

# しょうとつ

Journal of Atomic Collision Research

Vol.19 Issue5

2022

## 解説

PSI 研究所における準安定パイ中間子ヘリウム原子のレーザー分光

堀正樹

XFEL 利用の単粒子 X 線回折で探る Xe クラスターの結晶化ダイナミクス

仁王頭明伸, 永谷清信, 上田潔

## 新しい風

実験室での感動を追いかけて

木村直樹

原子衝突学会賛助会員（五十音順）

アイオーピー・パブリッシング・リミテッド（IOP 英国物理学会出版局）

Institute *of* **Physics**

<https://iopscience.iop.org/>

アドキャップバキュームテクノロジー株式会社



<http://www.adcap-vacuum.com>

有限会社イーオーアール



**Electronics Optics Research Ltd.**

<https://www.eor.jp/>

イノベーションサイエンス株式会社



<https://www.innovation-science.co.jp/>

株式会社オプティマ



<https://www.optimacorp.co.jp/>

クリムゾン インタラクティブ・ジャパン



<https://www.enago.jp/>

<https://ulatus.jp/>

<https://www.voxtab.jp/>

コスモ・テック株式会社



<https://www.cosmotec-co.jp/>

株式会社サイエンス ラボラトリーズ



**株式会社 サイエンス ラボラトリーズ**

<https://www.scilab.co.jp/>

真空光学株式会社



<https://www.shinku-kogaku.co.jp/>

スペクトラ・フィジックス株式会社



A Newport Company

ソーラボジャパン株式会社

<https://www.spectra-physics.com/>



<https://www.thorlabs.jp/>

株式会社東京インスツルメンツ



<https://www.tokyoinst.co.jp/>

株式会社ナバテック

真空機器の未来と歩む



<http://www.navatec.co.jp/>

仁木工芸株式会社



<http://www.nikiglass.co.jp/>

伯東株式会社



<https://www.g5-hakuto.jp/>

フォトテクニカ株式会社



<https://www.phototechnica.co.jp/>

原 子 衝 突 学 会 誌

# しょうとつ

第 19 卷 第 5 号



THE ATOMIC COLLISION  
SOCIETY OF JAPAN

## 目 次

---

### 解説

PSI 研究所における準安定パイ中間子ヘリウム原子のレーザー分光 堀正樹 ... 67

### 解説

XFEL 利用の単粒子 X 線回折で探る Xe クラスターの結晶化ダイナミクス  
仁王頭明伸, 永谷清信, 上田潔 ... 80

### 原子衝突の新しい風

実験室での感動を追いかけて 木村直樹 ... 89

2022 年度第 4 回運営委員会(文書持回)開催報告 庶務委員会 ... 92

第 49 回定期総会(オンライン)の報告 庶務委員会 ... 92

第 24 回原子衝突学会若手奨励賞募集要項 顕彰委員会 ... 92

「しょうとつ」原稿募集 編集委員会事務局 ... 93

ユーザー名とパスワード ... 93

---

## PSI 研究所における準安定パイ中間子ヘリウム原子のレーザー分光

堀正樹

マックスプランク量子光学研究所 Hans-Kopfermann-Strasse 1, 85748 Garching, Germany

ルードヴィヒ・マクシミリアン大学ミュンヘン物理学部 80799 Munich, Germany

Masaki.Hori@mpq.mpg.de

令和 4 年 4 月 13 日原稿受付

負電荷の中間子を物質中で静止させると、原子核の周囲を回る電子と置き換わり中間子原子が生成する。レーザー分光法を用いて中間子原子の遷移周波数を測定し、量子電磁力学 (QED) 計算による理論値と比較すれば、中間子の質量などの諸性質を従来よりも高い精度で決定できるはずである。また、中間子に作用し得るような標準模型を超える第五の力の上限值を求めることができると考えられる。特に準安定パイ中間子ヘリウム原子 ( $\pi^4\text{He}^+ \equiv {}^4\text{He}^{2+} + \pi^- + e^-$ ) [1-9] は、ヘリウム原子核の周りを 1s 軌道の電子と、主量子数  $n \approx 17$  及び軌道角運動量量子数  $\ell \approx n - 1$  を有する負パイ中間子が回る原子である。この原子は液体ヘリウム標的中でも 7 ns 程度という異常に長い寿命を持つため、レーザー分光測定の対象となり得る。我々はスイスのポール・シェラー研究所 (PSI) に設置されたリングサイクロトロン加速器においてこの原子を従来に比べ大量に合成し、そのレーザー共鳴線を測定した [7]。こうして量子光学の手法を用いて原子軌道を回る中間子を制御することに初めて成功した。

### 1. パイ中間子

クォーク模型によれば [10]、中間子はクォークと反クォークが強い相互作用を媒介するグルーオン場により結びついた複合粒子である。1935 年に湯川秀樹は、原子核中で陽子と中性子を結びつける「核力」を媒介する働きを有する新粒子として中間子の存在を予言した [11]。1947 年に宇宙線が地球の大気に入射した際に生成する二次粒子の中から、最も質量の小さい中間子である「パイ中間子」が発見された [12]。パイ中間子は電子の 270 倍程度の質量を持ち、スピン ( $S$ ) 及び全角運動量量子数 ( $J$ ) がゼロであり、その波動関数を空間反転させると量子力学的状態の符号が反転する奇の内部パリティ ( $P = -1$ ) を有する粒子である。一方、陽子や中性子は偶のパリティ ( $P = 1$ ) を持っている。

パイ中間子には正電荷のもの (粒子記号  $\pi^+$ )、負電荷のもの ( $\pi^-$ )、及び無電荷のもの ( $\pi^0$ ) が

存在する。クォーク模型によれば、この 3 種類のパイ中間子の「フレーバー波動関数」は、それぞれアップクォーク (粒子記号  $u$ , 電荷は  $Q = 2/3$ ) 又はダウンクォーク ( $d$ ,  $Q = -1/3$ ) と、反アップクォーク ( $\bar{u}$ ,  $Q = -2/3$ ) 又は反ダウンクォーク ( $\bar{d}$ ,  $Q = 1/3$ ) を組み合わせることにより、

$$\begin{aligned}\pi^+ &= -u\bar{d} \\ \pi^- &= \bar{u}d \\ \pi^0 &= (u\bar{u} - d\bar{d})/\sqrt{2}\end{aligned}\tag{1}$$

と求まる。この三重項構造の性質をパイ中間子の「アイソスピン対称性」と呼ぶ。単独の  $\pi^-$  は約 26 ns の寿命でミュー粒子 ( $\mu^-$ ) と反ミューニュートリノ粒子 ( $\bar{\nu}_\mu$ ) へと二体崩壊する。場の量子論によれば、これは  $\pi^-$  を構成する  $\bar{u}$  及び  $d$  クォークが弱い相互作用により一旦仮想  $W^-$  ボゾンに変わり、それがさらに崩壊するためであると解釈されている (即ち

$\bar{u} + d \rightarrow W^- \rightarrow \mu^- + \bar{\nu}_\mu$ ).

量子電磁力学 (QED) によれば、電磁相互作用の強さを表す微細構造定数  $\alpha \approx 1/137$  の値が小さいため、水素原子中の陽子と電子の間に働く力は近似的に仮想光子1個の交換を伴う単純な物理過程として計算できる。その結果、クーロン力などが導出される。更に、摂動論を用いて遷移確率振幅などを  $\alpha$  についてべき級数展開すると仮想光子数 ( $N$ ) が2個や3個の場合を含む高次の過程があらわれるが、その寄与は  $\alpha^N \ll 1$  などに比例し極めて小さい。こうした QED 効果はエネルギー準位の微細なラムシフトなどとして観測される。一方、クォーク場とグルーオン場の間に働く強い相互作用の結合定数  $\alpha_s$  の場合は、低いエネルギー領域において値が1より大きくなる。これは多数の仮想粒子が関与する複雑な過程が、グルーオン1個の交換を伴う単純な過程に比して  $\alpha_s^N \gg 1$  などだけ大きな寄与を持つ非摂動的な性質を有することを意味する。そのため、摂動論を用いてクォーク間の束縛エネルギーを計算すると結果が発散し、そのままでは中間子や陽子の質量を求めることはできない。代わりに有効理論を用い中間子の質量を定性的に理解する努力が行われてきた。

標準模型において強い相互作用の力学的性質を包括的に表す密度関数を「量子色力学 (QCD) ラグランジアン」と呼ぶ。このラグランジアンの対称性によれば、クォークの質量がゼロである場合は、左巻き又は右巻きのスピン成分を有する  $u$  クォークをそれぞれ独立に  $d$  クォークなどと取り替えても (例:  $u_L \leftrightarrow d_L$  又は  $u_R \leftrightarrow d_R$  など)、強い相互作用の下では全く同一の力学的性質を示すと推定される。この性質を「カイラル対称性」と呼ぶが、もし我々の住む世界が本当にこの対称性を有するならば、クォークで構成された全てのハドロン粒子について、偶パリティを持つものと奇パリティを持つものが対を形成するはずである。しかし、実際に実験で探索してみると、偶パリティのパイ中間子やストレンジクォークを含む  $K$  中間子は発見され

ず、奇パリティの粒子のみが存在するので、一見理論と矛盾があるように思われる。

1961年に提唱された南部・ヨナ＝ラシニオ (NJL) 模型によれば、これは強い相互作用が本来有するはずのカイラル対称性が、実際に観測される「QCD 真空」の量子状態では破れていることを示している [13, 14]。場の量子論において、カイラル対称性のような場の連続対称性が自発的に破れると、その結果として質量 ( $m$ ) とスピン ( $S$ ) が共にゼロであるような「南部・ゴールドストーン粒子」と呼ばれる新粒子が生じなければならないことが証明されている [15]。南部らの理論では、これこそがパイ中間子の正体であると解釈されている。NJL 模型提唱後、新たに解明された素粒子物理の見解によれば  $u$  クォークと  $d$  クォークはヒッグス場や電弱場との相互作用により、それぞれ異なる裸質量をもつ。つまり、カイラル対称性は強い相互作用以外の種々の要因により破れているために、パイ中間子の質量は厳密にはゼロにならない。しかし、自発的対称性の破れの理論はパイ中間子の質量が小さい理由を定性的に説明している [16]。

QCD 真空が具体的にどのような形でカイラル対称性を破っているのか十分に解明されてはいないが、クォーク・反クォーク対が凝縮した構造を持っていると考えられている。このような QCD 真空中を陽子や中性子が運動すると、クォーク凝縮と相互作用を起こし、陽子などの質量の大部分が生まれるとされている。これは、超伝導体中でクーパー電子対が凝縮してエネルギー・ギャップが生ずる仕組みと似ている。

このように強い相互作用の低エネルギー領域における性質を解明する上で、パイ中間子は重要な粒子である。日本では、特に湯川や南部の影響で中間子により媒介される核力や、中間子の性質に着目したカイラル対称性の破れの研究が盛んで、これまでに様々な理論と実験の手法を用いた研究がなされてきた。本研究では、原子物理やレーザー分光の実験技術をパイ中間子

の研究に応用した。

## 2. パイ中間子を含む特異原子

1947年にフェルミやテラーらは、 $\pi^-$ などが物質中で停止すると、通常の原子核の周囲を回る電子と置き換わりパイ中間子原子が生成することを予言した [17]。ここで  $\pi^-$  は謂わば質量の大きい電子の働きをする。 $\pi^-$  は一旦は主量子数  $n$  の大きい原子軌道に捕獲されて高励起状態の中間子原子を形成するが、その後「電磁カスケード過程」と呼ばれる種々の遷移を繰り返しながら  $n$  の低い軌道へ脱励起する。

まず、原子核の周囲を回る軌道電子が順次放出されて  $\pi^-$  が素早く脱励起する「オージェ遷移」が起こる [18]。中間子原子が周囲の原子と衝突する際に、通常原子をイオン化し  $\pi^-$  が脱励起する「外部オージェ遷移」も生じ得る。軌道電子の数が十分に減少すると、 $\pi^-$  の軌道角運動量量子数  $l$  が  $\pm 1$  だけ変化して光子が放出される電気双極子輻射遷移が盛んに起こる。特に原子番号が小さい原子では、オージェ過程により電子が全て放出され、 $\pi^-$  と原子核のみで構成された二体系のパイ中間子イオン ( $\pi^- {}^4\text{He}^{2+} \equiv \pi^- + {}^4\text{He}^{2+}$ ) が生成する。ここでは水素原子の場合と同様に、同じ主量子数  $n$  を持った準位はエネルギー的におよそ縮退している。イオンが普通の原子と衝突すると、電場が生じてシュタルク効果により軌道角運動量量子数  $l$  が異なる軌道の混成が生じ、 $(n, l) \rightarrow (n, l')$  などの遷移が起こる。こうして中間子原子が生成した 1 ps 後以内に、 $\pi^-$  は原子核と空間的に重なるような軌道角運動量量子数  $l$  の小さい原子軌道に達する。すると、強い相互作用の働きにより中間子は原子核中に吸収されてしまう。

