

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 24 日現在

機関番号：82118  
 研究種目：若手研究(B)  
 研究期間：2011～2012  
 課題番号：23740310  
 研究課題名（和文） ヨウ化メタン気体分子のポジトロニウム消滅断面積の異常の解明  
 研究課題名（英文） Investigation of the abnormally-high annihilation rate of ortho-positronium in iodomethane gas.  
 研究代表者  
 和田 健 (WADA KEN)  
 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・特別助教  
 研究者番号：10401209

研究成果の概要（和文）：ヨウ化メタン気体分子のポジトロニウム消滅断面積の異常の解明には至らなかったが、当初想定していなかった研究成果が得られた。課題解明に必要な問題解決に取り組む段階で、ポジトロニウムのピックオフ消滅断面積が、これまで測定された全ての気体原子・分子に対して、粘性率から求めたその断面積にほぼ比例するというものを発見した。このことを基礎にして、ポジトロニウムのピックオフ消滅率から、ポジトロニウムがトラップされた空孔のサイズを評価するための実用的な理論を整備した。

研究成果の概要（英文）：Although the mechanism of the abnormally high annihilation rate of ortho-positronium in iodomethane gas has not been revealed, a fundamental proportional relationship between the pick-off quenching cross-section and the geometrical cross section derived from the viscosity has been found for all the gaseous atoms and molecules previously reported through the study. Based on this result, a practical theory, which relates the positronium lifetime to the average size of free spaces in which positronium trapped, has been proposed.

### 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学、原子・分子・量子エレクトロニクス

キーワード：原子・分子

### 1. 研究開始当初の背景

電子の反粒子である陽電子は、物質中では電子と $\gamma$ 線に対消滅するが、対消滅の前に水素原子様の束縛状態であるポジトロニウム(Ps)を形成することがある。ポジトロニウムと気体分子の相互作用については、主に英国と米国で試料気体自身をポジトロニウム生成媒質として用いる方法で行われてきた。日本では、ポジトロニウムの生成媒質及び気体分子との相互作用のためのマイクロチャンパーとして、シリカナノ微粒子が3次元ネットワーク構造を形成したシリカエアロゲルを用いる手法により、特色ある研究が行われ

てきた。

本研究代表者は、シリカエアロゲルを用いた手法を発展させ、試料気体自身をポジトロニウム生成媒質として用いる方法では極めて測定が難しい低蒸気圧気体分子の $\sigma$ -Ps(スピン3重項のポジトロニウム)の消滅断面積の測定法を開発し、ハロゲン化メタン( $\text{CH}_3\text{I}$ )気体分子の $\sigma$ -Psに対する消滅断面積の測定に成功した。通常 $\sigma$ -Psの消滅断面積は、ポジトロニウム中の陽電子が、陽電子とスピン1重項をなすターゲット分子中の電子と対消滅するpick-off消滅によるものであるが、ヨウ化メタン気体分子の $\sigma$ -Psに対する消滅断

面積は、他の原子分子のピックオフ消滅断面  
積と比較して異常に大きいことを発見した。

また、キセノンの消滅断面積は pick-off 消滅  
にしては値が異常に大きいことが長年謎  
とされてきたが、その原因が、長寿命の  $o$ -Ps  
(寿命 142 ns)が短寿命の  $p$ -Ps (寿命 125 ps)  
にスピン軌道相互作用によってスピン転換  
し、すみやかに消滅するためであることが  
2003年に理論的に予測され、2006年にクリ  
プトンとキソノンで実験的に確認された。ス  
ピン軌道相互作用は原子番号の4乗に比例し  
てその効果が大きくなると予測されるが、I  
原子は周期表で Xe 原子の隣にあるので、  
CH<sub>3</sub>I の  $\sigma$ Ps に対する消滅断面積の異常もこ  
このスピン軌道相互作用によるスピン転換消滅  
が原因である可能性が高い。

## 2. 研究の目的

ヨウ化メタン気体分子に対する  $\sigma$ Ps の消滅  
断面積の異常の原因を解明することが本研  
究の主たる目的であった。

## 3. 研究の方法

ヨウ化メタン気体分子でも、キセノン原子と  
同様にスピン軌道相互作用によるスピン転  
換消滅がおこっていることが予想されるの  
で、そのことを実験的に確認する。ヨウ化メ  
タン気体は常温における蒸気圧が 400 torr 程  
度と低く、試料気体をポジトロニウム生成媒  
質として用いる方法では測定が難しいので、  
本研究ではシリカエアロゲルを生成媒質に  
用いる。スピン転換消滅が存在するかどうか  
ということと、それが存在した場合には全消滅  
率におけるスピン転換消滅の割合を見積  
るために、陽電子寿命—運動量相関(AMOC)  
測定を行なう。ただし、この測定にあたって  
は、ポジトロニウムとシリカエアロゲル表面  
との相互作用によるバックグラウンドの処  
理方法をまずは検討する必要がある。

