを考えてみよう。分子に含まれる電子のうち、ある特定の電子は固有振動数  $\omega_0$  をもって調和振動をするように分子に固定されているとする。そして他の電子はここで考慮しないことにする。このような電子は1分子に  $n$  個存在し、分子は集合して固体をなしでいると仮定する。このような系に  $E = E_0 \exp(-i\omega t)$  で表わされる電場を伴う電磁波が入射すると、これらの電子は強制振動を起こす。もし1個の分子の全体にわたって電場の強さが一定であれば、どの電子についても運動の方程式は、たとえば  $x$  方向について、

$$m \left( \frac{d^2x}{dt^2} + \omega_0^2 x \right) = -eE_x = -eE_0 \exp(-i\omega t) \quad (21)$$

と書ける。ここで、 $x$  は電子の変位、 $m$ 、 $e$  はその質量および電荷量である。そこで  $x$  は

$$x = -eE_x/m(\omega_0^2 - \omega^2) \quad (22)$$

となり、単位体積中に  $N$  個の分子があるときは、 $x$  方向の分極  $P_x$  は

図3 らせん構造と不均一な電場  $E_y$  との関係

$$P_x = -eNnx = e^2NnE_x/m(\omega_0^2 - \omega^2) \quad (23)$$

と表わされる。

さて、ここでこの系における電子の運動について一つの仮定を設けてみよう。それは電子の変位がらせん状の道筋を通るように規制されているとするのである。たとえば図3に示すように右回りの“らせん”が、 $x$ 方向に平行に存在するとする。これに電場  $\mathbf{E}(E_x, E_y, E_z)$  が加えられると、らせんに沿って動く電子にかかる  $x$  方向の力は、 $-eE_x$  のみでなく、 $E_y, E_z$  によっても生ずることに注意する。いま  $E_y$  について調べると、らせんの下方部にある電子、たとえば、図4(a)のA点の電子に  $E_y$  がかかると、 $x$  の正の方向に力が生ずる。しかしながら、上方にあるB点の電子には、 $E_y$  によって  $x$  の負の方向の力が生ずる。したがって、下方部における力と打ち消し合って、結局  $x$  方向の力は生じないであろう。そこでいま  $E_y$  がらせんの1周期の範囲内で変化するとしてみよう。この変化はきわめて小さいであろうから、 $z$  に比例するとしてよい。そこで  $-dE_y/dz$  がゼロでないとすれば、図4(b)に模式的に描かれたような電界  $E_y$  が存在し、電子には常に  $x$  方向の力が働くことになる。同じ理由により  $dE_z/dy$  がゼロでない  $E_z$  によって、やはり  $x$  方向に力が働く。したがって  $x$  方向に関する運動の方程式は

$$m\left(\frac{d^2x}{dt^2} + \omega_0^2 x\right) = -e\left(E_x + k\left(\frac{\partial E_y}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial y}\right)\right) \quad (24)$$

となり、(23)式に対応して、

$$P_x = \{e^2Nn/m(\omega_0^2 - \omega^2)\} \{E_x + k(\text{curl } \mathbf{E})_x\} \quad (25)$$

と表わされることとなる。また、この関係に対応して、 $\mathbf{D}$  と  $\mathbf{E}$  との関係は一般に

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} + g \text{curl } \mathbf{E} \quad (26)$$

と書けることとなる。

さて(26)式の関係が生ずるのには次の二つの条件が必要であった。(1)電子の変位に関する限り、分子はらせんをなす。(2)このらせんの範囲内で電場が位置によっ

て変わる。この結果、導出された(26)式を変形してみよう。まず次の関係

$$\text{curl } \mathbf{E} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}, \quad \mathbf{H} = \mathbf{s} \times \mathbf{E} \quad (27)$$

があり、さらに振動する場の方程式では  $\partial/\partial t$  の演算子は  $i\omega$  をかけることと同値であることを用いると、

$$\text{curl } \mathbf{E} = i \frac{\omega}{c} (\mathbf{s} \times \mathbf{E}) = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}$$

となり、(26)式は

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} + ig(\omega/c)(\mathbf{s} \times \mathbf{E}) \quad (28)$$

となる。いま

$$g(\omega/c)\mathbf{s} = \mathbf{G} \quad (29)$$

とおけば

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} + i(\mathbf{G} \times \mathbf{E})$$

となり(7)式とまったく同じ関係が得られ、この系は光学活性であることがわかる。直観的に感じられるように、分子がらせん構造をなすと、確かに光学活性を生ずる可能性があるのである。

#### 4. 光学活性の量子力学的取扱い

分子の集合系の光学活性の起因を量子力学的に取り扱うことも可能である。いま1個の分子の基底状態における定常状態の波動関数を  $\Psi^0$  とすれば、分子のシュレディンガー方程式はハミルトニアン  $\mathcal{H}^0$  を用いて、

$$\mathcal{H}^0 \Psi^0 = i\hbar \frac{\partial \Psi^0}{\partial t} \quad (30)$$

と書き表わされる。実際の分子では、 $\Psi^0$  は種々の固有値  $E_n$  をもち、それらの定常状態の固有関数は、位置  $\mathbf{r}$  および  $t$  の関数として  $\Psi_n^0(\mathbf{r}, t) = \psi_n^0(\mathbf{r}) \exp \{-i(E_n/\hbar)t\}$  と表わされる。

この系に光の電磁波が入射すると、電子との相互作用のため摂動が発生し、ハミルトニアン  $\mathcal{H} = \mathcal{H}^0 + \mathcal{H}'$  による運動方程式は

$$\mathcal{H} \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (31)$$

となる。この解を得るために、 $\Psi$  を定常状態の固有関数によって展開する。

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n c_n \Psi_n^0(\mathbf{r}, t) \quad (32)$$

