

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 20 日現在

機関番号：82118

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655201

研究課題名(和文) ポジトロニウムを用いた細孔サイズ評価法の基礎付けと応用

研究課題名(英文) Foundation of pore size estimation with positronium lifetime and its application

研究代表者

兵頭 俊夫 (Hyodo, Toshio)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・特定教授

研究者番号：90012484

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：陽電子消滅寿命法で多孔性材料の細孔サイズを推定するための、任意の形状の細孔に適用できるモデルを開発した。古典的な描像の基本モデルにポジトロニウム(Ps)の有効サイズに対応するパラメータを導入し、その値を、改良Tao-Eldrupモデルとスムーズにつながるように決めた。応用として、シリカエアロゲルの細孔を測定した。この物質の空隙の大きさを他の手法で評価すると、巨視的パラメータと矛盾する結果が出てしまうが、本研究で整備した評価法で密度を見積もった結果、実際の巨視的密度とよく一致した。これは、複雑な構造をした大きな空孔に対して、本研究で開発した評価が信頼できる結果を与えることを示している。

研究成果の概要(英文)：A shape-free model to be used for the estimation of the pore size has been developed. A basic model in classical picture is modified by introducing a parameter corresponding to an effective size of the positronium (Ps). This parameter is adjusted so that the model merges smoothly with the well-established modified Tao-Eldrup model.

The present model has been applied to silica aerogel, which consists of a three dimensional random network of silica (SiO<sub>2</sub>) nano-particles. A well-known unresolved issue with this material is that the pore size estimated with standard methods gives macroscopic density inconsistent with that directly measured. In contrast, the quantity estimated with the present model agrees very well with that directly measured. This verifies that the present method gives reliable value for the size of large and complex vacant volume for which the other methods cannot give reliable estimation.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：材料科学・無機工業材料

キーワード：陽電子 ポジトロニウム 多孔性材料 サイズ評価 シリカエアロゲル

1. 研究開始当初の背景

細孔 (欠陥、ボイドや自由空間) の中に閉じ込められたオルソポジトロニウム (*o*-Ps) の寿命は、細孔壁面上の電子との対消滅 (ピックオフ消滅) によって真空中の値よりも短くなる。これを利用して、陽電子消滅寿命法による、絶縁材料の細孔サイズ測定が行われている。

この手法に必要な条件のひとつは、ピックオフ消滅率が細孔壁の物質に依存しないことである。我々は、これまでの研究で、熱化 *o*-Ps の、これまでに観測されているすべての原子や分子との衝突 1 回あたりのピックオフ消滅率が一定であり [K. Wada, et al., 2012 Eur. Phys. J. D 66, 108 (2012)]、この仮定が妥当であることを示した。

もうひとつ必要な条件は、解析用の使いやすく信頼できるモデルが整備されていなければならないことである。そのために最初に提案されたモデルは、量子力学に基づく「Tao-Eldrup (TE) モデル」[S. J. Tao, J. Chem. Phys. 56, 5499 (1972), M. Eldrup, et al., Chem. Phys. 63, 51 (1981)] で、1 nm 以下の細孔に適用可能である。TE モデルは、細孔内の *o*-Ps を、半径  $R$  (細孔半径) を有する球形ポテンシャル井戸内の基底状態に存在する質量  $2m$  ( $m$  は電子や陽電子の質量) の粒子として扱う。細孔壁の内側に  $\Delta R$  だけ入った深さに無限に高いポテンシャルがあるとして Ps の波動関数を求め、波動関数の裾と厚さ  $=\Delta R$  の部分の重なりが、Ps のスピン平均消滅率  $\lambda_A = (\lambda_S + 3\lambda_T) / 4 = 2 \text{ ns}^{-1}$  でピックオフ消滅に寄与すると考える。ここで  $\lambda_S$  と  $\lambda_T$  はそれぞれパラポジトロニウム (*p*-Ps) と、*o*-Ps の真空中での自己消滅率である。重なり割合は簡単に計算でき、*o*-Ps の消滅率は、

$$\lambda_{TE}(R) = \lambda_A \left[ 1 - \frac{R}{R+\Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi R}{R+\Delta R}\right) \right] \quad (1)$$

