

談話室 (2号連載)

VUV-SX分光研究発展の跡を辿る

—真空紫外放射物理学国際会議の回想—

(その1)

石井 武比古 東京大学物性研究所

1. 緒言

私は温故知新という言葉が好きである。自然界に起こる様々な現象を理解するのに用いる基本的概念が如何にして形成されたかを知っておくと、多くの未知の問題が、見掛け上未知であるに過ぎないものとなって、応用問題と化す。

時代が変わって、目まぐるしく変転する現代を生きる若い人達は、原理を理解するための努力をするのがあまり好きではないらしい。固体物理学の研究においては、彼等は、原理から導かれた結論のみを使って、目の前の問題を手っ取り早く片付け、新しい物質にどんどん挑戦しているように見える。そこでは、差しあたり取り上げている物質のある程度の微視的な有様がわかれば、それで満足するのである。これも立派な研究の態度であろう。とくに、物質科学としては、多くの場合に、それで十分である。また、放射光の利用には、マイクロリソグラフィ、マイクロエンジニアリング、微量分析、アンジオグラフィのような実用化を目指した研究もある。そこでは、既知の法則への到達の道を辿ることは物質科学の場合以上に不必要なことなのかも知れない。

しかし、放射光を用いる科学研究には、物質科学としての側面のほかに、分光学的研究の側面がある。分光学的研究は、広いエネルギー範囲にわたって、物質の電子的構造に関する直接的な知見を与えるという点で、物性研究にとっても、化学研究にとっても、基本的に重要なものである。だ

から、物質の電子的構造の解明に興味をもつ研究者にとっては、温故知新は良い教訓の筈である。今、私達は、放射光を用いる分光学研究がこれからどちらの方向に発展していくかに強い関心を寄せている。それを知るための一助として、これまでの研究の発展の跡を辿ることは大切なことであると考える。

放射光科学は、現在、その発展過程の第三期に入りつつあると言われている。これは第三世代の光源、つまり、低エミッタンスのストーリジリングと磁極数の多い挿入光源によってもたらされたものである。我国においては、物性物理学研究者がああだこうだと足の引っ張り合いをしている間に、加速器の物理学と技術は予想を超える速さで進展した。挿入光源の出現は、我々に、未知の世界への扉の鍵を渡してくれた。測定技術が進歩し、新しいアイデアが誕生したことも、また、我々に好機をもたらした。

15年前に、研究者達は、第三世代の光源が固体表面研究や生物物理学の分野に画期的変革をもたらすだろう、と考えた。しかし、今、多くの人が知っているように、これまでに、第二世代の光源を使って、これらの分野の研究は大いに進展した。分光科学の領域でも、角度・スピン分解光電子分光、温度可変の条件下での計測、コインシデンス計測、レーザーと放射光の2重照射実験、蛍光・光散乱実験などは、第二世代光源を用いて実現された。

このように見てくると、光を使う物性研究の将来の展開を正しく予想することは至難の技であるのがよくわかる。予測できる展開はあまり面白くないし、大げさなことをしなくても、或程度それを実現することができる。大きな設備が必要になるのは、一つには、予測できる展開の内容を精密化し、微細をうがったためであるように思える。もう一つの、真に面白く、また、重要なものは、意外な展開があることであろう。予測不能であることは、物質科学が理論的な予測を検証するタイプの高エネルギー物理学と基本的に異なる点であろう、と言えよう。

私は、将来を予測する代わりに、過去を振り返ってみることにした。話を真空紫外線および軟X線(VUV-SX)領域の分光研究に限ったとしても、これまでの発展の歴史を辿ると、長たらしい物語ができそうである。手っ取り早いのは、真空紫外放射物理学国際会議(VUV会議)で何が議論されてきたかを見てみることである。実は、最近、そういうことをJ.Synchrotron Rad.に書いた¹⁾。それとは別に、VUV会議にまつわる思い出や裏話を綴ることをしてみたくなった。事の性質からして、編集者の期待に反して、学術的な話よりも与太話が多くなったことを予めお断りしておく。

2. 真空紫外放射物理学国際会議

この会議の変革について言うと、1962年に第1回真空紫外放射物理学国際会議がロスアンジェルスで開催され、6年後の1968年に、ガトリンバーク(米)で第2回会議が開かれた。以来、3年おきに、東京、ハンブルグ、モンペリエ(仏)、シャーロットビル(米)、イエルサレム、ルント(スウェーデン)、ホノルル、パリの順序で10回目までが開かれ、第11回会議が本年8月に立教大学で開催される予定になっている。

この会議は、VUV-SX領域の光を用いて研究された物理学にかかわる成果を発表し、情報の交換と討論を行い、将来の発展の方向を探ることを

目的にしている。ここで言う物理学は、かなり広義に解釈されており、分光学的手法による物質研究という趣がある。従って、分光化学も重要な分野として含まれている。固体分光、原子分子の分光、実験装置の三つの分野を柱とし、それぞれが少なくとも一つのセッションを構成するようにプログラムが編成されている。最新の実験技術に関する情報も含めて、VUV-SX領域の光を用いる物質科学と分光学の新しいトピックスがこの会議で取り上げられる、と考えてよい。既に述べたように、分光学的手段による物質の研究は物質の電子的構造を明らかにするものであるから、そこには、その時々物性研究の中心になるような物質が、研究対象として、登場する。昨今話題の高温超伝導体はその良い例である。勿論、本来純粋に物理学的なものである電子状態間の遷移の仕組の解析も重要なテーマになっている。

3. 第1回および第2回会議とそれ以前のこ と

ロスアンジェルスとガトリンバークで開かれたこれらの会議のことを私はよく知らない。私がINS-SOR同好会に入ったのが1968年で、VUV会議のことを知ったのはそれ以後だからである。

私が真空紫外線とかかわりをもったのは、1960年のことだから、もう35年近く昔である。1957-8年頃、ゼネラルエレクトリック社のApkerとTaft²⁾が、光電管の研究をしていて、興味深い発見をした。Csメタルを光電面に蒸着すると、仕事関数が低くなって、光電子の収量が高くなることがよく知られている。ApkerとTaftは、アルカリハライドが光電面として紫外線領域で高い量子効率をもつのではないかと考えた。彼等は、水晶製の窓をもつガラス・チューブの中に置かれたKI蒸着膜の光電子収量の励起エネルギー依存性、つまり、今日言うところの収量スペクトルを測定しようとした。光電子収量は光の照射時間と共に変化した。最初、収量は時間と共に増加し、やがて平衡値に

