

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2014

課題番号：23600011

研究課題名(和文) 新しい陽電子手法による、水の液体構造および活性種のナノ秒領域の反応に関する研究

研究課題名(英文) The study of liquid structure and nano-second reactions in water by new positron methods.

研究代表者

平出 哲也 (HIRADE, Tetsuya)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力基礎工学研究センター・研究主幹

研究者番号：10343899

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：東日本大震災の影響で、全体の研究が遅れることとなった。1年間の期間延長をしたが、実験施設側の不具合などで継続して使用禁止となったため、実験や準備などを行うことができず、研究が滞ることとなった。その中で、装置開発途中で測定したデータを、より詳細な解析を行うこととなり、新しい現象を見出すことに成功した。この発見を利用し、陽電子を利用して作ることが出来る、液体中のサブナノバブルのGHz振動とサブナノ秒減衰を計測する手法を、イオン液体をモデル試料として開発することに成功した。ナノスケールで存在する複雑な液体構造を研究するための新しい手法であり、将来、水の液体構造の研究にも貢献できると期待される。

研究成果の概要(英文)：The research was delayed because of the Great East Japan earthquake. Although the period was expended for one year, the laboratory could not be used because of the trouble of the facility. Therefore, the experiments and preparation could not be performed. However, there were some results obtained during the setting up the apparatus and they could be analyzed very deeply. Then we succeeded to find a very new phenomena that could be used to create a new experimental method giving sub-nano bubble GHz oscillation and sub-nano second decay of oscillation in room temperature ionic liquids. It will be used to study very complicated liquid structures in ionic liquids and also in water, in the future.

研究分野：陽電子科学

キーワード：ポジトロニウム バブル サブナノメートル 陽電子消滅 液体 イオン液体

1. 研究開始当初の背景

(1)陽電子消滅法は、ナノ～サブナノの微細構造の研究で、大きな成果を挙げている。その結果、多くの研究分野で、微細構造研究には非常によく用いられている。例えば、金属中の欠陥構造やナノ微細析出物などの評価が良く行われている。また、高分子材料中の自由体積に由来するサブナノ空隙の評価なども多く行われている。

(2)しかしながら、陽電子自身は過剰電子と反応し、ポジトロニウム (Ps) をピコ秒領域に形成し、その後、消滅までのナノ秒領域でも、いろいろな物理化学的な相互作用を行い、消滅ガンマ線が放出される。このガンマ線にはいろいろな情報が反映されており、これらを詳細に解析することで、従来法とは全く異なる新しい分析が可能になると考えられる。今までにも、低温域の新しい Ps 形成機構の発見[1]により、高分子物理で行われてきた分析手法が誤りであったことを明らかとしてきた。陽電子の消滅過程の詳細な研究を行っていくことは極めて重要である。

(3)また、Ps と周囲の活性種との反応が、時間分解陽電子消滅エネルギー (AMOC) 測定などで観測できることを示してきた。未解明である詳細な陽電子の消滅過程を知るとは、全く新しい研究分野の開拓に繋がるものとなりえる。AMOC や、高時間分解能の陽電子消滅寿命 (PAL) 測定法によって、100 年前にレントゲンが提唱したような水のような複雑な微細構造を持った液体の研究が可能となると考えられる。

2. 研究の目的

放射線化学から得られる水の放射線分解に関する研究では、反応性の非常に高い多くの活性種が電離放射線で形成されることが分かっている。この多くの反応などの起点となる、活性種の中でも最も反応性の高い OH ラジカルの等方的超微細結合に由来する、陽電子消滅線による観測で発現する量子ビートを予測し、その計測に成功した。この新たに開発した陽電子消滅量子ビート測定法では、照射や温度変化などの僅かな刺激で、OH ラジカルの環境が変化し、ビートの周期に変化が見出された。新たに高計数率の装置を構築し、活性種の反応への水の液体構造の影響とともに、いろいろな刺激による水の液体構造変化を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

(1)AMOC 測定法の最大の欠点は、Ge 半導体検出器を用いた、三光子同時計測であるため計数効率が小さく、測定に長時間要することである。最低 100 万カウント程度の蓄積が必要と考えられるが、数日から 10 日以上時間を

要する。試料は測定中、常に高エネルギー陽電子によって照射されており、その照射効果が結果に影響すると考えられる。そこで、高効率の装置開発が必要であり、LSO シンチレータを用いた装置開発を初期に行った。

