

論文の内容の要旨

論文題目 低温で照射された酸化物微粒子集合体中のポジトロニウムの研究

氏名 齋藤晴雄

ポジトロニウムは陽電子と電子の水素状束縛状態である。陽電子と電子の合成スピンの1のものをオルソポジトロニウム、0のものをパラポジトロニウムと呼ぶ。オルソポジトロニウムは、真空中において、142nsの平均寿命で対消滅し3本の γ 線になる。一方パラポジトロニウムは平均寿命が125psと短く、対消滅して2本の γ 線になる。

多くの酸化物微粒子集合体において、陽電子を入射すると微粒子間の空隙にポジトロニウムが生成することが知られている。ポジトロニウムは微粒子間の空隙に出た時点でeV程度（微粒子がamorphous-SiO₂の場合~1eV）のエネルギーを持ち、その寿命の間、次第にエネルギーを失いながら微粒子表面との衝突を繰り返す。この時、一旦微粒子間の空隙中に出たポジトロニウムは再び微粒子内部に入り込むことはできずに微粒子表面のみと相互作用する。

ポジトロニウムは不対電子と出会うとスピン交換相互作用により $S = 1$ と $S = 0$ の状態が入れ替わり、その消滅の特性が大きく変化することが知られている。不対電子の検出は通常ESRや磁化率の測定により行われるが、微粒子集合体に対してこれらの手法を適用した場合得られる信号は必ず微粒子表面からの信号と内部からの信号が混じったものになる。微粒子間の空隙中のポジトロニウムは微粒子表面のみと相互作用することが保証されているため、表面の不対電子と内部のそれを区別するためのプローブとして有望である。

最近 Dauwe らは低温における弱い照射が酸化物微粒子集合体中のポジトロニウムの消滅の特徴に大きく影響を及ぼすことを見出した。彼らは 77K に冷却したアルミナと MgO の微粒子集合体中で、陽電子寿命測定に使用する程度の数 μ Ci の線源による照射効果によってオルソポジトロニウムの寿命が短くなることを報告している。彼らはこの結果を表面不対電子とポジトロニウムのスピン交換反応によると解釈しているが、彼らの用いた測定方法は陽電子寿命測定法と陽電子消滅 γ 線の $3\gamma/2\gamma$ 比の測定に限られていたため、微粒子表面におけるポジトロニウムの反応の種類がスピン交換反応であることが実験的に明確に示されていなかった。またポジトロニウムの生成に最もよく利用されるシリカ微粒子の集合体においてこの効果が見出されるかどうか分かっていない。シリカ微粒子については以前に Kiefl らによる 4.5K での陽電子寿命測定の報告があり、その中では線源による照射効果は報告されていないが、照射効果が他の酸化物で確認された現在、シリカ微粒子に対する実験を条件を変えて行ってみる必要がある。

本研究では上記の点を調べると共に、低温照射下における酸化物微粒子間の空隙中のポジトロニウムについて新たな知見を得ることを目的として研究を行った。測定の方法は、陽電子寿命測定法に加え、ポジトロニウムの反応の種類についての情報が得られる陽電子消滅 2 光子角相関法、陽電子消滅 γ 線ドップラー広がり測定法を使用した。また常磁性中

心の種類と濃度についての情報を得るために ESR 法を併用した。試料の種類は、熱処理の条件を変えたシリカエアロゲル、シリカ超微粒子、アルミナ超微粒子である。シリカエアロゲルは、シリカ超微粒子が 3 次元ネットワークを成した固体である。使用したシリカエアロゲルは、Airglass 社 (Sweden) 製で密度は 0.1g/cc である。シリカ超微粒子は Cabot 社 (米国) 製の EH-5 (平均粒径 7nm)、アルミナ超微粒子は、Degussa 社 (独) の Alumina C (平均粒径 13nm) を使用した。照射の方法は、最大 30mCi の ^{22}Na β^+ 線源または低圧水銀灯を使用し、効果の違いを調べた。

