

## ◁海外情報▷

Daresbury 研究所滞在記  
およびThe 48th International Meeting of Physical Chemistry  
“Synchrotron Radiation and Dynamic Phenomena” 報告

東京工業大学理学部 鵜飼 正敏

昨年(1991年)の7月23日から10月19日まで、科研費海外学術研究「原子衝突の実験的研究」(代表者、都立大理、小林信夫)という日英協力研究(英国代表者、H.B. Gilbody, Queen's Univ. Belfast)のため英国 Manchester 大物理学科に滞在し、Daresbury 研究所の放射光施設 SRS (Synchrotron Radiation Source) のユーザーとして気相分子の光電子分光実験に参加いたしました。また、この機会を利用して仏国 Grenoble 市にて開催されました標記の学会に参加しましたので、この二つについて気軽な印象記として報告させていただきます。なお本稿は、原子衝突研究協会発行の「原子衝突サーキュラー」138および139号に発表したものに手を入れたものであることを、最初にお断りしておきます。

ご存知のとおり Daresbury 研究所は、英国中西部 Warrington 市郊外の Daresbury 村にある、SERC (Science and Engineering Research Council) の研究所であり、2 GeV の電子蓄積リングである SRS の他には、NSF (Nuclear Structure Facility) の Van de Graaff 加速器が主力の施設です。垂直に加速器を保持する40mのバンデ棟は、実験中は高圧に帯電し湿気の高い夜などは青白く光って大変幻想的な風景を現出させるのだそうですが、私がビームタイムのため滞在していた2か月の間は、基礎研究予算の大幅カットのためほとんど停止しており幻想夜を体験することはできませんでした。研究費削減はSRSとて深刻な問題で、現在は6か月の停止期間中であ

ります。(公式にはリングの保守と改善のためということになっておりますが)。こういう状況は日本における放射光施設の保有数と次々に現れる次期計画、そして企業のコンパクトSORの開発状況などを耳にしている私には驚きでした。

英国の原子物理は強力な伝統があり、SRSでも、Reading大のK. CodlingのグループのPEPIPICOによる多重電離イオン解離の実験、New Castle大のK. Dolderたちによるイオン・光マージングビームを用いたアルカリ土類原子イオンの光電離実験などは測定技術としても知られ、J. Westら Daresbury 研のグループによる伝統的な角度分解外殻光電子分光や絶対光吸収断面積の実験もよく知られています。

Manchester大物理では以前から電子散乱分光の実験で非常に高い実績を評価されておりましたが、最近では放射光利用実験にも優れた研究を発表しています。私が加わりましたのはJ. Comerのグループですが、彼らは以前から電子分光における位置敏感検出法に実績を持っており、かつては静電分散分光器のスリット位置に結像した電子エネルギースペクトルを、蛍光面で受けCCDカメラを用いて一挙に測定するという方法を提案して電子散乱分光、そして光電子分光の超高分解能短時間測定を可能にしましたが、最近、半導体素子と検出回路を組み込んだ小型の検出器を開発して二次元の光電子スペクトル測定に取り組んでいます。このような積分検出法は、強度があまり強くなくしかも限られたユーザータイム内に成果を挙

げなくてはならない放射光実験の場合、大変に有利な測定技術であり、電子分光のみならずかなりの放射光ユーザーによって、かつての微分散分光法に代わって利用されているものの一つの典型例であると思います。なおComerはこの位置敏感検出器を受注生産する会社を社長として設立しております。