このように極めて寿命が短く実験的に極微量にしかな生成できない中間子原子であるので、測定は一般の原子に比べて困難である。しかし、主量子数  $n$  の小さい準位間で電気双極子輻射遷移が起こると特性 X 線が放出されることから、この性質を利用し、1950年代より周期表の

様々なパイ中間子原子の X 線分光実験が系統的に行われてきた。特性 X 線のエネルギーは半導体検出器や回折格子を搭載した分光器を用いて、 $10^{-2}$  から  $10^{-6}$  程度の相対精度で測定されている [19–21]。国内でも東海村の J-PARC 施設において、超伝導転移端検出器 TES [22] を用いた負ミュー粒子を含むエギゾチック原子の分光が行われている。その一方で、パイ中間子原子は寿命が短く遷移エネルギーが高いため、通常の原子のようにレーザーを照射して高精度分光測定ができる対象だとは考えられていなかった。

「素粒子データブック」 [23] において荷電パイ中間子の質量は上記 X 線分光実験により測定されたパイ中間子原子の遷移エネルギーや、 $\pi^+$  の弱崩壊  $\pi^+ \rightarrow \mu^+ + \nu_\mu$  に伴い放出される正ミュー粒子  $\mu^+$  の反跳運動量の測定値 [24] を用い、

$$M_\pi = 139.57039(18) \text{ MeV} \quad (2)$$

と決定されている。この質量値の導出に用いられた 4 つの実験結果の間には、約 4 標準偏差に対応する 0.8 keV もの大きな開きがあるが、その原因について種々の議論が続いている [23]。

## 3. 準安定パイ中間子ヘリウム原子

1940年代から1950年代にかけて、アメリカやソ連邦、ジュネーブ郊外の CERN 研究所で相次いでシンクロサイクロトロン施設が建設され [25]、特にシカゴ大学と当時のカーネギー工科大学では、グレーザーが発明した泡箱検出器 [26, 27] (1960年ノーベル賞受賞) を用いてパイ中間子の諸性質を調べる研究が活発に行われた。その過程で、泡箱に封入された液体ヘリウム中で停止した  $\pi^-$  の一部が 0.3 ns 程度の平均寿命を有することが観測された [28–30]。液体ヘリウム中でパイ中間子原子が生成したと仮定した場合、それは上記のように 1 ps 以内に壊れると考えられていたため、この実験結果は驚きをもって受け止められた。その後モスクワ郊外の JINR 研究所 [31] における  ${}^3\text{He}$  ガス標的

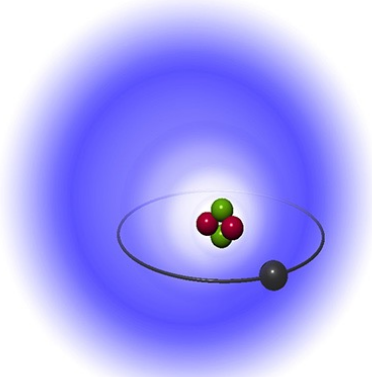
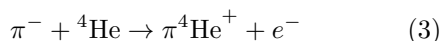


図 1:  $\pi^4\text{He}^+$  原子の概念図. ヘリウム原子核の周囲を高励起軌道に捕獲された負パイ中間子(黒丸)と基底状態の電子(青色の雲)が回る.

を用いた実験や、バンクーバー TRIUMF 研究所における測定 [32] により、この長寿命現象が再現された. 特に後者の実験では、ヘリウム標的中で停止した  $\pi^-$  のうち、1.7% のものが約 7 ns の平均寿命を持って核吸収されることが分かった.

1964 年にテネシー大学のコンドの提唱した理論 [1] によれば、 $\pi^-$  がヘリウム原子中の電子と置き換わると、



という反応により「準安定パイ中間子ヘリウム原子」(化学記号  $\pi^4\text{He}^+$ , 図 1 参照) が生成する. これはヘリウム原子核の周りを 1s 基底状態の電子と、高い主量子数  $n \approx 17$  及び軌道角運動量子数  $\ell = n - 1$  を有する  $\pi^-$  が回る三体系のリドベルグ原子である.  $\pi^-$  の軌道はヘリウム原子核との重なりが少ないため、 $\pi^-$  は核吸収を免れる. また、ヘリウム原子の第一イオン化エネルギーが  $I = 25$  eV と非常に高くオージェ遷移が起こりにくいため、 $\pi^-$  はなかなか脱励起しない [2]. これにより、 $\pi^4\text{He}^+$  は他の中間子原子と比較して 1000 倍以上も長い寿命を持つ. 図 2 に  $\pi^4\text{He}^+$  原子のエネルギー準位図を示す. 青い実線で示したのが 10 ns 以上の寿命を有する準安定準位であるが、特に長寿命の軌道に捕獲された  $\pi^-$  は原子核に吸収されず

に弱崩壊 ( $\pi^- \rightarrow \mu^- + \bar{\nu}_\mu$ ) を起こすと考えられる.

なお、式 (3) の反応を量子力学を用いて解析すると、電子及び  $\pi^-$  が励起した無数の中間状態の効果があらわれるため、 $\pi^-$  がどの原子軌道に捕獲されるかを正確に予測するのは難しい.  $\pi^-$  の軌道の平均半径と束縛エネルギーがヘリウムの 1s 電子のものと同じならば、その軌道の主量子数は  $\pi^-$  と原子核の換算質量  $M^*$  と、電子の質量  $m_e$  を用いて次のような簡単な式で求められる.

$$n \approx n_0 = \sqrt{M^*/m_e} = 16 \quad (4)$$

そこで、 $n = 16$  付近の準位の寿命が計算されたが [2, 4], 理論の違いにより結果の間に 2 桁から 3 桁もの隔たりが生じた. こうした準位が本当に準安定に存在できるのか議論が続き [2], 実験結果を上記コンド模型に基づき定量的に理解することを困難にしてきた. また、三体系  $\pi^4\text{He}^+$  原子の存在を実証するスペクトル線もこれまで測定されてはいなかった.

$\pi^4\text{He}^+$  原子と似た構造を有する準安定反陽子ヘリウム原子 (化学記号  $\bar{p}\text{He}^+$ ) は、ヘリウム原子核と 1s 基底状態の電子、そしてリドベルグ軌道を占有する反陽子で構成されており、 $\pi^4\text{He}^+$  原子に比べて遥かに長い、数  $\mu\text{s}$  の寿命を有する. これまで、 $\bar{p}\text{He}^+$  原子の構造や生成過程について、国内外で様々な研究が行われてきた [2, 33-47]. 反陽子の質量が大きいと、通常分子の場合と同様に、反陽子・ヘリウム原子核間の相対運動を静止させた上で計算される電子の運動と、反陽子・ヘリウム原子核間の振動及び回転運動を分離するボルン・オープンハイマー近似のような断熱的な手法が適用できる [34]. このように、反陽子が軌道角運動量の大きいリドベルグ状態を占有する  $\bar{p}\text{He}^+$  原子では、反陽子と電子の非断熱的な相互作用により起こるオージェ遷移の確率は小さい. 一方、 $\pi^-$  は中間子の中でも特に質量の小さい粒子であるため、同一の平均半径を有するリドベルグ軌道と比較した場合、 $\pi^4\text{He}^+$  原子のオージェ遷移の寿命は  $\bar{p}\text{He}^+$  原子のものに比べて 3 桁程短



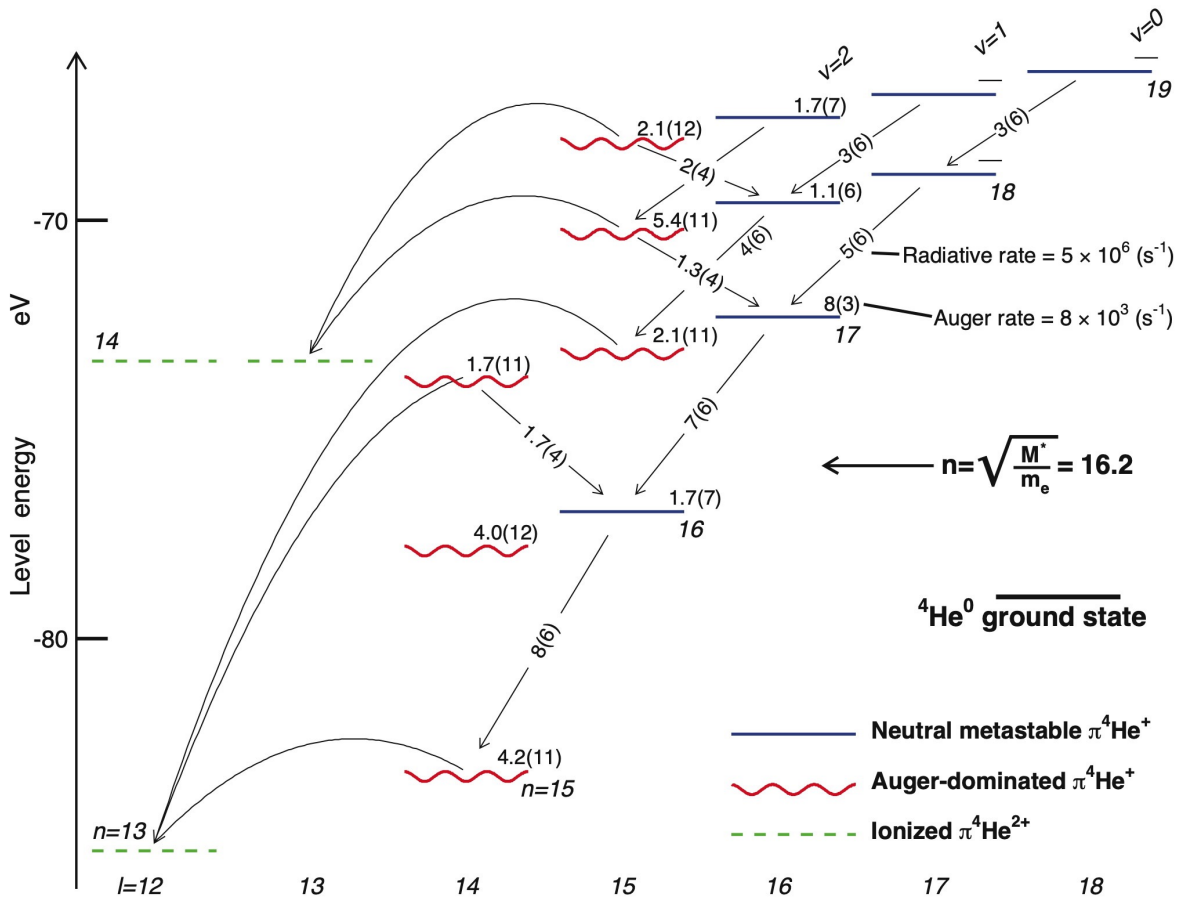


図 2: 準安定パイ中間子ヘリウム原子 ( $\pi^4\text{He}^+$ ) のエネルギー準位構造. 図中左側に, 各準位 ( $n, \ell$ ) の束縛エネルギーを eV 単位で示す. 寿命が 10 ns 以上の準安定な準位を実線で, 数 ns 以下の短寿命な準位を波線で図示する. 三体計算により求めた電気双極子輻射遷移及びオージェ遷移の崩壊定数の理論値を表記する. オージェ遷移後に生成する二体系パイ中間子ヘリウムイオン ( $\pi^4\text{He}^{2+}$ ) のエネルギー準位構造を破線で表した. 文献 [4] より.

い. そのため,  $\pi^4\text{He}^+$  原子の寿命を計算する上では, 系の非断熱性を十分取り入れた近似方法や, 後述する複素座標回転法など共鳴状態を解析する手法が反陽子の場合以上に必要である.

## 4. パイ中間子ヘリウム原子のレーザー分光

### 4.1 物理的意義及び理論計算

近年の光パラメトリック増幅器などのパルスレーザー技術と, サイクロトロン施設の大強度  $\pi^-$  ビームを活用すれば,  $\pi^4\text{He}^+$  原子を大量に合成した上で原子にレーザー光線を照射して共鳴させ, 原子軌道に捕獲された  $\pi^-$  を別の軌道へ誘導励起することが可能になると考えた [4]. こうして  $\pi^4\text{He}^+$  原子の光遷移周波数を精

密に測定して理論値と比較すれば,  $\pi^-$  の質量 [19, 21, 48] を含む諸性質を, 従来の実験値を大きく上回る精度で決定できるはずである. これにより「素粒子データブック」などに記載されたパイ中間子の弱崩壊により放出されるミューオンニュートリノ  $\bar{\nu}_\mu$  の質量の上限値の改善に貢献できる可能性がある [23, 24]. また, 中間子と原子核の間に作用し得るような標準模型を超える第五の力などの上限値 [49–52] を求めることができると考えられる.

