

入門講座

液体中のポジトロニウム 1
Positronium in liquids, Part 1

産業技術総合研究所 計量標準総合センター分析計測標準研究部門

小林 慶規

Abstract: Since the discovery of positronium (Ps) in liquids as well as in polymers and other amorphous solids by Bell and Graham approximately 65 years ago, a considerable amount of research has been devoted to the elucidation of the formation, annihilation and reactions of Ps in liquids and solutions. In this first half of a review article on Ps in liquids, experimental methods and basic concepts such as Ps quenching and Ps formation that are relevant to Ps in liquids are explained along with rate equations for liquid-phase Ps reactions. Early historical developments are included in the description of each concept.

Keywords: positronium, liquids, solutions, quenching, inhibition of positronium formation, Ore model, spur model

1. はじめに

ポジトロニウムは、陽電子と電子が互いにクーロン力で結合した束縛状態である。陽電子と電子のスピンの配列によって、一重項のパラポジトロニウム (*para*-positronium: *p*-Ps) と三重項のオルト (o) ポジトロニウム (*ortho*-positronium: *o*-Ps) の二つの状態があり、*p*-Ps の方が *o*-Ps に比べてわずかではあるがより安定である。ポジトロニウムに関する研究は、初期には理論的に行われ、この段階でポジトロニウムの基本的な性質が明らかにされた。ポジトロニウムの生成の実験的な証拠は、1951年に Deutsch により初めて報告された¹⁾。Deutsch は、(1) 窒素気体の陽電子寿命スペクトルに *o*-Ps の三光子消滅による長寿命成分が現れる、(2) 不対電子をもつ一酸化窒素を添加すると *o*-Ps の *p*-Ps へのスピン転換により、陽電子寿命スペクトルと消滅 γ 線エネルギースペクトルが変化する、ことから、窒素気体中ではポジトロニウムが生成していると結論した。

ポジトロニウムの発見の 2 年後にあたる 1953 年に、Bell と Graham²⁾ は、水、塩水、イソプロピルアルコール、氷、熔融石英、ポリスチレン、テフロン、ポリエチレンなどの陽電子寿命スペクトルに、平均寿命数 ns の長寿命成分が現れることを報告した。平均寿命が *o*-Ps の固有寿命 142 ns と比べてはるかに短いことから、彼らは、長寿命成分は、一部の陽電子がポジトロニウムを形成した後、*o*-Ps がスピン転換により一重項状態となって消滅す

るためと推察したようである。長寿命成分の起源として、*o*-Ps のスピン転換以外に、*o*-Ps 中の陽電子が周囲の分子に束縛されている反対スピンの電子とピックオフ消滅する可能性³⁾ や励起状態のポジトロニウムが二光子消滅する可能性⁴⁾ が議論されたが、1950 年代半ばには、長寿命成分は *o*-Ps のピックオフ消滅によるという考えが支配的になった。

液体中でのポジトロニウムの発見を契機として、液相におけるポジトロニウムの相互作用に関する研究が行われ、スピン転換 (*o*-Ps と *p*-Ps の間の相互転換)、化合物形成反応、酸化反応によるポジトロニウムのクエンチング (quenching) が見出された。また、種々の溶液中で、ポジトロニウムの収率が低下するポジトロニウム形成阻害 (inhibition of positronium formation) が見出され、ポジトロニウム形成機構に関するさまざまな議論が行われた。初期には、気体中のポジトロニウム形成モデルである Ore モデル⁵⁾ による考察がなされていたが、1974 年に Mogensen によりスパー反応モデル⁶⁾ が提唱されてからは、ポジトロニウム形成と放射線化学過程の関連性が注目されるようになっていく。

本入門講座では、2 回に分けて、液体中のポジトロニウムについて解説する。本稿では、初期の研究の歴史を振り返りながら、基本概念として、液相中のポジトロニウムの相互作用、反応速度式、ポジトロニウムの形成阻害と形成機構を解説する。次号では、筆者らが行った関連する研究を紹介し、今後の展望を簡単に述べる。最後に、非晶質固体のポジトロニウム研究において、液体で得られている知見が有用であることを指摘したい。

Yoshinori KOBAYASHI (Research Institute for Measurement and Analytical Instrumentation, National Metrology Institute of Japan, AIST),

〒305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1 つくば中央第二

TEL:029-861-4886, FAX:029-861-5683,

E-mail: y-kobayashi@aist.go.jp

2. 実験法^{7,8)}

2.1 陽電子寿命測定

液体や溶液の陽電子寿命測定を行うと、通常、*o*-Ps の消滅による長寿命成分が現れる。ポジトロニウムが溶媒分子あるいは溶液に含まれている溶質とスピン転換や化学反応を起こさなければ、*o*-Ps は数 ns でピックオフ消滅する。この場合、長寿命成分の平均寿命 $\tau_{o\text{-Ps}}$ から *o*-Ps のピックオフ消滅寿命を、長寿命成分の相対強度 $I_{o\text{-Ps}}$ から *o*-Ps の収率を得ることができる。スピン多重度により、*p*-Ps と *o*-Ps は、通常、1:3 の比で生成するので、ポジトロニウムの全収率 f_{Ps} は、

$$f_{\text{Ps}} = \frac{4}{3} I_{o\text{-Ps}}$$

となる。ポジトロニウムのスピン転換や化学反応が生じると、*o*-Ps 寿命 $\tau_{o\text{-Ps}}$ が短くなる。また、ポジトロニウムの生成が阻害されると、長寿命成分の相対強度 $I_{o\text{-Ps}}$ が減少する。ただし、後述するように、ポジトロニウム化合物形成や酸化反応が存在する場合、相対強度 $I_{o\text{-Ps}}$ が増加するので注意が必要である。

2.2 二光子消滅 γ 線の角度相関測定、
消滅 γ 線のドップラー広がり測定

ポジトロニウムが生成すると、通常、1/4 は *p*-Ps となる。凝縮相では、*p*-Ps の大部分はエネルギーを失ったのち、自己消滅するが、消滅時にもっている運動量が小さいため、二光子消滅 γ 線の角度相関曲線において幅の狭い成分（二つの消滅 γ 線の間が 180° に近い成分）を与える。これに対し、ポジトロニウムを形成しなかった陽電子および *o*-Ps は陽電子が消滅する相手の電子が運動量をもっていたため、角度相関曲線で幅の広い成分を与える。スピン転換がない場合では、幅の狭い成分の相対強度を I_N とすると、ポジトロニウムの全収率 f_{Ps} は、

$$f_{\text{Ps}} = 4I_N$$

となる。ただし、*p*-Ps の一部はピックオフ消滅するので、この式は、若干過小評価になっている。

スピン転換が生じると、*p*-Ps として消滅する陽電子の割合が増加するため、幅の狭い成分の強度 I_N が大きくなる。一方、ポジトロニウムの化学反応が生じると、*p*-Ps の代わりに陽電子がポジトロニウム化合物などから消滅するため、 I_N は減少する。ただし、*p*-Ps の消滅速度が大きいため、 I_N の顕著な変化は、スピン転換剤などの濃度が十分高い場合のみ現れる。 I_N は、ポジトロニウムの形成阻害によっても、減少する。

