

International Workshop on Photoionization (IWP'94) 報告

鵜飼 正敏 (東京工業大学理学部)

次世代(第3世代)放射光を利用した原子・分子研究の動向を探るために始められた標記の第3回目の会議が、第1回 Advanced Light Source (ALS) users' meetingがBerkeleyで持たれた直後の10月24日-27日、同じCalifornia州San Francisco市にて開催されました。会議の主催者はALS/LBLのA.S.Schlachter氏とLSAI/Univ.Paris-sudのF.S.Wuilleumier氏、各国からの参加総数は114名(うち米39, 加3, 英5, 独19, 仏12, 伊5, 蘭2, スウェーデン7, フィンランド2, アイランド2, ベルギー1, 露1, オーストラリア1, イスラエル1, 台湾3, 日12)でした。

主催者2名に続くプログラムは口頭44件, ポスター31件で、講演題目は以下の通りです。

口頭

Topic I : Inner-Shell Photoionization Phenomena in Small Molecules

- * Evolution of theory since IWP 92(Berlin)
M.Ya.Amusia (Argonne National Laboratory)
- * An overview of experimental activity
U.Becker (Fritz-Haber Institut)
- * Decay dynamics after inner-shell Excitation in molecules by soft X-rays
K.Ueda (Tohoku University)
- * Recent progress in coincidence experiments of molecular photo-fragmentation
P.Morin (LURE)
- * Renner-Teller effect, Rydberg-Valence mixing, and vibronic coupling in molecular inner-shell spectroscopy
N.Kosugi (Institute for Molecular Science)
- * High resolution studies of photoprocesses following core-excitation in molecules
M.Bancroft (University of Western Ontario)

- * Angular distribution of photoelectrons from fixed-in-space molecules
E.Shigemasa (KEK)

Topic II : Special Effect in Atomic and Molecular Photoionization

- * Complete experiments in atoms and molecules : Recent status and perspectives
U.Heinzmann (University of Bielfeld)
- * Recent status in photoelectron spectroscopy of Laser-aligned atoms
P.Zimmermann (Technische Universität, Berlin)
- * New studies of the Auger resonance Raman effect
S.Svensson (Uppsala University)

Mini-symposium on Production and Autoionization Decay of Hollow Lithium Atom

- * First observations in photoabsorption
J.Costello (Dublin City University)
- * Partial cross sections for autoionization decay into the various continua of the singly charged Li^+ ions
L.Journal (LSAI/University Paris-sud)
- * Ten higher resonances and autoionization into singly and doubly charged ions
Y.Azuma (KEK)

Topic III : New Storage Rings and New Results

- * High brightness synchrotron radiation : What's next?
B.Kincaid (ALS)
- * The beamline for atomic and molecular physics at the ALS
J.Bozek (ALS)
- * First results from ALS in fluorescence decay of large molecules
J.Nordgren (Uppsala University)
- * First observation of circular dichroism in X-ray fluorescence spectra
C.Hague (Laboratoire de Chimie Physique)
- * High-resolution electron emission from simple atoms and molecules : First results from the ALS atomic-physics beamline

