

入門講座

液体中のポジトロニウム 2
Positronium in liquids, Part 2

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: In this second half of this two-part review article on positronium (Ps) in liquids, the reactivity of Ps towards a series of nitrogen-containing molecules in aqueous solutions, solvent and pressure effects on the reactivity of Ps towards nitrobenzene in organic solvents as well as “anomalous” magnetic quenching of Ps in various nitrobenzene solutions are discussed. It is also pointed out that the knowledge obtained for liquids is useful for the proper interpretation of formation and annihilation of Ps in amorphous solids such as inorganic glasses and organic polymers. The article is concluded with a short remark on prospects for future research.

Keywords: positronium, liquids, solutions, quenching, inhibition of positronium formation, solvent effect, pressure effect, magnetic field effect

1. ポジトロニウムへの有機含窒素化合物の反応性

一般に、有機化合物のポジトロニウムに対する反応性は、その電子状態によって変化する。ピラジンなどの含窒素複素環化合物は、酸性水溶液中で水素イオンと結合し、陽イオン（ピラジニウムイオンなど）を生成する。図 1 に示した共鳴構造（極限構造式）からわかるように、これらの陽イオンでは、プロトンに電子が引き付けられ、芳香環内の電子状態が変化する。一方、窒素原子が置換基（アミノ基）に含まれているアニリンでは、プロトン化してアニリニウムイオンとなっても芳香環内の電荷分布がそれほど変化しない。

電子状態によるポジトロニウムに対する反応性への影響を調べるために、種々の含窒素化合物水溶液の陽電子寿命測定を行った^{1,2)}。ピラジンのみを含む水溶液とピラジンと同濃度の塩酸を加えた溶液の陽電子寿命スペクトルから得られた長寿命成分の *o*-Ps 成分の消滅速度 λ_{o-Ps} ($= 1/\tau_{o-Ps}$) と相対強度 I_{o-Ps} の濃度依存性を図 2 に示す。ピラジンを単独で加えた場合、消滅速度 λ_{o-Ps} の変化が小さいのに対し、塩酸を加えた場合、 λ_{o-Ps} が明らかに増大している。この結果は、ピラジンのプロトン化によりポジトロニウムに対する反応性が上昇したことを示唆している。また、相対強度 I_{o-Ps} の変化は、ピラジンおよびピラジニウムイオンがポジトロニウム形成阻害効果を有することを示している。

ポジトロニウムが反応すると、通常、 λ_{o-Ps} は溶質濃度

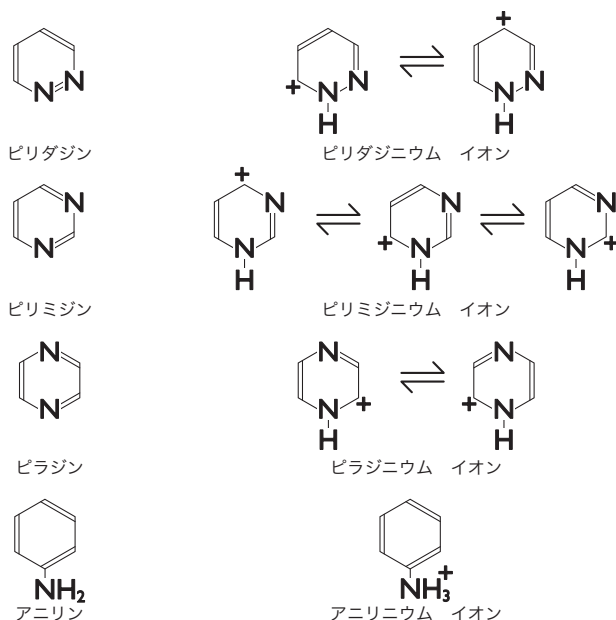
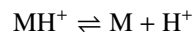


図 1 アニリン、ピラジン、ピリミジン、ピラジンの分子構造とプロトン化で生成するアニリニウムイオン、ピラジニウムイオン、ピリミジニウムイオン、ピラジニウムイオンの共鳴構造（極限構造式）。

の増加とともに直線的に増加するが、図 2 においてピラジンとともに塩酸を添加した場合、曲線的な変化となっている。これは、水溶液中で中性分子とピラジニウムイオンが以下の化学平衡で存在するためである。