(2)装置の開発後に温度制御を、インキュベータを借用し実施する予定であった。この測定により、水試料中で観測される、量子ビート現象の温度依存性を評価する予定であった。しかしながら、東日本大震災によって、インキュベータが破損、修理不能となった。また、AMOC 測定を実施してきた非密封 RI 使用施設の給排気系のトラブルも発生し、長期間、実験室が使用禁止となり、実質的に、AMOC 測定装置開発は当初の予定の 70% 程度は達成されたが、本課題のための系統的な測定は実現しなかった。しかしながら、開発途中ではあったが、試験的な測定を、熔融石英やイオン液体、水などの測定を一部実施するに至った。

(3)震災とその後の実験建屋のトラブルがあったが、装置の試験として行った測定で、新しい現象が発見されることとなった。インキュベータの代替として温度制御を行うための装置を構築し、通常の PAL 測定のみであるが、他の実験施設で実施できる状態とした。AMOC が稼動しなかったため、予定していた水を試料として用いた研究を継続できなかったが、上でも述べたように、装置開発中に発見した Ps バブル形成時の新しい現象は、水と同様に複雑な液体構造をもつイオン液体の測定中に見いだされたものである。この結果より予測された陽電子消滅率の変化も、高時間分解能の PAL 測定により観測を試みた。その結果、さらに新しい現象を見出すに至り、将来の水の液体構造研究にも応用できる新手法となりえる可能性があることから、PAL 測定によるイオン液体測定を中心に行った。

4. 研究成果

(1)LSO (Lu₂SiO₅) シンチレータを用いた AMOC の開発

LSO シンチレータは高効率であり、ポジトロン・エミッション・トモグラフィー (PET) で使用され始めている。これを通常用いられている BaF₂ シンチレータと交換して使用することで、係数効率の向上を図る。しかしながら、ここにはいくつかの問題点がある。一つは、LSO シンチレータ自身が自然放射能を多く含んでおり、その発光が存在すること、および、信号の立ち上がりが遅く、そのため、高時間分解能が期待できないことである。LSO シンチレータ中には、放射性 ¹⁷⁶Lu が 9kBq ほど存在している。陽電子手法が同時計測法であるが、¹⁷⁶Lu も多くのガンマ線、ベータ線を放出している。²²Na を陽電子源として用いた場合、同時計測において、スタート信号とストップ信号のエネルギー領域を選択する

ことで ^{176}Lu の影響が陽電子消滅寿命スペクトル上に現れないことがわかった。AMOC では三光子同時計測であるため、さらに状況は容易になり、 ^{176}Lu の放射能の影響は、測定条件をうまく選ぶことで除去できることがわかった。また、時間分解能は、浜ホト製の H-1949 と ^{176}Lu を組み合わせた場合に、ダイノード出力からの信号を用いて、信号の立ち上がりの初期（波高値の 3-4% レベル）の部分からタイミング信号を得ることで、高い時間分解能を実現できることがわかり、全く同じ形状のシンチレータにおいて BaF_2 の場合の時間分解能 (FWHM) が 260 ピコ秒であったのに対し、306 ピコ秒を達成した。また、AMOC 測定における計数率は 5 倍以上向上させることに成功した。

(2) 水、溶融石英、イオン液体の AMOC 測定
LSO シンチレータを用いた AMOC 測定装置の開発途中で、標準試料として、水、溶融石英の測定を実施し、一方、消滅寿命が異常を示すことが示されていた、イオン液体の測定も実施した。用いたイオン液体は N,N,N-trimethyl-N-propylammoniumbis(trifluoromethanesulfonyl)imide (TPMA-TFSI) である。その結果、時間分解したエネルギースペクトルにおいて、イオン液体は、初期に溶融石英や水とは異なる挙動を示すことがわかった。AMOC のエネルギー測定は Ge 半導体検出器が用いられており、エネルギースペクトル上の消滅ガンマ線のピークの形状変化を観測するが、その形状は S パラメータで解析することが多い。S はピーク中央の決められた領域に、ピーク全体のカウントに対してどれだけのカウントが入るかで決められており、ピークが鋭ければ大きな数値となる。この S とともに、W パラメータも用いられるが、これはピークの決められた裾野部分にどの程度のカウントが入るかで決められる値である。消滅過程が 2 種類で、その間での変化であれば、S と W の値は相関があり、S-W 座標上で直線的に変化する。水と溶融石英では、1 ナノ秒程度までの変化が直線的に変化するのに対して、イオン液体中では直線的に変化しないことが示された。この結果から、イオン液体中では、Ps が負の仕事関数を持つために、周囲原子分子を押しよけることで形成されるバブルが、通常よりも著しく遅い可能性が示された。

(3) イオン液体中の Ps バブル形成
バブルの形成が遅れて起こる可能性が AMOC で示された。これを検証するのに、実際にバブル中の Ps の消滅率を観測することを行った。一重項である para-Ps (p-Ps) においては、バブルが形成されるまで、Ps がある程度押しつぶされ、電子と陽電子の重なりが小さくなっていると考えられることから、時刻ゼロ付近では消滅率が小さく、その直後に大きな消滅率が現れると予測され、実際に、確認することに成功した。一方、o-Ps に関しては、