- D.Caldwell (University of Central Florida)
- * A global view of molecular ionization bridging the gap from μV to kV with fluorescence probe : Rotationally resolved fluorescence decay of molecular photoions
E.Poliakoff (Louisiana State University)
 - * Recent results from MAX in molecular photoionization
P.Erman (KTH)
 - * Recent results in electron spectroscopy and fluorescence of atomic vapors
J.West (Daresbury Laboratory)
 - * Electron-ion coincidence spectroscopy for investigation of free metal atoms
M.Richter (Technische Universität, Berlin)
 - * Near threshold inner-shell photoionization in noble gases
G.Stefani (Universita di Roma III)
- Topic IV : High Resolution Studies in Atomic and Molecular Photoionization
- * Theory of laser induced ionization of molecules
V.McKoy (CalTech)
 - * Ionization and fragmentation pathways of small molecules excited at core-level thresholds by soft X rays
P.Hatherly (University of Reading)
 - * Rotationally resolved threshold photoelectron spectroscopy in 15-19 eV range
J.Hepburn (University of Waterloo)
 - * Molecular excited state photoionization dynamics, decay mechanisms and Rydberg state reactions
P.Dehermer (Argonne National Laboratory)
 - * High-resolution photoelectron studies
P.Balzer (Uppsala University)
- Topic V : Single and Multiple Photoionization in Atoms
- * Correlation satellites and threshold double ionization laws in the rare gas and small diatomic molecules : A review of recent experimental results
G.King (University of Manchester)
 - * Double photoionization in helium at low and high photon energies
N.Berrah (Western Michigan University)
 - * Recent developments in theoretical analysis of double photoionization of helium
J.Burgdörfer (University of Tennessee)
 - * Energy- and angle-resolved double photoionization in the rare gases
A.Huets (Université Pierre et Marie Curie)
 - * MBPT calculations of double photoionization involving two different subshells : The test case of sodium
Z.Liu (University of Notre Dame)
- Topic VI : Large Molecules and Clusters
- * Inner-shell photoabsorption in atomic vapors
U.Arp (NIST)
 - * photoionization of gas-phase and solid C_{60}
S.Krummacher (KFA, Jülich)
 - * What can the Ba-4d NEXAFS oscillations tell about the position of Ba inside the C-60 cage
G.Wendin (Chalmers Institute, Göteborg)
 - * ZEKE spectroscopy
E.Schlag (Technische Universität München)
 - * State selected ion molecule reactions : The case of the C_2H_2^+ ion on small hydrocarbons
O.Dutuit (Laboratoire de Physico Chimie des Rayonnements)
 - * Photoionization of metallic clusters
K.-H.Meiwes-Broer (University of Rostock)
 - * Core excitation and fragmentation of rare gas clusters and organometallic compounds
A.P.Hitchcock (McMaster University)
- Topic VII : Pump-Probe Experiments in Excited Atoms and Ions
- * Recent theoretical results in photoionization of excited atoms
T.N.Chang (University of Southern California)
 - * Multi-laser photoexcitation and photoionization processes in atomic vapors
W.Sandner (University of Tennessee / Max-Born Institut)
 - * New developments and Laser-synchrotron combination and synchronization : Application to the time-resolved photoionization of excited helium atoms
L.Nahon (LURE)
 - * Photoionization of singly and multiply charged ions : A review of the experimental studies
E.Kennedy (Dublin City University)
- ポスター
- * On the argon L_{23} -MM Auger satellite spectrum emitted after K-shell ionization
F.von Busch (Universität Bonn)
 - * Core-polarization effects on the autoionizing levels of Zn in the multiconfiguration Relativistic random-phase approximation
H.-C.Chi (National Hualien Teachers College)
 - * Photoelectron spectroscopy experiments on Laser-excited atoms
D.Cubaynes (Université Paris-sud)
 - * Progress in high-resolution XUV photoionization in atoms and molecules
M.Domke (Freie Universität Berlin)