で与えられる。パラメータ  $\Delta R$  は、細孔の径

がわかっている様々な材料で取得したデータにフィットさせることにより経験的に 0.165 nm と決定されている。

この TE-モデルは約 1 nm より大きな細孔には使えないため、より大きな細孔に適用できるようにこのモデルを改良する試みがいくつか報告されている。まず必要な拡張は、*o*-Ps の真空中の消滅率を考慮することである。

$$\lambda_{MTE}(R) = \lambda_{TE}(R) + \lambda_T \quad (2)$$

これを、「修正 Tao-Eldrup (MTE) モデル」と呼ぶ。さらに、細孔内の (並進) 励起状態を含めることが考えられた。つまり、エネルギー準位間隔が細孔サイズの大きさにしたがって狭くなり、その結果、Ps 原子が励起状態から消滅するようになることを考慮する。球状の細孔ではこのモデルの計算が困難であったが、Gidley らは直方体の孔のモデルを用いて困難を回避した [D. Gidley et al., Phys. Rev. B 60, 8 (1999)]。しかし結果は複雑である。すなわち、 $a, b, c$  の辺を持つ温度  $T$  の直方体内で熱平衡になっている *o*-Ps の消滅率は

$$\lambda_{ETE}(a, b, c) = \lambda_A - \frac{\lambda_S - \lambda_T}{4} F(a, \delta, T) F(b, \delta, T) F(c, \delta, T) \quad (3)$$

である。ここで

$$\begin{aligned} F(x, \delta, T) &= 1 - \frac{2\delta}{x + 2\delta} \\ &+ \frac{\sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i\pi} \sin\left(\frac{2i\pi\delta}{x + 2\delta}\right) \exp\left(-\frac{i\beta}{(x + 2\delta)^2 kT}\right)}{\sum_{i=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{i\beta}{(x + 2\delta)^2 kT}\right)} \end{aligned} \quad (4)$$

また  $\beta = \hbar^2 / 16m = 0.188 \text{ eV nm}^2$  である。このモデルを、「拡張 Tao-Eldrup (ETE) モデル」と呼ぶ。調整可能なパラメータ  $\delta$  の値は、実験データにフィッティングすることによって 0.18 nm と決定されている。こうすることによって、データをよく説明するが、式が複

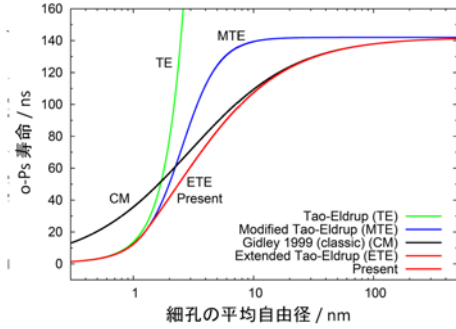


図 1. PALS 分析による細孔サイズの推定のためのモデル。本研究のモデルと ETE モデルの曲線は区別できない。

雑であること、細孔の形を直方体と仮定するモデルであることから、広く使われているとはいえない。図 1 に、これまでのモデルをまとめて示す。(横軸の細孔サイズは平均自由径に焼き直してプロットしてある。後に述べる本研究の結果(7)も示してあるが、式の形が全く違うにもかかわらず、ETE モデル(3)とほとんど区別がつかない。)

## 2. 研究の目的

以上のように、研究開始時期には、1nm より大きな細孔のサイズ評価の使える式が非常に複雑であった。また、細孔の形をあらかじめ直方体と仮定したモデルになっていた。本研究では、これに対処するために、古典的な描像に基づく、細孔の形状に依存せず適用できる明快なモデルを開発し、その有効性を検証することを目的とした。

## 3. 研究の方法

本研究で開発するモデルは、古典力学に基づくモデルである。これは、o-Ps と壁との衝突の間の平均自由行程  $\bar{L}_{Ps}$  が、o-Ps の熱ドブロイ波長  $\lambda_{dB}$  (室温で=3.05 nm) よりも十分大きい時に成り立つ。o-Ps のピックアップ消滅率は、空洞壁との衝突あたりのピックアップ消滅確率  $P_A$  と衝突頻度  $v_{th}P_A/\bar{L}_{Ps}$  の積によって与えられる。よって最も単純なモデルでは  $\bar{L}_{Ps}$  は、細孔の平均自由長  $L$  に等しく、

o-Ps の全消滅率を以下のように書くことができる[D. Gidley et al., Phys. Rev. B 60, 8 (1999)].