さてSRSでの実験は、8m TGM斜入射分光器と5m McPherson直入射分光器の両実験ステーションにおいて、ともに価電子帯からの光電子の測定を、Comerグループの生え抜きのポストドクのA. WillsとユーゴスラビアからのポストドクのD. Cubrićの二人とともに行いました。(気相電子・分子の実験用にはこの他に1mのSeya-Namiokaステーションがあります。)7月31日にTGMでのマシンタイムが始まり、約1ヶ月の停止直後のため蓄積ビームが安定せず寿命が10時間程度でした。しかも検出器にノイズが出るのが発覚し、急遽Comerがやって来て検出器の回路を取り外し、風のようにManchesterに帰って行きました。幸い真空チャンバーの中には旧型の電子分光器が入っていましたので、これを用いてKrの4s, 4pサテライト線の励起スペクトルを測定するというところでTGMのビームタイムを消化しました。ところで終了日近くなったある日の早朝、リングも含めた全面的な停電があり、完全な暗闇の中でキーンというターボポンプの金属音だけが聞こえていたと、居合わせたBristol大のポストドクが顔面を紅潮させて言っておりました。せいぜい30分程度のことでしたので真真空的には大きな被害はありませんでしたが、集中管理をしていた計算機システムの端末ミニコンがメモリーを無くしてしばらくシャッター等の管理情報がもらえずゲートバルブの開閉も出来ないというハプニングでした。Daresburyは英国の電子メールの中継基地であり、Manchesterに戻ってからも計算機ストップのため送信不能という事態が頻発しましたが、その度毎に「またキーンか」と思ったものです。(な

お英国では殆ど地震が起こらず、SRSでも対処法が全く無くて、以前、震度2程度の地震のために1ヵ月も閉鎖になったとのこと)

幸い検出器の方はビームタイムの終了時には調整が終わって8月20日からのMcPhersonでの実験の時には何とか使える状態になっていました。このときには装置のセッティングにも参加したので分かったのですが、気相実験用ステーションは超高真空を要求する固体表面分光のような実験にも使用されていました。彼らは差動排気系をあまり使わず、内径2mm位のガラスキャピラリーを数10cmも用いて分光器(もしくは後置鏡)とチャンバーを接続してしまいますのであまり真空を悪くしないと考えているようです。また実際に0次光を覗いてみるとこれは強い。0.1nmのバンド幅で最大 $10^{12}$ photon/s位だそうですので日頃PFのSeya-Namiokaラインで見ているものより2桁近くは強いことになり、数年前HumburgのDESYに滞在しておられたPFの柳下明氏が「ヨーロッパとは競争にならない」とさかんに言っておられたのが、よく理解できました。老朽化したSRSと比べて蓄積リングそのものはPFの方が数段、性能が良いと思いますが、光源点に前置鏡を近づけ立体角を大きくし、後置鏡もトロイダル鏡一枚で横集束させて損失を減らすなど、試料の密度が低いという気体分光の決定的な問題に対する重要な解決方法を施しているためでしょう。さらには5m近い分散長を利用して分光器の出射スリットぎりぎりまで装置を近づけて後置鏡を除き、光量を稼いで放出光電子を超高分解能電子散乱分光に使っているBristol大のD. Fieldらの実験など、ヨーロッパのトップ水準とは言えないSRSの能力を何とか使いきろうという強い意欲を感じました。

さてMcPhersonでは電子分光器が正常に動き、蓄積電流の寿命も50時間程度にまで延びて(PFでは陽電子蓄積によって60時間近い寿命を達成しておりますがSRSは通常の電子です。ここでも英国物理の底力を感じました。super-ACOは陽電子を

用いながらまだ10時間程度だそうです),  $N_2$ ,  $CO$ の外殻軌道光電子スペクトルや,  $O_2$ 分子の基底電離状態の光電子スペクトルに現れるスピン-軌道状態の超励起状態を経由した共鳴生成,  $Cl_2$ ,  $HCl$ の中性解離原子からの自動電離スペクトルといった幾つもの実験を行うことが出来ました。これらの実験について簡単な印象を記しますと, まず私にとっての第1の驚きは, 1分とかからずに1枚の光電子スペクトルが十分なS/N比で取れてしまうということでした。上述の強度から言って当たり前のことでしょうが, 例えばKrの最外殻のサテライトなど, 生成閾値が主線の断面積そのものがCooper極小に近いところにありますので, いかにも大変な測定を易々に行っているのかわかります。だいぶ以前になりますが, PFのSeya-NamiokaやGrasshopperステーションで断面積の大きな分子を使って何時間もシグナルを蓄積した後ノイズの中にスペクトルを探していた私には一種のカルチャーショックでした。(現在PFでもBL-2, 3, 16, 20それに物性研ライン等のVUVラインで高輝度・高強度化が実現されつつあるのはご存知の通りです。)またこのグループでは, 感度と強度にもものを言わせて, 束縛エネルギースペクトルを光子エネルギーに対する励起関数として二次元表示しています。この等高線表示されたスペクトルを見ていると, 自動イオン化状態がどの終状態に向って崩壊するかというだけでなく, Rydberg状態か形状共鳴かの自動イオン化状態の識別ができ, また一次光によるスペクトルか高次光による影響かを判定することもできます。さらに分子の解離断片原子からの自動イオン化線スペクトルは光子エネルギーに対して位置が変化しないので, 解離過程(中性解離に続く自動電離)の評価もできます。数年前, OrsayのP. MorinとI. NennerがHBrの内殻吸収に続く非常に速い解離とそれに続く原子のAuger過程があることを示して世間を騒がせましたが, これを非常に解離的な共鳴状態を経由したことによる特異現象としてではなく,