- * Angle resolved photoelectron spectroscopy of the Si2p level in SiH₄ and SiF₄
V.Dzidzonou (Fritz-Haber Institut)
- * A study of the electronic structures of (C₅H₅)Mn(CO)₃ and (C₆H₆)Cr(CO)₃ using synchrotron radiation
C.N.Field (University of Oxford)
- * Interference effects following atomic inner-shell excitation/ionization
J.de Gouw (University of Utrecht)
- * Dissociative photoionization of oriented molecules and van der Waals clusters
P.-M.Guyon (Université Paris-sud)
- * An absolute measurement of K-shell photoionization cross section of C IV
E.Jannitti (Istituto Gas Ionizzati)
- * Photoelectron spectroscopy of 'Hollow' atomic lithium
L.Journal (Université Paris-sud)
- * High resolution photoion measurements of 'Hollow' atomic lithium
L.Kiernan (Dublin City University)
- * Auger Raman spectroscopy of atomic inner-shells
T.Lebrun (Argonne National Laboratory)
- * Fragmentation of dinucleoides d(ApAp) following resonant K-shell excitation of atomic phosphorous
C.Le Sech (Université Paris-sud)
- * Final-charge-state-separated electron spectroscopy of Xe, Ba, Eu, and Sm
T.Lumann (Technische Universität Berlin)
- * Photo-double-ionization: Selection rules and angular distribution of electrons
F.Maulbetsch and J.S.Briggs (Universität Freiburg)
- * Positive-negative-ion coincidence spectroscopy for ion-pair formation from doubly excited Rydberg states
K.Mitsuke (Institute for Molecular Science)
- * High resolution studies of ion fragments formed at the K-shell excitation of CO
E.Rachlew-Källne (Royal Institute of Technology)
- * Near-threshold behavior of the K-shell satellites in N₂ and CO
T.Reich (FZR Institut für Radiochemie Dresden)
- * Recent results on photoionization of singly-charged ion using electron-ion coincidence spectroscopy
M.Richter (Technische Universität Berlin)
- * Recent photoelectron fluorescent-photon coincidence measurements on atomic Ca in the 3p-3d resonance region
K.Ross (University of Southampton)
- * Zero ion kinetic energy studies of atoms and molecules
J.A.R.Samson (University of Nebraska)
- * Two-electron excitation of rare-gas valence shells studied by photon-induced fluorescence spectroscopy
K.-H.Schartner (Justus-Lubig Universität, Giessen)
- * Energy- and angle-resolved double photoionization in rare gases
V.Schmidt (Universität Freiburg)
- * Photoion spectroscopy experiments on atomic beams of refractory elements
P.Slادeczek (Technische Universität Berlin)
- * Dynamics of the X²Σ⁺ state in CO
S.L.Sorensen (Royal Institute of Technology)
- * Atomic inner-shell studies using electron and X-ray spectroscopy
S.Southworth (NIST)
- * Dissociation studies of organic molecules by charge-separation mass spectroscopy after core-electron excitation
R.Thissen (Université de Liège)
- * High-resolution photoelectron spectroscopy of sulfur 2p-electrons in H₂S, SO₂, CS₂ and OCS
T.D.Thomas (Oregon State University)
- * Neutral dissociation of superexcited molecules as studies by two-dimensional fluorescence spectroscopy
M.Ukai (Tokyo Institute of Technology)
- * Absolute photoionization cross-section measurements of metal vapors in the XUV region
T.S.Yih (National Central University)

以上の発表には本誌 7 (3) 238 (1994) に報告されている“Workshop on Atomic Physics at High Brilliance Synchrotron Source”と重複するところがいくつも見られますが、個々について詳細に報告することは不可能ですので、各々のセッションについての印象を簡単に記すことにします。

Topic I : 研究会のタイトルである光イオン化はやはり真空紫外・軟X線領域での主過程であると思いますが、これについて内殻領域での最近の詳細な研究結果についての報告がそれぞれの講演者からなされました。しかし光“物理”と言っても分子に対する研究の比重が大きくなっており、原子についてはBecker氏がSchmidt氏らのHe二重イオン化による放出二電子の角度相関について触れ、当初 Opening session に組まれていた、

Amusia氏がRPAEやMBPTを用いてどのくらい実験と良く合う精度の良い計算が可能になったかを示した程度でした。分子については、内殻光イオン化を高分解能で、しかも対称性を分解してイオン化・解離プロセスを詳細に研究できる対象となってきたことを痛感させる発表が続きました。この領域でのPFでの研究は世界的に高く評価されており、特に繁政氏が発表をしている際に聴衆は息を飲んで聞いておりました。Becker氏ははやくもその結果を引用しながら、自身の分子解離の多重コインシデンスを含めて最近の実験の動向についてレビューを行いました。

Topic II : 世に完全実験を名乗る実験は数々あり、どの側面に着目するかによって系を完全に記述し得るパラメーターというものは異なってくるため、“完全な”完全実験というものはありえないという話をHeinzmann氏がしました。彼のスピン・角度分解光電子分光実験は他の追随を許さないものでありましたが、かつての論文にいわく「最低閾値近傍での希ガスの光イオン化は非偏光・円偏光を用いて実験的に得られる計10個(!)のパラメーターを用いて完全に表される」。前述の繁政氏の講演や、このセッションでのZimmermann氏によるレーザー励起による配向励起原子の光イオン化実験も、空間に量子化軸を決定した上でイオン化をより“完全”にパラメーター化するという点では類似性が指摘できます。逆に系を完全に記述するためには、プロセスと準位とが不確定性の要請内で十分に規定されていなければなりません。今回の会議で何回か取り上げられたAuger過程での共鳴ラマン等はむしろ観測の問題に引っかけかってくる面白い現象であります。なお最近Li原子の1s軌道の2個の電子が同時に励起された“中空の”励起状態が観測されましたが、これについてレーザーを用いた最初の観測結果と放射光を用いた精密な分光実験を交えてのミニシンポジウムが持たれました。