$$\lambda_{CM} = \frac{v_{th}P_A}{\bar{L}_{Ps}} + \lambda_T \quad (5)$$

$v_{th}$  は Ps の熱速度である。Gidley らによると  $v_{th}P_A = 0.21 \pm 0.002$  nm/ns である。

このモデルは数 10 nm よりも大きな空孔内の o-Ps の消滅率と平均自由長を関連付けることはできるが、それより小さい空孔に対してはうまくいかない。

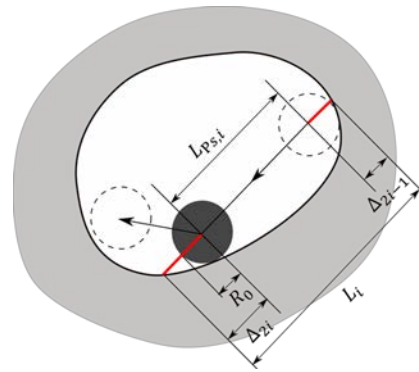


図 2. Ps と無限に小さい粒子の行程の違い。

本研究では、o-Ps の原子の大きさの影響を考慮することによってこの困難を除去することを試みた。o-Ps の壁面との  $i$  番目の衝突の前の自由飛行長  $L_{Ps,i}$  を概略的に図 2 に示す。

すなわち、 $L_{Ps,i} = L_i - (\Delta_i^{out} + \Delta_i^{in})$  である。ここで、 $L_i$  は、無限に小さい粒子が同じ経路をたどった場合の平均自由長である。 $\Delta_i^{out} + \Delta_i^{in}$  は o-Ps のサイズが有限である効果を表している。平均長さ  $L_{Ps}$  は、次のように書ける。

$$\bar{L}_{Ps,i} = \sum_{i=1}^n \frac{L_i - (\Delta_i^{out} + \Delta_i^{in})}{n} = \bar{L} - 2\bar{\Delta} \quad (6)$$

## 4. 研究成果

解析用のモデルについての本研究の成果は、(5) の  $\bar{L}_{Ps}$  に式 (6) の右辺を代入すると得られる[K.Wada and T.Hyodo, J.Phys.:Conf. Ser. 443, 01200 (2013)]. これを、「改良古典的モデル (MCM)」とよぶ。MCM での o-Ps の消滅率  $\lambda_{MCM}$  は、

$$\lambda_{\text{MCM}}(\bar{L}) = \frac{v_{\text{th}}PA}{L-2\bar{\Delta}} + \lambda_{\text{T}} \quad (7)$$

で与えられる。調整可能なパラメータ $\bar{\Delta}$ は、 $\text{o-Ps}$  寿命と空孔サイズの関係が MTE モデルとスムーズに合流するように決めた。MTE モデルは球状細孔の半径  $R$  の関数として記述されているので、この調節のために、空洞の表面積  $A$  と体積  $V$  の一般的な関係  $L = 4V/A$  を用いて  $R$  を  $L$  に書き換えて、 $L = 4R/3$  とした。 $2\bar{\Delta} = 0.76 \text{ nm}$  とすると 2 つの関数が  $L = 1.28 \text{ nm}$  で接する。室温においては  $v_{\text{th}}P = 0.021 \pm 0.002 \text{ nm/s}$  である。

以上より、われわれは次のような組み合わせモデルを実用的なモデルとして提案する。すなわち、 $L = 1.28 \text{ nm}$  未満あるいは測定された  $\text{o-Ps}$  の寿命が  $21.1 \text{ ns}$  未満の細孔には MTE モデルを用い、 $L = 1.28 \text{ nm}$  あるいは測定された  $\text{o-Ps}$  の寿命が  $21.1 \text{ ns}$  については MCM を用いる。

$$\lambda_{\text{o-Ps}}^{\bar{L}} = \begin{cases} \lambda_{\text{MTE}}(R = 3\bar{L}/4) & (\bar{L} < 1.28 \text{ nm}) \\ \lambda_{\text{MCM}}(\bar{L}) & (\bar{L} \geq 1.28 \text{ nm}) \end{cases} \quad (8)$$

孔が半径  $R$  の球状であると仮定できる場合、 $L$  を  $R$  に変換して、次の式が使用される。

$$\lambda_{\text{o-Ps}}^R = \begin{cases} \lambda_{\text{MTE}}(R) & (R < 0.96 \text{ nm}) \\ \frac{3}{4} \frac{v_{\text{th}}P}{R - r_0} + \lambda_{\text{T}} & (R \geq 0.96 \text{ nm}) \end{cases} \quad (9)$$

ここで  $2r_0 = 3\bar{\Delta} = 1.14 \text{ nm}$  で、これは Ps の有効サイズに対応するパラメータであるが、Ps の直径（電子・陽電子間距離の量子力学的期待値） $0.1058 \text{ nm}$  よりも 1 桁大きく、室温における熱 Ps のド・ブロイ波長  $\lambda_{\text{dB}} = 3.05 \text{ nm}$  の約 3 分の 1 である。