達し、長く照射を続けると、減少に転じた。ApkerとTaftはこの現象を励起子によるF中心(負イオン空格子点に捕えられた電子)の生成と破壊によって説明しようとした。彼等は、この一連の研究によって、米国物理学会で何かの賞をもらった。その受賞式が行われた時、私の恩師の上田正康先生は、その会議に出席されていて、ApkerとTaftの仕事に深い感銘を受けたそうである。上田先生は、はじめから着色中心を含む結晶に励起子帯の光を照射して、着色中心を破壊する実験を行えば、照射光の強度と着色中心の濃度から励起子がエネルギーを伝播する距離がわかり、着色中心の濃度をパラメタにして実験を行えば、励起子の並進運動の平均自由行程がわかるのではないかと考えられた。そして、私に、

「君、それやってみないか」

と言われた。今なら、

「そういう実験しても、試料の純度や温度依存性や固体表面効果などいろんな障害がありますし、それに、照射光の強度が弱いですから、一筋縄じゃあいかないんじゃないでしょうか」

などと、怠け者の論理*を持ち出して抵抗するところだが、「みませんか」ということは、当時は、「やりなさい」ということと同義語であった。かくして、私は真空分光器とかかわりをもった。ツェルニーター型とオフィーグルマウント型の2機種である。夫々を光照射用と分光計測定用に用いた。助手の平井正光先生と共に、分光器の建設の時から、上田先生のお手伝いをした。そして、この研究は私の学位論文となった。

後年、スタンフォードのW. E. Spicer先生が仙台に来られた時、歓談中に、私が以前にアルカリハライドのF中心の光伝導の研究をしていたことを話した。すると先生は、
「私もNaClの研究で学位をとったんですよ」

とおっしゃった。

「そうですか、それでどんなお仕事なさったのですか」

「Apker-Taftの実験というのがありましてね。光電効果の測定なんですけど、そういうことをしていたんです」

私はこの話に感激したのを憶えている。光電子分光研究の世界の草分けであるSpicer先生のこの言葉は、世界の光電子分光研究の一つのルーツがApkerとTaftの仕事であることを示していたからである。

私達が極紫外線による着色中心破壊のデータをもって物理学会に出ていった頃、国内の他の研究室でも真空分光器を製作しようとしていた。物性研究所の長倉研究室、京都大学理学部の内田-中井研究室、東京大学教養学部の石黒研究室などである。幼い大学院生の私は、東京教育大学光学研究所の波岡という人が、「瀬谷型」という優れた性能をもつ真空分光器を作ったそうだ、と中井祥夫先生が話しておられたのを、興味深く聞いた。上田研究室では、後年、富来哲彦先生が瀬谷-波岡型分光器を製作された。私達は励起子の存在の証明、つまり、励起子が波数ベクトルをもって結晶中を運動することの証拠を得ること、を目的として研究を行った。他所では、研究室ごとに異なった目的をもった研究が行われた。たとえば、京都大学からは加藤利三先生³⁾のLiFの励起子吸収帯領域の反射スペクトルの優れたデータが発表された。

我国では、1963年にINS-SOR同好会ができて、放射光を分光実験に利用する研究がスタートした。私は、その頃、カナダに留学して、着色中心の研究をしていた。世界的には、TomboulianとHartman⁴⁾の研究に刺激されて、各地のシンクロトロンで放射光利用研究が行われていた。そして

*) やりたくない、という結論が先あって、屁理屈をつけてそれを正当化しようとする、その屁理屈のこと。

NBSのMaddenとColding⁵⁾による有名なHeの自動電離スペクトルが測定された。私が放射光の世界に身を投じたのは、INS-SORグループがKClとNaClの $\text{Cl}_{L_{2,3}}$ 吸収スペクトル⁶⁾と $\text{Al}_{L_{2,3}}$ 吸収スペクトル⁶⁾の有名な論文を発表した後の1968年になってからである。その年に、INS-SORグループは、内殻電子の吸収スペクトル中にリュードベリ系列が存在することをはじめて見出した、有名なもう一つの論文⁹⁾を発表している。また、DESY⁹⁾とNBS¹⁰⁾から、放射光の基本的性質を実験的に検証した優れた報告がなされていた。

私を助教授として採用してくださった故佐川敬教授は、もともと、東北大学理学部物理学教室で林威先生の助手として、軟X線の分光実験をしておられたその道の専門家であった。私は、光電子分光実験をするという名目で、そちらに招かれたのである。その時、私には光伝導の研究の経験しかなかったのだから、思えば牧歌的な時代であった。

私が想像するに、第1回のVUV会議の頃には、放射光利用は話題としては存在していたかもしれないが、まだ分光研究には登場していなくて、如何にして良い実験室光源を作るか、ということが興味を中心であったのではないか。研究の中心は気体の分光研究であったろう。固体分光の分野では、バンドギャップの広いイオン結晶のバンド間遷移のスペクトル、とくに、励起子帯のことに人々は関心を寄せていた、と考える。

1968年の第2回会議に至って、放射光を利用した研究の成果が登場した。Heの自動電離スペクトル、Fanoの共鳴理論、アルカリ塩化物の $\text{Cl}_{L_{2,3}}$ 吸収、Arのリュードベリ系列など、既に述べた通りである。佐川先生は私に言った。

「いやあ、私の話は大成功だね。講演が終わったら、座長が演壇に駆け上がってきて、私の背中抱えて握手するんだ」

私はこの手の話が信じられない。そういう素直さに欠ける性格のために、定年退官を迎えるこの

歳になっても、私は大変苦労している。しかし、思い通りに生きることは楽しいことではある。とまれ、くだんの佐川先生の話は、放射光利用研究の成果に研究者達がいかに興奮したか、を物語るものである。