消滅 γ 線のドップラー広がり、ドップラー広がりの程度が小さい *p*-Ps に最も大きく影響される。このため、S パラメーター（二光子消滅 γ 線ピーク全体のカウント数

に対する中心付近のカウント数の割合）は、ポジトロニウムのスピン転換によって *p*-Ps の消滅が増加すると大きくなり、ポジトロニウムの化学反応やポジトロニウムの形成阻害によって *p*-Ps の寄与が減少すると逆に低下する。

3. 溶媒中のポジトロニウムのピックオフ消滅とバブルモデル

1957年に Ferrell⁹⁾ は、液体ヘリウム（4.2 K, 1 気圧）中の非常に長い *o*-Ps 寿命 (91 ± 5 ns) を説明するために、ポジトロニウム自身が周囲の溶媒分子を押しつけて空孔（バブル）を形成しているとするバブルモデルを提案した。物質中で局在化したポジトロニウムが安定に存在するためには、ポジトロニウムが存在できる十分な空間が必要である。簡単にするために、ポジトロニウムを質量 $2m$ (m は電子の質量) の単一粒子とみなし、ポジトロニウムの周囲の空間を高さが無限大で半径 r の球対称井戸型ポテンシャルで近似すると、ポジトロニウムのゼロ点エネルギー E_{Ps} は、

$$E_{\text{Ps}} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{4mr^2} = \frac{0.19}{r[\text{nm}]^2} [\text{eV}] \quad (1)$$

となる。この式で、 $r = 0.167$ nm とすると、 $E_{\text{Ps}} = 6.8$ eV となり、ゼロ点エネルギーが真空中のポジトロニウムのイオン化エネルギーと等しくなってしまう。つまり、半径が 0.167 nm より小さな空間では、陽電子と電子は結合できず、ポジトロニウムとして存在できないことになる（きわめて単純化したモデルに基づいたあくまで定性的な議論である）。液体中に半径 r の空孔を形成するのに必要なエネルギーは、液体の表面張力を σ とすると、 $4\pi\sigma r^2$ で与えられる。Ferrell は、表面張力が小さい液体ヘリウム中では、*o*-Ps は自分自身でヘリウム分子を押しつけて大きな空孔（バブル）を形成した後、バブル内に存在するヘリウムの飽和蒸気の電子との相互作用によってのみ消滅するため寿命が長くなると考えた。

水やアルコールなどの液体中の *o*-Ps のピックオフ消滅については、かなりの期間、定量的な議論が行われなかった。大気中に置かれた液体には酸素が溶解しており、溶存酸素と *o*-Ps の反応により寿命が短縮されることが認識されておらず、正しいピックオフ消滅寿命が知られていなかったためである（水については酸素の溶解度が低いので、脱気しなくてもほぼ正しい *o*-Ps のピックオフ消滅寿命が得られる）。1960年代半ばになってから、脱気した数多くの液体の *o*-Ps の寿命データが測定され¹⁰⁻¹²⁾、ピックオフ消滅寿命の定量的な議論が可能になった。その結果、溶媒中の *o*-Ps のピックオフ消滅がバブルモデルで説明できることが明らかされた¹³⁾。

バブルを上記の球対称井戸型ポテンシャルで表し、ポジトロニウムを質量 $2m$ の単一粒子とみなせば、バブルの

平衡条件は、

$$\frac{dE_{\text{total}}}{dr} = \frac{d}{dr} (4\pi\sigma r^2 + E_{\text{Ps}}) = \frac{d}{dr} \left(4\pi\sigma r^2 + \frac{\pi^2 \hbar^2}{4mr^2} \right) = 0 \quad (2)$$

となる。ここで、 E_{total} はバブルの全エネルギー、 $4\pi\sigma r^2$ は、上で述べたように、空孔の形成エネルギーである。この条件から、平衡状態のバブルの半径 R は、

$$R = \left(\frac{\pi \hbar^2}{16m\sigma} \right)^{\frac{1}{4}} = 1.25 \left(\frac{1}{\sigma [10^{-3} \text{N m}^{-1}]} \right)^{\frac{1}{4}} \text{ [nm]} \quad (3)$$

となる⁹⁾。ポジトロニウムが空孔表面の電子とピックアップ消滅し、表面付近の電子密度が液体の種類によらず一定であるとすれば、*o*-Ps の寿命はバブルの大きさのみによって決まることになる。図 1 は、溶媒として用いられる種々の液体中の *o*-Ps の平均寿命と溶媒の表面張力の関係を示したものであるが、バブルモデルから予想されるように、*o*-Ps 寿命は表面張力とよく相関し、表面張力の小さい溶媒ほど長くなっている。有機溶媒中のポジトロニウムのバブルの半径は、0.5 nm 程度である。液体に圧力を加えると、*o*-Ps の寿命が短くなるが、これは単にバ

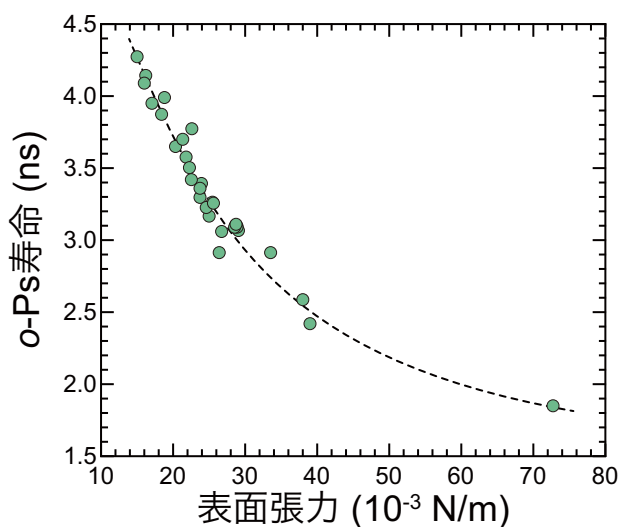


図 1 酸素の影響を除去するために脱気した種々の溶媒 (水, シキロヘキサン, ベンゼンなどの炭化水素類, メタノール, エタノールなどのアルコール類, ジエチルエーテル, テトラヒドロフランなどのエーテル, ピリジン, ヘキサフルオロベンゼン) の *o*-Ps の平均寿命と溶媒の表面張力。図中の曲線は大体の傾向を示したもので、理論モデルに基づいたものではない。多くの液体についての *o*-Ps の平均寿命と表面張力の相関は、Gray らの *o*-Ps 寿命測定値¹²⁾ に基づいて、Tao によって見出された¹³⁾。この図は、筆者のデータを用いてプロットしたもの¹⁴⁾。