既に述べたように我々のモデル(MCM)は ETE モデルとよく一致するが、前者は式が単純である点と、細孔サイズを平均自由径で表すので本質的にどのような形の細孔にも適用できるという点で、後者より優れている。

本研究で整備したモデルを用いて、陽電子

消滅寿命測定により、シリカナノ微粒子が 3 次元ネットワークを構成したシリカエアロゲルの細孔サイズの評価を行なった。この物質については、他の手法で細孔サイズを評価すると、巨視的パラメータと矛盾する結果が出てしまうという未解決問題があることはよく知られている。

そこで SP-15, YI-30, SP-50 の 3 種類のシリカエアロゲルに対して、本研究で整備した評価式で細孔サイズを計算し、BET 法による細孔内総表面積の測定結果とあわせてシリカエアロゲルの巨視的密度を見積もった。その結果、実際の巨視的密度とよく一致した。図 3 に、これらの試料に対して、今回の結果 (Present) と、従来のガス吸着法 (BJH 法) から導かれた結果 (BJH) と、実際の巨視的密度 (Direct measurement、棒グラフ) をプロットした。BJH 法は SP-15 と SP-50 では複数回の測定結果による値を示す。細孔の平均自由

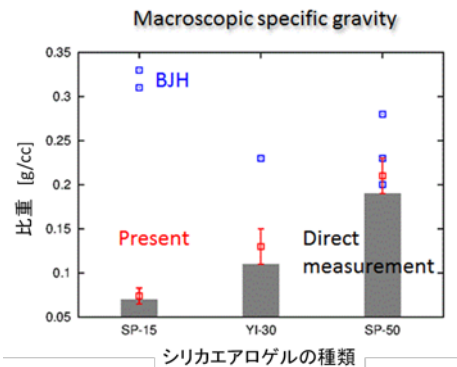


図 3. シリカエアロゲル(SP15, YI-30, SP-50)の巨視的密度のプロット。本研究の測定結果 (Present)、BJH 法の測定結果(BJH)、実際の巨視的密度(棒グラフ)を示した。

径は陽電子消滅の結果からはそれぞれ  $87 \pm 8 \text{ nm}$ (SP-15)、 $33 \pm 4 \text{ nm}$ (YI-30)、 $24 \pm 3 \text{ nm}$ (SP-50)である。細孔サイズが一番小さな SP-50 では、BJH 法の結果から計算した巨視的密度が実際の密度に近い値を示すが、より細孔サイズの大きな YI-30, SP-15 では実際と食い違いが大きい。この結果は、BJH

法の適用範囲が 20nm 程度以下であるということと共に、本研究で整備した陽電子消滅による評価はシリカエアロゲルに対してマクロな測定と矛盾しない信頼できる結果を与えることを示している。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① K.Wada, T.Hyodo, A simple shape-free model for pore-size estimation with positron annihilation lifetime spectroscopy, J.Phys.:Conf.Series, 査読有, Vol.443, 2013, 012003-1, 4, DOI:10.1088/1742-6596/443/1/012003

[学会発表] (計 3 件)

- ① K. Wada, T. Hyodo, A classical-picture-based model for pore-size estimation with PALS analysis. First China-Japan Joint Workshop on Positron Science (招待講演), 2012 年 10 月 16 日～2012 年 10 月 18 日, Wuhan, China
- ② K. Wada, T. Hyodo, A simple shape-free model for pore-size estimation with positron annihilation lifetime spectroscopy, 16<sup>th</sup> International Conference on Positron Annihilation, 2012 年 8 月 19 日～2012 年 8 月 24 日, Bristol, U.K.
- ③ 和田健, 兵頭俊夫, ポジトロニウムの寿命測定による空孔サイズ評価の新しいモデル, 第 49 回アイソトープ・放射線研究発表会, 2012 年 7 月 9 日～2012 年 7 月 11 日、東京大学

[図書] (計 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況 (計 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：

番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

[その他]  
ホームページ等  
<http://pfwww.kek.jp/slowpos/>

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者  
兵頭俊夫 (HYODO, Toshio)  
大学共同利用機関法人高エネルギー加速器  
研究機構, 物質構造科学研究所, 特定教授  
研究者番号：90012484

(2) 研究分担者 ( )

研究者番号：

(3) 連携研究者 ( )

研究者番号：