4. 第3回会議－東京

私は、VUV会議が今日の形態をなすに至った曲がり角は1971年に東京で開かれた第3回会議である、と信じている。この会議の組織委員長は藤岡由夫先生であったが、実際に会議を取り仕切ったのは、実行委員会書記の佐々木泰三先生である。私の目には、日本人にとって、この会議が若者達の世代の到来を示すもののように写った。私がそれまでに出席した国際会議では、日本の偉い先生方が震える手に原稿を握りしめ、ひたすらそれを読み上げていた。質問に答えるのもままたらぬ有様で、座席にあっては借りてきた猫で、討論に参加するのではなく、ひたすら傍聴に終始した。このVUV会議では、原稿を読み上げる講演者はほとんどなく、勇気ある若者達は、活発には言えないにしても、元気よく討論に参加した。要するに、戦後四半世紀を経て、文字通り“アプレゲール”の世の中になったのである。

かくして、III-ICVUV(サードアイシーバブと読む!)は、INS-SORの人達に、自信と希望を与えたのである。この会議では、電子シンクロトロンからの放射光を用いた分光研究の成果が報告された。しかし、依然として、通常の実験室光源の開発が人々の重要な関心事であった。多くの分光学研究者にとって、加速器を使うのは億劫で、抵抗を感じたものがあつたのであろう。安定に稼働してデータを提供してきた施設は、この時点では、まだ、NBS、DESY、それにINSであった。

この会議にあらわれた興味あるデータはESCAと希ガス固体の光吸収スペクトルである。UPSのデータも報告された。放射光を用いた光電子分光実験のはしりが報告されたが、それは光電子収量

スペクトルの測定であり、光電子のエネルギー分布曲線 (EDC) の測定にまでは至っていなかった。

ESCA とは今で言う XPS のことである。K. Siegbahn 等は、広範囲に測定したデータをもとに、XPS が化学分析に利用できることを示した。そして、この方法に、Electron Spectroscopy for Chemical Analysis の頭文字をとって、ESCA と名付けた。ESCA は、将来、極めて広い応用が期待できるものとされ、世界中の多くの研究者がその研究をスタートさせた。また、その測定装置を大きな市場が待っていると考え、いくつかの企業がその製品を競い合った。それらがその後如何なる運命を辿ったかは、ここでは説明の要があるまい。今の若い人達は信じられないかも知れないが、排気系は超高真空仕様になっていなかった。それにもかかわらず、得られた結果の中には、基本的には、今でも生きているものがある。III-ICVUV では、D. W. Langer 氏等をはじめ、若干の研究グループにより、いくつかの半導体や軽い金属の価電子帯の EDC が測定され、エネルギーバンドの状態密度 (DOS) 曲線と比べられた。内殻準位線スペクトルや有機化合物のスペクトルも報告された。

今でも定期的に行われている電子分光の国際会議がスタートしたのはこの年である。III-ICVUV に引き続いてカリフォルニアで開かれたこの会議に出席できなかった私のために、Langer 氏が分厚い予稿集を送ってくださった。また、VUV 会議で知己となり、わざわざ仙台にまでおいでいただいた U. Fano 先生は、私達の希土類のデータを Wertheim 氏にとどけて下さった。しかし、Wertheim 氏らが私達の論文を引用してくれるようになったのは、ずっと後のことであった。

図 1 に、この会議の報告論文集¹¹⁾ からとったアルカリハイライドの励起子吸収帯の反射スペクトルを示す¹²⁾。著者の一人である Y. Petroff 氏はこの会議には出席していなかったと思う。この論文から、後の第 5 回会議のスターがその数年前にどんな仕事をしていたのか、を知ることができて興味

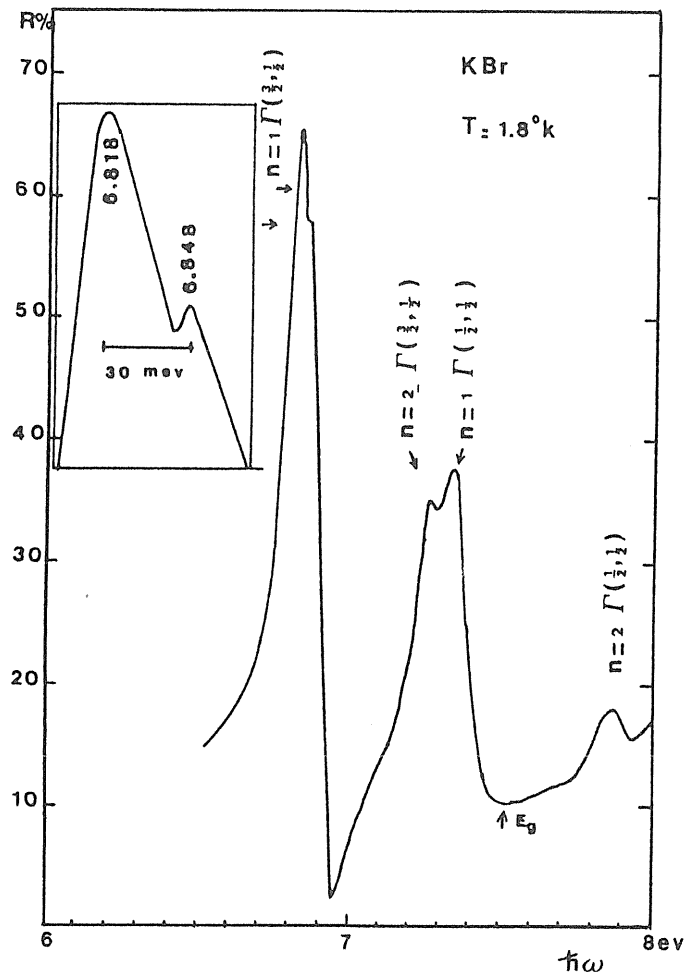


図 1 KBr の固有吸収領域の反射スペクトル。
(文献 12 より)

深い。この仕事では、励起子吸収のスピ軌道分裂した成分線の強度比が小野寺-豊沢理論¹³⁾ と比べられている。既に述べたように、1960年代後半には、励起子の研究は光物性分野の花形であり、バンド幅の狭い絶縁体や諸々の半導体において、新たに利用できるようになったレーザーなる高輝度光源を駆使した実験が行われようとしていた。しかし、バンド幅の広い絶縁物についての研究は、良い光源の欠如をボトルネックにして、進展していなかった。