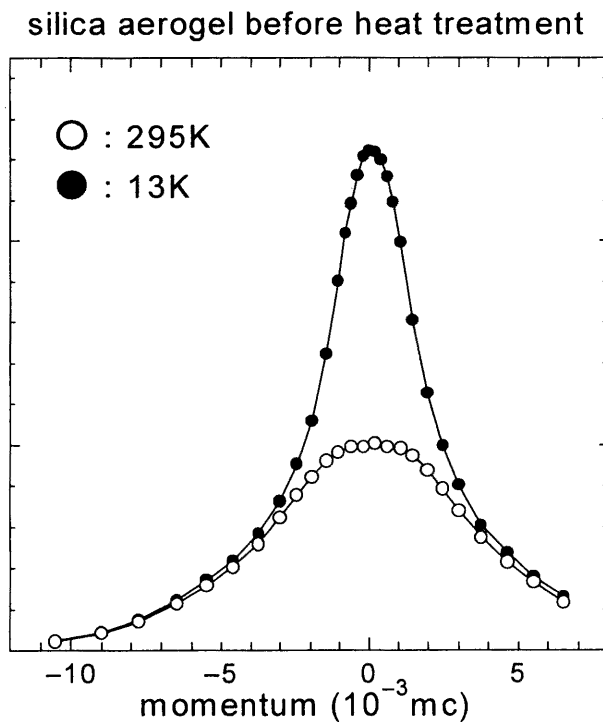


図1 熱処理をしていないシリカエアロゲル中の1次元2光子角相関曲線

1次元2光子角相関の温度依存性測定の結果の一部を図1に示す。試料は未熱処理のシリカエアロゲルである。低温に冷却するとパラポジトロニウムに対応する低運動量の成分が急激に増加する。低温で測定後、室温に戻すとスペクトルは回復する。

この温度変化は、低温でのみポジトロニウムのスピン交換反応が起こっていることを表している。オルソポジトロニウムは、室温でスピン交換反応が起きないときは、対消滅して3本の γ 線となるため、1次元2光子角相関法では検出されない。それが低温でスピン交換反応が起こることによりパラポジトロニウムに変換され、2本の γ 線に消滅するようになる。こうして、パラポジトロニウムに対応する低運動量の成分だけが急激に増加する。

ひきつづき同じ試料に対して低温における陽電子寿命測定の実験を行った。温度を低温にしただけでは変化がみられなかったが、低温において1次元2光子角相関の測定に使用した ^{22}Na 陽電子線源(25mCi)による照射を行うことにより、オルソポジトロニウムの長寿命の減少が見られ、また温度を上げると寿命が回復した。その際ドップラー拡がりスペクトルも同時に測定し、照射による低運動量成分の増加を見出した。

これらの結果は、25mCiの ^{22}Na 陽電子線源からの照射が低温において微粒子表面に常磁性中心を生成し、それとポジトロニウムがスピン交換反応を起こしていることを表している。また、室温でスピン交換反応が見られなくなることは、低温で生成した常磁性中心が室温で不安定になり消失することによると解釈できる。