ブルが押しつぶされて小さくなる効果による。

4. ポジトロニウムのクエンチング

4.1 ポジトロニウム化合物形成

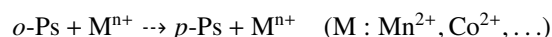
Bell と Graham による系統的な研究²⁾ からほどなくして、液体ベンゼンに安定ラジカルであるジフェニルピクリルヒドラジル (DPPH) を加えた溶液の実験が Berko と Zhuchelli によって行われ、DPPH 添加により、*o*-Ps の平均寿命が短くなることを見出された¹⁵⁾。当初、DPPH の不対電子によりポジトロニウムのスピン転換が生じると考えられたが、de Zafra による二光子 γ 線の角度相関測定において、DPPH 添加により狭い成分の強度が低下したことから、スピン転換に代わって、次のようなポジトロニウム化合物形成反応が提案された^{16,17)}。



ポジトロニウム化合物を形成する分子はいずれも電子受容体であり、その代表例は、シアノ基やニトロ基などの電子吸引性の官能基で置換されたベンゼンである¹⁸⁾。DPPH は化学構造にベンゼン環を含んでいるが、このベンゼン環は三つのニトロ基で置換されているため、強い電子受容体である。これらの化合物においては、いわゆるメソメリー効果あるいは共鳴効果によって、置換基に電子が強く引き寄せられる結果、分子内に電荷の偏りを生じている。その結果、ポジトロニウム内の陽電子と電子は、それぞれ、負の電荷および正の電荷をもつ個所に引き付けられ、ポジトロニウム化合物が形成すると考えられている¹⁹⁾。芳香族化合物以外の代表的なポジトロニウム化合物形成剤は、ヨウ素 (I_2) である^{20,21)}。酸素 (O_2) は、気体中では、ポジトロニウムのスピン転換を生じるが、液体中ではポジトロニウム化合物を形成する。

4.2 ポジトロニウムのスピン転換

1958 年に、Green と Bell は常磁性イオンがポジトロニウムのスピン転換を起こすのではないかと考え、種々の鉄族金属イオンおよび希土類イオンなどを含む水溶液の陽電子寿命測定を行い、*o*-Ps 寿命の短縮を観測した²²⁾。その後、 Mn^{2+} , Co^{2+} 水溶液の二光子角度相関測定が de Zafra によって行われ、幅の狭い成分の相対強度 I_N が増加することから、少なくともこれら二つのイオンは、スピン転換剤であることが確かめられた¹⁶⁾。



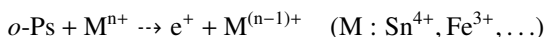
スピン転換を起こすのは、不対電子をもつ常磁性イオンあるいはフリーラジカルで、電子交換 (electron exchange) によって生じることが Ferrell によって示された¹⁷⁾。ポジトロニウムの電子が不対電子と電子交換した場合、3/4

は *o*-Ps, 残りの 1/4 が *p*-Ps となる. このため, *p*-Ps から *o*-Ps にスピン転換する速度は, *o*-Ps が *p*-Ps にスピン転換する速度に比べて三倍大きくなる.

スピン転換を生じる代表的な金属イオンは, Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} である²³⁾. また, 安定ラジカルである HTEMPO (4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル) は, 化学構造が DPPH と異なり, 強い電子受容体でないため, メタノール溶液でポジトロニウムをスピン転換する²⁴⁾. 特殊な場合として, 液体アンモニアにリチウムを溶解した際に生成する溶媒和電子がポジトロニウムスピン転換剤として作用する²⁵⁾.

4.3 ポジトロニウムの酸化反応

1958 年の Green と Bell による実験では, 不対電子をもたない Sb^{3+} (SbO^+) イオンでも *o*-Ps の寿命の短縮が観測され, スピン転換のみによるポジトロニウムのクエンチングという解釈に疑問が残った. McGervey らは^{26,27)}, ポジトロニウムから酸化性のイオンによって電子が奪われる可能性を考え, いつくかの反磁性イオン水溶液について実験を行った. その結果, Sn^{4+} や Hg^{2+} など標準酸化還元電位 (E^0) が高いイオンを含む水溶液において, *o*-Ps の寿命が短縮されることを見出した.



その後の Trumpy による二光子消滅 γ 線角度相関測定において, $E^0 > 0$ V のイオンが幅の狭い成分の相対強度を減少させることがわかり²³⁾, これらのイオンが実際にポジトロニウム酸化剤として作用することが明らかとなった. Green と Bell の実験で疑問となっていた Sb^{3+} (SbO^+) ($E^0 > 0$ V) も, 幅の狭い成分を減少させることから, ポジトロニウム酸化剤であることが明らかとなった.

ポジトロニウムをスピン転換させるのは, 不対電子をもっている常磁性イオンやラジカルであるが, 十分な酸化力をもったイオンやラジカルであれば, 磁性に関係なく, ポジトロニウムを酸化する. たとえば, 常磁性イオンであるとともに酸化剤でもある Fe^{3+} と Cu^{2+} による *o*-Ps 寿命の短縮は, 当初, ポジトロニウムのスピン転換によると考えられていたが, 酸化反応によることが明らかにされた^{19,23)}.

5. ポジトロニウムクエンチングの反応速度式

5.1 ポジトロニウム化合物形成, 酸化反応

ポジトロニウムの化合物形成と酸化反応は, 本質的に同じ関係式で記述される. 溶質濃度を $[M]$ とする. ポジトロニウムが生成してから経過時間を t とし, この時点で存在する *o*-Ps, ポジトロニウム化合物, 酸化反応で生成した溶媒中の陽電子の数をそれぞれ $[o\text{-Ps}]$, $[PsM]$, $[e^+]$, *o*-Ps のピックアップ消滅速度を λ_p , 反応生成物であるポジ

トロニウム化合物および溶媒中の陽電子の消滅速度をそれぞれ λ_{PsM} , λ_{e^+} で表す. また, ポジトロニウムの反応速度定数を k とする.