ここで  $c_n$  は  $t$  の関数で次の同次微分方程式を解いて得られる。

$$\frac{dc_m}{dt} = \frac{i}{\hbar} \sum_n c_n \int \Psi_m^0 * \mathcal{H}' \Psi_n^0 d\tau \quad (33)$$

さて、ここで電子のように質量  $m$ 、電荷  $e$  をもつ1個の荷電粒子のハミルトニアン  $\mathcal{H}$  を求めることが必要である。そこで、計算を都合よくするために、ベクトル

ポテンシャル  $\mathbf{A}$ , およびスカラポテンシャル  $\varphi$  を用いると

$$\mathcal{H} = (1/2m) [\{p_x - (e/c)A_x\}^2 + \{p_y - (e/c)A_y\}^2 + \{p_z - (e/c)A_z\}^2] \quad (34)$$

と表わすことができる。ただし,  $p_z = m(dx/dt) + (e/c)A_z$  などである。この結果を用いると, 内部ポテンシャル  $V$  をもつ荷電粒子系についてのハミルトニアン演算子  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'$  は

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_0 &= \sum_j \frac{\hbar^2}{2m_j} \nabla_j^2 + V, \\ \mathcal{H}' &= \sum_j \frac{e}{m_j c} i\hbar \mathbf{A}_j \cdot \nabla_j = \sum_j \frac{e}{m_j c} \mathbf{A}_j \cdot \mathbf{p}_j; \end{aligned} \quad (35)$$

と表わされる。 $j$  は粒子の番号である。この摂動  $\mathcal{H}'$  を用いて(33)式に含まれるマトリクス要素を求めなければならない。いま簡単のために  $A_x$  のみ存在する直線偏光について取り扱えば,

$$\begin{aligned} \int \Psi_m^{0*} \mathcal{H}' \Psi_n^0 d\tau &= \langle \Psi_m^{0*} | \mathcal{H}' | \Psi_n^0 \rangle \\ &= \langle \Psi_m^{0*} | - \sum_j \frac{e}{m_j c} A_{xj} p_{xzj} | \Psi_n^0 \rangle \end{aligned} \quad (36)$$

を計算することとなる。いま光が可視光などのように、波長が分子の大きさに比べて、はるかに大きいものとすると、分子内において  $\mathbf{A}$  は一定値を保つとみなされる。このとき  $A_{xj} = A_x$  は積分の外に出されて計算は簡単となり,

$$\begin{aligned} \langle \Psi_m^{0*} | \mathcal{H}' | \Psi_n^0 \rangle &= (1/c) A_x (i/\hbar) (E_m \\ &\quad - E_n) X_{mn} \exp \{i(E_m - E_n)t/\hbar\} \end{aligned} \quad (37)$$

となる。ここで  $X_{mn} = \langle \psi_m^{0*} | e \sum_j x_j | \psi_n^0 \rangle$  は双極子能率の  $x$  成分のマトリクス成分である。すなわち、このような条件では、 $n, m$  状態間の転移確率は 2 状態間の  $X_{mn}$  に比例することとなる。しかしながら、この現象のみではけっして光学活性は起りえない。ある。

いま上記の仮定を改めて、分子内の位置によるきわめてわずかな  $\mathbf{A}$  の変化を無視しないとしてみよう。たとえば  $j$  番目の粒子の位置  $\mathbf{r}^j(x^j, y^j, z^j)$  における  $A_x$  は原点における  $A_x^0$  を用いてテイラーライフ展開によって表わされる。

$$A_{xj} = x^j \left( \frac{\partial A_x}{\partial x} \right)_0 + y^j \left( \frac{\partial A_y}{\partial y} \right)_0 + z^j \left( \frac{\partial A_z}{\partial z} \right)_0 \quad (38)$$

このとき  $\mathcal{H}'$  は

$$\mathcal{H}' = \sum_j \frac{e}{m_j c} \{ \mathbf{A}^0 \cdot \mathbf{p}_j + 1/2(\text{curl } \mathbf{A}^0) \cdot (\mathbf{r}^j \times \mathbf{p}_j) \} \quad (39)$$

と表わされる。(35)式と比較すると、第2項の磁気能率の演算子が導入されたこととなる。したがって、この場合のマトリクス要素は

$$\begin{aligned} \langle \Psi_m^{0*} | \mathcal{H}' | \Psi_n^0 \rangle &= \\ &- \left\{ \frac{1}{c} \langle \Psi_m^{0*} | \sum_j \frac{e}{m_j} \mathbf{p}_j \cdot \Psi_n^0 \rangle \cdot \mathbf{A}^0 \right. \\ &\quad \left. + \langle \Psi_m^{0*} | \sum_j \frac{e}{2m_j c} (\mathbf{r}^j \times \mathbf{p}_j) | \Psi_n^0 \rangle \cdot \langle \nabla \times \mathbf{A}^0 \rangle \right\} \end{aligned} \quad (40)$$

となる。これを用いると(33)式は、 $\Psi_m^0 \equiv m$  などと略記すると、

$$\begin{aligned} dc_m/dt &= (i/2\hbar) \{ (iE_{mn}/c\hbar) \langle m | \mathbf{R} | n \rangle \cdot \mathbf{A}^0 \\ &\quad + \langle m | \mathbf{M} | n \rangle \cdot (\text{curl } \mathbf{A}^0) \} [\exp \{i(E_{mn} \\ &\quad + E)t/\hbar\} + \exp \{i(E_{mn} - E)t/\hbar\}] \end{aligned} \quad (41)$$