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

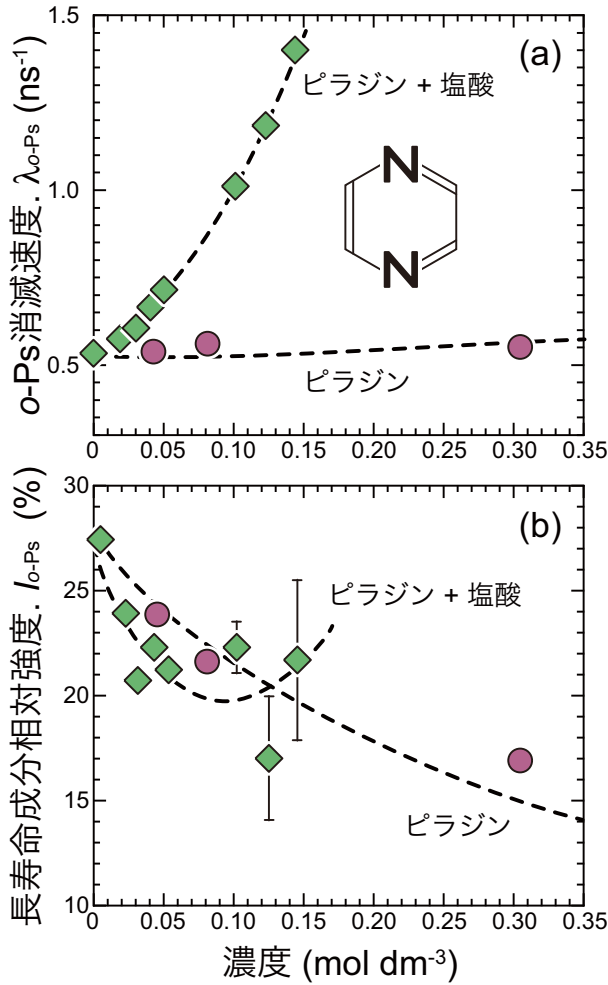


図2 ピラジン水溶液、同濃度のピラジンと塩酸を加えた水溶液の *o*-Ps による長寿命成分の消滅速度と相対強度の濃度依存性。横軸は、ピラジン水溶液についてはピラジン濃度を、ピラジンと塩酸を加えた溶液についてはピラジンおよび塩酸濃度を示している。図中の曲線および直線は、式(1)から式(5)によるフィッティングの結果を示している。フィッティングで得られたピラジンとピラジニウムイオンのポジトロニウム反応速度定数とポジトロニウム形成阻害定数は表1に与えられている。

この場合、酸解離定数を K_a とすると、

$$K_a = \frac{[M][H^+]}{[MH^+]}$$

で表される。ここで、 $[M]$ は中性分子の濃度、 $[MH^+]$ はプロトン化した陽イオンの濃度、 $[H^+]$ は水素イオン濃度である。したがって、化学平衡で存在する中性分子の濃度 $[M]$ とプロトン化した陽イオンの濃度 $[MH^+]$ は、それぞれ

れ、次の式で与えられる。

$$[MH^+] = c_0 - \frac{1}{2} \left\{ (K_a^2 + 4c_0K_a)^{\frac{1}{2}} - K_a \right\} \quad (1)$$

$$[M] = c_0 - [MH^+] = \frac{1}{2} \left\{ (K_a^2 + 4c_0K_a)^{\frac{1}{2}} - K_a \right\} \quad (2)$$

ここで、 c_0 は水に加えた中性分子および塩酸の濃度である。そこで、まず種々の含窒素化合物のみを含む水溶液の *o*-Ps 消滅速度 λ_{o-Ps} の濃度依存性から中性分子 M のポジトロニウムに対する反応速度定数 k_M を求めた。次に、塩酸を含む水溶液中に存在する中性分子の濃度 $[M]$ およびプロトン化された陽イオンの濃度 $[MH^+]$ を酸解離定数 K_a から式(1)と式(2)により求めた。さらに、二種類のポジトロニウム化合物形成剤が存在する場合の *o*-Ps 消滅速度の変化を表す次の関係式を用いて、陽イオン MH^+ の反応速度定数 k_{MH^+} を求めた (λ_p は水中の *o*-Ps のピックアップ消滅速度)。

$$\lambda_{o-Ps} = \lambda_p + k_M[M] + k_{MH^+}[MH^+] \quad (3)$$

ポジトロニウム形成阻害については、ポジトロニウム収率 f_{Ps} が次の式にしたがって減少すると仮定した。

$$f_{Ps} = f_{Ps}^0 \left(\frac{0.15}{1 + 60[\text{mol}^{-1}\text{dm}^3][Cl^-]} + 0.85 \right) \left(\frac{1}{1 + 0.22[\text{mol}^{-1}\text{dm}^3][H^+] + \kappa_M[M] + \kappa_{MH^+}[MH^+]} \right) \quad (4)$$