極紫外光解離における一般常識として確立することがこの実験では可能です。私はここ数年, PFでイオン化量子収率の測定をしていますが, この物理量が必ずしも解離と電離の競争を反映するものでなく, むしろ両者が協奏的に量子収率1を与えている場合を吟味する必要があると痛感しました。

我々がTGMで実験中のときには隣のMcPhersonで先のBristol大のグループが超高分解電子散乱分光の実験を行っており, SeyaではManchester大化学のB. Whiteheadらが分子の解離断片からの発光観測をしていました。McPhersonに移動後, TGMではSheffield大のB. Brocklehurstらが生体分子の照射実験をした後, ManchesterのG. Kingのグループがやってきて透過電場型の閾光電子分光器を用いて, 分子, 原子の二重電離放出した電子・電子同時計測をやっていました。 $N_2$ ,  $CO$ ,  $O_2$ の二重電離イオンの安定振動状態の観測に成功してステーションで一緒に乾杯をしました。SeyaではCambridge大のR. Palmer達が金属表面に吸着させた $O_2$ 分子の, 表面から放出した光電子による共鳴散乱の実験をし, 後半に入るとSanct PetrusburgのP. Rodnyiらソ連の研究者が多数来て固体分光の実験を始め, このときはDirectorのI. Munro御大も参加して陣頭指揮にあたっていました。その他Daresburyのグループでは最近Auger電子-解離イオン同時計測実験を始めているとのこと。またイオン化量子収率の高分解測定も開始していて,  $CO$ ,  $N_2O$ のような簡単な分子の量子収率が共鳴位置で大振幅振動しているスペクトルを度々見せてもらいました。

三ヶ月弱の滞英のうち約二ヶ月Daresburyにいたこととなります。我々のマシンタイム終了とともにSRSのUsers' Meetingがあり実験ホール内にポスターブースを作っているのを見ましたが, Manchesterの宿探しのため残念ながら参加することができませんでした。利用改善提案などPFシンポジウムなどによく似た形式であったとのことで

す。

次にGrenobleでの国際物理化学会議の話題に移りたいと思います。この一連の会議は仏国化学会ほか欧州各国の学会の共催で定期的に行われており第38回のProceedingsは“Photophysics and Photochemistry above 6eV”というタイトルでElsevierから出版されています。今回はESRF (European Synchrotron Radiation Facility)の完成も近いことを記念して、この次世代施設の建設の行われているGrenoble市にて標記の副題の下に9月9-13日の期間に行われました。会場はJoseph Fourier大学、中心街の学生寮から市電に乗って構内に入りGabriel Fauréという停車所近くの物理学科でしたが、Isere川中州の大変に景観に恵まれたところでした。ESRFの白い巨大なドームは少し離れた中州の先端にあります。規模としては、発表数約80、(うち約半数が口頭、残りがポスター)、主催者発表による参加者数102(飛び込み少数)であり、参加者の半数は仏国人研究者(もしくはOrsay滞在の外人部隊)で、公用語が英語もしくは仏語という比較的小さな学会です。欧州各国から参加者がいましたが物理畑からの参加者は少数でした。日本からは高エ研PFの田中健一郎氏と、SaclayとBerlinに半年ずつ滞在していた群馬高専の飛田征次氏、それに私の3人が参加しました。本会のProceedingsは標記の副題を付してAIPのConference Seriesとして出版されます。