となる。ただし、ここで分子の基底状態は  $c_n$  のみ 1 であるとする。また  $\nu$  は電磁波の振動数で  $E = h\nu$ ,  $E_{mn} = E_m - E_n$  である。さらに、 $\mathbf{A}^0$  はベクトルポテンシャル  $\mathbf{A}^0 = (1/2)\mathbf{A}_0^0 \{ \exp(iEt/\hbar) \} + \exp(iEt/\hbar) \}$  の振幅である。

このような摂動のある系の波動関数  $\Psi = \Psi_m^0 + \sum_m c_m \Psi_m^0$

によって表わされる双極子能率  $\mathbf{R}_n$  は

$$\mathbf{R}_n = \mathcal{R}_e \{ \langle n | \mathbf{R} | n \rangle + 2 \sum_m c_m \langle n | \mathbf{R} | m \rangle \exp(-E_{mn} t/\hbar) \} \quad (42)$$

である。第1項は永久双極子である。第2項を  $\mathbf{R}'_n$  とすると、(41)式の解  $c_m$  を用いると

$$\begin{aligned} \mathbf{R}'_n &= \mathcal{R}_e \left\{ \left[ \sum_m \frac{iE_{mn}}{c\hbar} \langle n | \mathbf{R} | m \rangle \langle m | \mathbf{R} | n \rangle \cdot \mathbf{A}_0^0 \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \langle n | \mathbf{R} | m \rangle \langle m | \mathbf{M} | n \rangle \cdot (\text{curl } \mathbf{A}_0^0) \right] \right\} \\ &\quad \cdot \left[ \frac{1}{E_{mn} + E} \exp \left( i \frac{E}{\hbar} t \right) + \frac{1}{E_{mn} - E} \exp \left( -i \frac{E}{\hbar} t \right) \right] \end{aligned} \quad (43)$$

となる。これに  $\mathbf{E} = -(1/c)(d/dt)\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{H} = \text{curl } \mathbf{A}$  の関係を用いると、

$$\begin{aligned} \mathbf{R}'_n &= (2/3) \mathcal{R}_e \left[ \sum_m \frac{E_{mn}}{E_{mn}^2 - E^2} \langle n | \mathbf{R} | m \rangle \cdot \langle m | \mathbf{R} | n \rangle \mathbf{E}^0 \right. \\ &\quad + \sum_m \frac{i\hbar E_{mn}^2}{(E_{mn}^2 - E^2)^2} \langle n | \mathbf{R} | m \rangle \cdot \langle m | \mathbf{R} | n \rangle \frac{d\mathbf{E}^0}{dt} \\ &\quad \left. + \sum_m \frac{E_{mn}}{(E_{mn}^2 - E^2)} \langle n | \mathbf{R} | m \rangle \langle m | \mathbf{M} | n \rangle \mathbf{H}^0 \right. \\ &\quad \left. + \sum_m \frac{i\hbar}{(E_{mn}^2 - E^2)} \langle n | \mathbf{R} | m \rangle \langle m | \mathbf{M} | n \rangle \frac{d\mathbf{H}^0}{dt} \right] \end{aligned} \quad (44)$$

となる。第2項は純虚数であるから消え、またマトリクス  $\langle n | \mathbf{R} | m \rangle \langle m | \mathbf{M} | n \rangle$  は複素数であるから、第4項において  $\mathcal{R}_e \{ i \langle n | \mathbf{R} | m \rangle \cdot \langle m | \mathbf{M} | n \rangle \} = -\mathcal{G}_m \{ \langle n | \mathbf{R} | m \rangle \cdot \langle m | \mathbf{M} | n \rangle \}$  となり、それは  $\langle n | \mathbf{R} | m \rangle \langle m | \mathbf{M} | n \rangle$  の反対称成分である。誘起磁気能率についても同じ形式の解が得られ、結局  $n$  状態にベクトルポテンシャルが存在するときの誘起能率  $\mathbf{R}'_n$  は次のように表わされる。

$$\begin{aligned} \mathbf{R}'_n &= \alpha_n \mathbf{E}' + \gamma_n \mathbf{H}' - \frac{1}{c} \beta_n \frac{d\mathbf{H}'}{dt}, \\ \mathbf{M}'_n &= \kappa_n \mathbf{H}' + \gamma_n \mathbf{E}' + \frac{1}{c} \beta_n \frac{d\mathbf{E}'}{dt} \end{aligned} \quad (45)$$

ここで  $\mathbf{E}'$ ,  $\mathbf{H}'$  は局所場を表わす。係数は、 $v_{mn} = E_{mn}/h$  を用いて

$$\begin{aligned}\alpha_n &= \frac{2}{3h} \sum_m \frac{v_{mn} |\langle n | \mathbf{R} | m \rangle|^2}{v_{mn}^2 - \nu^2}, \\ \kappa_n &= \frac{2}{3h} \sum_m \frac{v_{mn} |\langle n | \mathbf{M} | m \rangle|^2}{v_{mn}^2 - \nu^2}, \\ \gamma_n &= \frac{2}{3h} \sum_m \frac{v_{mn} \Re \{ \langle n | \mathbf{R} | m \rangle \langle m | \mathbf{M} | n \rangle \}}{v_{mn}^2 - \nu^2}, \\ \beta_n &= \frac{c}{3\pi h} \sum_m \frac{\Im \{ \langle n | \mathbf{R} | m \rangle \langle m | \mathbf{M} | n \rangle \}}{v_{mn}^2 - \nu^2}\end{aligned}\quad (46)$$

と表わされる。さらに  $\gamma_n$  は他の係数に比べて著しく小さいので、これを無視すると、(45)式は

$$\begin{aligned}\mathbf{D} &= \epsilon \mathbf{E} + g \frac{d\mathbf{H}}{dt}, \\ \mathbf{B} &= \kappa \mathbf{H} + g \frac{d\mathbf{E}}{dt}\end{aligned}\quad (47)$$