o-Ps の消失を示す速度式は,

$$\frac{d[o\text{-Ps}]}{dt} = -(\lambda_p + k[M])[o\text{-Ps}] \quad (4)$$

とかけるので, 最初に存在する *o*-Ps 数を $[o\text{-Ps}]_0$ とすれば,

$$[o\text{-Ps}] = [o\text{-Ps}]_0 e^{-(\lambda_p + k[M])t} \quad (5)$$

となる. 一方, 化合物形成反応で生成するポジトロニウム化合物, および酸化反応で生成する陽電子の速度式は,

$$\frac{d[PsM]}{dt} = k[M][o\text{-Ps}] - \lambda_{PsM}[PsM] \quad (6)$$

$$\frac{d[e^+]}{dt} = k[M][o\text{-Ps}] - \lambda_{e^+}[e^+] \quad (7)$$

となる. それぞれ, 右辺の最初の項は, *o*-Ps が反応して生成物 (ポジトロニウム化合物あるいは陽電子) が生じる過程を, 第二項は, ポジトロニウム化合物あるいは生成した陽電子が消失する過程を示している. ポジトロニウム形成時には, 生成物が存在しないという条件で, これらを解けば,

$$[PsM] = \frac{k[M][o\text{-Ps}]_0}{\lambda_{PsM} - (\lambda_p + k[M])} \left\{ e^{-(\lambda_p + k[M])t} - e^{-\lambda_{PsM}t} \right\} \quad (8)$$

$$[e^+] = \frac{k[M][o\text{-Ps}]_0}{\lambda_{e^+} - (\lambda_p + k[M])} \left\{ e^{-(\lambda_p + k[M])t} - e^{-\lambda_{e^+}t} \right\} \quad (9)$$

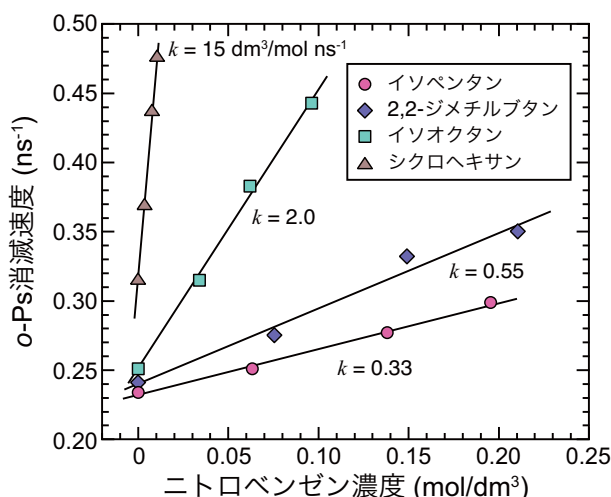


図 2 種々の溶媒にニトロベンゼンを溶解した溶液の *o*-Ps 消滅速度 $\lambda_{o\text{-Ps}}$ のニトロベンゼン濃度依存性¹⁴⁾. 直線の傾きから求めた反応速度定数 (k) を図中に示している.

が得られる。したがって、長寿命成分の消滅速度 $\lambda_{o\text{-Ps}}$ は、

$$\lambda_{o\text{-Ps}} = \frac{1}{\tau_{o\text{-Ps}}} = \lambda_p + k[M] \quad (10)$$

となる。図2は、種々のニトロベンゼン溶液の *o*-Ps 消滅速度 $\lambda_{o\text{-Ps}}$ のニトロベンゼン濃度依存性の実験データである¹⁴⁾。 $\lambda_{o\text{-Ps}}$ が溶質濃度とともに直線的に増加し、変化の傾きが反応速度定数を与えることがわかる。長寿命成分の相対強度は、

$$I_{o\text{-Ps}} = \frac{\lambda_{p\text{SM}} - \lambda_p}{\lambda_{p\text{SM}} - (\lambda_p + k[M])} [o\text{-Ps}]_0 \quad (11)$$

$$I_{o\text{-Ps}} = \frac{\lambda_{e^+} - \lambda_p}{\lambda_{e^+} - (\lambda_p + k[M])} [o\text{-Ps}]_0 \quad (12)$$

となるので、溶質濃度が増加するにつれ、仮に溶質がポジトロニウム収率に全く影響を与えない場合でも、 $I_{o\text{-Ps}}$ は、次第に大きくなる。²⁷⁾

5.2 ポジトロニウムのスピン転換

スピン転換の場合の速度式は次の形で示される。

$$\frac{d[o\text{-Ps}]}{dt} = -(\lambda_p + k_{\text{conv}}[M])[o\text{-Ps}] + 3k_{\text{conv}}[M][p\text{-Ps}] \quad (13)$$

$$\frac{d[p\text{-Ps}]}{dt} = k_{\text{conv}}[M][o\text{-Ps}] - (\lambda_{p\text{-Ps}} + 3k_{\text{conv}}[M])[p\text{-Ps}] \quad (14)$$

ここで、 $[p\text{-Ps}]$ は、経過時間 t に存在する *p*-Ps の数、 $\lambda_{p\text{-Ps}}$ は、 *p*-Ps の固有消滅速度 ($= 1/(0.125 \text{ ns}) = 8 \text{ ns}^{-1}$)、 k_{conv} は *o*-Ps が *p*-Ps にスピン転換する速度定数である。上の式の右辺の第一項は、 *o*-Ps がピックオフ消滅およびスピン転換により消失する過程を、第二項は *p*-Ps のスピン転換により *o*-Ps が生成する過程を示している。下の式の右辺の第一項は *o*-Ps のスピン転換による *p*-Ps の生成を、第二項は *p*-Ps の自己消滅およびスピン転換による消失を、それぞれ、示している。なお、液体中の *p*-Ps の自己消滅速度は固有消滅速度より若干小さくなるが、この効果と *p*-Ps のピックオフ消滅の影響がほぼ打ち消しあうことから、 *p*-Ps は固有消滅速度 (8 ns^{-1}) で消滅すると仮定している。

上記の速度方程式を解けば、 $[o\text{-Ps}]$ および $[p\text{-Ps}]$ が二つの指数関数 $e^{-\lambda_1 t}$ と $e^{-\lambda_2 t}$ ($\lambda_1 > \lambda_2$) の和となることがわかる。ただし、

$$\lambda_{1,2} = \alpha \pm \sqrt{\alpha^2 - \beta^2} \quad (15)$$

$$2\alpha = 4k_{\text{conv}}[M] + \lambda_p + \lambda_{p\text{-Ps}} \quad (16)$$

$$\beta^2 = k_{\text{conv}}[M]\lambda_{p\text{-Ps}} + 3k_{\text{conv}}[M]\lambda_p + \lambda_{p\text{-Ps}}\lambda_p \quad (17)$$

である^{3,4)}。この場合、長寿命成分の消滅速度 λ_2 は溶質濃度 $[M]$ の増加により直線的な変化にはならない。ただし、 *p*-Ps の固有消滅速度 $\lambda_{p\text{-Ps}}$ がスピン転換速度 $3k_{\text{conv}}[M]$ に

比べてはるかに大きい場合は、

$$\lambda_{o\text{-Ps}} = \frac{1}{\tau_{o\text{-Ps}}} = \lambda_p + k_{\text{conv}}[M] \quad (18)$$