励起子理論が最も素朴な形で適用できる系は希ガス固体であり、放射光を用いた固体分光研究の標的として希ガス固体が選ばれたのは当然のことであった。試料の準備の仕方の難しいこの系の光吸収スペクトルは、DESY のグループにより、詳

しく測られていた。その報告はこの系を調べようとして準備をすすめていた人達に、ショックを与えた。希ガス固体の研究はその後ハンブルグの人達の専売特許のような形になり、Koch, Schwentner, Zimmerer, Saileらによって推し進められた吸収スペクトルや発光スペクトルの解析は他の追随を許さなかった。

5. 第4回会議－ハンブルグ

この会議が開かれた1974年という年を私は生涯忘れることはないだろう。留学から帰って9年経って、再び外国に出かけた年であり、この時、私は生まれてはじめてヨーロッパを見たのである。その年の春、第2回目の電子分光の国際会議がベルギーのナミュールで開かれ、佐川先生と二人で出かけた。この会議で知り合いになったボン大学のK. Thimm氏が、

「夏にハンブルグに来るんだったら、必ずボンに寄って下さいね。その時にゃ、物理ぬきの社会探訪オンリーでいきましょうや」

と言ってくれた。私はこの手の話に弱い。すぐ真に受ける質である。ハンブルグに行く途中、佐川先生とパリに一泊し、ボンに向かった。私は、佐川先生に、

「昼前にケルンに着きますから、ケルンの街を見物して、旨いもの食って、夕方ゆっくりボンに行くことにしましょうよ」

ともちかけた。先生もまたすぐに乗ってくる質である。ケルンの駅で汽車から降りると、後の方で「I - SHI - I - いい！」

と怒鳴る声が聞こえた。驚いて振り返ると、Thimm氏がプラットホームの彼方から走って来るのが見えた。彼は私よりはるかに背の高い男なのであるが、私を抱えるようにして再会を喜んだ。その大げさ振りをまわりの弥次馬さん達がじろじろ眺めた。まだ、この時代のヨーロッパでは、日本人が珍しかったように思えた。ふと気がつくとき、そこに、F. Brown先生がにこにこして立っ

ておられた。先生には以前にもお目にかかったことがあり、私を憶えていて下さった。残念ながら、それから後に起こったことを話している暇がない。要するに、物理ぬきの社会探訪など真っ赤な偽りで、それからの一日半、たっぷりと物理漬けにされた。私がケルンの大聖堂の中を見たのはずっと後年のことである。

ボン滞在中に見たもので記憶に残っているのは、製作途中のチェンバーがボートのように大きい分光器、電子シンクロトロンからのビームライン、とくに、J. P. Connerade氏の金属蒸気を作る炉付の真空チェンバーのみである。研究室で、回折格子のマウントのことが議論になった。入射光と出射光の方向を固定し、入射スリット、出射スリット、回折格子をローランド円上に乗せる“簡単な”マウントを見い出せるか、というものであった。似たようなことは、今日、いろいろなところで実現されている。しかし、それらにはかなり“手の込んだ”トリックが使われている。Brown先生は納得するまで議論をやめないの、とにかく、話が長くなる。あれこれやっているうちに、私は、それが幾何学的に不可能であること、に気が付いた。等弧の上に立つ円周角は相等しい、という定理を使えばすぐにわかることであった。Brown先生が言った。

「なあんだ。そうだったのか」

Thimm氏は何故か興奮した様子であった。

「うん、こりゃ大発見だ。世の中にゃ、こんな簡単なこと知らん奴が多すぎる。教えてやる必要があると思いませんか。そうすりゃ奴らだって、無駄な努力しなくて済むんだ。ねえ、この話、4人の共著の論文にまとめようよ」

私は心の中で呟いた。

「成程、あのボートのようなチェンバーの中身にゃ、苦労したんだ」

Brown先生は

「そりゃ、ナンセンスだよ。わしゃあ昼寝するね。こんなばかげた話、論文にできる訳ないじゃない

の。論文書くくらいなら、わしゃ昼寝してるね」

ボン大学の図書館で、放射光研究のルーツを知ることができたことはうれしいことであった。Bohrの原子模型が提案されるより数年も前に、ボン大学で、G. A. Schott¹⁴⁾は、現在のSchwingerの放射光の理論のもとになるような計算をしていたのである。彼は、原子の中の安定軌道を古典論をベースにして求めようとしていた。

薄暗い書庫の中で、論文やら専門書やらをあれこれ引き孫引きして、かなり時間が経った。Brown先生は、この年、Solid State Physics (Ehrenreich-Seitz-Turnbull) の29巻に、放射光による分光研究の解説を書いておられたから、この種の話に特に興味を持っている様子であった。そして、突然、Brown先生が叫んだ。

「うん、わかった。何故こんな馬鹿げた計算しようとしたのか。コンピューターがなかったからだよ。コンピューターがありゃ、数値を代入してみるからね。そうすりゃ、これがいかにナンセンスかすぐにわかった筈だ」

私は別なことに感じ入っていた。よし、俺もやるぞ! Schwingerの論文くらい読まなくちゃ!! こういうのをカルチャー・ショックというのである。

外は暗くなってしまった。昨夜に続いてThimm氏宅で夕食を御馳走になった。待ちくたびれたThimm夫人が玄関に出てきて、ややきつい調子で言った。

「日曜日だというのに。世間じゃみんな休んでいるのに。あなた方は、よくもまあ、遅いご帰宅ですこと」

「世の中の皆さんはお金のために働くんですよ。あなた方は何のために? Just for honor!」

ハンブルグには、佐川先生とBrown先生と三人で、汽車に揺られて行った。ハンブルグに着くまでの間、Brown先生と話した話題のうち、今思い出すことができるのは唯二つである。一つはキプロス島に勃発したギリシャとトルコの武力紛争であった。大戦後初めて起こった、NATOに属する