本研究を始めるにあたって, 我々は JINR 研究所のコロボフの協力のもと, QED を用いて  $\pi^4\text{He}^+$  原子のエネルギーの理論値を計算した [4]. 先ず変分法を用いて原子の非相対論的ハミルトニアンを含むシュレディンガー方程式

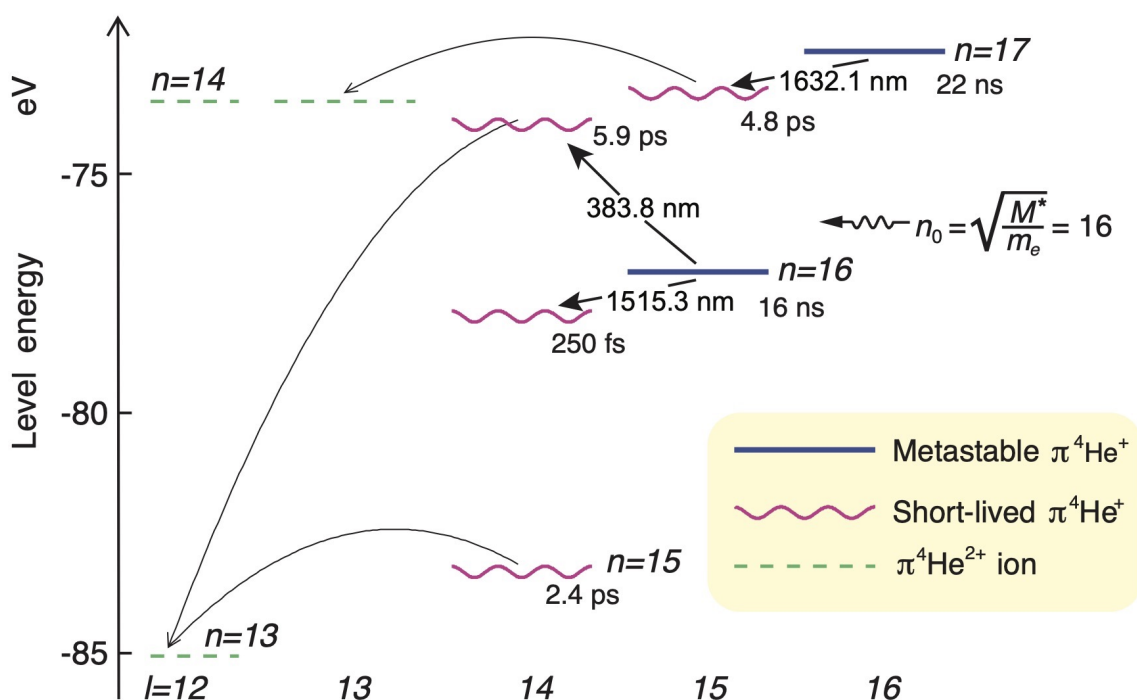


図 3: 準安定パイ中間子ヘリウム原子のエネルギー準位構造. レーザー共鳴信号を探索した遷移を矢印で示し, 遷移波長を nm 単位で表記する. 文献 [7] より.

を解き, 原子軌道の波動関数を正確に計算した. 変分計算において原子様指数関数型の基底関数を 2000 個使用した. 次に, 得られた波動関数を元に相対論的補正や高次の QED 補正を摂動論的に求める「非相対論的量子電磁力学 (NRQED)」の手法を用いた. NRQED はカスウェルヤルパージュにより 1980 年代に開発され [53], 木下や仁尾により電子と陽電子で構成されたポジトロニウム原子や, ミュー粒子と電子で構成されたミューオニウム原子の計算に応用されている [54]. こうして得られた  $\pi^4\text{He}^+$  原子のエネルギー準位図と電気双極子放射遷移及びボーージェ遷移の崩壊定数を図 2 に, 遷移波長を図 3 に示す.

本来, 遷移周波数の計算値の相対精度は  $10^{-9}$  以上に達し得ることが  $\text{HD}^+$  分子イオン [55–57] や  $p\text{He}^+$  原子 [58–62] の研究から知られている. しかし,  $\pi^4\text{He}^+$  原子の場合は, 計算に用いる物理定数である  $\pi^-$  質量の実験値の精度が式 (2) で示したように  $10^{-6}$  程度しかないため

[19, 21, 48], 得られる遷移周波数の精度も  $10^{-6}$  程度に止まった. なお,  $\pi^-$  と  $^4\text{He}$  原子核のスピン量子数が共にゼロであるため,  $\pi^4\text{He}^+$  原子の量子電磁力学的性質はクライン・ゴールドン方程式に従うものであり, 構成粒子のスピン・スピン相互作用による超微細構造を持たない点特徴的である [63]. ディラック方程式に従う通常の原子とは高次 QED 効果が異なるため, 研究対象として興味深い [64].

#### 4.2 実験方法

実験グループの名称は, 研究対象である特異原子に因んで「PiHe」としたが, ハンガリー出身の当時の大学院生によるとハンガリー語では綿毛という意味もあるとのことである.

$\pi^-$  の寿命は 26 ns と短いため, 一旦生成すると素早く実験標的まで輸送しなければ途中で弱崩壊を起こしてしまう. スイス・チューリッヒ郊外のポール・シェラー研究所 (PSI) に設置されたリングサイクロトロン施設は, 運動エネルギーが 590 MeV で世界最大級のビームパ

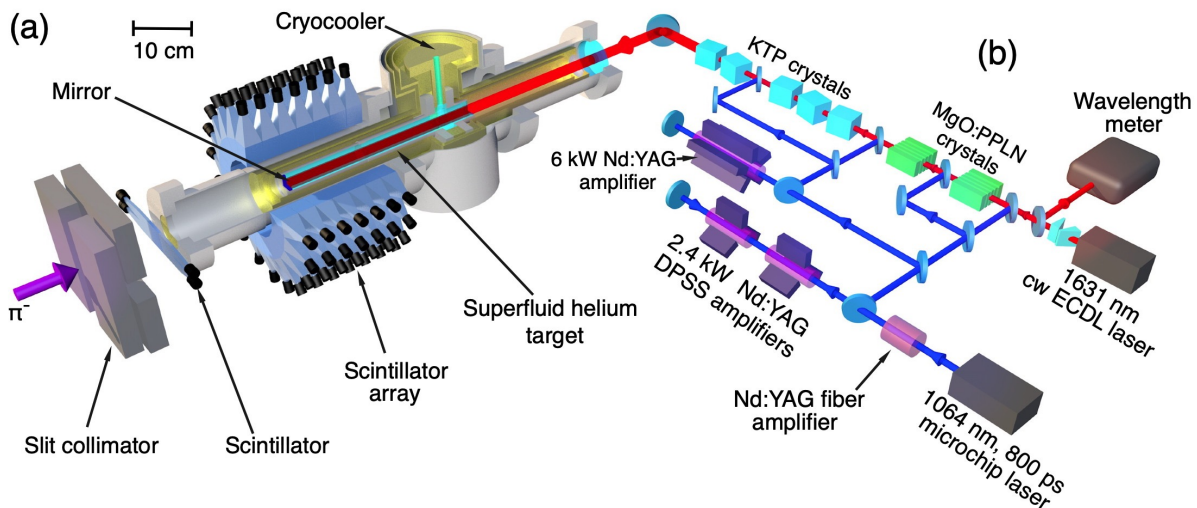


図 4: (a) 実験標的と粒子検出器及び (b) 注入同期型光パラメトリック発生器及び増幅器の概念図. 文献 [7] より.

ワー 1.2 MW の陽子ビームを加速する [65]. 本実験では, この陽子ビームをグラファイト標的に入射させて原子核反応を起こすことにより, 運動量が 83~87 MeV で強度が  $2\sim 3\times 10^7$  個/s であるような  $\pi^-$  二次ビームを生成した [66]. この二次ビーム中には目的の  $\pi^-$  以外に電子が 100 倍の強度で含まれており, そのままでは粒子検出器を飽和させてしまうことが分かった. そこで, ビームの軌道上にウィーンフィルタを配置し, 電子やミュオン粒子を除去した. ウィーンフィルタは, PSI 研究所のビームライン運用グループの発案により, 既存のミュオン粒子用のスピン回転器を改造したものをを用いた. 全長 1.67 m で電極間距離が 150 mm の電極対に  $\pm 275$  kV の静電圧を印加したが, 夏場には湿度が上がり装置のケーブル内で頻繁に放電が発生した. さらに, CERN の磁石グループの協力を得て, フィルターの下流に 2 組の大口径四重極電磁石を配置し,  $\pi^-$  ビームを収束させた. こうして純度を上げた  $\pi^-$  ビームを液体ヘリウム中に停止させて,  $3\times 10^5$  個/s 以上の準安定  $\pi^4\text{He}^+$  原子を合成した (図 4(a) 及び図 5).  $\pi^-$  の到着時刻は標的の入り口に設置した厚さ 4.7 mm のプラスチックシンチレーション検出器を用い測定した.

通常の原子の場合と同様に,  $\pi^-$  が占有する

原子軌道と別の軌道とのエネルギー差に相当する波長のレーザー光線を  $\pi^4\text{He}^+$  原子に照射すれば共鳴が起こるはずである.  $\pi^4\text{He}^+$  原子は寿命が短くレーザー共鳴が可能な電気双極子モーメントが 0.1~2.9 a.u. (1 a.u. は SI 単位系で約  $8.48\times 10^{-30}$  クーロンメートル) と小さいため, 共鳴を起こす上で原子に数 10 MW の尖頭出力を有するサブナノ秒パルスレーザー光線を照射する必要がある. また, 共鳴信号を十分な S/N 比を持って測定するには, 標的中で  $\pi^4\text{He}^+$  原子が生成する時刻とパルスレーザーの照射時刻を 1 ns 以下の精度で同期させる必要がある. これを実現するために, 図 4(b) に示すような発振時刻の揺らぎの少ないシングルパス増幅方式を採用した注入同期型光パラメトリック発生器及び増幅器を開発した.

光パラメトリック発生器として, 全長 40 mm の酸化マグネシウム添加の周期的分極反転ニオブ酸リチウム結晶 (MgO:PPLN) 2 個を用いた. この結晶に連続発振型外部共振器ダイオードレーザーと後述するパルスレーザーの光線を同時に入射させることで注入同期を行い, パルス幅 800 ps, 波長 1631.4 nm, エネルギー  $70\ \mu\text{J}$  のレーザー光線を生成した. さらに, KTP 結晶 5 個で構成された光パラメトリック増幅器を用いて光線のパルスエネルギーを 10 mJ ま



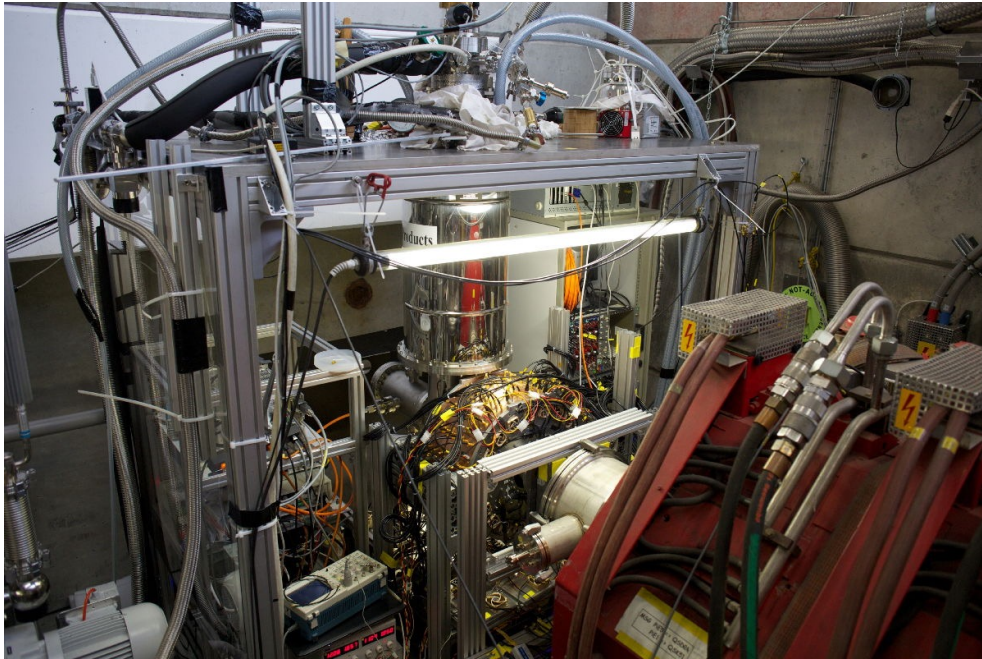


図 5: 実験標的と粒子検出器の写真.