Topic III : ここ数年の内に完成された放射光施

設の成果が紹介されました。前半ではALSの紹介が並び、先日まで電総研にいたBozek氏による原子・分子ビームライン9.0の3つのステーションの紹介に続いてNordgren氏による蛍光X線分光の成果と、Caldwell女史によるHe, Arの状態選択光電子分光の講演がありました。Nordgren氏は10分程度で十分なS/Nの蛍光スペクトルがとれてしまい、ベンゼン、C₆₀などの炭素K殻や気相O₂の酸素K殻等で蛍光スペクトルは波長選択的に大きく変化ししかも振電相互作用まで見られる程、K殻空孔状態が良くisolateされたものとなっていることを例示し、これに引き続くHague氏はESRF円偏光ビームラインでのFeクラスターの蛍光X線放出における磁気円二色性の話をしました。Caldwell女史の光電子分光実験はALSの最初の成果の一つで、これまで吸収・全イオン化分光実験で観測されていたHeの二電子励起状態を6meVの光子分解能でかつイオン終状態を選択して見事に観測したものとして今回、何度も引用されました。しかも光電子異方性パラメーターを3桁の絶対値精度で波長連続的に測定してしまうという離れ技的な実験を、この分解能で10¹³光子/秒という強度で易々とやっていました。光源評価として重要な仕事でもありますが、物理があるとすれば、これまで2とされていた異方性パラメーターが二電子励起状態領域で1以上にならないという点でしょうか。なおStefani氏の話は、自身の研究成果はDaresburyでのKing氏らとの閾光電子分光でしたが、自国のELETTERAの始動状況の報告を含むものでした。

Topic IV : タイトルにある高分解能分光については後半の3つがそれに当たります。Hepburn氏の講演は放射光ではなくレーザー多波長混合による真空紫外発振(15-19eV)によりmeVオーダーの高分解能でNO, HBr等の回転分解した自動イオン化ダイナミクスを角度分解して調べるといったもの。これだけの高分解能で10¹²光子/秒のフラックスは丁度undulatorに匹敵し、しかもコストは

10分の1ということで、「これこそ第4世代マシンと呼びたい」という提言がなされていました。Dehmer女史はH₂の研究の歴史に簡単に触れた後、淡々と自分の20年にわたるこの分子とのつきあいを主として語っておりました。大半はレーザーと実験室光源を用いたもので、CO₂の角度分解光電子分光の結果については「自分だけがDaresburyの冷たい床に立たなかった人間だから共同研究者としては括弧つきです」と言っていました。最近、Argonne Lab.の彼女らの部署は予算打ち切りとなり、世界一の分光の研究室が一つ消えていこうとしています。Balzer氏はHe輝線光源を用いた幅1.5meVという超高分解能光電子分光実験の話。Hatherly氏の講演は多重同時計数法を用いたCO₂のイオン解離過程についてのもの。

Topic V：近年の原子・分子の二重イオン化研究の成果(内殻領域の成果はTopic Iのセッションで紹介されたのでここでは主としてValence領域の講演)が紹介されました。King氏は高分解能閾光電子分光器を用いてDaresburyにおいて行った希ガス・N₂・COなどの成果をレビューしました。すでに何人の方が目にしているであろうこのスペクトルは当分、他の追随を許さぬものであり、特に分子の二重電離イオンのポテンシャル決定に大きな進歩をもたらしたものであります。続く3つの講演はHeの二重イオン化についてでした。近年Samson氏が光衝撃におけるCompton電離が高エネルギーで重要であることを実験的に例証し(dipole電離では放出電子によるイオンの反跳が大きいため、ゼロエネルギーイオンの測定を行えば、対電子衝突であるCompton電離断面積が求められる)、これが実験・理論とも重要であることが認識されてきている、という光イオン化の本質的な問題についての講演と、放出2電子の角相関測定がフランスとドイツでどのような競争・協奏のもとに行われてきたかのレビューが行われました。この辺の領域でのメインな過程についての層の厚い研究はまだ日本の追いつく範囲ではないと