となり、長寿命成分の消滅速度 $\lambda_{o\text{-Ps}}$ は溶質濃度に対して直線的に増加する。

6. ポジトロニウムの形成阻害と形成機構

6.1 ポジトロニウムの形成阻害

Bell と Graham による液体およびアモルファス固体におけるポジトロニウム生成の発見²⁾ 直後は、凝縮相中の *o*-Ps 相対強度 $I_{o\text{-Ps}}$ はほぼ一定 ($\sim 30\%$) であると言われていたが、これは単に研究された物質の種類が限られていたためであることがすぐに明らかになった。たとえば、水に硝酸イオン NO_3^- を添加すると、 *o*-Ps による長寿命成分の相対強度 $I_{o\text{-Ps}}$ が急激に減少することが、Green と Bell によって、報告された²⁹⁾。さらに、 NO_3^- は二光子角度相関曲線の幅の狭い成分を低下させることが Trumpy によって示された²³⁾。陽電子寿命スペクトルにおいて、長寿命成分の平均寿命が変化しないことから、 NO_3^- はポジトロニウムの生成を妨害するが、熱化してバブルを形成したポジトロニウムの消滅には影響しない。この現象は、ポジトロニウムの形成阻害 (inhibition of positronium formation) と呼ばれる。

一方、de Zafra は、DPPH のベンゼン溶液に関する二光子 γ 線角度相関測定において、フリーラジカルはポジトロニウムのスピン転換を引き起こすという予想に反して幅の狭い成分の強度が減少したことから、実験に用いた DPPH に含まれていた不純物であるクロロホルムの影響を調べ、低濃度クロロホルム添加による狭い成分の強度の減少を観測した¹⁶⁾。クロロホルムのベンゼン溶液の陽電子寿命測定では、 *o*-Ps による長寿命成分の寿命は変化せず、相対強度のみが減少したことから、クロロホルムもまたポジトロニウムの形成阻害作用を有することが明らかとなった (不純物の効果を考慮しても、実験結果が説明できなかったことから、上で述べたように、DPPH はスピン転換剤ではなく、ポジトロニウム化合物形成剤であることが明らかとなった^{16,17)})。

Green と Bell²⁹⁾ は、ポジトロニウム形成の詳しい機構にはふれず、陽電子が硝酸イオン NO_3^- によって捕獲されてしまうため、ポジトロニウムの生成率が減少するのではないかと考察した。クロロホルムについても、同様の可能性が示唆された¹⁶⁾。ポジトロニウム生成が一定速度 (ピコ秒程度の時間スケールと考えられている) で生じ、ポジトロニウム生成阻害過程の速度が溶質濃度 $[M]$ に比例するとみなせば、

$$f_{\text{Ps}} = f_{o\text{-Ps}}^0 \left(\frac{1}{1 + \kappa[M]} \right) \quad (19)$$

の関係が得られる。ここで、 f_{o-Ps}^0 は、溶質を含まない溶媒中のポジトロニウム収率である。また、 κ は、ポジトロニウム生成速度に対する生成阻害過程の速度定数の比に相当し、値が大きいほど、ポジトロニウム生成阻害効果が強いことを意味する。 κ はポジトロニウム形成阻害定数と呼ばれている。Bell と Graham は、水溶液中の硝酸イオンについて、 $\kappa = 4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ と報告している（つまり、 NO_3^- 濃度 0.25 mol dm^{-3} で、水のポジトロニウム生成は半減する）。

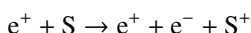
しかしながら、硝酸イオンと同様のポジトロニウム形成阻害が塩化物イオン (Cl^-)、硫酸イオン (SO_4^{2-})、水酸化物イオン (OH^-) などの陰イオンの水溶液でみられなかったことから、陽電子捕獲によるポジトロニウム形成阻害という説明が疑問視された（このうち、 Cl^- は陽電子を捕獲することが理論的にわかっている^{30,31)}）。その後、水溶液中の種々のイオンや有機溶媒中の電子受容体（これには、多くのポジトロニウム酸化剤や化合物形成剤が含まれる）によるポジトロニウム形成阻害が見出され、ポジトロニウム形成機構に基づいた考察が行われるようになった。初期には、Ore モデルによる説明が、その後、スパー反応モデルによる説明が試みられた。以下でこれらの二つのモデルの基本概念と関連するいくつかの実験結果を述べるが、Ore 過程とスパー過程は相補的であるという見解³²⁾ や拡張された概念を用いれば、どちらのモデルでも定性的な説明は可能という意見もある³³⁾。ここで述べるのは、あくまで、きわめて単純化したポジトロニウム形成過程を仮定した上での説明である。

6.2 Ore モデル

気体中のポジトロニウムの形成について Ore によって考察され⁵⁾、その後凝縮系へ拡張されたモデルである^{23,34)}。陽電子の運動エネルギーを E_{e^+} 、液体分子のイオン化エネルギーを ε_{ion} 、第一励起エネルギーを ε_{ex} とし、ポジトロニウムの結合エネルギーを E_{Ps} とする。液体に入射した陽電子は、イオン化や励起によって徐々にエネルギーを失うが、陽電子の運動エネルギーが、

$$E_{e^+} > \varepsilon_{\text{ion}}$$

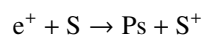
であれば、分子のイオン化が優先的に起こる。溶媒分子を S で表すと、以下の反応式で表される。



この時、仮に電子の引き抜きによってポジトロニウムが形成されたとしても、ポジトロニウムの運動エネルギーが E_{Ps} より大きくなってしまいうため、生成したポジトロニウムは分子との衝突によって、すぐにイオン化されて、陽電子にもどってしまうはずである。陽電子がさらに減速されて、そのエネルギーが、

$$\varepsilon_{\text{ion}} > E_{e^+} > \varepsilon_{\text{ion}} - E_{Ps}$$

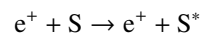
となった場合は、エネルギー収支だけを考えると、以下の電子引き抜き反応が起こる。



この反応により、ポジトロニウムが生成する。陽電子が減速の途中で経過するこの幅 E_{Ps} の範囲を Ore ギャップという。ただし、

$$\varepsilon_{\text{ion}} > E_{e^+} > \varepsilon_{\text{ex}}$$

であれば、上記の電子引き抜きと、分子の励起が競合する。



簡単にするために、イオン化エネルギー以下に減速された陽電子の運動エネルギーが完全に平坦に分布しているとする。仮に、Ore ギャップ内のすべての陽電子が分子を励起せず、ポジトロニウム生成のみを起こすとすれば、ポジトロニウムの収率 f_{Ps} は、

$$f_{Ps} = \frac{E_{Ps}}{\varepsilon_{\text{ion}}} \quad (20)$$

となる。逆に、Ore ギャップ内で $\varepsilon_{\text{ion}} > E_{e^+} > \varepsilon_{\text{ex}}$ の範囲にある陽電子が分子の励起のみを起こすとすれば、

$$f_{Ps} = \frac{\varepsilon_{\text{ex}} - (\varepsilon_{\text{ion}} - E_{Ps})}{\varepsilon_{\text{ex}}} \quad (21)$$