で増幅した. 各結晶中の増幅に伴い雑音である自然放射増幅光が発生したが, これは注入同期した狭線幅のレーザー光線に比べて結晶からの放出角度が大きく, スペクトル幅が広い. これを波長選択型ダイクロイックビームスプリッターや絞りをを用い, 空間的に分離した上で注意深く除去した. 光パラメトリック発生器及び増幅器のポンプ光源として, Nd:YVO<sub>4</sub> サブナノ秒半導体励起マイクロチップ共振器と Nd:YAG ファイバー及びロッド型増幅器を組み合わせた出力波長 1064 nm のレーザーを開発した.

こうして生成したレーザー光線を  $\pi^4\text{He}^+$  原子に照射し,  $\pi^-$  を準安定な準位  $(n, \ell)$  から短寿命な準位  $(n', \ell')$  に誘導脱励起させた. すると, オージェ遷移による電子放出を経て二体系  $\pi^4\text{He}^{2+}$  イオンが生成した (図 3 のエネルギー準位図中で破線で示す). このイオンが標的中の他のヘリウム原子と衝突すると, シュタルク効果により  $\pi^-$  は軌道角運動量量子数  $\ell$  の小さい軌道へ脱励起し, 瞬時にヘリウム原子核に吸収された. その結果, 原子核は分裂して運動エネルギーが数 10 MeV 程度に達するような中性子や陽子, 重陽子, 三重水素などが放出された

[67, 68]. これらの粒子を標的を囲む 140 個のプラスチックシンチレーション検出器群を用いて検出することにより,  $\pi^4\text{He}^+$  原子のレーザー共鳴信号を捕捉した.

図 4(a) において, 陽子や重陽子がヘリウム標的の容器の壁を通過する際に減速して壁の中で停止してしまうと, 検出されず S/N 比の低下に繋がる. そこで粒子の透過性を向上させるために, 直径 39 mm, 全長 140 mm, 壁厚 500  $\mu\text{m}$  の円筒状の標的容器を旋盤でアルミ棒を削り出し製作した. この円筒容器に真空フランジを電子ビーム溶接を用いて取り付けした. 容器中に液体ヘリウムを満たしてリークが発生しないことを確認した. 日本の製造業の工作技能がスイスの技官に評価された.

個々の検出器中で発生するシンチレーション光の強度と時刻を, 陽極パルス立ち上がり時間が 0.9 ns であるようなメタルパッケージ型光電子増倍管を用いて測定した. この出力信号を帯域 400 MHz のプリアンプで増幅した後, 信号波形を PSI 研究所開発の「DRS4」ドミノリングサンプリング型アナログメモリー ASIC[69] を用いて 3.06 GS/s の標準化周波数で計測した. ASIC140 チャンネル分と約 40 個

の FPGA を搭載した回路基板群を含むデータ収集システムを製作した。データ収集速度は毎時 13~15GB であった。

測定における主なバックグラウンドは、レーザー光線に共鳴せず自発的に崩壊する  $\pi^4\text{He}^+$  原子由来の中性子や陽子、重陽子と、 $\pi^- \rightarrow \mu^- \rightarrow e^-$  弱崩壊等由来の電子や負ミュー粒子であった。これらは目的とするレーザー共鳴信号に比べて、1000 倍ほど計数率が高く実験を困難にしたが、シンチレーション検出器のエネルギー分解能と 1 ns 程度の時間分解能を活用することで除去した。バックグラウンドの電子は検出器中に平均 6~8 MeV のエネルギーを投下したのに対し、信号の粒子の運動エネルギーは 25~60 MeV であった。レーザー共鳴を示す事象の計数率は毎時 3 イベントと極めて低く、一つの実験条件で測定を行うのに 24 時間運転で数週間を要した。

## 5. 実験結果

実験開始当初は式 (4) の予想に従い、主量子数  $n = 16$  の準位を占有する  $\pi^4\text{He}^+$  原子が生成されると考え、遷移  $(n, \ell) = (16, 15) \rightarrow (17, 14)$  を探索した (図 3 参照)。そのために、遷移波長 383.8 nm の光線を発生させる注入同期型サブナノ秒色素レーザーとチタンサファイア増幅器を開発した。遷移周波数の理論値 781052.6(2.0) GHz を中心にレーザーの光周波数を幅 200 GHz の領域に亘って掃引しつつ測定を繰り返したが、共鳴信号を検出できなかった。実験装置の建設で予算を使い果たした上に、任期が限られた小グループでもあり正直、焦りを感じた。 $\pi^-$  がどの軌道を占有しているのか解明できず、バックグラウンドを低減するための試行錯誤を繰り返し、共鳴線の探索に 3 年を要した。

コロボフらが複素座標回転法を用いた詳細な理論計算を行った結果、遷移の娘準位  $(n, \ell) = (17, 14)$  の分極率が  $4 \times 10^4$  a.u. (1 a.u. は SI 単位系で約  $1.65 \times 10^{-41}$  クーロン平方メートル毎

ボルト) と特に大きいことが分かった [5]。この準位に相当する量子状態が、電子が高励起状態にあるような別の共鳴状態の成分を含むからである。そのため、(17, 14) を占有する  $\pi^4\text{He}^+$  原子が標的中の他のヘリウム原子と衝突すると、容易に壊されてしまうことが示唆された。複素座標回転法は原子や原子核の共鳴状態の計算に使われる手法であり、国内でも過去に木野らにより  $p\text{He}^+$  原子の理論計算に応用されている [37, 70]。

そこで方針を変更し、分極率が小さく衝突で壊されないような別の準位間の共鳴線を探るため、上記注入同期型光パラメトリック発生器及び増幅器を用いることにした。新たなレーザーの開発費はマックスプランク財団に事情を説明し、機動的に提供して頂くと共に、再度実験を行うことを PSI 研究所に認めて頂いた。

次に、共鳴波長 1515.3 nm の遷移  $(n, \ell) = (16, 15) \rightarrow (16, 14)$  を探索した (図 3 参照)。娘準位 (16, 14) はオージェ遷移の寿命が 250 fs と短いため、共鳴線の自然幅は 640 GHz に達する。300 時間に亘り  $6 \times 10^7$  事象を計数したが、統計的に有意な信号の検出には至らなかった。共鳴が測定できない理由は不明であるが、式 (4) の予想に反し、主量子数  $n = 16$  の準位に  $\pi^-$  が捕獲されない可能性がある。また、親準位 (16, 15) を占有する  $\pi^4\text{He}^+$  原子が、ヘリウム原子との衝突により壊されている可能性もある。実際、 $p\text{He}^+$  原子のレーザー分光実験において、ヘリウム標的の密度を上げると幾つかの準位が短寿命化し信号が検出できなくなる現象が観測されている [38]。

最後に、遷移  $(n, \ell) = (17, 16) \rightarrow (17, 15)$  を探索した。娘準位 (17, 15) の寿命の理論値は、4.8 ps である。図 6(a) 中の青い時間スペクトルはレーザーを照射せずに測定したものだが、時刻  $t = 0$  に生成する  $\pi^4\text{He}^+$  原子が、7 ns 程度の寿命を持って徐々に核吸収により壊れる様子を示している。時刻  $t = 19.75$  ns の鋭いピークは、サイクロトロン加速器において  $\pi^-$  が標的に次々と到着することに起因するものである。

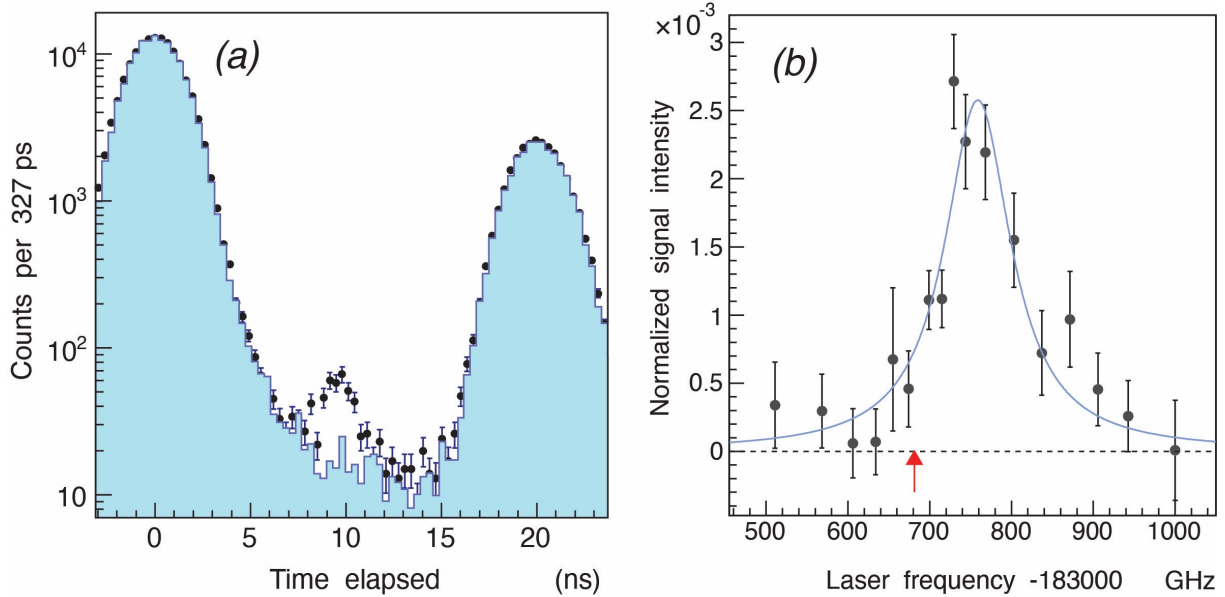


図 6: (a)  $\pi^4\text{He}^+$  原子の崩壊数の時間発展を示したスペクトル (青). パルスレーザーを時刻  $t = 9$  ns に照射して測定したスペクトル (黒丸). (b) 共鳴線  $(n, \ell) = (17, 16) \rightarrow (17, 15)$  の周波数スペクトル. 赤い矢印が遷移周波数の理論値であるが, 標的中の原子衝突の効果で遷移周波数が偏移する現象が見られる. 文献 [7] より.

次に, 時刻  $t = 9$  ns に波長 1631.4 nm のレーザー光線を  $\pi^4\text{He}^+$  原子に照射すると, 図中の黒丸で示すスペクトルが観測された. 予想通り遷移  $(n, \ell) = (17, 16) \rightarrow (17, 15)$  に対応するレーザー共鳴を示す鋭いピークが出現した. このスペクトルは 100 時間に亘り  $2.5 \times 10^7$  個の事象を計数した結果であるが, ピークには約 300 事象が含まれる. 信号の S/N 比はおおよそ 4 で, その統計的有意性は  $7\sigma$  以上 ( $\sigma$  は標準偏差) に達した. ピークの幅は 2 ns 程度であるが, これはシミュレーションで求めた  $\pi^-$  の核吸収により生成された中性子や陽子, 重陽子の飛程時間の分散の予想値と一致した. 一方, レーザーの波長を原子の共鳴波長からずらすと共鳴信号が減衰し, やがて消えることが確認された.

図 6(b) に原子の遷移光周波数を中心にレーザーを幅 500 GHz の領域に亘って掃引しつつ共鳴信号の強度を測定したスペクトルを示す. 図中の誤差棒は事象数の統計的不確かさを表す. 観測された共鳴線の幅は約 100 GHz であるが, これは主に娘準位  $(17, 15)$  の自然幅 33 GHz やレーザーのスペクトル幅 (寄与は 10 GHz), パワー緩和 (シミュレーションによ

れば寄与は 50 GHz), 衝突緩和などの効果によるものと考えられる. 理論計算によれば [4],  $1s$  軌道の電子のスピんと  $\pi^-$  の軌道角運動量との相互作用により, 3.0 GHz の間隔を持った 2 本の共鳴線で構成された微細構造になるはずである. しかし, 遷移の自然幅が 33 GHz に達するため, 図 6(b) のスペクトル上で実際に 2 本の共鳴線として観測することはできない.