西側国家間のこの局地戦争を、ドイツの新聞は、今にも世界大戦が起こるのではないかというような雰囲気では報じていたのである。もう一つは私達の遷移金属ハライドの固有吸収スペクトルの話であった。価電子の光吸収スペクトルが、吸収端より数eV高エネルギーのところに、幅広い強い吸収バンドを生ずるのは何故か、という問題である。私は、この巨大吸収がハロゲン原子の励起状態に特有の一種の多電子的相互作用によるものではないか、と考えていることを述べた。Brown先生は、それはEXAFSに違いない、と言われた。私にとっては、“EXAFS, what?”であった。Brown先生は、Schnatterly等¹⁵⁾のAlの電子線エネルギー損失スペクトルの話をし、今ではお馴染みの散乱理論の話をして、これはEXAFSであると主張された。今日の定義からすれば、私達のスペクトルがEXAFSであろう筈はないのであるが、XANESを散乱理論で扱う立場⁶⁾からは、Brown先生の主張もまるっきり誤りとは言いがたいと思う。

ハンブルグの会場近くのダムトールの駅のレストランに入ったら、何人かの日本人に会った。この会議には、当時としては、かなりの数の日本人が出席した。日本人が気楽に外国に出かけることが可能になったのは、思えば今から20年ほど前のことであったのである。佐藤繁さんがB5版ほどのサイズの分厚いステーキを前にしてため息をついていたのが印象的であった。後日、佐々木泰三先生が、例の調子で、おっしゃった。

「それあ、石井さん。ドイツじゃ値段の高い料理を注文しちゃ駄目だよ。旨くない料理がいっぱい出てくるだけだから」

ハンブルグで開催されたこの第4回会議になると、研究内容がかなり良くなっていた。このことはそのプロシーディングス¹⁷⁾の中で随所に見てとれる。VUV-SX領域の放射光の利用は、東京会議であるIII-ICVUVの時に比べれば、かなり一般的になったが、まだ、電子シンクロトロンからのデータが主力であり、ストーリジリングからの

データはTANTALUSからのものくらいであった。ダレスベリーからも報告があった。

多くの研究の中から私が興味をもったものを挙げると、まず、宇宙空間からの光、太陽光、恒星からの光、もろもろの彗星からの光のスペクトルの詳しい研究報告がある。次に、原子スペクトルの解析では、吸収スペクトルに現れるリュドベリ系列が詳細に調べられた。放射光が連続スペクトルを有することがこの種の研究を可能にした。量子欠損近似が破れる場合を見出す方法として、有名なLu-Fanoプロット¹⁸⁾が利用された。もう一つ強調したいことは、招待講演として、K. C. Holmes¹⁹⁾が、放射光の生物学研究への応用の現状、特に、X線による筋肉の構造解析の研究の現状を報告したことである。今日、タンパク質分子の構造解析や、筋肉の運動、照射効果、というように、生体物質の研究が隆盛をきわめているが、第4回会議の頃には、既に、生物学研究への放射光の利用は始まっていたのである。

第4回会議では、特筆すべき新しい研究が報告された。ポストデッドライン・ペーパーとして受け付けられたP. Eisenberger等によるEXAFSの研究である。Sawyer, Lytle, Stern¹⁶⁾によって考案された、スペクトルの脈動構造のみ抜き出し、それをフーリエ変換してから、その主要振動構造を逆変換して、もとのスペクトルと比較する、という物質の局所構造を求める方法が実験結果と共に詳しく紹介された。放射光の特性をうまく利用したこの美しい研究が人々に与えたインパクトがいかにか大きかったかを知るには、多言を要しない。EXAFS研究がその後の短期間の間に急速に普及したことを見るだけで十分である。

EXAFS研究に関連して、鮮明に私の心に残っているのはFano先生の一般講演である。先生は、先にふれたSchnatterly等¹⁵⁾の電子線エネルギー損失スペクトルを例にとって、固体の内殻電子励起が局在励起から非局在励起に移り変わる条件について考察し、光による電子励起を一般的に取り扱う

方法について論じた。エネルギーバンドへの遷移という描像がどこで崩壊するのかを示唆する興味深い話であった。そして、EXAFSもそのような視点で眺めるべきであるというのが結論の一つに含まれていた。今日、散乱理論のように、XAFSを統一された視点で捕えようとする立場の研究が行われているが、賢者は古くからそれを知っていたのである。Fano先生が序論に相当する部分を話し終った時、10分間の講演予定時間を使いきった。1分ほど経って、座長が立ち上がった。Fano先生は、

「時間を使いきました。これでやめます」

と言われた。大きなブーイングが起こった。聴衆の一人が

「続けて下さい」

と叫んだ。Fano先生は肩をすぼませた。座長は

「これはルールですから」

と言った。別の誰かが立ち上がって、

「皆が聞きたがっているんだ。続けてもらうべきです。それがルールってもん」

座長が何か言ったが、皆がワイワイ騒いだので私には聞き取れなかった。結局、Fano先生は話し続けた。座長はしょんぼり立ち続けた。

放射光を用いて測定された光電子のEDCがはじめてVUV会議に報告されたのもこの会議であった。D. E. Eastmanは、UPSの光エネルギー領域で、励起光のエネルギーを細かい間隔で変えて、AuのEDCを測定した。低い励起エネルギーの領域では、EDCの形状の励起エネルギー依存性が極めて顕著であり、光電子スペクトルの励起エネルギー依存性の研究が重要であることを示した。測定されたすべてのEDCを加算して平均すると、そのスペクトルが報告されているエネルギーバンド計算によるDOS曲線とよく一致し、彼等のデータが正しいことが示唆された。この会議では、放射光を用いた波長可変の光励起によって得られたEDCを報告した者がもう一人いた。それはかく申す私なのだが、急遽別のセッションの座長になっ