の形となり、結局(26)式と同じ式となり、光学活性を示すこととなる。ここで

$$g = \sum_n p_n \sum_m \frac{\nu^2 R_{mn}}{(v_{mn}^2 - \nu^2)} \quad (48)$$

である。ただし  $p_n$  は分子が  $n$  状態にある確率であり、 $R_{mn} = \Im \{ \langle n | \mathbf{R} | m \rangle \langle m | \mathbf{M} | n \rangle \}$  は  $n \rightarrow m$  転移の旋回強度とよばれ、光学活性が発生する起因となっている。

前節において、光学活性が発現する二つの条件をあげた。それらは量子力学の取扱いにおいて、分子内において電場の変化があり、かつ荷電粒子間の相互作用に基づく分極率のマトリクスの反対称成分の存在することと解釈されるのである。したがって理論的に、分子の旋光能を求めるのはマトリクス成分  $\langle n | \mathbf{R} | m \rangle$ ,  $\langle m | \mathbf{M} | n \rangle$  を計算することである。しかしながら分子、さらには結晶について実際にこれを計算することは、きわめて難しい問題である。

旋回強度の存在する条件を調べることは分子、結晶の対称を決めるのに重要である。演算子  $\mathbf{R}$ ,  $\mathbf{M}$  は直交座標において

$$\begin{aligned}\mathbf{R} &= e \{ i\mathbf{x} + j\mathbf{y} + k\mathbf{z} \}, \\ \mathbf{M} &= \frac{e\hbar}{4\pi mc} \left\{ \mathbf{i} \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) + \mathbf{j} \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) + \mathbf{k} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \right\}\end{aligned}\quad (49)$$

と表わされる。もし、分子、結晶が対称心をもつときは、それらのすべての規約表現の波動関数は対称心による反転操作に対して、個有のパリティをもつ。いま符号を変えるものを奇、変えないものを偶とする。一方、(49)式をみると、 $\mathbf{R}$  は反転操作に対して奇、 $\mathbf{M}$  は偶であるから、 $\langle n | \mathbf{R} | m \rangle$  がゼロにならない条件は  $n$ ,  $m$  両

規約表現の波動関数が互いに異なったパリティをもつことである。これに対して  $\langle m | \mathbf{M} | n \rangle$  が存在するためには、両波動関数は同じパリティをもたなければならぬ。両条件を満足する状態はありえないから、対称心のある物質系には旋回強度は決して存在しないのである。

## 5. 固体の光学活性

本節では固体について荷電粒子間の結合性と光学活性を発生させる一般の分極率との関係を調べてみることにしよう。いま結晶に電気ベクトルが  $\mathbf{E} = \mathbf{E}^0 \exp i\{\omega t - (2\pi/\lambda)\mathbf{r} \cdot \mathbf{s}\}$  で表わされる直線偏光波が入射したとする。また結晶の単位胞には  $N$  種の原子が含まれているとする。原子を命名するのに、たとえば  $l$  番目の単位胞の  $k$  原子を  $\binom{l}{k}$  と表わすこととする。各原子には電荷の中心があるが、それは原子に印加される電場のみならず、近隣の他の原子に属する電荷との相互作用によって変位  $\mathbf{u}$  が生ずる。いま  $\binom{l}{k}$ ,  $\binom{l'}{k'}$  原子の電荷間の結合テンソルを  $\phi_{kk'}^{ll'}$  とし、 $\binom{l'}{k'}$  原子の電荷に加わる力を  $\mathbf{F}_{kk'}^{ll'}$  とすると  $\mathbf{u}_{kk'}^{ll'} = \sum_l \sum_{k'} \sum_y \phi_{xy}^{kk'} F_{ky}^{ll'}$  は次のように表わされる。

$$\mathbf{u}_{kk'}^{ll'} = \sum_l \sum_{k'} \sum_y \phi_{xy}^{kk'} F_{ky}^{ll'} \quad (50)$$

$\binom{l'}{k'}$  の合計はすべての  $k'$ 、および  $l-l'$  について行なうべきである。このため、 $\phi$  テンソルのフーリエ変換を導入する必要がある。しかしここでは簡単化して、異なる単位胞に属する原子間の相互作用ではなく、同一の単位胞内の原子間の電荷の相互作用のみを考えることとする。したがって上式を

$$\mathbf{u}_{kk'}^{ll'} = \sum_l \sum_y \phi_{xy}^{kk'} F_{ky}^{ll'} \quad (51)$$

とする。2階テンソル  $\phi_{xy}^{kk'}$  は  $x, k$  と  $y, l$  について対称であり

$$\phi_{ry}^{kk'} = \phi_{yx}^{kk'} \quad (52)$$

である。また  $\phi_{xy}^{kk'}$  はすでに述べたように、対称部分  $s_{xy}^{kk'}$  と反対称部分  $a_{xy}^{kk'}$  の和として表わされる。 $s_{xy}^{kk'}$  と  $a_{xy}^{kk'}$  は(2)式と同じ性質をもつ。 $k$  原子の電荷の中心が電場によってうける力は、その位置を  $\mathbf{r}_k$  とすると、

$$\mathbf{F}^k = e_k \mathbf{E}^0 \exp \{-i(2\pi/\lambda)\mathbf{r}_k \cdot \mathbf{s}\} \quad (53)$$

と表わされる。ここで  $e_k$  は  $k$  原子の電荷量とする。各原子の電子はそれぞれ個有の変位をするから、たとえば  $k$  原子について、振幅の  $\mathbf{U}^k$  を用いて

$$\mathbf{U}^k = \mathbf{U}^k \exp \{-i(2\pi/\lambda)\mathbf{r}_k \cdot \mathbf{s}\} \quad (54)$$