会は主催者を代表してのI. Nennerによる開会挨拶に続いて、R. HaenselによるESRFの建設進行状況と次世代の放射光技術・利用研究についての講演が行われました。一種の基調講演ともなりうるものだと思いますが、ESRFがAPSやSpring-8と同様規模の高輝度・高エネルギーリングであるため先端技術としてはどうしても話がそちらに集中し「真空紫外領域の原子・分子研究者が半数近くを占める学会であるのにその分野への利用の可能性が一言もされないのはどういうことだ」と

いうコメントをNennerがしていました。仏国では例外的に原子・分子物理の研究者が多く鼻息が荒いようですが、PFなどではこの分野は少数派に属し、Daresburyでも「俺たちはNoise Levelだ」と聞かされました。

“放射光と動的現象”といっても非常に幅の広い分野をカバーすることになりますので、全体的には幾つかのメインピックスを設けて講演を募るという方式をとり、それぞれに招待講演者が依頼されていました。トピックスとしては、金属・半導体・分子クラスターのダイナミクス(招待講演者:C. Bréchnignac, W. Andreoni, B. Brutschy, I.V. Hertel), 光電離・光解離(T. Bear, C.A. de Lange, P. Morin, J.H.D. Eland, N.A. Cherepkov, R. Thissen (J. Delwiche代理)), 化学吸着分子のダイナミクス(D. Menzel, N. Piancastelli, G. Dujardin), 内殻空孔の励起・緩和(A. Bianconi, O. Gunnarsson), 時間依存蛍光崩壊(J.C. Brochon, E. Gratton), 時間分解X線分光・散乱(H.D. Bartonik, G.N. Greaves, G. Tourillon, C. Riekel, P. Barnes, D.M. Mills)というものでした。

クラスターが大分幅をきかせ、気相分子と固体物性の中間の様な議論が多いのですが、確かに一光子励起の利点はあるでしょうが、「放射光でなければ」という必然性より、手持ちの武器として放射光を用いたという実験が多いような気がしました。逆に言うと放射光がそれだけ手軽に使えるようになったということかも知れません。一方、「ドイツでは放射光なら予算がとれる」という言葉も耳にしました。poor man's synchrotron(双極子近似が適用出来る位の高エネルギー電子線散乱実験のこと)という名表現が、かつてありましたが、最近ではpoor man's laserという放射光の使用法もあるようです。中では、C. Bréchnignacによる金属クラスターの光電離における形状共鳴の話に興味深く聴きました。形状共鳴での電子波動関数の局在化は原子の非常に内側の領域であ

り、ごく短時間の寿命から考えても孤立原子の場合とさほど違わないと予想されるにも拘らず、クラスター構成原子数やさらに生成環境にも大きく依存して共鳴の有無が決定されるという結果でした。構成原子数や生成環境が金属クラスターに秩序ある構造をもたらす共鳴状態と同種の対称性をもった摂動を原子のポテンシャルにあてて形状共鳴を誘起していることがその原因だそうです。またこのセッションではW. Andreoniが*ab. initio*のMolecular Dynamics法による第2列金属や半導体のクラスターの構成や生成ダイナミクスのお話をしました。理論家の依頼講演ではこの他、分野は変わりますが、固体の内殻空孔緩和におけるXANESについてA. Bianconiが予言をしました。理論家を巻き込んでのグループ形成や意見交換は大変重要なことであり、たとえば放射光学研究者を自任する理論家が「これこそ放射光利用研究に最も意義あるものだ」という意気込みで年会や放射光施設の利用者懇談会に一般講演者として殴り込みをかけてくると、どの分野でも一層の発展、ひいては放射光研究者の輪の拡大につながるのではないのでしょうか。