## 4. 研究成果

ポジトロニウムとシリカエアロゲル表面  
との相互作用によるバックグラウンドの処  
理方法を検討している段階で、ポジトロニ  
ウムのピックオフ消滅断面積が、これまで測定  
された全ての気体原子・分子において、粘性  
率から求めたそれらの断面積に対してほぼ  
比例するということを発見した。

これまで測定されたポジトロニウムの各  
種気体原子・分子に対する全消滅断面積を図

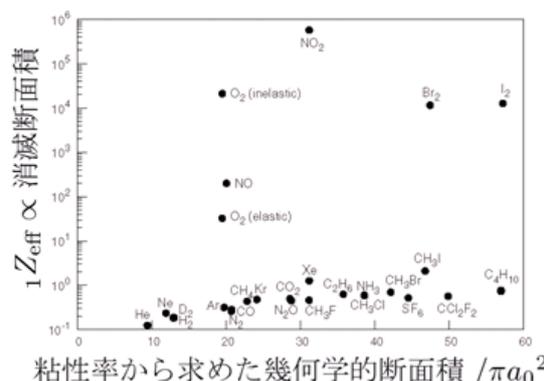


図 1 粘性率から求めた幾何学的断面積に対する  
ポジトロニウムの消滅断面積[文献 1].

1 に示す[文献 1]. ここで、左側縦軸の  $1/Z_{\text{eff}}$   
は規格化した  $\sigma$ -Ps の消滅率であり、常温に  
おいて熱化したポジトロニウムの消滅断面  
積に比例する無次元のパラメータである。横  
軸は、各気体原子・分子の粘性率から求めた  
原子・分子の半径とポジトロニウムの半径  
(ボア半径)から計算した幾何学的断面積  
である。消滅率の値は消滅仮定の違いによ  
って数桁にもわたって異なっている。これま  
で 4 つの消滅過程が明かとなっている。1 つは  
化学的消滅と呼ばれるものである。ポジト  
ロニウムがターゲット原子・分子と共鳴状態  
を形成するなどしてから消滅するもので、そ  
れが起こる場合の消滅断面積は桁違いに大き  
くなる( $\text{NO}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ )。これは、電子の存在す  
るターゲット原子・分子の近くにポジトロ  
ニウムが消滅するまで滞在し続けるためであ  
る。もう 1 つは、電子交換によって、長寿  
命の  $o$ -Ps が短寿命の  $p$ -Ps にスピン転換して  
からすみやかに消滅する過程である。これま  
で、 $\text{O}_2$  と  $\text{NO}$  で電子交換によるスピン転換消滅  
を起こすことがわかっている。これ以外の気  
体原子・分子では、ポジトロニウムを形成す  
る陽電子が、それとスピン 1 重項をなす(タ  
ーゲット原子・分子の)電子と対消滅するピ  
ックオフ消滅が支配的である。ただし、Xe と  
Kr については、それに加えてスピン軌道相  
互作用によるスピン転換消滅が起こってい  
ることが明らかになっている。

消滅過程によってその断面積は桁違いに  
かわるが、ピックオフ消滅に限定すれば、そ  
の値はおおよそ 1 程度以下である。

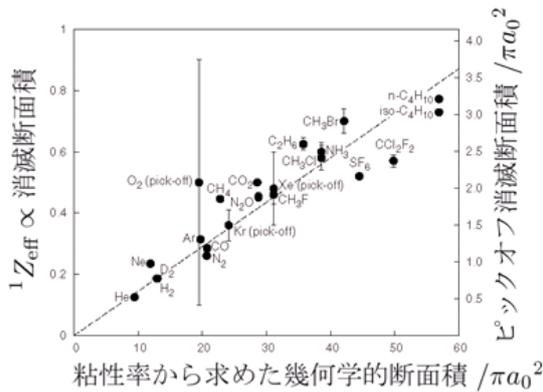


図 2 粘性率から求めた幾何学的断面積に対するピックオフ消滅断面積[文献 1].