と表わすことができる。(51), (53), (54)式を用いると

$$\mathbf{U}_x^k = \sum_l \sum_y \phi_{xy}^{kk'} e_l E_y^0 \exp \left\{ i \frac{2\pi}{\lambda} (\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l) \cdot \mathbf{s} \right\} \quad (55)$$

となる。そこで結晶の分極  $\mathbf{P}$  を求めることができる。単位胞内の各原子による双極子能率には原子の位置による位相差があるが、簡単のために、それらを無視すると、

$$\mathbf{P} = \frac{1}{V} \sum_k e_k \mathbf{U}^k \quad (56)$$

と書くことができと。ここで  $V$  は単位胞の体積である。(55)式を用いると

$$P_x = \frac{1}{V} \sum_k \sum_l \sum_y \phi_{xy}^{kl} e_k e_l E_y^0 \exp\left\{i \frac{2\pi}{\lambda} (\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l) \cdot \mathbf{s}\right\} \quad (57)$$

と表わされる。ここで  $\lambda$  は原子間距離  $\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l$  に比してきわめて大きいから、指數関数は一次の項までとればよく、上式は

$$P_x = \frac{1}{V} \sum_k \sum_l \sum_y \phi_{xy}^{kl} e_k e_l \left\{ 1 + i \frac{2\pi}{\lambda} (\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l) \cdot \mathbf{s} \right\} E_y^0 \quad (58)$$

と書くことができる。この式よりわかるように、 $P_x$  は二つの項の和である。そこで

$$P_x = \frac{1}{V} \left( \sum_y \alpha_{xy} E_y^0 + \sum_y \sum_z \alpha_{zy} E_y^0 s_z \right) \quad (59)$$

とおく。ここで

$$\alpha_{xy} = \sum_k \sum_l \phi_{xy}^{kl} e_k e_l, \quad (60)$$

$$\alpha_{zy} = i \frac{2\pi}{\lambda} \sum_k \sum_l \phi_{zy}^{kl} (z_k - z_l) e_k e_l \quad (61)$$

である。これらの式は  $k$  と  $l$  を入れ換えて同じである。まず(60)式に対して

$$\alpha_{xy} = \sum_l \sum_k \phi_{xy}^{lk} e_l e_k = \sum_k \sum_l \phi_{yx}^{kl} e_k e_l \quad (62)$$

ゆえに

$$\alpha_{xy} = \frac{1}{2} \sum_k \sum_l (\phi_{xy}^{kl} + \phi_{yx}^{lk}) e_k e_l = \sum_k \sum_l s_{xy}^{kl} e_k e_l \quad (63)$$

となる。これに対して、

$$\begin{aligned} \alpha_{zy} &= i \frac{2\pi}{\lambda} \sum_l \sum_k \phi_{zy}^{lk} (z_k - z_l) e_k e_l \\ &= -i \frac{2\pi}{\lambda} \sum_k \sum_l \phi_{yz}^{kl} (z_k - z_l) e_k e_l \end{aligned} \quad (64)$$

であるから

$$\begin{aligned} \alpha_{xy} &= \frac{1}{2} i \frac{2\pi}{\lambda} \sum_k \sum_l (\phi_{xy}^{kl} - \phi_{yx}^{lk}) (z_k - z_l) e_k e_l \\ &= i \frac{2\pi}{\lambda} \sum_k \sum_l \alpha_{xy}^{kl} (z_k - z_l) e_k e_l = -\alpha_{yx} \end{aligned} \quad (65)$$

ここで  $\alpha_{xy}$  は軸性ベクトル  $\mathbf{a}$  ( $a_x, a_y, a_z$ ) の成分  $a_x$  であることを用いて旋回テンソル  $[g]$  の成分  $g_{xy}$  を定義

する。

$$g_{xy} = \frac{2\pi}{\lambda} \sum_k \sum_l \alpha_{xy}^{kl} (y_k - y_l) e_k e_l, \quad (66)$$

この形式を用いて(59)式の  $P_x$  の第2項を書き直すと

$$\begin{aligned} -\frac{1}{V} \sum_y \sum_z \alpha_{zy} E_y^0 s_z &= -i(g_{xz} s_z + g_{yz} s_x + g_{yy} s_y) E_y \\ &\quad + i(g_{yz} s_x + g_{yz} s_z + g_{yy} s_y) E_z \end{aligned}$$

と書ける。この式の内容を明らかにするために次のように定義する旋回ベクトル  $\mathbf{G}$  を導入する。

$$G_x = g_{xy} s_y \quad (67)$$

$\mathbf{G}$  は軸性ベクトルでこれを用いると

$$\begin{aligned} -\frac{1}{V} \sum_y \sum_z \alpha_{zy} E_y^0 s_z &= -\frac{i}{4\pi} (G_x E_y^0 - G_y E_x^0) \\ &= \frac{i}{4\pi} (\mathbf{G} \times \mathbf{E}^0)_x \end{aligned} \quad (68)$$

となり、したがって(59)式は

$$P_x = \frac{1}{V} \sum_y \alpha_{xy} E_y^0 + \frac{i}{4\pi} (\mathbf{G} \times \mathbf{E}^0)_x \quad (69)$$

となり、再び(7)式の関係が得られ、光学活性が発生することがわかる。

この取扱いによって  $\mathbf{G}$  の内容が明らかとなった。 $\mathbf{G}$  が存在するためには2階軸性テンソルである旋回テンソル  $[g]$  が存在することが必要である。 $[g]$  は(1)原子間距離と光と波長との比を無視せず、すなわち、電場が単位胞内の原子の位置によって変化するとし、(2)電荷間の結合テンソルに反対称成分があるとき、はじめて発生するものである。