ここで、 κ_M 、 κ_{MH^+} は、それぞれ中性分子およびプロトン化された陽イオンのポジトロニウム形成阻害定数である。右辺の2番目の因子は塩化物イオンによるポジトロニウム形成阻害(最大15%)を、3番目の因子は水素イオン、中性分子およびプロトン化された陽イオンによるポジトロニウム形成阻害を表している。塩化物イオンによるポジトロニウム形成阻害は水和陽電子の捕捉が原因で³⁾、水素イオンや含窒素分子の場合とは機構が異なると考えられているため、別途考慮している。60 mol⁻¹ dm³ および 0.22 mol⁻¹ dm³ は、それぞれ塩化物イオンと水素イオンのポジトロニウム形成阻害定数の文献値である³⁾。陽電子寿命スペクトルの相対強度 I_{o-Ps} から、ポジトロニウム形成阻害を調べる際に注意しなければならないことは、*o*-Ps の寿命の短縮によって I_{o-Ps} が増加することである。

$$I_{o-Ps} = \frac{3}{4} f_{Ps} \frac{\lambda_{PsM} - \lambda_p}{\lambda_{PsM} - (\lambda_p + k_M[M] + k_{MH^+}[MH^+])} \quad (5)$$

そこで、式(4)と式(5)を用いて、まず含窒素化合物のみを含む水溶液の I_{o-Ps} からポジトロニウム形成阻害定数 κ_M を求め、次に塩酸を含む溶液の I_{o-Ps} から κ_{MH^+} を求めた。ポジトロニウム化合物中の陽電子の消滅速度は、ポジトロニウムを形成しない陽電子の消滅速度とほぼ同じと考えられているので、 $\lambda_{PsM} = 2 \text{ ns}^{-1}$ と仮定した。

表1 含窒素化合物の酸解離定数、中性分子およびプロトン化された陽イオンのポジトロニウム反応速度定数 k_M , k_{MH^+} およびポジトロニウム形成阻害定数 κ_M , κ_{MH^+} ^{1,2)}. 酸解離定数は, $pK_a = -\log_{10} K_a$ として示している. アニリンは水溶性ではないが, pK_a が大きく, 塩酸存在下では, すべての分子がプロトン化して水溶性のアニリニウムイオンになっているとみなせるため k_{MH^+} を直接求めることができる.

含窒素化合物	pK_a	k_M [dm ³ mol ⁻¹ ns ⁻¹]	κ_M [dm ³ mol ⁻¹ ns ⁻¹]	k_{MH^+} [dm ³ mol ⁻¹ ns ⁻¹]	κ_{MH^+} [dm ³ mol ⁻¹ ns ⁻¹]
アニリン	4.5	—	—	< 0.01	< 1
ピリミジン	1.3	0.04 ± 0.03	1.7 ± 0.1	3.4 ± 0.3	8.2 ± 1.7
ピリダジン	2.3	0.45 ± 0.06	2.2 ± 0.2	9.8 ± 0.6	13 ± 2
ピラジン	0.7	0.06 ± 0.03	2.6 ± 0.2	19 ± 1	16 ± 7

種々の含窒素化合物について得られた反応速度定数とポジトロニウム形成阻害定数を表1に示す. 含窒素複素環化合物では, プロトン化により反応速度定数が20倍以上増加し, ポジトロニウム形成阻害定数も明らかに増加している. これに対し, アニリニウムイオンの反応性は低く, また, ポジトロニウム形成阻害効果も弱い.

従来の研究⁴⁾から, シアノ基やニトロ基などの電子吸引性の置換基を有する芳香族化合物はポジトロニウム化合物を形成することが知られている. これらの化合物では, 置換基に電子が強く引きつけられ, 分子内に部分的な分極が生じる. これらの分子にポジトロニウムが近づくと, 陽電子は分子の負の電荷をもつ個所に, 電子は正の電荷をもつ個所にそれぞれ引き付けられ, ポジトロニウム化合物が形成する. 図1に示した共鳴構造(極限構造式)から予想されるように, アニリン以外の含窒素化合物では, プロトン化による電子状態の変化が大きい. この変化によって, ポジトロニウム親和力が大きくなり, 反応速度定数が増加する ($k_{MH^+} \gg k_M$) と考えられる. プロトン化によるポジトロニウム形成阻害効果の変化も反応速度定数と同様の傾向を示しているが, これは, プロトン化により含窒素複素環化合物のホットポジトロニウムとの反応性が増加した, あるいは, 電子親和性が高くなりスパー電子との反応性が増加したためと考えられる. Schrader と Wang によって開発された分子軌道法⁵⁾を用いて, アニリン以外の分子についてポジトロニウム親和力を計算したところ⁶⁾, 表2に示したように, 中性分子に対しては負のポジトロニウム親和力, プロトン化された陽イオンに対しては正のポジトロニウム親和力が得られた. さらに, 反応速度定数が高い陽イオンほど, ポジトロニウム親和力が高くなる傾向がみられた.