表面研究では、G. Dujardinらによる物理吸着分子の光誘起脱離実験が先の金属クラスター同様、凝縮系での共鳴についての面白い発表だと思いました。彼らは吸着した $O_2$ 分子の光電離放出イオンの測定をし、この系の電離閾値より高エネルギー側に観測した励起子の構造が孤立系におけるRydberg状態に由来するとの結論を示しました。一旦、場内が騒然としたのも無理からぬところ。一般に分子性固体や無極性液体などではイオンと中性励起状態とで分子間相互作用によるエネルギーの安定化が異なり、電離閾値より上に、Valence励起状態やその電離閾値に集束するRydberg状態のようなFeshbach共鳴のエネルギーレベルが出現する可能性があります。その場合、電子が全く自由な波動関数しか持たないのであれば、共鳴という疑似束縛状態を形成する原因は無

くなるのです。このことは、T. MöllerらHumburgのグループが近年の希ガスクラスターあるいは固体の実験で示し、本会議でも発表していました。しかし共鳴状態がFeshbach共鳴か形状共鳴かは一概に決定できないことが多く、両者の性格を併せもつならば、電離閾値より高いエネルギー領域にRydberg状態であった形状共鳴が出現し得るとの結論です。

孤立分子の実験ではレーザーによって解離させた分子の内殻電離の実験をP. Morinが話していました。s-テトラジンという余りお馴染みでない分子の話がありましたが、六角形の分子が最初のレーザー光解離で $N_2$ と2つのHCNに別れた後に放射光をあてるわけです。以前から放射光とレーザーの組み合わせは議論されており、この実験も単純には多色レーザー多光子電離の放射光版なのですが、レーザーの先頭出力を生かして不安定分子の研究の可能性を開いた頭の良い組み合わせだと思います。これで時間相関(およそ $10^{-14}$ s!)がとれば分子クラスターとは違った秩序ある相互作用の下での光電離が研究できるのではないかと期待するのですが。なお後日Orsayに招待されてsuper-ACOを見学したところ、同一グループで放射光で光解離させた非発光フラグメントをレーザー誘起蛍光法を用いて検出するという実験を始めておりました。効率だけから考えればこれはどちらかという頭の悪い組み合わせなのですが、解離過程を議論する上ではこちらの方が本質的な問題を含んでおり、このような力まかせの実験でも可能にする強い放射光の必要性を痛感します。M. Glass-Maujeanは、 $H_2$ 超励起状態の解離によって生成するH(3s, 3p, 3d)からの発光寿命が違ふことに着目し、どの軌道角運動量状態が生成するかの分枝比を、放射光のパルス特性を用いてBalmer- $\alpha$ の時間分解スペクトルを測定して求めるという実験のポスターを発表していました。これは我々東工大グループがPFの単一バンチ運転の公開と同時にやっている実験と寸分違わず大きな

衝撃でした。

その単一バンチ運転に関連した、ちょっと変わった趣向としては、“時間分解実験の現在と未来”というタイトルでパネルディスカッションを設けて1時間半程度の討論を行うというものがありません。ESRFでは1 psのバンチ幅を狙っていますので、波長特性・偏光特性に較べて、未だ、意外に用いられていない放射光の時間特性の利用可能性を考えるとという意味合いもあったのかもしれませんが。しかし、一口に時間分解実験といっても、単一バンチのタイミングを利用した同時計数実験や蛍光寿命測定から始まって、短時間の(ms程度)の化学変化を定常照射により追跡するものまで様々です。例えば単一バンチ利用実験ではバンチの時間間隔がどの程度であるかとか、jitterを抑えたり、あるいは電子冷却を施したりすることでパルス幅をどこまで短縮できるか、といったリング側の性能によるところが大きいのですが、もう一方の立場では測定技術上の時間分解能の方がより大きな比重を占めてくると思います。結局、アイデアの出し合い程度のものに終止し、あまり議論がかみ合いません。これだけの同業者を集めれば一施設の利用者懇談会とはまた違った意見交換が出来るのは興味のあるところですから、幾つかの利用法に絞って議論をした方がより建設的な意見交換となったのではないのでしょうか。なお、単一バンチ利用者はどこの施設でも小数の嫌われ者的存在になっていますが、それでもSRSやsuper-ACOでは毎年数分の一程度のユーザータイムを提供しているようです。(この点、分子研のUVSORは一つの見識を示していたと思います)。SRSではDirectorのI. Munro自身が単一バンチ利用の時間分解蛍光寿命測定に大きな興味を持っているという強みはありますが、単一バンチ利用者として実験の重要性をもっと宣伝していく必要も感じました。