そこで、このようなミクロな機構と3.節で述べたらせん構造の条件との関係を調べてみよう。 $\mathbf{G}$  と  $\mathbf{s}$  とは一般には平行ではないが、簡単化するために平行であるとする。すなわち、

$$\mathbf{G} = g \cdot \mathbf{s} \quad (70)$$

そのとき、

$$G = \mathbf{G} \cdot \mathbf{s} = g \quad (71)$$

となり、

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} + ig(\mathbf{s} \times \mathbf{E}) \quad (72)$$

と表わされる。いま  $\mathbf{s}$  を  $[\epsilon]$  テンソルの主軸の一つに平行にとれば、第1項を  $\mathbf{D}_{\parallel}$ 、第2項を  $\mathbf{D}_{\perp}$  と定義すると  $\mathbf{D}_{\parallel}$  は  $\mathbf{E}$  と平行で、かつ同じ位相をもって振動するが、 $\mathbf{D}_{\perp}$  は  $\mathbf{E}$  と  $\mathbf{s}$  に垂直な方向を向き、かつ位相が  $\mathbf{E}$  と  $\pi/2$  だけずれて振動する。したがって  $\mathbf{D}$  は図4(a)に示すように、 $\mathbf{s}$  を軸とする楕円状のらせん構造をなす。いまそれを  $\mathbf{s}$  方向よりみると図4(b)に示すように  $\mathbf{D}_{\parallel}$ 、 $\mathbf{D}_{\perp}$  を主軸とする楕円である。かくして、固体が光学活性をもつための条件は上記の性質をもつ  $[g]$  が

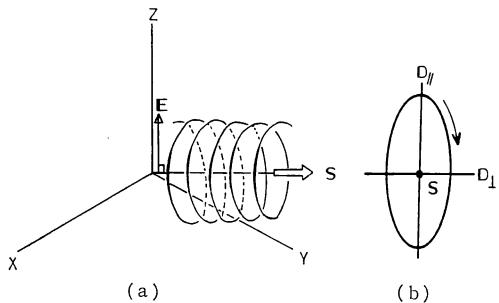


図4 旋回ベクトルによって発生する、らせん構造をもつ電気変位

存在することで、らせん構造をもつことは  $[g]$  の発生をたすける条件なのである。たとえば、構造上ピッチの短い、らせんをなす原子配列を含む固体は大きな  $g$  が発生しやすいはずである。この結論の実験的裏付けはほとんどなされていなかったが、最近の研究について 6. 節で述べることとする。

結合テンソルに含まれる軸性ベクトルについてふれておこう。この測定もまたきわめて難しい実験となる。結晶を構成する原子間の弾性的な結合にも、このような軸性ベクトルが存在するはずで、それは格子力学のダイナミカルマトリクスの反対称成分である。現在の格子力学の主体はその対称成分のみ関与する物理学であるといって過言ではない。ここにおいて旋光能測定は電荷間結合の軸性ベクトルの手掛りをうるもっとも直接的な方法であるという意味で、物理的に重要である。

## 6. 光学活性の応用

いま分極率テンソルを  $\eta_{ij}$  とすれば、(64)式あるいは(72)式によると、一般に

$$\eta_{ij} = \alpha_{ij} + i\alpha_{ij,ts} \quad (73)$$

の形で表わされることがわかる。第1項は対称テンソルであり、第2項の  $\alpha_{ij,ts}$  は軸性テンソルで  $g_{xy}$  に対応し、したがって  $\alpha_{ij,ts}$  は軸性ベクトルで  $\mathbf{G}$  の成分に対応する。したがって旋光能に関与する第2項は、分極率に波数ベクトルの1次項を導入したものである。換言すれば、ある原子の分極はその隣りの原子の分極と位置の違いによって位相が異なり、また荷電粒子間に反対称的な力を及ぼし合う。この結果発生する旋光性は、本質的にミクロな現象である。これに対して、複屈折には原子の位置による位相差はまったく関与しないから、原子のミクロな位置の知見は含まれない。ここが両者の本質的に異なるところで、複屈折は振動数によってのみ分散を示す古典的なものである。旋光能を用いることによっ

て、結晶光学的にはじめてミクロな物質構造、ならびに、原子間の結合性を調べる手掛りが得られるわけである。この意味で光学活性は近代結晶光学といえる。このように有用な光学活性も、測定があまりに困難であったため、実際には、物質科学に貢献するところがなかった。最近開発されたハウプ法<sup>6)</sup>を用いるとすべての対称に属する結晶の旋光能、複屈折、さらに屈折率曲面の回転角を一挙に導出することができるようになった。ここでは旋光能の応用例として、まずハウプを用いて得た新しい知見の一例を取り上げる。ついでもう一例として光軸方向の旋光能と結晶構造との関係の最近の研究についてふれることとする。

強誘電体、強弾性体のあるものは強誘電、強弾性相転移に先立って構造的不整合相が発生する。この相は結晶と非晶質との中間状態が現出したものとみなすことができる。この相の特徴は、そこで発生した秩序変数が、もとの結晶周期を変調させ、しかも変調の周期はもとの結晶周期とけっして一致する点である。換言すれば、変調周期は結晶周期の無理数倍である。この場合、結晶周期は失われ、強いて単位胞の長さを定義しようとすれば、それは結晶の全長である。このような秩序変数はブリュアン帶内の座標によって定義される既約表現では表わすことはできない。これは秩序変数は複素数でなければならないことを示す。