となる。実際には、エネルギーが $\varepsilon_{\text{ion}} > E_{e^+} > \varepsilon_{\text{ex}}$ の範囲にある陽電子は、ポジトロニウム形成と分子の励起によってエネルギーを失いポジトロニウムを形成できなくなる過程が競合するので、

$$\frac{E_{Ps}}{\varepsilon_{\text{ion}}} > f_{Ps} > \frac{\varepsilon_{\text{ex}} - (\varepsilon_{\text{ion}} - E_{Ps})}{\varepsilon_{\text{ex}}} \quad (22)$$

という関係が得られる。ただし、凝縮物質については、ポジトロニウムの結合エネルギー E_{Ps} が低下していること、陽電子、電子のエネルギー準位が真空中とは異なっていることを考慮する必要がある³⁴⁾。

水溶液中のポジトロニウム形成阻害を説明するために、Trumpy は溶媒分子と溶質イオンの励起・イオン化特性の違いに注目した²³⁾。つまり、溶質の Ore ギャップが溶媒分子に比べて狭い場合、ポジトロニウムの収率が低下するという考えである。しかしながら、硝酸イオンについて述べたように、多くの場合、ポジトロニウム形成阻害は、陽電子が減速する際、溶質との衝突がほとんど起こらない低濃度で発現する。このため、Ore ギャップの変化ではなく、過剰エネルギーをもったホットポジトロニウムに注目した考察が行われるようになった。

Ore ギャップ内で生成したポジトロニウムは、生成直後は、最大 E_{Ps} までの運動エネルギーをもっている。このようなポジトロニウム（ホットポジトロニウム）が極めて短時間のうちに添加物と反応して消失してしまえば、ポ

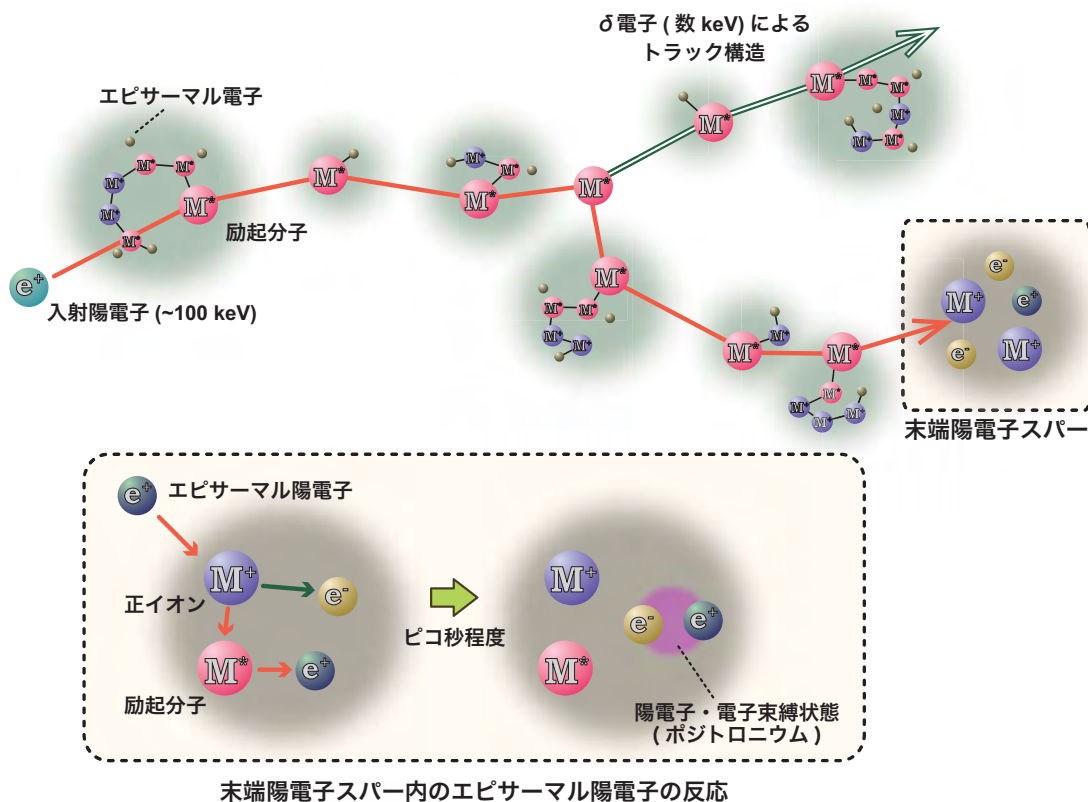
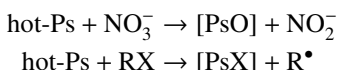


図3 エネルギーをもった陽電子が液体中で減速する際の主な過程とスパーを示した模式図。

ジトロニウムとして観測される陽電子が減少する。たとえば、硝酸イオンおよびハロゲン化物RX (X: Cl, Br, I) について、次のようなホットポジトロニウム反応、



が提案された^{35,36)}。上記の反応を逃れたポジトロニウムは、そのままピックオフ消滅するため、*o*-Psの寿命は変化しない。ある種の金属イオンを含む水溶液やハロゲン化物を含む有機溶液では、添加物の濃度の増加とともにポジトロニウムの生成量が減少するが、ポジトロニウム生成は完全には抑制されず、添加物に特有の値で飽和する(ポジトロニウムの部分的形成阻害)。この現象は、ホットポジトロニウム反応に、エネルギーのしきい値があり、このしきい値以下のエネルギーで生成したポジトロニウムは溶質と反応できないとして説明された。この場合、ポジトロニウム収率の溶質依存性は、

$$f_{\text{Ps}} = (f_{o\text{-Ps}}^0 - f_{o\text{-Ps}}^{\text{sat}}) \left(\frac{1}{1 + \kappa[\text{M}]} \right) + f_{o\text{-Ps}}^{\text{sat}} \quad (23)$$

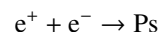
と記述される。 $f_{o\text{-Ps}}^{\text{sat}}$ は溶質濃度を高くした時のポジトロニウム収率の限界値であり、 $f_{o\text{-Ps}}^{\text{sat}}/f_{o\text{-Ps}}^0$ がしきい値以下の