た佐川先生に代わって、ぶっつけ本番のピンチヒッターで話したので、出来は良くなかった。休憩時間に Eastman 先生の相棒の W. Grobman 氏がやってきて、
「君らは一体何やってるんや。10分間講演なのに、君は実験装置の絵を7枚も見せたんだよ」と言った。私は答に窮した。私が示したデータは EuS, EuSe, EuTe, CdS の EDC だったが、解析の済んでいないデータについて詳細な報告をする訳にはいかなかったのである。私は後で佐川先生に文句を言って、焼き肉をおごってもらった。私が詳しく話したのは、遷移金属塩化物の XPS スペクトルで、これは別の日に別のセッションでのことであった。思えば、この年はぶっつけ本番で話したことが多かった。ボンでのセミナー、Cuハライドの光電子分光の話をしたナミュールでのインフォーマルミーティング。このようにして私の心臓には毛が生えていったのである。

ハンブルグ会議には一つの大きな見せ場があった。Mahan と Dow の論争である。今日、金属の光電子スペクトルの内殻準位線の非対称的な形状を Doniach-Sunjic²⁰⁾ の理論で解析する人が多い。Citrin, Wertheim, Baer²¹⁾ によって始められたこの方法の因って立つ理論²²⁾ は、軽金属の内殻 p 電子の関与する放射スペクトルや吸収スペクトルのフェルミ端に出現するスパイク構造を説明するために提唱された Mahan-Noziere-DeDominicis 理論²³⁾ の焼き直し光電子分光版である。光励起によって内殻準位に突然空孔ができると、そのポテンシャル変化を見て、伝導電子が散乱される。その非弾性散乱によって伝導電子が励起され、電子正孔対ができる。この対はボソンだから、電子正孔対の励起エネルギーが0に近付くと、有限のエネルギーで無限個の対を励起することが可能である。このため、スペクトルはフェルミ端で発散する。この問題は場の理論における赤外発散の問題と同質であり、また、固体物理の有名な近藤効果と同質である。そのために、この問題については、数

多くの理論的研究がなされた。最初にグリーン関数を求めることに成功したのが Mahan であった。彼は、時間表示のグリーン関数から出発して、スペクトルの形状関数を与えた。後に、Noziere と DeDominicis が問題を美しい散乱問題に置き換えることに成功した。この現象は一般にフェルミ端異常と呼ばれているが、これらの理論は、3人の理論家の名を取って、MND理論と呼ばれる。実験屋が問題の本質を定性的に理解するには、MND理論より、朝永の独立ボソン理論を応用した模型の方がわかり易い^{22, 23)}。

フェルミ端異常の問題には、Andersonの直交定理²⁴⁾ や Friedelの和法則²⁵⁾ などの固体物理学の基本的な重要問題が含まれていて、その研究は、当時、物性理論のホット・トピックスであった。Dow は MND 理論によってフェルミ端のスペクトル形状を解析することは正しくない、と主張した。理由はスペクトルの形状解析により得られる形状指数 α の値が Friedel 和法則を始めとする二、三の補助的条件を矛盾なく満足させることができない、というものであった。心証としては、後に発表されることになった Schnatterly 等²⁶⁾ による電子線エネルギー損失スペクトルにおいて、角度依存性、つまり、運動量の転換が見られなかったことがあったものと推測された。Dow は非常に雄弁で、パンチのきいた話し方で、MND理論を適用することの問題点を指摘した。Mahan は、静かに、淡々と物性理論的な話をして、両者の議論は噛み合わなかった。

ハンブルグ会議の後で、ヘルシンキで開かれた内殻電子励起現象の国際会議に出席した。この会議の話もしたいのだが、それは稿を改め、別の場でするのが良いだろう。私は、この会議で、La と Ce およびそれらの化合物の 4d-4f 吸収スペクトルと XPS スペクトルの話をした。招待講演者の菅野先生は、私達が測った遷移金属ハライドの内殻電子線の多重項スペクトルの解析の話をされた。パラメタを選ぶのに、会場から少し離れたところに

あったロビーのテーブル上に菅野研究室で計算した100枚のスペクトルを描いた大きな図面を広げ、それらのスペクトルの中から、実験屋の私の目で、最も実測データに一致が良いと見られる図面を選んだ。私は、現在の希土類や遷移金属化合物研究の華やかさを見るにつけ、研究をスタートさせたあの頃のことを想って、今、感慨無量となるのである。

6. 第5回会議－モンペリエ

この会議で報告された研究の内容はそれまでの会議のそれと質的に異なるものであった。それは良質の放射光によってもたらされたものである。1977年の頃になると、ハンブルグのDORISストーリジリング、スタンフォードのSSRLのリング、パリのLUREのACOリング、それに私達のSOR-RINGからデータが生産されるようになっていた。それらの施設における研究の形態は、今日私達が放射光による分光研究として知っている現在の形態とほぼ同じものである。研究の質が著しく高くなったのである。

この会議のプロシーディングス²⁷⁾は、それまでのVUV会議のものと異なって、招待講演のみを集めたものであるが、現在、なお、教科書としても優れていると思う。フランスというお国柄もあって、原子分子の分光研究が全体の41%を占め、固体分光と固体表面の研究の31%を凌いでいる。残りは装置と応用研究に関するものである。原子分子の分光研究では、人々の関心は内殻電子励起に伴う電子間の相関相互作用に向けられていた。光電子分光実験の技術が進歩して角度分解計測が行えるようになったこと、イオン化断面積のスペクトル分布が多くの元素について精密に測定できるようになったこと、核融合の基礎研究のためのプラズマ炉からの多重にイオン化した金属イオンの光のスペクトルを観測できるようになったこと、などに裏打ちされて、多電子的相互作用についてもRPAや高次の摂動計算が行われて、実験結果の

説明が試みられている。この時代になると、Fano型の共鳴形状を示す自動電離のスペクトルは多くの原子で見い出されていた。

特に興味のある新しいデータは、固体の内殻電子の吸収スペクトルを気体の原子分子の内殻電子の吸収スペクトルと比較したものである。F. Combet-Farnouxが理論的観点から現象を分析し、B. Sonntagが対応する実験データを集約して示した。これらの研究では、固体の光励起においても、局在した内殻電子励起のスペクトルが、対応する気体の原子の内殻電子の吸収スペクトルとほとんど同じになることが示された。それはXe, Ba, Cs, Ceなどの4d-4f, ϵf 吸収スペクトルに顕著に見られた。3d遷移金属の3p-3d, ϵd 吸収スペクトルにおいては、巨大吸収バンドは気体と固体でほぼ相似であるが、孤立原子のスペクトルの3p吸収端に出現する離散的な吸収線は固体の吸収スペクトルには見られなかった。4d-4f吸収とこの顕著な相違は、遷移金属の3d電子がより普遍的であることに対応しているもの、と思われる。いずれにせよ、局在電子励起のスペクトルの気相と固相での類似性については、既に希ガスの例で知られていたこととは言え、それが金属にまで及んでいたことを知った時は、大変驚いた。今日の若い人が当然のこととして疑うことのないこの事実がはじめて実証されたのは、今から19年前のことなのである。