感じます。

Topic VI：これまでのセッションが主として原子や小さな分子のイオン化を扱うものであったのに対して、より大きな分子について、すなわちもう少し化学的な対象についてのセッションです。放射光利用研究にもC₆₀が対象となり、気相と固相におけるXANESスペクトルの比較から固相でのvan der Waals相互作用についてKrummacher女史が講演しました。また、最近、C₆₀ケージ内にLa原子が包接された化合物が発見されたことから、Ba@C₆₀という(現時点では)仮想化合物のBa-4d巨大双極子共鳴を観測するとケージ内の金属原子位置が決定できるという理論的予測をWendin氏がしました。またこのような内殻吸収端構造について、金属原子(Meiwes-Broer氏)やAr原子(Hitchcock氏)のクラスター系における研究成果が発表されました。Schlag氏はZEKE(Zero Electron Kinetic Energy)分光法による高分解能レーザー分光について、この開発背景を交えて、近年の興味である大きな分子やクラスターの遅いイオン化過程を例に取り講演しました。Dutuit女史は、唯一、分光ではなく、内部エネルギー状態を選択して生成したC₂H₂⁺の有機分子との反応について講演しました。この研究は小谷野氏(現姫工大)によって開発されたものですが、分子衝突・化学反応の分野での放射光の利用はまだ大きな可能性が残されているはずです。

Topic VII：対象としてすでに電子励起あるいはイオン化されている粒子の光イオン化についての研究が成果が紹介されました。いくら強いと言っても放射光の単一パルスあたりの先頭出力は可視・紫外領域のレーザーと較べてまだかなりの遜色があります。むしろHe二電子励起状態のような放射光で研究されるものと同様な物理を、レーザーがカバーできる低エネルギー領域で観測できるよう対象物質の方をSr原子に変えて観測しようという試みがSandner氏によって話されました。Kennedy氏の講演は自身のdual laser plasma法による

ものを含めてイオンの光イオン化についてのこれまでの放電イオン源を用いた New Castle/Daresbury, Paris, RIKEN/PFでの成果を紹介しながらたどっていくものでありました。Nahon氏の講演は放射光励起種を、放射光パルスと同期したレーザープローブによって検出する恐らく原子・分子分光における初めての試みを(固相では UVSORでの三谷氏らの先駆的研究があり、この講演でもトップに引用されていました)、HeのMPIの例にとり講演しました。しかし現状では同期に成功しHe励起状態がレーザーで見えたという以上の成果はなく、より強力な放射光光源として彼自身は自由電子レーザープロジェクトに移っています。以上により全セッションが終了し、かのB. Crasemann氏によるConcluding remarkによって会議は閉じられました。

今回の会議の印象としては、個々の発表の面白さとともに、ALSというVUV領域で世界一となった施設のデモンストレーションという側面が強く感じられました。ALSが第3世代放射光光源として偉大な性能を発揮しつつ稼働を開始した現在、次期計画として第4世代施設を探ってみようという講演を、Topic IIIでALS所長のKincaid氏がしていましたが、結論として第2世代から第3世代への移行で得られるものに比して第4世代への移行で得られる向上度ははるかに小さく、開発・建設に要する莫大な費用を要求するメリットはないとのこと。例えば熱負荷の問題について、ALSではロケットの噴射ノズル並、ArgonneのAPSに至っては太陽表面温度の10倍にも達し、これ以上の熱負荷が予想される第4世代マシンにどのように対処したら良いのか?という切り口はたいへん説得力があり、むしろ第3世代マシンをたくさん建設して、唯一の欠点であるundulator専用施設でのユーザー狭量化に対処することが望ましいという論調に首領させられます。逆に言えばこの結論はALSの高い達成度の強力な宣伝であり、またこの

ような主題を特定した研究集会でさえ、ビッグビジネスとしてユーザーのニーズ、期待される向上度、コスト、実現性などから次期計画を提出するやり方もいかにもアメリカ的と感じました。しかし最終日に組まれていたALSの見学に参加して、あのただっ広い博物館のような実験ホールにSIENTAの電子分光器をぶら下げたドラゴンをいくつも展示している様は、ALSが(恐らくAPSも)現在のアメリカにとって一種、博打的贅沢であると感じました。