不整合相においては自発双極子が基本格子と不整合ではあるが、しかし一定波長の波で繰り返されるから結晶全体としては極性が失われ、対称心が発生すると考えられてきた。したがって不整合相は光学的に不活性であると思われた。ハウプによる研究<sup>11)</sup>によると、この概念が正しくなく、同相は光学活性であることが明らかとな

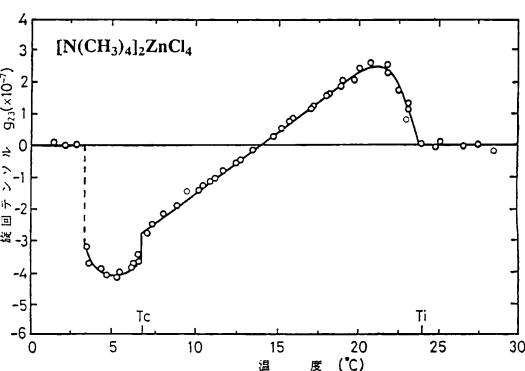


図5 強誘電体  $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$  の旋回テンソル  $g_{23}$  の温度変化  
 $T_i$ : 常電、不整合相転移点、 $T_c$ : 不整合、強誘電転移点。

った。図5にはその例として  $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$  の旋回テンソル  $g_{23}$  の温度依存性<sup>12)</sup> を示す。 $T_i$  と  $T_c$  の間の不整合相は明らかに光学活性であり、この間にテンソルの符号を変えるという興味深い現象を示す。さらに  $T_c$  以下の強誘電相は旋光能をもつのは当然である。

不整合相が光学活性であることは重要であるから、簡単にその起因を述べよう。既述のように、この相の秩序変数は複素数であるから、それを

$$Q_q = A_q \exp(i\theta_q) \quad (74)$$

で表わすこととする。ここで  $q$  は波数を表わす。この系の自由エネルギー  $F$  はフーリエ成分を用いて次のように表わされる。

$$\begin{aligned} F &= F_0 + (1/2)a(T - T_c)Q_q Q_{-q} + 4bQ_q^2 Q_{-q^2} \\ &= F_0 + (1/2)a(T - T_c)A_q^2 + 4bA_q^4 \end{aligned} \quad (75)$$

このように  $F$  のなかには位相に関する秩序変数  $\theta_q$  が含まれない。すなわち、この系のフーリエ空間においては、 $Q_q$  ベクトルはエネルギーを変えることなく連続的に回転しうることを示す。この事情は秩序変数のゆらぎとして感受率を調べるとさらに明確となる。それは  $Q_q$  ベクトルに垂直方向の感受率（横感受率）は  $T_i$  以下の温度で常に無限大となることが示される。すなわち、この系のハミルトニアンの対称群中に無限回転軸が含まれることを示す。ハミルトニアンはこの系の単位規約表現の基関数をなすから、その対称は、この系の全対称を表わす。したがって、この系は∞回転軸が発生しているのである。これが複素秩序変数が発生したときの特徴である。横感受率が発散する状態は秩序変数が“回転する”ゆらぎが励起されている状態である。このモードはけっして凝縮することがない。もし凝縮するときは、このモードが消失することであり、それは  $\theta$  が一定の位置で回転を止めることである。このとき秩序変数はたちどころに実数となる。このようなモードはフェーゾン (phason) と呼ばれている。

すでに光学活性は対称心の存在する物質には発生しないことを述べたが、それは対掌体点群と呼ばれる次の3種の点群に許される（結晶では  $m-C_s$ ,  $mm2-C_{2v}$ ,  $\bar{4}-S$ ,  $\bar{4}2m-D_{2d}$  の4種の非対掌体点群を含む）。

$$\begin{aligned} &1, 2, 3, 4, \dots, \infty \text{ などの } C_n \text{ 点群}, \\ &22, 32, 42, \dots, \infty 2 \text{ などの } D_n \text{ 点群}, \\ &23, 43, 53, \dots, \infty \infty \text{ などの } T, O \text{ 点群} \end{aligned} \quad (76)$$

これよりフェーゾンの存在する不整合相に光学活性が許されることが理解されるであろう。旋光能の大きさは振幅モード  $A_q$  に比例する。温度が低下すると  $A_q$  は増大し、それに伴って旋回テンソルが増大する。この場合、

$A_q$  間の非調和相互作用が増大し、フェーゾンが存在しにくくなる。そしてついにフェーゾンが消失する部分が結晶中に発生する。この部分はドメインと呼ばれ、フェーゾンに起因する光学活性は失われるが、代って電気分極に起因する旋回が発生する。このように起因の異なる旋回の合成によって図5のような温度依存性が生ずるのである。

この例は光学活性を利用してフェーゾンの存在を直接的に証明した。フェーゾンは検出が非常に困難なモードであり、中性子散乱、あるいはブリュアン散乱によっても十分検知されない。光学活性の実験は、複素秩序変数の発生する相転移の研究に独特的の偉力を發揮することを示したわけである。複素秩序変数が発生するのは強誘電体の不整合相のみではない。他に、磁性性、半導体にもみられ、とくに超伝導体もこの例であることは注目に値しよう。

3. 節でらせん構造と旋光性について述べたが、実際の結晶との関係は、Glazer<sup>13)</sup>らの最近の研究によつてだいに明らかにされつつある。X線を用いて結晶構造を解析する際に、構造の極性およびカイラリティ、つまり、構造の上下、あるいは左右性を含む絶対配位の決定が必要で、それには異常分散法を用いなければならない。この方法は Bijvoet<sup>14)</sup>によって開発され、その後多大の進歩をみた。Glazer は一軸性結晶の光軸方向の旋光能と絶対配位との関係を調べるために、構造解析に関する多くの報告を吟味したが、報告には驚くほど多くの誤りが認められた。誤りは左右系の意味の混乱、空間群の決定の混乱、X線解析と光学活性測定とを同じ結晶を用いていない失敗などであった。彼は絶対配位の解析が信頼できる光学活性の無機結晶の報告はわずかに約10にすぎないとしている。したがって、結晶構造と光学活性との関係の研究には、結晶構造解析の面からいっても現在十分なデータが蓄積されていない。将来はX線解析と光学活性の同時測定が正しく行なわれなければならぬことを示している。