エネルギーで生成したホットポジトロニウムの割合に相当する³⁷⁾。

6.3 スパー反応モデル

液体に打ち込まれた高エネルギー陽電子は、イオン化によって急速にエネルギーを失う。多くの場合、一回のイオン化で数10 eVのエネルギーが失われ、陽電子の飛跡に沿って、いくつかのイオン・電子対を含む数nm程度の領域(スパー)が形成される。イオン化で数keVのエネルギーが失われる場合もあり、 δ 電子と呼ばれる二次電子が生成する。 δ 電子は自分自身で周囲の分子をイオン化し、陽電子の飛跡から枝分かれしたスパーを形成する。陽電子はしだいに減速され、最終的に、10 nm程度の末端スパー(ブロッブ)の内部で停止する(図3)⁷⁾。

1974年、Mogensenは、末端スパー内で減速された陽電子が、陽電子自身のイオン化によって生成した周囲の電子の一つと結合することにより、ポジトロニウムを形成するというスパー反応モデルを提案した(図3)⁶⁾。

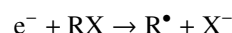


それまでは、スパー内での陽電子と電子の結合によるポジトロニウム形成は、イオンと電子の再結合に比べてはる

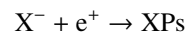
かに起こりにくく、無視できると考えられていた³⁵⁾。末端スパー内で陽電子と電子が結合する上記の反応は、イオンと電子の再結合、スパーからの陽電子の脱出、電子や陽電子の捕獲など種々の過程と競合する。このため、ポジトロニウム形成はさまざまな要因によって影響される。たとえば、陽電子や電子の移動度が大きい非極性溶媒³⁸⁾に数 10 keV cm^{-1} の静電界を印加すると、スパー内での陽電子と電子の結合が妨げられ、ポジトロニウム生成が低下する^{39,40)}。また、スパー内で陽電子が捕獲されたり、陽電子や電子が溶媒和すると、これらの粒子の移動度の低下およびクーロン引力の遮蔽により、ポジトロニウム生成は減少すると予想される⁶⁾。実際、分子の双極子モーメントが大きく陽電子捕獲⁴¹⁾や溶媒和が起こりやすい液体ほど、図4に示すように、ポジトロニウム収率は低い⁴²⁾。炭化水素にアルコールを添加するとポジトロニウム収率が低下する^{43,44)}が、これは、アルコール分子クラスターへの陽電子や電子の溶媒和の影響とされている。

有機溶媒にハロゲン化炭化水素 RX (X: Cl, Br, I) を添加すると、 RX はスパー電子を解離的に捕獲して、ハロゲ

ン化物イオンを生成する。

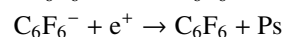
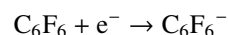


生成したハロゲン化物イオンは陽電子を捕獲して、ポジトロニウム化合物を生成する。



結果として、ポジトロニウム形成に関与していた一部の電子が陽電子と結合できなくなり、ポジトロニウム生成が阻害される^{45,46)}。

ハロゲン化物 RX (X: Cl, Br, I) によってポジトロニウム生成が減少している溶液に、ヘキサフルオロベンゼン C_6F_6 などの電子捕捉剤を添加すると、ポジトロニウムの反形成阻害 (anti-inhibition of positronium formation) と呼ばれる現象によりポジトロニウム生成が復活する^{46,47)}。 C_6F_6 は、ハロゲン化物によって奪われていた一部のスパー電子を非解離的に捕捉して、陰イオン C_6F_6^- となる。陽電子は C_6F_6^- から電子を引き抜き、ポジトロニウムを形成する。結果として、ハロゲン化物により阻害されていたポジトロニウム形成が回復する。



ポジトロニウムの反形成阻害剤を有機溶媒に添加すると、多くの場合、ポジトロニウム形成が増加する。反形成阻害剤に電子が付着したイオンを介したポジトロニウム形成が純溶媒中と比べてより起こりやすい場合に生じる。

水溶液中の各種イオンによるポジトロニウム形成阻害に関する研究も多く行われている。ポジトロニウム形成阻害定数 κ がイオンの水和電子に対する反応性よりもむしろ水和電子の生成を阻害する能力と関連していることから、ポジトロニウムは主に水和前のドライ電子によって生成すると考えられている⁴⁸⁻⁵¹⁾。しかしながら、ポジトロニウム形成阻害機構の詳細については、種々の見解があり、決着していない。たとえば、硝酸イオンのポジトロニウム形成阻害は、近年、電子捕捉に関連付けられることが多かったが、最近、エピソード陽電子の捕獲も考慮した方が実験データとの一致がよくなるとの発表がある⁵²⁾。60年以上前の Green と Bell の仮説を再評価する必要があるのかもしれない。

謝 辞

本入門講座の執筆に際して、千葉大学 藤浪 眞紀教授、産業技術総合研究所 平田 浩一博士、伊藤 賢志博士から種々の有益な意見をいただいた。上記諸氏に感謝する。

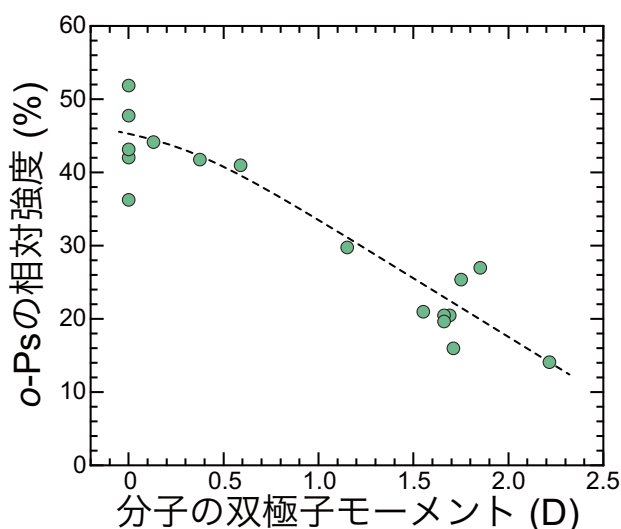


図4 酸素の影響を除去するために脱気した種々の溶媒（水、シクロヘキサン、ベンゼンなどの炭化水素類、メタノール、エタノールなどのアルコール類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル、ピリジン、ヘキサフルオロベンゼン）の $o\text{-Ps}$ 相対強度 $I_{o\text{-Ps}}$ と分子の双極子モーメントの相関⁴¹⁾。一部の対称な構造の分子については、双極子モーメント D をゼロと仮定している。図中の曲線は大体の傾向を示したもので、理論モデルに基づいたものではない。 D (デバイ) は電気双極子モーメントの単位で、 1 D はおよそ $3.33564 \times 10^{-30} \text{ C m}$ に相当する。