Ps が捕まっている空隙（ここではバブル）の大きさとその消滅率には相関があることがわかっており、バブルの形成が遅い場合、その変化が、消滅率の変化として観測できることが予測された。しかし、平均寿命が 3 ナノ秒程度の o-Ps の消滅が、平均寿命が 125 ピコ秒程度の p-Ps の消滅よりも優位になる時刻は 300-400 ピコ以降であることから、その時間領域までは観測不能となる。通常の液体中では Ps バブルは数十ピコ秒程度で安定化していると考えられ、イオン液体中の Ps バブル形成時のバブルの大きさの変化が、この時間領域まで存在していれば、観測できることとなる。イオン液体中で測定された室温 (25 °C) における PAL スペクトルを図 1 に示す。一方、図 2 が図 1 のスペクトルの消滅率の時間依存性から、単純な指数減衰部分を削除したものである。

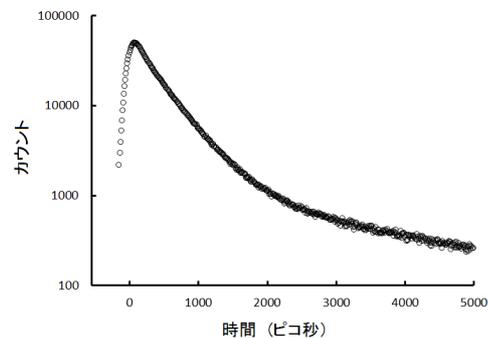


図 1. TPMA-TFSI 中 25 °C における陽電子消滅寿命スペクトル。

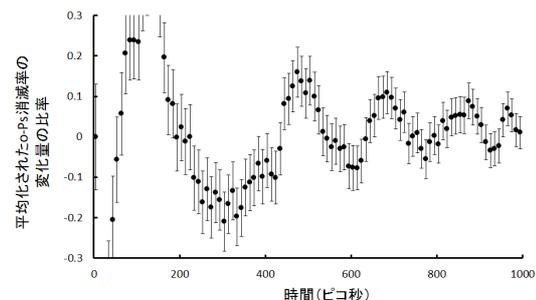


図 2. TPMA-TFSI 中 25 °C における陽電子消滅率変化。指数減衰部分は削除してある。

このように、予測された 400 ピコ秒以降の時間領域に消滅率の振動 (5.85GHz) が観測され、これは o-Ps が局在しているバブルの大きさが振動していることを示していると考えられる。その後、300 ps での測定も実施した。結果は、図 3 のようになり、25 °C のように明白なサインカーブではなく、複雑な振動を示したが、4.00GHz の第二高調波と第三高調波の重ねあわせでうまく再現でき、図中の赤い実線がそれを示している。また、25 °C の結果も、図 2 に示されている時間領域よりも遅い時間領域の小さな振動が、ここで見られる 5.85GHz の振動数の第二高調波と第三高調波の重ねあわせで再現できることも確認された。ここで、温度依存性では高温ほど振動

が遅く、減衰が速いと言う事が示された。20 ~ 40 における振動周波数の変化を図 4 に示す。このイオン液体の粘性は、通常の液体と同程度であり、バブル形成時の変化や振動などは、すでに理論的な研究があり[2]、実際の巨視的な粘性から考えると、このような振動が起こることは考えにくく、イオン液体中の局所的な構造を反映していると考えられる。バブルが安定な状態に移行するのに時間を要し、振動が見られたことは、周囲の分子運動によるエネルギー損失が小さく、ある程度の弾性が存在することを示しており、イオンによるクーロン力で構成されている部分の物性が反映されている可能性を示していると考えられる。