Glazer は結晶構造内における原子のらせん構造の符号と光学活性の符号との関係をはじめて導出することに成功した。それによると、(1) 旋回は結晶中の特定の分極しやすい原子によって支配される。(2) 分極率は異方性を示し、分極しやすい原子間の最短距離方向が最大となる。(3) 光学活性の符号は、らせん構造に垂直な面内の異方性分極率の方向によって決められるとしている。例をあげて説明すると、図6(a) は左旋性水晶の結晶構造における酸素原子のみの  $c$  軸投影を示す。上記の

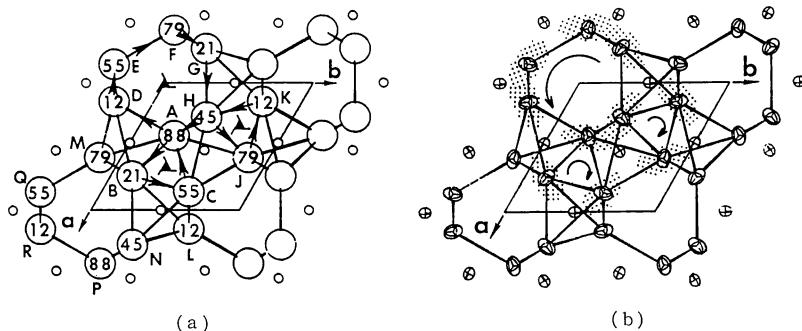


図 6 左旋性水晶の構造とらせん構造  
(a) 酸素原子団の  $c$  軸投影, (b) 分極率の空間分布

(1), (2)の条件を適用すると酸素原子のみを考えればよいこととなり、そこでは図 6(b)のハッチングで示されるような分極率の異方性が生ずる。さて、この構造は図 6(b)に示すように 3 個のらせんが存在する。一つは左回りの(観測者から離れる方向に左回り)大きならせん ADEFGH, 他は二つの小さい右回りの、らせん ABC, および KJL である。これらすべてのらせんについて分極率の最大値はらせんの切線方向と大体一致している。したがって(3)より回転はこれらのらせんと同じ方向である。この場合、二つの右回りのらせんに対して半径の大きい 1 個の左回りのらせんが存在するのであるから、右回りのらせんが光学活性を支配すると考えられる。光の回転は光が観測者に向かうときの回転によって示されるから、この構造は左旋性となるのである。このように、らせん構造と旋光能とは密接な関係にあることが実証された。

## 7. おわりに

光学活性の現象論、起因、ならびに応用の 2 例を示した。光学活性の研究と応用は科学的に有用な新しい学問であることを強調したい。物質科学の主体は感受率、あるいはレスポンス関数である。比熱も、X 線散乱強度も感受率を測定しているのである。ところが感受率の反対称成分は従来測定が不可能な量として注意が払われなかった。反対称成分には、それぞれ独特な物理が存在するのは当然のことである。光学活性によって他の方法では直接的に得られない知見が得られる理由はここにあるのである。光学活性を一つの例として、反対称成分の物理の発展が期待されるところである。

## 文 献

- 1) F. Arago: Mem. Cl. Math. Phys. Inst., 12 (1811) 93-134.
- 2) P. Drude: *Theory of Optics* (Pergamon, London, 1902).
- 3) M. Born: Z. Phys., 8 (1922) 390-417.
- 4) W. Kuhn: Z. Phys. Chem. (Leipzig), B 4 (1929) 14-36.
- 5) G. N. Ramachandran: Proc. Indian Acad. Sci., 33 (1951) 217-227.
- 6) J. Kobayashi and Y. Uesu: "New optical method and apparatus 'HAUP' for measuring simultaneously optical activity and birefringence of crystals I. Principles and construction," J. Appl. Cryst., 16 (1983) 204-211.
- 7) G. Szivessy and C. Münster: Ann. Phys., 20 (1934) 703-736.
- 8) G. Bruhat and P. Grivet: J. Phys. Radium, 6 (1935) 12-26.
- 9) J. Kobayashi, H. Kumomi and K. Saito: "Improvement of the accuracy of HAUP: Application to ferroelectric  $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$ ," J. Appl. Cryst., 19 (1986) 377-381.
- 10) J. Kobayashi, T. Asahi, S. Takahashi and A. M. Glazer: "Evaluation of the systematic errors of polarimetric measurements: Application to measurements of the gyration tensors of  $\alpha$ -quartz by HAUP," J. Appl. Cryst. (印刷中).
- 11) J. Kobayashi, Y. Uesu, J. Ogawa and Y. Nishihara: "Optical and X-ray studies on incommensurate phase transitions of ferroelectric  $(NH_4)_2BeF_4$ ," Phys. Rev. B, 31 (1985) 4569-4574.
- 12) J. Kobayashi and K. Saito: "Optical activity in the incommensurate phase of ferroelectric  $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$ ," Proc. Jpn. Acad., 62 (1986) 177-180.
- 13) A. M. Glazer and K. Standnicka: "On the origin of optical activity in crystal structures," J. Appl. Cryst., 19 (1986) 108-122.
- 14) J. M. Bijvoet: Proc. K. Ned. Akad. Wet. B, 52 (1949) 313-314.