もう一つの強い印象は、日本での成果、とりわけPFでの仕事が施設の性能とともに高い評価をもって引用されていることでした。出席されていた佐々木泰三先生が、「外国の人や外部の人からこういう席でPFの評判を聞くと鼻が高い」と仰っていましたが、実際PFで光が出始めた頃には、夜中の2時3時頃に主幹として巡回しておられた佐々木先生の姿や、1時間、時には30分毎に繰り返される入射のため実験ホール入口で入射待ちする我々ユーザーにお菓子を配ってまわっておられた高良施設長の姿が強烈に焼き付いている私にとって、この感想の幾ばくかは理解できます。外国の施設かと錯覚するほど外国人ユーザーが目立つようになり、当時とは隔世の感があります。しかし近頃、科学・技術分野における日本の植民地的立場ということを考えさせられております。トップの施設が学問を主導する訳ではなく、人間の真に深い部分に根ざした独創的な研究を開拓し発展させてゆくことができるものが主導権を持ち得るという意味です。日本が学問における世界的分業化に真に参与し得るためには、同一概念の上立つ協力と競争だけでなく、適宜適材適所、すなわち我々ならでの独創性を、最も適した方法論の上に発展させていくことが求められているのではないのでしょうか。この点、高性能の施設とともに私たちの背に負わされたものが何であるかをつくづく考えさせられた会議でした。

今回は1997年にJohn B. West氏(Daresbury

Lab.) の主催で英国のどこかの大学で行われるというアナウンスがなされました。

◁研究会報告▷

日仏協同セミナー “シンクロトロン放射光と中性子の構造生物学への応用-小角散乱と非弾性散乱-”

片岡 幹雄 (大阪大学理学部)

学術振興会の日仏科学協力事業の一環として、上記セミナーが1994年11月21日より26日までグルノーブル郊外の St. Nizier で開催された。日本側組織責任者は徳永史生 (阪大)、フランス側組織責任者は J. Zaccai (IBS) である。

1991年に Zaccai 博士が来日された際、日仏の中性子やシンクロトロン放射光を用いた溶液散乱による研究についての情報交換や議論がなされた。ESRFの建設が始まっていたフランスと、SPRING-8が現実のものとなりつつあった日本とは状況が似通っており、さまざまな技術的あるいは科学的な情報交換を行うことを目的としたこの分野の協同セミナーを開催することは有意義であろうという結論に達した。その後2年間にわたる学振への申請、CNRSとの交渉を経て、本協同セミナーが実現した。

ESRFやILLのあるグルノーブルを訪れたことのある方は多いであろうが、グルノーブルから車でわずか30分の St. Nizier まで足を伸ばしたことのある方はさほど多くはないかもしれない。1968年グルノーブルオリンピックの時には90m級ジャンプが行われたこの瀟洒な小集落は、夏はトレッキングに、冬はスキーにと、グルノーブル市民が家族連れで憩うリゾート地として人気があるらしい。ジャンプ台はその後使用されることもなく、

ひっそりと往時の賑わいを夢見ているかのようである。日本の醜悪な観光地と全く異なり、都会の俗塵と喧騒から逃れたまさに何も無い、しかし精神のリフレッシュにはうってつけの場所である。セミナーはこのファミリーホテルの一つを借り切って行われたが、環境といい、宿泊施設といい、セミナーには理想的な場所と思えた。

本セミナーの日本側参加者は16名、フランス側参加者は25名、日仏以外の国からの参加者は6名であった。講演、討論は以下の7セッションについて行われた。

1. 施設の現状と構造生物学 (総演題数8 (日本から4)),
2. 時分割測定 (総演題数5 (3)),
3. 巨大分子の溶液構造 (総演題数9 (4)),
4. 蛋白質の水和、溶解度及び結晶化 (総演題数6 (1)),
5. バクテリオロドプシン (総演題数8 (3)),
6. 非弾性散乱、散漫散乱及び蛋白質の動力学 (総演題数7 (4)),
7. 蛋白質の安定性及び折り畳み (総演題数4 (2))。

セッション1から3までは、両国のシンクロトロン放射光あるいは中性子を用いた構造生物学の溶液散乱による研究の現状を紹介するために設けら