一般に, 原子の自然放出や衝突緩和現象に起因する「スペクトルの均一広がり」は, ローレンツ型のスペクトル分布をもたらす. そこで, 微細構造の効果を考慮し, 測定した図 6(b) の共鳴線に重なり合った 2 本のローレンツ関数 (図中の実線) をフィットして, 遷移周波数の実験値を  $183760(6)(6)$  GHz と決定した. フィットのカイニ乗を自由度で割った値は 1.0 であった. 遷移周波数の統計的不確かさは 6 GHz であるが, これは主に信号を構成する事象数が少ないことに起因する. 一方, 系統的な不確かさは 6 GHz であるが, 主に光パラメトリック増幅器のスペクトル特性 (寄与は 3 GHz) やフィット関数の選び方 (同 5 GHz) によるものである.

この遷移周波数の実験値は QED 計算によ

る理論値 183681.8(5) GHz (図 6(b) の赤い矢印) に比べて 78(8) GHz ほど高い。理論値の誤差 [4] は QED 計算の際に用いた  $\pi^-$  の質量の実験値の不確かさによるものである。最近、液体ヘリウム標的中で生成された  $\bar{p}^4\text{He}^+$  原子において、遷移周波数が偏移する現象が観測された [71]。これは、 $\bar{p}^4\text{He}^+$  原子や  $\pi^4\text{He}^+$  原子がヘリウム原子と衝突すると原子軌道が変形するためだと考えられている。ヘリウム原子と  $\pi^4\text{He}^+$  原子の間のポテンシャルと、二体衝突に基づく理論計算によれば、原子密度  $\rho$  及び温度 4 K の標的中で  $\pi^4\text{He}^+$  原子の遷移周波数  $\nu$  は、 $d\nu/d\rho = 4.4 \times 10^{-21}$  GHz/cm<sup>3</sup> から  $6.5 \times 10^{-21}$  GHz/cm<sup>3</sup> の勾配で偏移すると予想されている [6]。これは実験に用いた液体ヘリウム標的 (原子密度  $2.18 \times 10^{22}$  個/cm<sup>3</sup>) において、遷移周波数が理論値より 96~142 GHz 偏移することを示唆する。この理論値は、本実験結果とおおよそ一致する。

## 6. まとめ

本研究におけるレーザー共鳴信号の観測により、準安定三体  $\pi^4\text{He}^+$  原子の存在が実証され、 $\pi^-$  が準位  $(n, \ell) = (17, 16)$  を占有することを示すことができた。これにより、中間子原子のレーザー励起法が確立したと言える。 $\pi^4\text{He}^+$  原子は本研究で検出されたもの以外にも、スペクトル線幅が数 100 MHz の鋭い共鳴線を有することが予言されている。今後の測定ではこうした共鳴線を発見したいと考えている。本実験で用いた  $\pi^-$  ビームは運動量が高いため、液体ヘリウムのように密度の高い標的を使用しなければ  $\pi^-$  が標的中で停止せず素通りしてしまう。国内でも理化学研究所 RIBF 施設で不安定核ビームを液体ヘリウム中に停止させる実験「OROCHI」が行われている [72]。一方、低速  $\pi^-$  ビームを開発すれば原子衝突の影響が少ないガス標的中でより高精度なレーザー分光測定を行うことができる。現在、PSI サイクロトロン施設の一部に改造を加える検討が行われて

いる。得られた  $\pi^4\text{He}^+$  の遷移周波数を最新の QED 計算 [9] と比較することで、 $\pi^-$  の質量などを高精度で決定できるはずである。また、将来的にはストレンジクォークで構成された K 中間子を含む原子のレーザー分光を試みたいと考えている。

## 7. 謝辞

本研究はマックスプランク量子光学研究所の大学院生であった H. Aghai-Khozani 氏と A. Sótér 氏, PSI 研究所の A. Dax 氏, CERN 研究所のポスドクであった D. Barna 氏との共同研究によるものである。実験装置の開発と実験においては、PSI 研究所のサイクロトロン施設及びビームライン運用グループ、電子回路室、素粒子物理学 (LTP) グループ、極低温及び電気インフラグループ、CERN 研究所の極低温グループ、磁石グループ、シンチレーション検出器試作室などに多大なるお力添えを頂いた。また、D. Bakalov, T. W. Hänsch, 早野龍五, R. Holzwarth, V.I. Korobov, J. Mouleyre, A. Newborough, B. Obreshkov, N. Picque, O. Piroette, R. Pohl, S. Ritt, 坂井昭夫, T. Udem, 山崎敏光の各氏にこの場を借りて深く御礼を申し上げる。実験の途中段階で大学院生であった轟孔一氏, 村上洋平氏, 山田裕之氏らの多大なるご尽力を頂いた。本研究の大元の理論を提唱した George T. Condo 氏は 2020 年に他界され、お会いする機会には恵まれなかったが心よりご冥福をお祈り申し上げる。本研究はマックスプランク学術振興協会と欧州研究会議 (European Research Council) の研究費助成事業の支援により行われた。

## 参考文献

- [1] G. T. Condo, Phys. Lett. **9**, 65 (1964).
- [2] J. E. Russell, Phys. Rev. Lett. **23**, 63 (1969).
- [3] J. E. Russell, Phys. Rev. A **1**, 742 (1970).
- [4] M. Hori, A. Sótér, and V. I. Korobov,

- Phys. Rev. A **89**, 042515 (2014).
- [5] V. I. Korobov, A. K. Bekbaev, D. T. Aznabayevev, and S. A. Zhaugasheva, J. Phys. B **48**, 245006 (2015).
- [6] B. Obreshkov and D. Bakalov, Phys. Rev. A **93**, 062505 (2016).
- [7] M. Hori, H. Aghai-Khozani, A. Sótér, A. Dax, and D. Barna, Nature **581**, 37 (2020).
- [8] D. Baye and J. Dohet-Eraly, Phys. Rev. A **103**, 022823 (2021).
- [9] Z.-D. Bai, V. I. Korobov, Z.-C. Yan, T.-Y. Shi, and Z.-X. Zhong, Phys. Rev. Lett. **128**, 183001 (2022).
- [10] M. Gell-Mann, Phys. Lett. **8**, 214 (1964).
- [11] H. Yukawa, Proc. Phys. Math. Soc. Jpn. **17**, 48 (1935).
- [12] C. M. G. Lattes, H. Muirhead, G. P. S. Occhialini, and C. F. Powell, Nature **159**, 694 (1947).
- [13] Y. Nambu and G. Jona-Lasinio, Phys. Rev. **122**, 345 (1961).
- [14] Y. Nambu and G. Jona-Lasinio, Phys. Rev. **124**, 246 (1961).
- [15] J. Goldstone, A. Salam, and S. Weinberg, Phys. Rev. **127**, 965 (1962).
- [16] S. P. Klevansky, Rev. Mod. Phys. **64**, 649 (1992).
- [17] E. Fermi and E. Teller, Phys. Rev. **72**, 399 (1947).
- [18] J. S. Cohen, Phys. Rev. A **62**, 022512 (2000).
- [19] S. Lenz et al., Phys. Lett. B **416**, 50 (1998).
- [20] D. Gotta, Prog. Part. Nucl. Phys. **52**, 133 (2004).
- [21] M. Trassinelli et al., Phys. Lett. B **759**, 583 (2016).
- [22] S. Okada et al., J. Low Temp. Phys. **200**, 445 (2020).
- [23] P. Zyla et al., Prog. Theor. Exp. Phys. **2020**, 083C01 (2020).
- [24] K. Assamagan et al., Phys. Rev. D **53**, 6065 (1996).
- [25] H. L. Anderson, J. Marshall, L. Kornblith Jr, L. Schwarcz, and R. Miller, Rev. Sci. Instrum. **23**, 707 (1952).
- [26] D. A. Glaser, Phys. Rev. **87**, 665 (1952).
- [27] R. J. Walker et al., Rev. Sci. Instrum. **39**, 1407 (1968).
- [28] J. G. Fetkovich and E. G. Pewitt, Phys. Rev. Lett. **11**, 290 (1963).
- [29] M. M. Block et al., Phys. Rev. Lett. **11**, 301 (1963).
- [30] M. M. Block, J. B. Kopelman, and C. R. Sun, Phys. Rev. **140**, B143 (1965).
- [31] O. A. Zaimidoroga, R. M. Sulyaev, and V. M. Tsupko-Sitnikov, Sov. Phys. JETP **25**, 63 (1967).
- [32] S. N. Nakamura et al., Phys. Rev. A **45**, 6202 (1992).
- [33] V. K. Dolinov, G. Ya. Korenman, I. V. Moskalenko, and V. P. Popov, Muon Cat. Fusion **4**, 169 (1989).
- [34] I. Shimamura, Phys. Rev. A **46**, 3776 (1992).
- [35] T. Yamazaki and K. Ohtsuki, Phys. Rev. A **45**, 7782 (1992).
- [36] V. Korobov and D. Bakalov, Phys. Rev. Lett. **79**, 3379 (1997).
- [37] Y. Kino, M. Kamimura, and H. Kudo, Nucl. Phys. A **631**, 649 (1998).
- [38] M. Hori et al., Phys. Rev. Lett. **87**, 093401 (2001).
- [39] T. Yamazaki, N. Morita, R. S. Hayano, E. Widmann, and J. Eades, Phys. Rep. **366**, 183 (2002).
- [40] M. Hori et al., Phys. Rev. Lett. **89**, 093401 (2002).
- [41] H. Yamaguchi et al., Phys. Rev. A **66**, 022504 (2002).
- [42] M. Hori et al., Phys. Rev. Lett. **91**,



- 123401 (2003).
- [43] J. S. Cohen, Rep. Prog. Phys. **67**, 1769 (2004).
- [44] K. Tókési, B. Juhász, and J. Burgdörfer, J. Phys. B **38**, S401 (2005).
- [45] X. M. Tong, K. Hino, and N. Toshima, Phys. Rev. Lett. **101**, 163201 (2008).
- [46] M. Hori and J. Walz, Prog. Part. Nucl. Phys. **72**, 206 (2013).
- [47] K. Sakimoto, Phys. Rev. A **91**, 042502 (2015).
- [48] M. Daum, R. Frosch, and P.-R. Kettle, Phys. Lett. B **796**, 11 (2019).
- [49] E. Salumbides, W. Ubachs, and V. I. Korobov, J. Mol. Spectrosc. **300**, 65 (2014).
- [50] J. Murata and S. Tanaka, Class. Quantum Gravity **32**, 033001 (2015).
- [51] F. Ficek et al., Phys. Rev. Lett. **120**, 183002 (2018).
- [52] M. Germann et al., Phys. Rev. Research **3**, L022028 (2021).
- [53] W. E. Caswell and G. P. Lepage, Phys. Lett. B **167**, 437 (1986).
- [54] T. Kinoshita and M. Nio, Phys. Rev. D **53**, 4909 (1996).
- [55] S. Alighanbari, G. S. Giri, F. L. Constantin, V. I. Korobov, and S. Schiller, Nature **581**, 152 (2020).
- [56] S. Patra et al., Science **369**, 1238 (2020).
- [57] M. Hori, Science **369**, 1160 (2020).
- [58] V. Korobov, L. Hilico, and J.-P. Karr, Phys. Rev. A **89**, 032511 (2014).
- [59] V. I. Korobov, L. Hilico, and J.-P. Karr, Phys. Rev. Lett. **112**, 103003 (2014).
- [60] M. Hori et al., Phys. Rev. Lett. **96**, 243401 (2006).
- [61] M. Hori et al., Nature **475**, 484 (2011).
- [62] M. Hori et al., Science **354**, 610 (2016).
- [63] J. Koch and F. Scheck, Nucl. Phys. A **340**, 221 (1980).
- [64] M. Trassinelli and P. Indelicato, Phys. Rev. A **76**, 012510 (2007).
- [65] M. Seidel et al., in *Proceedings of IPAC'10, Kyoto, Japan* (2010), p. 1309.
- [66] R. Abela, F. Foroughi, and D. Renker, Z. Phys. C **56**, S240 (1992).
- [67] C. Cernigoi et al., Nucl. Phys. A **352**, 343 (1981).
- [68] E. Daum et al., Nucl. Phys. A **589**, 553 (1995).
- [69] S. Ritt, R. Dinapoli, and U. Hartmann, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **623**, 486 (2010).
- [70] E. Hiyama, Y. Kino, and M. Kamimura, Prog. Part. Nucl. Phys. **51**, 223 (2003).
- [71] A. Sótér, H. Aghai-Khozani, D. Barna, A. Dax, L. Venturelli, and M. Hori, Nature **603**, 411 (2022).
- [72] X. Yang et al., Phys. Rev. A **90**, 052516 (2014).