更に、アルミナ超微粒子、シリカ超微粒子、800°Cで熱処理したシリカエアロゲルについて

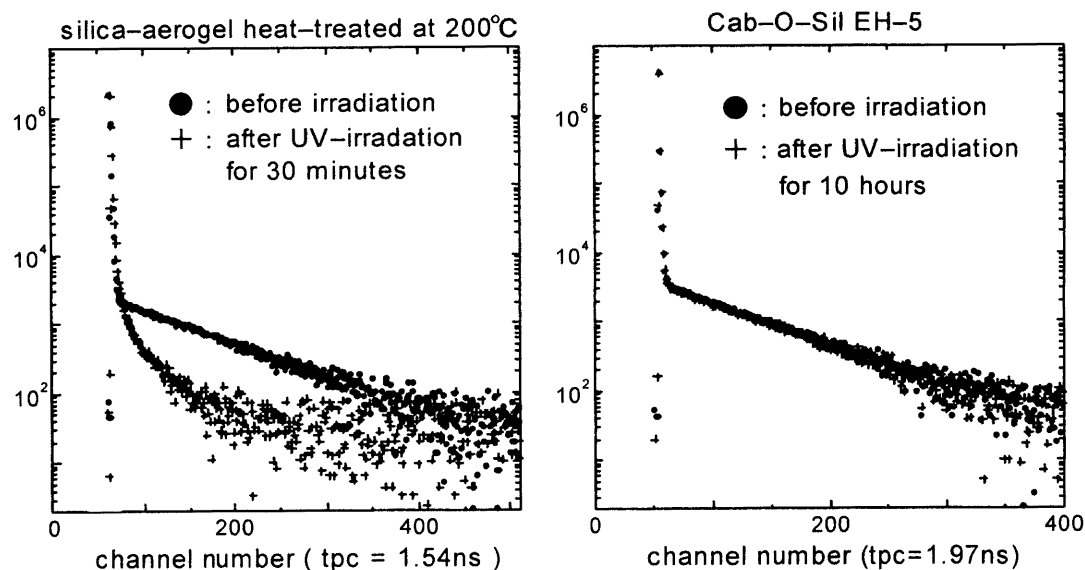


図2 左図：200°Cで熱処理したシリカエアロゲル中の陽電子寿命スペクトル。
300 Kで測定。●：紫外線照射前、+：照射後。
右図：シリカ超微粒子 (Cab-O-Sil EH-5) 中の陽電子寿命スペクトル。
300 Kで測定。●：紫外線照射前、+：照射後。

て1次元2光子角相関の温度依存を測定したところ、全ての試料において冷却に伴うパラポジトロニウムに対応する狭い成分の急激な増加が見られた。つまり ^{22}Na 陽電子線源による照射効果は、調べた範囲では、微粒子の種類によらずに見られることがわかった。また、陽電子の照射によってできる表面の欠陥とポジトロニウムとの反応は、全てスピン交換反応であることを見出した。シリカエアロゲル、シリカ微粒子に関して、低温照射による微粒子表面でのポジトロニウムのスピン交換反応が見出されたのは初めてである。またアルミナ微粒子に関しては、照射中心とポジトロニウムの相互作用は Dauwe らによって見出されていたが、この結果によって初めてポジトロニウムの反応の種類がスピン交換反応であることがわかった。

一方紫外線照射の効果は微粒子の種類により大きな差がみられた。200°Cで熱処理したシリカエアロゲルとアルミナでは長寿命成分の大きな減少がみられたが、800°Cで熱処理したシリカエアロゲルとシリカ超微粒子においては全く紫外線照射の効果がみられなかった。結果の一部を図2に示す。200°Cで熱処理したシリカエアロゲルでは紫外線照射によってオゾンポジトロニウムの寿命が急激に減少するのに対し、シリカ超微粒子 (Cab-O-Sil EH-5) では、長時間の照射にかかわらず、スペクトルは全く変化しなかった。

紫外線照射の効果が試料の種類に大きく依存するのに対し、 ^{22}Na の照射の効果が試料の種類を選ばない原因は、今回用いた 4.9eV の紫外光は表面にそれを吸収するものがない限り不対電子を生じさせることができないのに対し、 ^{22}Na からの陽電子は最大 0.54MeV のエネルギーを持っており、様々なタイプの常磁性中心を作り得るためであると考えられる。

低温で紫外線照射を行い ESR を測定したところ、200°Cで熱処理したシリカエアロゲルにおいて、 $-\text{OCH}_2\cdot$ ラジカルの信号が見られた。シリカエアロゲルは、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ を原料とするため、表面に $-\text{OCH}_3$ が残る。 $-\text{OCH}_2\cdot$ ラジカルはこれから生成したものである。

200°Cで熱処理したシリカエアロゲルを低温で紫外線照射することで、ポジトロニウムと $-\text{OCH}_2\cdot$ ラジカルがスピン交換反応をする系ができると考え、これを利用してポジトロニウムと $-\text{OCH}_2\cdot$ ラジカルのスピン交換反応の断面積を推定した。ESR と陽電子寿命測定を、同じ紫外線ランプを用い、同じ強度の照射下で行った。ラジカルの濃度を ESR の結果から推定し、ポジトロニウムのスピン交換の速度を陽電子寿命測定から得た。結果は $\sigma = 3_{-2}^{+6} \times 10^{-21} [\text{m}^2]$ であった。

以上より、微粒子間の空隙中のポジトロニウムが、微粒子表面の常磁性中心を検出するプローブとして有効であることを示した。