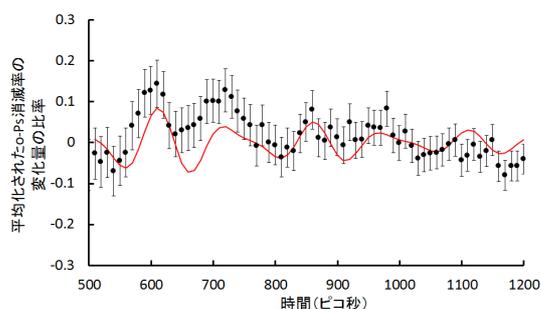


図 3. TMPA-TFSI 中 30 における陽電子消滅率変化。指数減衰部分は削除してある。

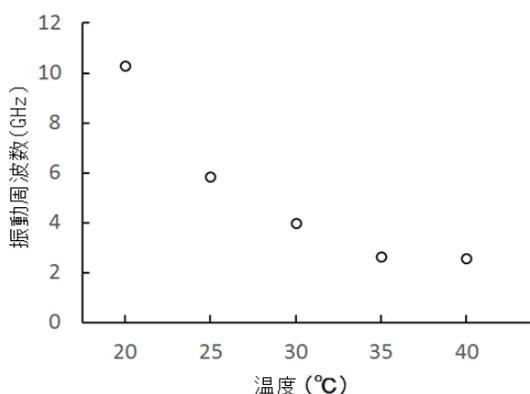


図 4. TMPA-TFSI 中におけるポジトロニウムバブル形成時の振動周波数の温度依存性。

(4)イオン液体中の o-Ps 消滅率
イオン液体中のバブル形成時の消滅率の振動現象は、上で述べたように、イオンで構成されている部分の状態を反映していると考えられる。これは、例えば、イオン液体の計算科学研究[3]でも示されているように、クーロン力で構成されている部分とファンデルワールス力で構成されている部分が存在しているとされる結果と整合性のある結果である。また、このように複雑な構造をもつとすると、多くの液体でみられる、表面張力と o-Ps 消滅率との相関においても、通常の液体と異なると予測され、実際に、複数のイオン液体における測定を行ったところ、相関

には従わないことが明らかとなった。また、その温度依存性も、通常は高温では消滅率が小さくなるが、その傾向も見られなかった。この傾向に従わない液体としては、今までには唯一、水が知られており、今回、イオン液体において見出されたいろいろな現象と、その測定手法が、今後の水研究へ利用できる可能性を示していると考えられる。

[1] Hirade, T., Maurer, F.H.J., Eldrup, M., 2000. Radiat. Phys. Chem. 58, 465-471.

[2] Stepanov, S V, Mikhin, M K, Zvezhinskii D S, Byakov, V M 2007 Radi. Phys. Chem. 76 275

[3] José N. A. Canongia Lopes, Agilio A. H. Pádua, 2006 J. Phys. Chem. B, 110, 3330-3335

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 4 件)

1. T. Hirade, Positronium bubble oscillation in room temperature ionic liquids -Temperature dependence-, 査読あり Journal of Physics: Conference Series, accepted
2. Tetsuya Hirade, Positronium bubble oscillation in room temperature ionic liquids, 査読あり Japanese Journal of Applied Physics Conference Proceedings, 2 (2014) 011003
3. T. Hirade and T. Oka, Positron Annihilation Methods by Use of LSO Scintillators, 査読あり ACTA PHYSICA POLONICA A, Vol. 125 (2014) pp.825-828
4. T. Hirade, T. Oka, Positronium bubble formation in room temperature ionic liquids, 査読あり Journal of Physics: Conference Series 443 (2013) 012060

(学会発表)(計 18 件(うち招待 4 件))

1. Tetsuya Hirade, Positronium in room temperature ionic liquids, The 15th International Congress of Radiation Research (ICRR 2015) (招待講演), 2015 年 05 月 25 日~29 日, 京都国際会議場 (京都市・京都府)
2. Tetsuya Hirade, Positronium bubble oscillation in room temperature ionic liquids, 11th international workshop on positron and positronium chemistry (2014)(招待講演)2014 年 11 月 09 日~14 日, Goa (India)
3. Tetsuya Hirade, Positronium in room temperature ionic liquids, The 5th Asia Pacific Symposium on Radiation Chemistry, 2014 年 09 月 08 日~11 日, 東京大学弥生講堂 (東京都・東京都)

4. T. Hirade, Positronium bubble oscillation in room temperature ionic liquids, 2nd Japan China Joint Workshop on Positron Science (招待講演), 2013年12月20日~23日, 産総研(つくば市・茨城県)
5. T. Hirade, T. Oka, Positron annihilation methods by use of LS0 scintillators, 41st Polish Seminar on Positron Annihilation, 2013年09月09日~13日, Lublin (Poland)
6. 平出哲也, 岡壽崇, 液体中のポジトロニウム消滅過程とバブル形成, 大阪大学産業科学研究所シンポジウム「量子ビームの新しい利用展開」(招待講演), 2012年12月07日, 大阪大学産業科学研究所(大阪市・大阪府)
7. Tetsuya Hirade, Toshitaka Oka, Positronium bubble formation in room temperature ionic liquids, 16th International Conference on Positron Annihilation, 2012年08月19日~24日, Bristol (Great Britain)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

平出 哲也 (HIRADE, Tetsuya)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門・原子力基礎工学研究センター・研究主幹

研究者番号：10343899

(2) 連携研究者

岡 壽崇 (OKA, Toshitaka)

国立大学法人東北大学・高度教養教育・学生支援機構・助教

研究者番号：70339745