## XFEL 利用の単粒子 X 線回折で探る Xe クラスターの結晶化ダイナミクス

仁王頭明伸<sup>1\*</sup>, 永谷清信<sup>2</sup>, 上田潔<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 広島大学先進理工系科学研究科 〒739-8526 広島県東広島市鏡山 1-3-1

<sup>2</sup> 京都大学理学研究科 〒606-8502 京都府京都市左京区北白川追分町

<sup>3</sup> 東北大学理学研究科 〒980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻青葉 6-3

niozu@hiroshima-u.ac.jp

令和 4 年 6 月 30 日原稿受付

物質の結晶化は新規物質合成の基礎となるテーマであり、そのダイナミクスを原子スケールかつ実時間で理解することは重要である。我々は X 線自由電子レーザーを用いた単粒子 X 線回折を Xe クラスタービームに適用し、生成直後の Xe クラスターの構造を観測することに成功した。単粒子 X 線回折によって一つ一つのクラスターの構造を解析することで、Xe クラスターでの結晶化が積層欠陥を含む準安定相を経由して進行することを示唆する結果を得た。本研究は、XFEL の単粒子 X 線回折が持つ高い時間分解能が、構造変化を伴う非平衡過程のダイナミクス研究に強力な手法となることを示している。

### 1. はじめに

物質の結晶化は最も身近な物理現象の一つであるが、そのダイナミクスについての我々の理解は完全ではない。結晶化を扱う理論的な枠組みとして広く用いられている古典核生成理論 [1–3] では、結晶化がバルクの安定相と同じ結晶構造を持つ微小な球状の結晶核から進行すると仮定されている。一方でこれらの古典核生成理論の仮定は成り立たない例があるということが 120 年以上も前に Ostwald によって指摘されている [4, 5]。この Ostwald の段階則と呼ばれる経験則では、結晶化の際にまず低い秩序性を持つ準安定相が生成し、その後、安定相への転移が起こると主張されている。近年の数値計算による結晶化ダイナミクスの研究でも古典核生成のモデルと異なる結晶成長過程の報告がなされており [6]、具体的に結晶化がどのような構造の経路を辿って進行するのかについては、依然として多くの議論が存在する。

しかしながら現実の結晶化のダイナミクスを

実験的に調べようとする、いくつかの技術的困難がたち現れる。まず原子スケールの空間分解能と十分な時間分解能を両立させる必要がある。また構造変化の様子を詳細に調べるためには、多数の結晶核粒子の平均構造ではなく、個々の単一の結晶核の構造を調べることが望ましい。さらには結晶核生成の時間原点を決めることも容易でないため、結晶成長ダイナミクスの解明には困難が伴う。これらの要因から、これまで結晶化過程の実験的観測は、遅い結晶化ダイナミクスを示すコロイド系 [7] などを対象としたものが主であった。

近年、新しい放射光光源である X 線自由電子レーザー (X-ray free-electron laser, XFEL) [8] が利用可能となり、その短パルス性やコヒーレンスを生かした新規計測手法の開発が進められている。特に XFEL を用いた X 線回折実験では、孤立単一ナノ粒子の回折像をフェムト秒時間分解能で取得することが可能となった。このユニークな特性を生かして、これまで超

流動ヘリウム液滴 [9] や生きたシアノバクテリア [10]などを始めとして興味深い構造解析の例が報告されている。この単粒子 X 線回折を用いてパルスの生成したナノ粒子の結晶化直後の構造解析を行うことで、結晶化の際の構造ダイナミクスを直接観測する、というのが本研究の核となるアイデアである。

本研究では結晶化ダイナミクスを調べる上で理想的な系として希ガスクラスタ (ナノ粒子) を用いた。希ガス系はファンデルワールス相互作用により原子が凝集した系であり、原子間相互作用が Lennard-Jones ポテンシャルでよく近似できることから、理論的な取り扱いが容易である。また実験的観点では、希ガスクラスタは希ガスを真空中に噴出することで冷却し生成されるため、結晶核生成・成長のタイミングを制御できるという利点がある。過去に希ガスクラスタの構造については電子線回折等を用いて調べられてきた [11–15] が、これまで報告された構造情報は時間平均かつ粒子平均された情報であった。そこで本研究では、XFEL を利用した単粒子回折により単一クラスタの結晶化直後の瞬間的な構造を観測することで、その結晶化のダイナミクスに迫った。本稿では単一クラスタの構造とそこから得られた結晶化ダイナミクスについての知見を紹介するとともに、実験データからどのように構造情報を抽出するか、という点についても併せて解説したい。単粒子 X 線回折は未だ発展途上の手法であり、実験・データ解析上の様々な困難が存在するが、この手法の大きな可能性の一端を感じていただければ幸いである。

## 2. 実験方法

実験は SACLA BL3 [16, 17] にて行った。高圧の Xe ガスをウエスト径 200  $\mu\text{m}$ 、開き角  $4^\circ$  のコニカルノズルから真空中に噴出し、生成した巨大 Xe クラスタを標的とした。既知のスケーリング則 [18] より、クラスタの原子数は  $10^7$  のオーダー (直径約 100 nm) と見積もられ

た。断熱膨張を仮定した冷却速度の見積もりから、Xe ガスジェットはノズルウエストから数 mm 程度の距離で過冷却状態となり、その後クラスタの成長が起こると考えられる。クラスタビームは 2 つのスキマーとブレードスリットによって成形し、反応点に導入した。ノズルから反応点までの距離は約 200 mm であり、対応するクラスタの飛行時間は数百  $\mu\text{s}$  程度と見積もられた。クラスタビームに XFEL パルスを照射し、その広角 X 線回折信号を 2 次元の Multiport CCD (MPCCD) 検出器 [19] を用いて記録した。同様の測定を 30 Hz の繰り返しレートで行った。取得した MPCCD データのうち Xe クラスタの回折信号を含む画像の割合は 8% 程度であった。その他の実験装置の詳細については文献 [20] を、実験や解析の詳細については [21, 22] を参照されたい。

## 3. 実験結果

### 3.1 粉末回折パターン

まず最初に積算した回折パターンから Xe クラスタの平均構造について見ていこう。図 1a に Xe クラスタの回折信号を約 1,500,000 ショット積算することによって求めた 1 次元の粉末回折パターンを示す。この回折パターンには Xe クラスタの結晶構造に由来するいくつかの回折ピークが出現している。結晶構造を同定するため、Xe のバルクの安定相である面心立方 (face-centered cubic, fcc) 構造と、同じく最密充填構造である六方最密充填 (hexagonal close-packed, hcp) 構造についてナノ粒子の粒径等を考慮して回折パターンのシミュレーションを行った (図 1b, c)。実験結果とシミュレーション結果を比較すると、いくつかの観測された回折ピークの位置は fcc 構造の回折ピーク位置と一致していることが分かる。しかし実験の回折パターンに出現した回折角  $2\theta = 19.2^\circ$  のブロードなピークは、fcc, hcp いずれの構造でも説明できないことが分かる。

一般に回折ピークの広がりや、結晶周期性の

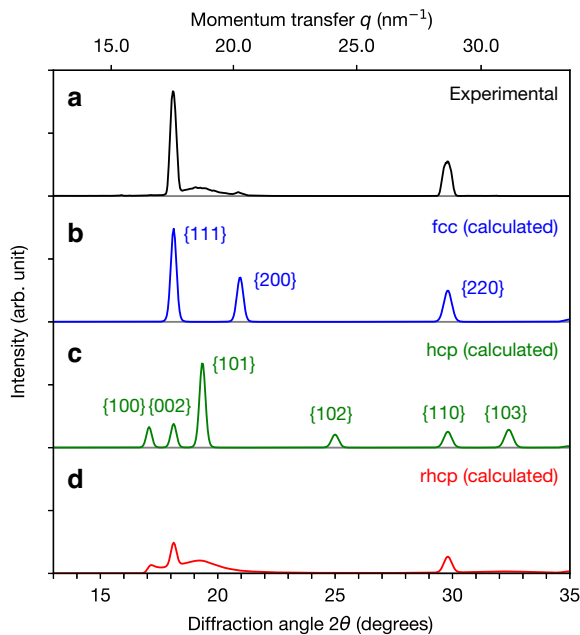


図 1: Xe クラスターの粉末 X 線回折パターンと fcc, hcp, rhcp 構造についての回折パターンのシミュレーション結果. [21] より転載.

不完全さを反映している. 例として, ガラスや液体のような長周期構造を持たない非晶質物質や, 粒径が小さなナノ結晶からブロードな回折ピークが生じることが知られている. 今回のデータで興味深いのは, 実験の回折パターンにシャープなピークとブロードなピークが同時に得られていることである. 結論としては積層欠陥を含む構造を有するナノ結晶からの回折を考えることで実験結果を理解できることが分かった. よく知られているように, fcc 構造と hcp 構造は, 2 次元の最密充填層の積層順序の違いによって特徴づけられる. すなわち fcc は ABC の積層順序を, hcp は ABAB の積層順序を持つ構造である. 一方で図 2b に示すように fcc と hcp の積層順序がランダムに実現した構造を考えることができる. これはランダム六方最密充填 (randomly stacked hexagonal close-packed, rhcp) 構造と呼ばれる構造である. 図 1d は rhcp 構造についての粉末回折パターンのシミュレーション結果, 図 2e は rhcp 構造の 3 次元構造因子である. 積層方向に周

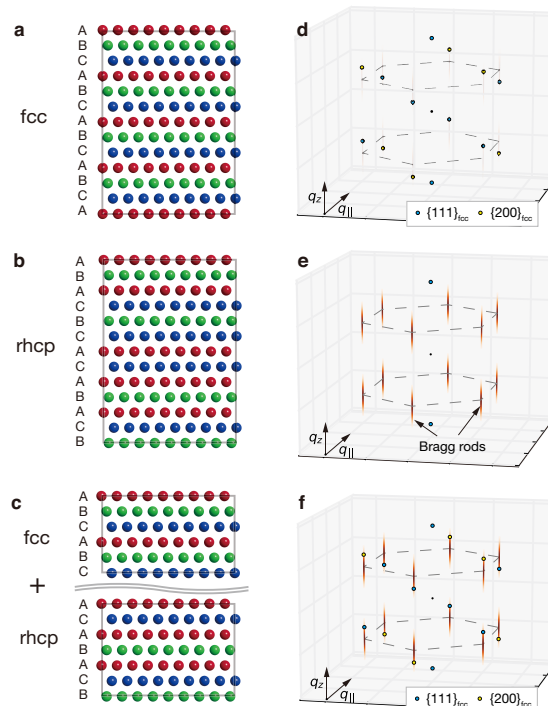


図 2: 結晶構造の模式図と対応する逆格子空間における 3 次元の構造因子の模式図. (a) fcc 構造の場合, 逆格子空間における回折強度は逆格子点においてシャープなピーク (水色, 黄色) を持つ (d). (b) rhcp 構造の場合, 一部のピークに代わり Bragg 散乱ロッド (褐色) が出現する (e). (c) fcc 構造と rhcp 構造が共存する場合, rhcp 構造に由来する Bragg 散乱ロッド上に fcc 構造に由来するシャープなピークが出現する (f). [21] より転載.

期性を持たない rhcp 構造の特徴を反映して, rhcp の構造因子では特定の逆格子点が一方向に広がったロッド状 (Bragg 散乱ロッド) になっており (図 2e), これによって実験で観測された回折角  $2\theta = 19.2^\circ$  のブロードなピークが再現される. 実験の粉末回折パターン (図 1a) は, 解析上の問題によりピークの相対強度が正確でない [21] が, シミュレーション結果との比較から fcc 構造と rhcp 構造の和で定性的に説明された. このことから, Xe クラスターにおいてバルクの安定相である fcc 構造だけでなく積層欠陥を多数含む rhcp 構造が実現していることが明らかとなった.