図 2 に、 $\sigma$ -Ps のピックオフ消滅断面積についてのみを、これまでに測定された全ての気体原子・分子についてプロットした[文献 1]. 右側縦軸はピックオフ消滅断面積を示し、 $a_0$  はボア半径である. 左側縦軸の  $1Z_{\text{eff}}$  は規格化した  $\sigma$ -Ps のピックオフ消滅率であり、常温において熱化したポジトロニウムのピックオフ消滅断面積に比例する無次元のパラメータである.  $O_2$  については、電子交換によるスピン転換消滅により全消滅断面積が大きくなることが知られているが、図 2 においてはその寄与を差し引いたピックオフ消滅に起因する消滅断面積のみが示されている. Ke と Xe においては、スピン軌道相互作用によるスピン転換消滅が存在するが、その寄与についても差し引いたピックオフ消滅に起因する消滅断面積のみが示されている.

図 2 の結果は、ピックオフ消滅断面積が、幾何学的断面積に比例するというピックオフ消滅の基本的な性質を示している. 一見あたり前のこの単純な関係は、これまで知られていなかった. また、理論計算においてもこのような比例関係はまだ得られていない.

このことは次の重要な性質を示唆している.  $\sigma$ -Ps の 1 回衝突あたりのピックオフ消滅確率は、原子・分子の種類によらずほぼ一定ということである. このことは、質量が等価な 2 粒子束縛系の理論計算にとって興味深い. 特にポジトロニウムのピックオフ消滅の計算は難しく、これまで分極率の与える影響などが議論されてきたが、まだ計算はあまりうまくいっていないからである.

粘性率から求めた幾何学的断面積に対するピックオフ消滅断面積の割合は、おおよそ  $6 \times 10^{-7}$  である. これは、ピックオフ消滅断面積が極めて小さく、原子・分子と衝突しても、おおよそ 100 万回に 1 回程度しか消滅しないということを示唆している. さらに、次に述べるようなことに応用することもできる.

例えば絶縁体多孔性物質中のポジトロニウムは、空孔の中にトラップされて、そこで

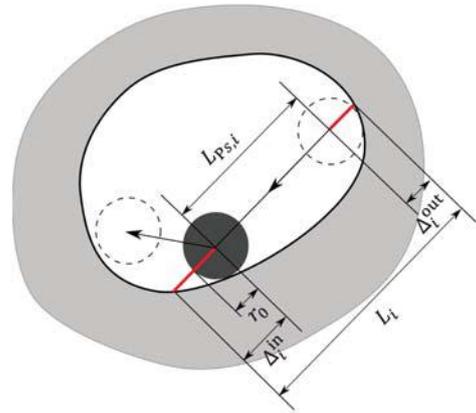


図 3 空孔にトラップされて孔の壁と衝突を繰り返すポジトロニウムの様子[文献 2].

穴の壁と相互作用して寿命が短くなる. ポジトロニウムのピックオフ消滅断面積が原子・分子の種類によらないのであれば、空孔中のポジトロニウムの寿命は、空孔の壁の材質によらず、穴のサイズと関係づけることができる. 空孔中のポジトロニウムの壁との衝突によるピックオフ消滅率は、壁への衝突頻度と 1 回衝突あたりのピックオフ消滅の確率の積で決まる. 1 回衝突あたりのピックオフ消滅の確率が既知の場合、ピックオフ消滅率からポジトロニウムの衝突頻度を知ることができる. そうすると、例えば熱化したポジトロニウムの場合その速さは既知なので、衝突頻度からポジトロニウムの平均自由飛行程がわかり、その値は空孔の大きさを反映する.

ポジトロニウム自身も有限のサイズを持つので、ポジトロニウムの平均自由行程と、空孔の自由体積の平均自由行程(空孔中の大きさ無限小の粒子にとっての平均自由行程)とは異なる. 図 3 に空孔にトラップされて孔の壁と衝突を繰り返すポジトロニウムの様子を示した[文献 2]. この図から、

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

という関係が成り立つことがわかる. ここで、各記号の意味は図 3 に示す通りであるが、記号の上のバーは、多数回衝突した時のその値の平均を意味する. この関係から、ポジトロニウムの消滅率  $\lambda_{\text{MCM}}$  は、

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

と表わされる. ここで、 $v_{\text{th}}$  は熱化したポジトロニウムの速さ、 $P_A$  はポジトロニウムの 1 回衝突あたりピックオフ消滅の確率、 $\lambda_{\text{T}}$  は  $\sigma$ -Ps の自己消滅率である. この関係より、空