この第5回会議の第二のハイライトは角度分解光電子分光のデータ解析の方法が確立したことである。Y. PetroffとN. V. Smithによって、GaAsをはじめ多くの半導体や金属を例にとって示されたエネルギーバンドのマッピングは、出席者に深い感銘とショックを与えた。層状物質や固体表面原子のような2次元の対称性を有する系の場合と3次元の対称性を持つバルク固体の系の両方が取り上げられた。それまでは、角度分解光電子スペクトルの解析と言え、面倒くさくて、労多くして実少ない仕事の典型と思われていたのだが、人々

は、角度分解光電子分光が極めて有用で、とくに、固体表面の電子構造の研究には不可欠の手段なのではないか、と思いはじめた。

Petroffの示したデータの中でとくに衝撃的であったのは、Niの3p-3d共鳴光電子放出のスペクトルである。例の2正孔束縛状態による価電子帯のサテライトの強度が3p電子励起のしきい値付近で増大する様を見て、参加者の多くは、光電子分光実験では、放射光を用いて、励起エネルギー可変の条件下で測定をしなくては駄目だ、という印象を持った筈である。そして、同時に、定始状態スペクトル(CIS)と定終状態スペクトル(CFS)が、データの総合的な解析を行う上で、極めて有用であることが示されたのである。CISとCFSについては、G. J. Lapeyreがより詳しい解説をした。このようにして、放射光と光電子分光が結合し、角度分解電子分光の方法が確立し、光電子分光はVUV-SX領域の分光研究の中心をなすようになっていくのであるが、それまでには、更に3年の歳月が必要であった。光電子分光は次の第6回会議の主要な話題となった。

このような派手なトピックスに隠れてあまり目立たなかったが、C. Kunzが内殻空孔の効果について重要な報告をした。M. Altarelliが内殻励起子という観点から、L. Hedinがより一般的な多電子的相互作用の視点から、内殻空孔のポテンシャルのもたらす効果について理論的検討をした。Kunzは、それまでに報告されている多くの実験例を紹介した。その中に、Na金属の2p吸収のデータがあった。それは、液体Naの2p吸収スペクトルにもフェルミ端にスパイク構造が見られる、というものだった。MND理論は、伝導電子の海の中に突然正の散乱ポテンシャルが発生すれば、そのポテンシャルを作り出す内殻電子吸収のスペクトルにフェルミ端異常が現れることを述べているので、MND理論が正しければ、液体金属にもフェルミ端異常が現れる筈である。従って、Kunzの実験はMND理論を支持するものであった。実は、私も、

この会議で、アルカリ金属のフェルミ端異常を示すスペクトルを報告した。後年、多くの人に引用していただいたあのデータを報告したこの会議の行われた時代には、MND理論は寂しい状態におかれていた。当時のLUREの所長のY. Farge先生が別件で私のところにやって来たついでに、彼は私に尋ねた。

「今回は何を話すの？」

「アルカリ金属の吸収端異常のデータだけど」

「君はまだそんなことやってるの？ 今時、MND理論なんて信ずる人居ないよ」

「いや、理屈はどうでも、私達のデータでは、Cs, Rb, Kなどの金属にも例のスパイク構造が見られるってことです。これは実験事実だからね。動かし難いんだよね」

その後どんな話になったのか、記憶が定かではない。いずれにせよ、Dowの批判はそこまで行き渡っていたのである。ちなみに、Kunzのあの実験をやった大学院生は、SX-700の発明者のPetersenだったのである。

具体的な話は省略するが、このモンペリエ会議の一般講演の中には、光電子回折、蛍光の寿命測定、生物物理など萌芽的研究があった。また、パリのMadam BonnelleとヨエテボリのG. Wendin教授が二人でBISのデータの検討をしていたのが印象的であった。

私は、モンペリエには、東京都立大学の山口重雄先生と二人で行った。ロンドンで一泊し、翌日パリ経由でモンペリエに飛ぶつもりであった。夜、ヒースロー空港に着き、空港の近所のホテルに泊まった。翌日早朝に乗ったタクシーの運転手が私達に尋ねた。

「旦那方の飛行機は飛ぶんですかい？」

「うん、飛ぶと思うよ。何故？」

「今、ストライキ中だからね。昨日も、今頃の時間に空港まで乗せてったお客さんをね。夕方、ビクトリア・ステーションまで運んだよ」

案の定、私達の飛行機は飛ばなかった。長くなる

から書かないが、それから本当にいろいろなことがあった。結局、マルセーユから車でモンペリエに行くことにして、夕方の7時ごろにマルセーユの空港に着いた。私は山口先生に言った。

「山口さん、荷物見ててくれる？案内所に行ってどうやって駅に行くのか聞いてくっから」

案内所から戻って、私は山口先生に言った。「表にいるガルサンシャ行きのバスに乗れってさ」表のバスのプールに「ガルサンシャ」なる行先を示すバスは居なかった。

「なんだあ？山口さん。このバスはみんなゲア・セント・チャールズ行きだ」

私達は、しばらくの間、その辺りをうろうろした。そのうちに山口先生が突然叫んだ。

「石井さん、あれあ、ガル・サン・シャルルと読まんじゃないか」

Gare St. Charles! 私達はフランス語を知らなかったのである。それから無事駅に行って、急行列車で夜中の11時半頃モンペリエの駅に着いたのだが、それからがまた難儀なことであった。何よりも、まず、タクシーをどうやって拾うのかわからなかったのである。一連の話は別のところであることにしたい。