### 3.2 Bragg スポットの角度相関解析

次に2次元の単粒子回折像データから3次元の逆格子空間の回折強度情報を再構成する方法について考えよう。タンパク質結晶のように格子定数が大きな結晶の構造解析では、XFELで得られる単一の回折像に多数のBraggスポットが出現し、これらを指数付けすることによって結晶方位を決定することができる。この結晶方位を考慮して回折強度を積分することで、3次元回折強度の再構成が可能である。これに対して本実験のXeクラスターの様に格子定数が小さな結晶では、幾何学的な制約から多くの場合、複数のBraggスポットが観測されないため、上述のような結晶方位の決定が困難となる。

しかし以下で見るように、特定の単粒子回折

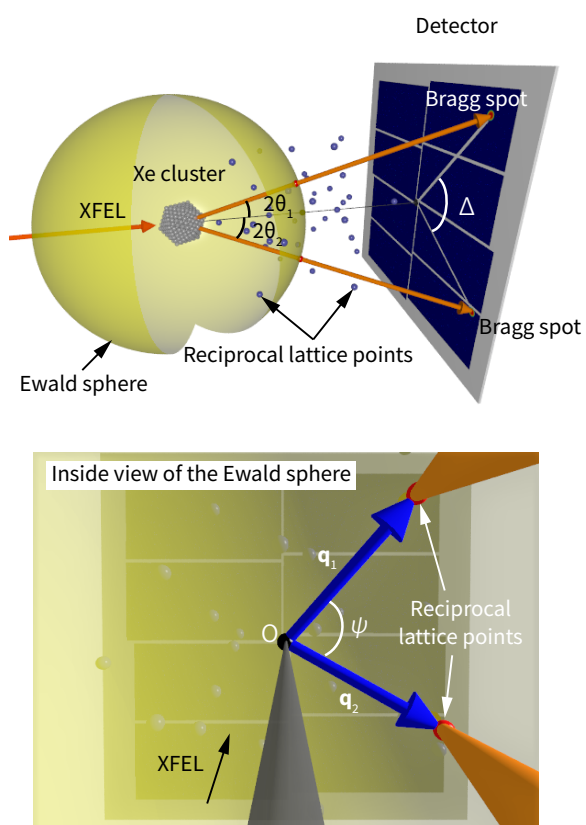


図3: 逆格子空間におけるEwald球(黄)と逆格子点(紫)の模式図。Ewald球上に位置する逆格子点を赤で示している。[22]より転載。

像の解析から粉末回折パターンを超えた情報を抽出することができる。ここでは例として十分な大きさを持つ完全結晶からの回折を考える。図3は、逆格子空間におけるEwald球と逆格子点を示している。実験で得られる回折像は、逆格子空間の3次元強度分布のうち回折条件を満たすEwald球面上の強度に対応している。まず1つの逆格子点が回折条件を満たすとき、検出器上に対応するBraggスポットが1つ出現する。さらに、より低い確率で別の逆格子点が同時に回折条件を満たす場合、2つのBraggスポットが回折像に観察されることになる。これら2つのBraggスポットの検出器上での位置は、対応する2つの波数ベクトルによって決まる相関、すなわち3次元の逆格子空間における格子点間の幾何学的な情報を持つ。

例として図4には、粉末回折パターン中の回折角 $2\theta = 19.2^\circ$ に出現したブロードなピークに属する2つのBraggスポットの角度相関を示している。グラフの横軸は、2つのBraggスポットに対応する波数ベクトル $\mathbf{q}_1$ ,  $\mathbf{q}_2$ の間のなす角 $\psi$ のコサインであり、検出器上での2つのBraggスポットのなす角 $\Delta$ と以下の幾何学的関係がある[23](図3参照)。

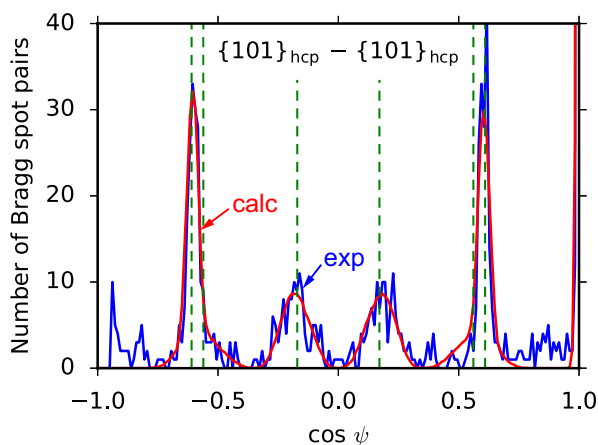


図4: 回折角 $2\theta = 19.2^\circ$ のピークに属する2つのBraggスポットの角度相関プロフィール。緑の点線は12個の等価な $\{101\}_{\text{hcp}}$ 逆格子ベクトルのうち2つがなす角のコサインの値を示しており、これらはピーク位置と一致している。[22]より転載。

$$\cos \psi = \cos \theta_1 \cos \theta_2 \cos \Delta + \sin \theta_1 \sin \theta_2 \quad (1)$$

ここで  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  はそれぞれの Bragg スポットの Bragg 角である. 角度相関プロファイルに出現したピークの位置は2つの逆格子ベクトルの間のなす角で決まる. 図4の場合, 12個の等価な  $\{101\}_{\text{hcp}}$  逆格子ベクトルの組み合わせによってピーク位置が説明された(図4 緑の破線). 一方で角度相関プロファイルに出現したピークの幅は, 逆格子点の周りの3次元的な回折強度分布を反映している. 特にピーク幅の不均一な広がり, 逆格子空間における非等方的な強度分布を示唆している. そこで我々はモデル関数を用いて, 角度相関プロファイルから3次元回折強度分布の再構成を試みた [22]. この解析から  $\{101\}_{\text{hcp}}$  逆格子点回りで1方向に伸びたロッド上の強度分布である Bragg 散乱ロッドが実現していることが示された. このように再構成された3次元の回折強度分布は, rhcp の3次元構造因子(図2e)とよく一致した. このように角度相関解析からも rhcp 構造の存在が強く支持された. また角度相関プロファイルでは顕著なベースラインの上昇が見られなかったことから, 多くの Xe クラスタでは多結晶構造が実現していないことが示唆された. このような結晶のドメインについての情報は従来の粉末回折パターンからは得られず, この角度相関解析によって初めて明らかとなった.

### 3.3 単粒子回折像

これまでの解析で Xe クラスタにおいて fcc 構造と rhcp 構造が存在することが示されたが, ここからは単粒子の回折像に着目することで個々のクラスタの構造について見ていこう. 図5a, bに代表的な単粒子回折パターンを示す. MPCCD 画像に出現したほとんどの回折信号は, 円形の強度分布を持つ Bragg スポットであったが, 一部の回折像では図5に示すような一方に伸びたストリークパターンと呼ばれる強度分布が観測された. このストリークパターンは3次元の構造因子における Bragg 散乱ロッドに対応するものである. すな

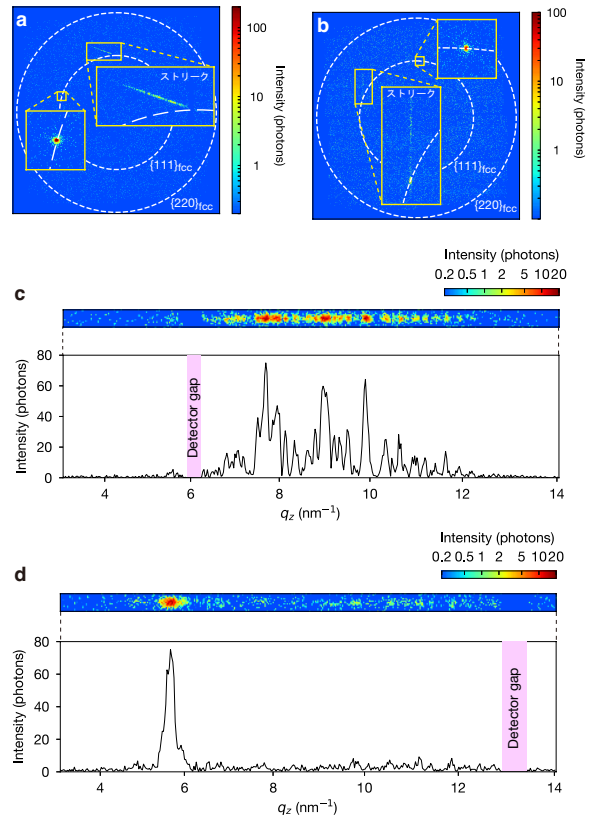


図5: 実験で得られた単粒子回折像の代表例. c, dはそれぞれ a, bの回折像に出現したストリークパターンの部分を拡大したものの. [21]より転載.

わち, Bragg 散乱ロッドが Ewald 球の表面に接する向きに結晶が方位した場合, 検出器上でストリークパターンが観測される. 図5a, bの回折像のうちストリークの部分の拡大図を図5c, dにそれぞれ示す. これらの強度分布には XFEL ビームの空間コヒーレンスに起因するスペックルが見られる. スペックルのストリークに沿った方向の回折強度分布は, 最密充填構造の積層順序を反映しており, またストリークに垂直な方向の幅は結晶のサイズを反映している [24]. ストリークの水平方向の幅から, 結晶の直径はそれぞれ  $D = 70 \text{ nm}$  (図5c),  $D = 60 \text{ nm}$  (図5d)と評価された.

ここで興味深いのは, 図5b, dに示したストリークパターンは, 単に一方に伸びた強度分布を示すだけでなく,  $\{111\}_{\text{fcc}}$  のデバイシェラー環上に位置するシャープな Bragg スポッ



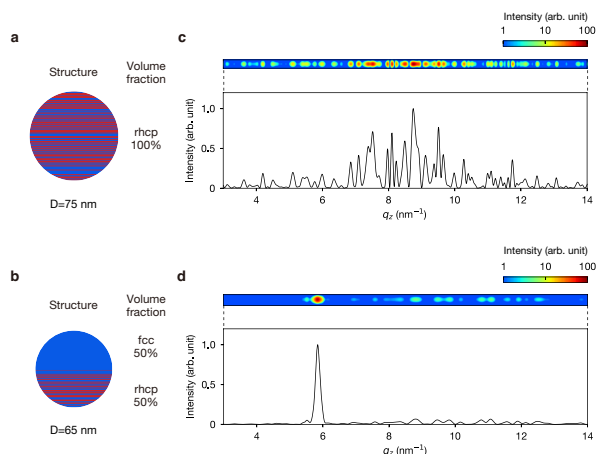


図 6: 構造モデルとシミュレートされたストリークパターン. 構造モデルでは青の領域が fcc の積層順序, 赤の領域が hcp の積層順序を持つ部分を示している. [21] より転載.

トを伴っていることである. 既に述べた通りストリーク状の強度分布は rhcp 構造に由来するが, ストリーク上のシャープな Bragg スポットは, ほぼ完全な fcc 構造によってのみ生じるものである (図 2 参照). すなわち, この回折パターンは, 単一の Xe クラスタ中ではほぼ完全な fcc 結晶と rhcp 結晶が共通の結晶面を持ち共存していることを示している [25].

このことを検証するために, 構造モデルを用いた回折パターンの数値シミュレーションを行った. ここでは球状粒子において rhcp または fcc の領域が積層した構造を仮定した. 図 6 にシミュレーション結果と対応する Xe クラスタの構造を示す. rhcp 結晶の場合 (図 6a), シミュレーション結果は実験の回折パターン (図 5c) と類似のスペックルパターンを示している. 一方, fcc と rhcp が接合した構造からなる粒子 (図 6b) では, シャープな fcc の Bragg スポットを伴うストリークパターンが得られた (図 6d). fcc 結晶と rhcp 結晶の体積分率を変化させたところ, 同程度の大きさの fcc 結晶と rhcp 結晶を持つ構造を仮定した際に, ストリークと Bragg スポットの相対強度について実験結果と良い一致が得られることが分かった. このことから, この Xe クラスタは同程度の大きさをもつ rhcp 結晶と fcc 結晶が結晶

軸を共有する形で共存していると結論づけられた. rhcp 構造の出現については, 過去に Ar クラスタの電子線回折実験で可能性の一つとして指摘されていた [14] が, 今回, 単一粒子からの回折像を詳細に検討することで初めて rhcp 結晶が存在すること, さらには単一粒子中で rhcp 結晶が fcc 結晶と共存していることを明らかにできた.

#### 4. 考察

今回, 単粒子 X 線回折により明らかとなった希ガスクラスタの構造は, その構造の起源について新たな洞察を与えるものである. 希ガスクラスタの構造は, これまで主にサイズに依存した構造転移の文脈で議論されてきた [11–15]. しかし, このサイズ依存のシナリオでは, 本研究で観測された単一クラスタにおける rhcp 構造と fcc 構造の共存を説明することは困難である. また今回我々が標的とした Xe クラスタのサイズは, サイズ依存の構造転移が起こると考えられているサイズ領域よりも大きいため, その熱力学的な安定相はバルクと同じ fcc であると予想される. 安定相とは異なる rhcp 相が観測されたという我々の実験結果は, Xe クラスタの構造を決定する上で, 熱力学的安定性ではなく結晶化のカイネティクスが重要な役割を担っていることを示唆している.

単粒子において 2 つの相が共存するという一見奇妙な実験結果をどのように解釈すればよいであろうか. これは Xe クラスタの結晶化が起こる際に, まず準安定相である rhcp 相が出現し, その後, 安定相である fcc 相に転移する, というシナリオの Ostwald の段階則により定性的に理解できる. 観測された rhcp 構造と fcc 構造が単一粒子で共存する構造は, rhcp 相から fcc 相への転移が進行する途中のスナップショットを観測したものであると考えられる.