孔にトラップされたポジトロニウムの空孔の自由体積の平均自由行程を、ポジトロニウムの消滅率から換算することができる。

なお、容積  $V$ 、表面積  $S$  の任意の形状の自由空間の平均自由行程  $L$  は、一般に  $L = 4V/S$  と表わされるので、孔の形状がわかっている場合ないしはそれを仮定した場合には、求めた平均自由行程から空孔の容積と表面積を計算することが可能である。

空孔にトラップされたポジトロニウムの消滅率から空孔サイズを知るというアイデアは、量子力学的な描像に基づく Tao・Eldrup モデル有名で、以前から用いられてきたが、その適用限界は孔のサイズが 1 nm 程度以下であった。本研究成果は、古典的描像に基づくものであり、より大きな空孔サイズの評価に用いることができる。Tao・Eldrup モデルに滑らかに接続するように  $\Delta$  の値を調整することが可能で、その場合、その接続領域を含めた両方の理論がカバーする広範囲にわたって、実験結果をよく再現するようである。近年 Tao・Eldrup モデルを発展させ、直方体の空孔の形状を仮定して熱的励起状態を全て含む理論が整備された。その式の形は非常に複雑であるが、直方体を仮定した場合、Tao・Eldrup モデルを含めた本研究成果で提案するモデルと驚くほど良く一致する。

本研究によって得られたモデルは、差し渡し 0.1 nm 程度から数 100 nm の空孔に適用可能である。非破壊の上、物理的描像や数式が単純なので、多孔性材料や機能性分離膜の分野で利用されることが期待できる。また、例えばシリカエアロゲルなど、窒素吸着法や水銀圧入法などで正しく計測ができないために空孔サイズがまだよくわかっていない物質への適用も考えられる。

## 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 2 件)

[1] K. Wada and T. Hyodo, “A simple shape-free model for pore-size estimation with positron annihilation lifetime spectroscopy”, J. Phys.: Conf. Ser. 443, 012004 (2013). 査読有

[2] K. Wada, F. Saito, N. Shinohara, and T. Hyodo, “Pick-off quenching probability of ortho-positronium per collision with atoms and molecules”, Eur. Phys. J. D 66 108 (2012). 査読有

[学会発表] (計 8 件)

[1] K. Wada and T. Hyodo, “A classical-picture-based model for pore-size estimation with PALS analysis”,

First China-Japan Joint Workshop on Positron Science (JWPS 2012) (2012.10.16 - 2012.10.18, 武漢大学(中国)). (招待講演)

[2] K. Wada and T. Hyodo, “A simple model for the PALS evaluation of pore size in porous materials”, 16th International Conference on Positron Annihilation (ICPA-16) (2012.8.19 - 2012.8.24, Bristol 大学(イギリス)).

[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 (2012.7.9 - 2012.7.11, 東京大学農学部弥生講堂).

[4] K. Wada and T. Hyodo, “Application of positronium annihilation lifetime spectroscopy for the evaluation of the size of the free space in porous materials”, International Workshop on Positrons in Astrophysics (2012.3.20 - 2012.3.23, ミューレン(スイス)). (招待講演)

[5] K. Wada and T. Hyodo, “Correlation of pick-off annihilation cross section and the collisional cross section for Ps-atom/molecule collisions”, International Workshop on Positrons in Astrophysics (2012.3.20 - 2012.3.23, ミューレン(スイス)).

[6] 和田健, 兵頭俊夫, “古典的モデルによるポジトロニウム細孔サイズ評価の基礎付け”, 日本物理学会第 67 回年次大会 (2012.3.24 - 2012.3.27, 関西学院大学).

[7] 和田健, 兵頭俊夫, “ポジトロニウムを用いた古典的モデルによる細孔評価”, 京都大学原子炉実験所専門研究会「陽電子科学とその理工学への応用」(2011.12.2 - 2011.12.3, 京都大学原子炉実験所).

[8] K. Wada, F. Saito, and T. Hyodo, “Pick-off quenching probability of ortho-positronium per collision on atoms and molecules”, XVI International Workshop on Low-Energy Positron and Positronium Physics & XVII International Symposium on Electron-Molecule Collisions and Swarm (POSMOL 2011) (2011.7.22 - 2011.7.25, メイヌース大学(アイルランド)).

[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

和田 健 (WADA KEN)

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・特別助  
教  
研究者番号：10401209