専門外のX線関係の発表日には、田中氏ご夫婦と市内観光に出かける約束をしていたのですが時

間分解分光のセッションの座長を依頼され(!), 最前列の席で聴くことができました。X線実験の世界的な流れは、構造変化のリアルタイム追跡にある様で、液体中の錯体反応や生体蛋白の放射光応答・光合成等の生体系の反応そして燃焼といった系に吸収・回折・散乱の時間分解や高速走査の方法を適用した実験が発表され、単一バンチ利用の実験もありました。特にJ. Wongはphotodiode arrayによる位置敏感回折法による固体炎中でのリアルタイムの反応実験(ms領域)をリアルタイムに再現しようと、ビデオテープを持ち込んで実験中のトランシーバーの交信を音声で聴かせながらPHAの画面を写し出し、Ni + Al → NiAl系でNiの回折ピークが消えてNiAl位置でスッと成長した際には、場内からオーッというどよめきが起こりました。

プログラムにはESRFの見学が組まれていましたが、丁度二回のポスターセッションと重なり、欲張って両セッションに都合3つのポスターを出していた私は参加出来ませんでした。これは主催者のミスというべきですが、ガラガラの会場に吊っ立っていた私も正真正銘の正直者というべきです。一方、このような種々のテーマの雑居学会では他分野セッション中に観光する参加者も多いため、座長を他分野の人に委ねてホットな討論を工夫していました。しかし制限時間とともに座長と本会議の総務のC. Troyanowskyが立ち上がり、しかも計時ベル代わりにドナルドダックが目の前に置かれ、講演者は三人(三匹)の座長に睨まれる恐怖を体験をします。長身かつ堂々たる体躯でニコリともしないBréchignac女史がむっくりと立ち上がったときには、講演者のP. Morinは思わず顔を覆ったものです。活発な質疑応答はProceedingsに併載される予定です。

なおPFの田中健一郎氏がこの会議の最優秀ポスター発表賞2件のうち1件を受賞され会議ディナーの席上、賞品としてドン・ペリニョンの最高級シャンパンが贈呈されました。主催者の一人で

あるDujardinは、表面光化学の分野で放出イオンのPIPICO測定を行ったのは初めての快挙で、こんな学会に出す前にPhys. Rev. Lett. にでも出しておくべきだったと残念がっていたそうです。後日、田中氏は「あんなもんパーティーのお座興だよ。鶴飼さんが(原子衝突サーキュラーに)あんなこと書くからみんなに冷やかされちゃったよ」と笑っておられました。シャンパンの値段を申し上げたところ真顔になって、「あながち座興だ

けではないかもしれない。」と呟きました。

最後になりましたが、今回の渡英にあたっては都立大物理の小林信夫先生に大変お世話になりました。また英国滞在中はJohn Comer氏ほかManchesterの各氏、Daresburyではステーション担当者としてM.A. MacDonald, D.M.P. Holland両氏にもお世話いただきました。記して感謝いたします。

## お知らせ

会員の皆様、会誌第4巻2号にKEK・PFの安藤正海さんが、読者投稿欄に書かれました記事“学生および若手会員をもっと”をお読み下さいましたでしょうか？

この記事の中ではこれからの放射光科学の中心となる研究者の育成のために数々の貴重な提案を下さっています。編集委員会で早速検討し、提案の中の一つであります“学生および若手会員の学位論文の抜粋”を「新博士紹介」欄として今号から掲載することになりました。

「新博士紹介」は今後も次の形式で随時受付けますので事務局あてに原稿をお送り下さい。

### 記

1. 氏名:
2. 専攻大学名: ○○大学○○研究科○○専攻
3. 学位の種類: ○○博士
4. 取得年月: (掲載は1991年4月以降のものとしします。)
5. 題名:
6. アブストラクト: ~1200字程度(表, 図等も可)