この rhcp 相から fcc 相への構造転移は, コロイド粒子の結晶化についての実験で報告され

ている。コロイド剛体球系は希ガス系のファンデルワールス相互作用のうちの短距離の斥力をモデル化した系であると考えることができ、密度上昇に伴う結晶相転移（アルダー転移）[26]を始めとして、実験的にその結晶化過程が研究されてきた[27]。剛体球結晶の最安定構造は希ガス固体同様にfccであることが理論計算から示されている[28]が、Puseyらによって行われたコロイド剛体球を用いた初期の実験[29]ではrhcp構造が報告され、さらには結晶化後に生成したrhcp相が安定なfcc相に徐々に変態するstructural agingと呼ばれる現象が確認された[30–32]。コロイド剛体球の構造については、今回のXeクラスターと定性的に同じ構造が報告されており[25,30–32]、希ガス固体との類似性を考慮するとコロイド剛体球系で観測されたstructural agingのシナリオがXeクラスターにも当てはまると考えた。

まず希ガスクラスターにおけるstructural agingを考えるうえで注目すべきはその時間スケールである。コロイド剛体球結晶では、数ヶ月のオーダーでstructural agingが進行することが知られている[30–32]。一方で原子の集団である希ガス系では、拡散速度の違いを反映して構造転移の時間スケールは桁違いに短くなる。ここでは、コロイド剛体球系の研究で提案されているWilson-Frenkelモデル[30,33]に基づいてその時間スケールの推定を試みた。このモデルではrhcp結晶から液相を經由してfccの再結晶化が起こると仮定する。このときfcc結晶の成長速度 $v_{cr}$ は以下の式(2)で近似できる。

$$v_{cr} \approx \frac{D}{\Lambda} (1 - e^{-\Delta G_{rhcp-fcc}/k_B T}) \quad (2)$$

ここで $\Delta G_{rhcp-fcc}$ はrhcp相とfcc相の原子あたりの自由エネルギー差、 $D$ は液相の自己拡散定数、 $\Lambda$ は原子拡散の特徴的な長さ、 $k_B$ はボルツマン定数、 $T$ は温度である。計算の詳細は割愛するが、この式と文献値からfcc結晶の成長速度は $9 \times 10^{-3}$  m/sと見積もられ、直径100 nm程度のfcc結晶が成長する時間スケ-

ールは10  $\mu$ sのオーダーと評価された。クラスター成長後、structural agingがどの時点から進行するかという点は不明だが、今回の実験条件ではノズルから反応点までのXeクラスターの飛行時間は数百マイクロ秒であることから、上の計算結果は確かにクラスターの生成から観測までの間にstructural agingが進行していることを示している。同時にこの計算結果は、希ガス系とコロイド剛体球系で共通の物理現象が10桁以上も異なる時間スケールで進行することを示唆している。

結晶化の初期段階における積層欠陥相の出現は、微結晶においてエントロピー効果により積層欠陥相が安定化するためであると考えられる[6,33,34]。ここでrhcp結晶とfcc結晶の間の自由エネルギー差 $\Delta G_{rhcp-fcc}$ の結晶サイズ依存性は、式(3)で書き表せる[6,33]。

$$\Delta G_{rhcp-fcc} \approx \Delta G_b + \Delta G_s + \Delta G_{mix}, \quad (3)$$

ここで $\Delta G_b$ はfcc相とhcp相のバルク自由エネルギー差 $\Delta G_{hcp-fcc} \approx 2\Delta G_b$ に由来する項、 $\Delta G_s$ はfccとhcp結晶の界面エネルギー差による項、また $\Delta G_{mix} = -Nk_B T \ln 2$  ( $N$ は結晶の積層数)は積層の乱雑さによるエントロピーの寄与である。 $\Delta G_b$ ,  $\Delta G_s$ は、それぞれ $N$ の3乗と2乗に比例する一方、積層欠陥相の安定化に寄与するエントロピー項 $\Delta G_{mix}$ は $N$ に比例する。このようなスケーリングの違いにより、小さな結晶ではエントロピー項が優勢となる。したがって結晶成長初期段階の微結晶では積層欠陥相が相対的に安定となり、積層欠陥相における核形成が促進されると考えられる。本実験で標的とした巨大Xeクラスターでは、自由エネルギー差のバルク項 $\Delta G_b$ はエントロピー項に比べ十分大きくなり、fcc相が安定であることが示される。したがって、巨大Xeクラスターにおけるrhcp相の観測は、結晶化のカイネティクスに起因するものであると考えられる。すなわち、結晶生成初期の微小粒子においてはエントロピーの寄与が優勢となるためrhcp構造で核生成が起こり、粒子成長後はバルクの安定性を反映して徐々にfcc構造へ遷移



すると推測される。この自由エネルギーについての考察は希ガス系に限らず一般的なものであり、したがって積層欠陥相を持つ多くの物質の結晶化過程に適用可能である。このような結晶化の初期段階における積層欠陥相の出現は、パラ水素 [35] の結晶化についての実験や氷の核生成についての数値計算 [6, 36] でも示唆されており、様々な物質系で起こる普遍的な現象であると考えられる。

## 5. 結言

本稿では XFEL を用いた単粒子 X 線回折によって観測した単一 Xe クラスターの構造と、そこから明らかとなった結晶化ダイナミクスについて紹介してきた。従来、結晶化のダイナミクスについてはコロイド系などのモデル系を用いた実験が多く報告されてきたが、本研究では XFEL を利用して原子系の比較的高速な結晶化ダイナミクスに迫ることができた点に意義があると考えている。今後この手法を発展させることで、結晶化やガラス転移等、原子スケールの様々な非平衡現象を観測する手段として利用できるであろう。Xe クラスターの structural aging については、ノズルから反応点までの距離を変えながら観測を行うことで、構造の時間変化を追跡することが次のステップであろう。また本稿では紹介しなかったが、クラスターを用いた非平衡ダイナミクス研究の別の展開として、我々は XFEL と同期レーザーを組み合わせたフェムト秒時間分解能の時分割 X 線回折測定も行っているため、そちらの文献 [37, 38] も参照されたい。

## 謝辞

本研究は、京都大学大学院理学研究科の平木俊幸氏をはじめとする故八尾誠教授の研究室のメンバー、東北大学多元物質科学研究所の熊谷嘉晃氏、福澤宏宣氏をはじめとする旧上田研究室のメンバー、理化学研究所放射光科学総合研究センター XFEL 研究開発部門ビー

ムライン研究開発グループ矢橋牧名グループディレクターおよび高輝度光科学研究センター XFEL 研究推進室登野健介チームリーダーのグループ、海外の共同研究者などからなる合同研究チームによって行われました。参考文献 [21, 22] の共著者の皆様に感謝いたします。また本研究は科研費および X 線自由電子レーザー重点戦略研究課題として文部科学省より援助を受けました。ここに感謝申し上げます。

## 参考文献

- [1] M. Volmer and A. Weber, *Z. Phys. Chem.* **119U**, 277–301 (1926).
- [2] R. Becker and W. Döring, *Ann. Phys. (Berl.)* **416**, 719–752 (1935).
- [3] K. F. Kelton and A. L. Greer, ‘Nucleation in Condensed Matter’, (Elsevier, Amsterdam) 2010, p19.
- [4] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.* **22U**, 289–330 (1897).
- [5] P. R. ten Wolde and D. Frenkel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 2191–2196 (1999).
- [6] L. Lupi et al., *Nature* **551**, 218–222 (2017).
- [7] U. Gasser, E. R. Weeks, A. Schofield, P. N. Pusey, and D. A. Weitz, *Science* **292**, 258–262 (2001).
- [8] P. Emma et al., *Nat. Photonics* **4**, 641–647 (2010).
- [9] L. F. Gomez et al., *Science* **345**, 906–909 (2014).
- [10] G. van der Schot et al., *Nat. Commun.* **6**, 5704 (2015).
- [11] J. Farges, M. F. de Feraudy, B. Raoult, and G. Torchet, *J. Chem. Phys.* **78**, 5067–5080 (1983).
- [12] J. Farges, M. F. de Feraudy, B. Raoult, and G. Torchet, *J. Chem. Phys.* **84**, 3491–3501 (1986).
- [13] B. van de Waal, *J. Chem. Phys.* **98**, 4909–

- 4919 (1993).
- [14] B. van de Waal, G. Torchet, and M. F. de Feraudy, *Chem. Phys. Lett.* **331**, 57–63 (2000).
- [15] N. V. Krainyukova et al., *Phys. Rev. Lett.* **109**, 245505 (2012).
- [16] T. Ishikawa et al., *Nat. Photonics* **6**, 540–544 (2012).
- [17] M. Yabashi, H. Tanaka, K. Tono, and T. Ishikawa, *Appl. Sci.* **7**, 604 (2017).
- [18] O. F. Hagen, *Surf. Sci.* **106**, 101–116 (1981).
- [19] T. Kameshima et al., *Rev. Sci. Instrum.* **85**, 033110 (2014).
- [20] H. Fukuzawa, K. Nagaya, and K. Ueda, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **907**, 116–131 (2018).
- [21] A. Niozu et al., *Proc. Natl. Acad. Sci.* **118**, e2111747118 (2021).
- [22] A. Niozu et al., *IUCrJ* **7**, 276–286 (2020).
- [23] D. Mendez et al., *IUCrJ* **3**, 420–429 (2016).
- [24] A. Davtyan, A. Biermanns, O. Loffeld, and U. Pietsch, *New J. Phys.* **18**, 063021 (2016).
- [25] I. P. Dolbnya, A. V. Petukhov, D. G. A. L. Aarts, G. J. Vroege, and H. N. W. Lekkerkerker, *Europhys. Lett.* **72**, 962–968 (2005).
- [26] B. J. Alder and T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* **27**, 1208–1209 (1957).
- [27] V. J. Anderson and H. N. W. Lekkerkerker, *Nature* **416**, 811–815 (2002).
- [28] A. D. Bruce, N. B. Wilding, and G. J. Ackland, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3002–3005 (1997).
- [29] P. N. Pusey et al., *Phys. Rev. Lett.* **63**, 2753–2756 (1989).
- [30] V. C. Martelozzo, A. B. Schofield, W. C. K. Poon, and P. N. Pusey, *Phys. Rev. E* **66**, 021408 (2002).
- [31] W. K. Kegel and J. K. G. Dhont, *J. Chem. Phys.* **112**, 3431–3436 (2000).
- [32] Z. Cheng, P. M. Chaikin, J. Zhu, W. B. Russel, and W. V. Meyer, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 015501 (2001).
- [33] S. Pronk and D. Frenkel, *J. Chem. Phys.* **110**, 4589–4592 (1999).
- [34] S. Auer and D. Frenkel, *Nature* **409**, 1020–1023 (2001).
- [35] M. Kühnel et al., *Phys. Rev. Lett.* **106**, 245301 (2011).
- [36] E. B. Moore and V. Molinero, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 20008–20016 (2011).
- [37] T. Nishiyama et al., *Phys. Rev. Lett.* **123**, 123201 (2019).
- [38] A. Niozu et al., *Phys. Rev. X* **11**, 031046 (2021).

---

## 2022 年度 役員・委員会

### 会長

田沼肇（東京都立大学）

### 幹事

木野康志（東北大学）〔副会長〕

金安達夫（九州シンクロトロン光研）

酒井康弘（東邦大学）

間嶋拓也（京都大学）

的場史朗（高エネルギー加速器研究機構）

### 運営委員

東俊行（理化学研究所）

岡田邦宏（上智大学）

小田切丈（上智大学）

加藤太治（核融合科学研究所）

金安達夫（九州シンクロトロン光研）

木野康志（東北大学）

高口博志（広島大学）

酒井康弘（東邦大学）

高峰愛子（理化学研究所）

土田秀次（京都大学）

中村信行（電気通信大学）

古川武（東邦大学）

間嶋拓也（京都大学）

的場史朗（高エネルギー加速器研究機構）

山崎優一（東京工業大学）

山下琢磨（東北大学）

### 常置委員会

編集委員会

委員長：間嶋拓也（京都大学）

行事委員会

委員長：金安達夫（九州シンクロトロン光研）

広報渉外委員会

委員長：酒井康弘（東邦大学）

顕彰委員会

委員長：木野康志（東北大学）

庶務委員会

委員長：的場史朗（高エネルギー加速器研究機構）

---

編集委員

加藤太治, 歸家令果, 久間晋, 熊谷嘉晃, 永田祐吾,  
中野祐司, 間嶋拓也, 山下琢磨, 渡邊昇



原子衝突学会誌しよとつ

第 19 卷 第 5 号（通巻 108 号）

Journal of Atomic Collision Research

©原子衝突学会 2022

<http://www.atomiccollision.jp/>

発行: 2022 年 9 月 15 日

配信: 原子衝突学会事務局 <[acr-post@bunken.co.jp](mailto:acr-post@bunken.co.jp)>