アヴィニヨンのお寺の中で開かれたバンケットは大変豪華で、それ以前のVUV会議にも、それ以後のVUV会議にも、これに優るものは現れなかった。美しいカマーグ地方に出かけたポスト・コンファレンス・ツアーも忘れがたい。それから食事と水、これも話しておきたいのだが、残念至極である。

モンペリエからの帰途、私は、LUREで開かれたSRI会議に出席し、それからR. Haensel先生とキールに行き、さらにハンブルグに立ち寄った。Haensel先生のお宅には、泊めていただいた。湖に面した美しい庭が先生の自慢であった。DORISリングを、今は故人となられたE. E. Koch先生が案内してくれた。Sonntag氏がいて、彼の金属蒸気のスペクトル測定用のステーションを見せてくれ

た。炉の中に入っているビームパイプの両側で、パイプ中に希ガスを流し、それで金属蒸気の拡散を抑え、希ガスを差圧排気系で引く、という構造になっていた。それらをコンピューターで制御するようにしていたのは衝撃的であった。

「もうこんな面倒くさい実験やりたくないよ」なんてボヤいていたのに、結局、Sonntag氏は、その後、Mr. Metal Vaporになった。私は、ついでに、

「Kunzさんの液体金属のステーションも見たいんだけど」

と尝试してみた。

「ああ、あれはもうないよ。あんな難しい実験、Petersenが居なくなったら、誰にもできないんだ」結局、コンピューターで制御する実験は若い人にしか出来ないのかな、と私は思った。

「日本人は優雅だよなあ。1日中ルーブルに居ただって？」

あ、そう言えば、パリ滞在中にルーブル美術館の中でSonntag夫人に会った。彼女は一人で歩いていた。母親になっても相変わらず美しかった。(以下次号)

文献

- 1) T. Ishii: J. Synchrotron Rad., **1**, 95 (1994).
- 2) L. Apker and E. Taft: Phys. Rev., **79**, 946 (1950); *ibid.*, **106**, 671 (1957).
- 3) R. Kato: J. Phys. Soc. Jpn., **16**, 2525 (1961).
- 5) R. P. Madden and K. Codling: Astrophys. J., **141**, 346 (1965).
- 6) T. Sagawa et al.: J. Phys. Soc. Jpn., **21**, 2587 (1966).
- 7) T. Sagawa et al.: J. Phys. Soc. Jpn., **21**, 2602 (1966).
- 8) M. Nakamura et al.: Phys. Rev. Letters, **21**, 1303 (1968).
- 9) G. Bathow, E. Freytag, and R. Haensel: Phys. Rev., **37**, 3449 (1966).
- 10) K. Codling and R. P. Madden: J. Appl. Phys., **36**, 380 (1965).
- 11) Y. Nakai, editor: Conference Digest of the 3rd International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics. (Phys. Soc. Jpn., Tokyo 1971).
- 12) Y. Petroff, R. Pinchaux and M. Balkanski: Conf. Digest of the 3rd Int. Conf. on Vax. Ultraviolet Rad. Phys. (J. Phys. Soc., Tokyo) 30pA1-3.
- 13) Y. Onodera and Y. Toyozawa: J. Phys. Soc. Jpn., **22**, 833 (1967).
- 14) G. A. Schott: Ann. d. Physik, **24**, 641 (1907).

- 15) J. J. Ritsko, S. E. Schnatterly, and P. C. Gibbons: Phys. Rev. Lett., **32**, 671 (1974).
 16) D. E. Sayers, F. W. Lytle, and E. A. Stern: Phys. Rev. Lett., **27**, 1204 (1971).
 17) C. Kunz, E. E. Koch, and R. Haensel, editors: Vacuum Ultraviolet Radiation Physics (Pergamon-Vieweg, Braunschweig, 1974).
 18) K. T. Lu and U. Fano: Phys. Rev., **A2**, 81 (1970).
 19) K. C. Holmes: Vacuum Ultraviolet Radiation Physics edited by C. Kunz, E. E. Koch, and R. Haensel (Pergamon-Vieweg, Braunschweig, 1974) p. 809.
 20) S. Doniach and M. Sunjic: J. Phys. C, **3**, 285 (1970).
 21) P. H. Citrin, G. K. Wertheim, and Y. Baer: Phys. Rev. Lett., **35**, 885 (1975).
 22) K. Ohtaka and Y. Tanabe: Rev. Mod. Phys., **62**, 929 (1990).
 23) G. D. Mahan: Solid State Physics edited by H. Ehrenreich, F. Seitz, and D. Truabull (Academic Press, New York and London, 1974) vol. 29 p. 75.
 24) P. W. Anderson: Phys. Rev. Lett., **18**, 1049 (1967).
 25) J. Friedel: Advan. Phys., **3**, 446 (1954).
 26) J. J. Ritsko, S. E. Schnatterly, and P. G. Gibbons: Phys. Rev., **B10**, 5017 (1974).

バックナンバー紹介

講演会テキスト

放射光フォーラム '93 (II) 「界面の世界に“光”をあてる！」

主催 日本放射光学会

体裁 B5半, 98頁 定価 2,000円 (送料込)

内容

1. X-Ray Analysis of Omvpe Growth: an Overview
P.H. Fuoss^a, D.W. Kisker^b, A.P. Payne^a, G.B. Stephenson^b and S. Brennan^c
(a: AT & T Bell Laboratories, b: IBM Research Division, c: Stanford Synchrotron Radiation Laboratory)
2. 放射光表面・界面解析概論 太田 俊明 (東京大学大学院理学系研究科)
3. デバイスにおける表面と界面 榊 裕之 (東京大学先端科学技術研究センター)
4. X線異常分散を利用した界面構造解析—回折から“DAFS”まで—
 水木純一郎 (NEC 基礎研究所)
5. 表面光励起プロセス 英 貢 (豊橋技科大学)
6. 半導体表面, 超格子, 混晶の微視構造 —成長機構を探る新しい表面XAFS—
 大柳 宏之 (電子技術総合研究所)

申込先 日本放射光学会事務局 〒170 豊島区東池袋2-62-8 ビックオフィスプラザ507
 (有)ワーズ内 TEL 03-5950-4896 FAX 03-5950-1292