参考文献

- 1) M. Deutsch: Phys. Rev. **82** (1951) 455.
- 2) R. E. Bell: R. L. Graham, Phys. Rev. **90** (1953) 644.
- 3) R. L. Garwin: Phys. Rev. **91** (1953) 1571.
- 4) W. R. Dixon, L. E. H. Trainor: Phys. Rev. **97** (1955) 733.
- 5) A. Ore: Årbok /Universitetet i Bergen. Naturvitenskapelig rekke 1949:9, Bergen, 1950.
- 6) O. E. Mogensen: J. Chem. Phys. **60** (1974) 998.
- 7) O. E. Mogensen: Positron Annihilation in Chemistry, Springer Series in Chemical Physics 58, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1995.
- 8) Y. C. Jean, P. E. Mallon, D. M. Schrader, eds. Principles and Applications of Positron & Positronium Chemistry, World Scientific, New Jersey, London, Singapore, Hong Kong, 2003.
- 9) R. A. Ferrell: Phys. Rev. **108** (1957) 167.
- 10) J. Lee, G. J. Celitans: J. Chem. Phys. **42** (1965) 437.
- 11) J. Lee, G. J. Celitans: J. Chem. Phys. **44** (1966) 2506.
- 12) P. R. Gray, C. F. Cook, G. P. Sturm: J. Chem. Phys. **48** (1968) 1145.
- 13) S. J. Tao: J. Chem. Phys. **56** (1972) 5499.
- 14) Y. Kobayashi: J. Chem. Soc. Faraday Trans. **87** (1991) 3641.
- 15) S. Berko: A. J. Zuchelli, Phys. Rev. **102** (1956) 724.
- 16) R. L. de Zafra: Phys. Rev. **113** (1959) 1547.
- 17) R. A. Ferrell: Phys. Rev. **110** (1958) 1355.
- 18) W. J. Madia, A. L. Nichols, H. J. Ache: J. Am. Chem. Soc. **97** (1975) 5041.
- 19) D. M. Schrader, C. M. Wang: J. Phys. Chem. **80** (1976) 2507.
- 20) C. R. Hatcher, W. E. Millett: Phys. Rev. **112** (1958) 1924.
- 21) S. J. Tao: J. Chem. Phys. **52** (1970) 752.
- 22) A. Green, R. E. Bell: Can. J. Phys. **36** (1958) 1684.
- 23) G. Trumpy: Phys. Rev. **118** (1960) 668.
- 24) U. Lauff, K. Maier, J. Major, A. Seeger, H. Stoll, P. Wesolowski, M. Koch: Acta. Phys. Polonica A **83** (1993) 349.
- 25) A. Bisi, L. Bosi, E. Lazzarini, L. Zappa: J. Chem. Phys. **63** (1975) 5087.
- 26) J. McGervey, S. DeBenedetti: Phys. Rev. **114** (1959) 495.
- 27) J. D. McGervey, H. Horstman, S. DeBenedetti: Phys. Rev. **124** (1961) 1113.
- 28) H. Horstman: J. Inorg. Nucl. Chem. **27** (1965) 1191.
- 29) R. E. Green, R. E. Bell: Can. J. Phys. **35** (1957) 398.
- 30) L. Simons: Phys. Rev. **90** (1953) 165.
- 31) D. M. Schrader, T. Yoshida, K. Iguchi: Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 3281.
- 32) S. J. Tao: Appl. Phys. **10** (1976) 67.
- 33) B. Djermouni, H. J. Ache: J. Phys. Chem. **82** (1978) 2378.
- 34) R. A. Ferrell: Rev. Modern Phys. **28** (1956) 308.
- 35) S. J. Tao, J. H. Green: J. Chem. Soc. (A) (1968) 408.
- 36) S. J. Tao, J. H. Green: J. Phys. Chem. **73** (1969) 882.
- 37) L. J. Bartal, J. Blair Nicholas, H. J. Ache: J. Phys. Chem. **76** (1972) 1124.
- 38) C. L. Wang, Y. Kobayashi, K. Hirata, Radiat. Phys. Chem. **58** (2000) 451.
- 39) O. A. Anisimov, A. M. Raitsimring, Yu. N. Molin: Pis'ma v Zhurnal Eksperimental'noi i Teoreticheskoi Fiziki, **22** (1975) 197. 英訳 O. A. Anisimov, A. M. Raitsimring, Yu. N. Molin: JETP Lett. **22** (1975) 91.
- 40) C. L. Wang, K. Hirata, J. Kawahara, Y. Kobayashi: Phys. Rev. **58** (1998) 14864.
- 41) M. Tachikawa, R. J. Beunker, M. Kimura: J. Chem. Phys. **119** (2003) 5005.
- 42) K. Hirata, Y. Kobayashi: Bull. Chem. Soc. Jpn. **72** (1999) 2379.
- 43) P. Jansen, O. E. Mogensen: Chem. Phys. **25** (1977) 75.
- 44) V. M. Byakov, V. L. Bugaenko, V. I. Grafutin, O. V. Koldaeva, E. V. Minaichev, Yu. V. Obukhov: Kimiya Vysokikh Energii **12** (1978) 412.
- 45) T. Hirade, O. E. Mogensen: Chem. Phys. **170** (1993) 249.
- 46) O. A. Anisimov, Yu. N. Molin: Khimiya Vysokikh Energii **9** (1975) 539.
- 47) Y. Ito, Y. Tabata: Radiat. Phys. Chem. **15** (1980) 329.
- 48) M. Eldrup, V. P. Shantarovich, O. E. Mogensen: Chem. Phys. **11** (1975) 129.
- 49) V. M. Byakov, V. I. Gol'danskii, V. P. Shantarovich: Doklady Akademii Nauk SSSR **219** (1974) 633.
- 50) V. M. Byakov: Int. J. Radiat. Phys. Chem. **8** (1976) 283.
- 51) J. Ch. Abbe, G. Duplatre A. G. Maddock, J. Talamoni, A. Haessler: J. Inorg. Nucl. Chem. **43** (1981) 2603.
- 52) S. V. Stepanov, V. M. Byakov, G. Duplatre, D. S. Zvezhinskiy, P. S. Stepanov, A. G. Zaluzhnyi: J. Phys.: Conf. Ser. **618** (2015) 012003.

(2017年11月20日受付)

著者紹介



小林 慶規: 1976年東京大学工学部卒業, 1981年東京大学大学院工学系研究科修了, 工学博士, 通商産業省工業技術院化学技術研究所, 1997年通商産業省工業技術院物質工学工業技術研究所 研究室長, 2001年–2012年産業技術総合研究所 研究室長, 2002年–2003年東京大学大学院工学系研究科附属原子力工学研究施設 非常勤講師, 2013年–2014年東北大学金属材料研究所附属原子力工学研究施設 非常勤講師, 2016年–早稲田大学理工学術院総合研究所(理工学研究科) 客員上級研究員, 2017年–東京理科大学非常勤講師, 2016年–日本陽電子科学会 会長, 専門分野: 陽電子科学, 放射線化学, 材料分析, 趣味: ランニング, 将棋.