2. ポジトロニウム化合物形成への溶媒と圧力の効果

分子やイオンとポジトロニウムの反応性は, 化合物の電子状態に加えて, 溶媒にも影響される. ポジトロニウムが反応するためには, 溶液中でポジトロニウムと反応

表2 分子軌道法で求めた含窒素分子のポジトロニウム親和力⁶⁾.

含窒素化合物	中性分子のポジトロニウム親和力 [eV]	プロトン化された陽イオンのポジトロニウム親和力 [eV]
ピリミジン	-2.11	+0.90
ピリダジン	-1.88	+1.09
ピラジン	-2.77	+1.29

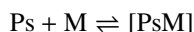
する相手の分子が出会う必要がある. ポジトロニウムはバブルに捕獲された状態でバブルとともに周囲の溶媒分子の熱運動による拡散によって溶媒中を移動する. ポジトロニウムと相手の分子が出会うと必ず反応する拡散律速反応の場合, 反応速度定数 k は,

$$k = 4\pi(D_{Ps} + D_M)(R_{Ps} + R_M) \quad (6)$$

と表せる. ここで, D_{Ps} と D_M はポジトロニウムおよび反応する相手の分子の拡散係数, R_{Ps} と R_M はそれぞれの反応半径である. ストークス・アインシュタインの式によれば, 拡散係数 D_{Ps} , D_M は溶液の粘性係数 η に反比例する. 種々の有機溶媒中の酸素 (O_2), ヨウ素 (I_2), *p*-ベンゾキノンのポジトロニウムに対する反応速度定数は, 溶媒の粘性係数にほぼ反比例する⁷⁻⁹⁾. このことから, これらの分子によるポジトロニウム化合物形成は, 拡散律速で進行すると考えられている.

一方, ニトロベンゼンとポジトロニウムの反応では, 反応速度定数が溶媒の粘性係数と単純には相関していない. 表3には, 粘性係数の異なる溶媒中のニトロベンゼンのポジトロニウム反応速度定数 k を示した. 粘性係数が最も小さいヘキササン中では $k = 1.6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ ns}^{-1}$ であるが, 粘性係数が大きいスクアランとベンゼン中の k (それぞれ $4.5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ ns}^{-1}$ および $26 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ ns}^{-1}$) と比べて小さいことがわかる¹⁰⁾. ニトロベンゼンのポジトロニウ

ム反応速度定数の温度依存性の測定結果⁴⁾によれば、速度定数は温度上昇とともに増加したのち、ある温度（溶媒によって異なる）で最大となり、その後、低下する。このことは、ニトロベンゼンとポジトロニウムの反応においては、一度生成したポジトロニウム化合物が熱的に解離し得ることを示唆している。



炭化水素、アルコール、エーテル、ケトンなど数多くの溶媒中でのニトロベンゼンのポジトロニウムに対する反応速度定数を溶媒の表面張力に対してプロットしたデータを図3に示す¹⁰⁾。反応速度定数は溶媒によって100倍以上の大きな変化を示すが、低表面張力溶媒では、表面張力の増加とともに大きくなる傾向がみられる。表面張力はポジトロニウムのバブルの平衡条件を決める主要なパラメーターであることから、バブルが重要な要因となっていることが推察される。

バブル中のポジトロニウムが反応相手の分子に捕獲されると、バブルを押し広げる作用が弱くなり、バブルは収縮する。ポジトロニウムバブルを無限大高さの球対称井戸型ポテンシャルで近似すれば、バブルの全エネルギーは $E_{\text{total}} = 2 \left(\frac{\pi^2 \hbar^2 \sigma}{m} \right)^{\frac{1}{2}}$ となり、表面張力の大きな溶媒ほど大きくなる。いったん生成したポジトロニウム化合物が解離してポジトロニウムが放出された場合、このポジトロニウムは溶媒分子を押しつけて平衡状態のバブルを形成する必要があるが、このために必要なエネルギーは、表面張力の大きな溶媒ほど大きくなる。言い換えると、ポジトロニウム化合物は表面張力の大きな溶媒ほど解離しにくく安定になる。これが図3において、表面張力の上昇により反応速度定数が増加する原因である。なお、表面張力 $\geq 26 \text{ mN m}^{-1}$ では、反応速度定数の値が比較的大きく、表面張力と相関していない。これらの溶媒中では、ポジトロニウム化合物が十分安定で解離せず、反応がほとんど拡散律速になっていると考えられる。実際、表面張力 $\geq 26 \text{ mN m}^{-1}$ の溶媒中のニトロベンゼンの反応速度定数を溶媒の粘性係数の逆数に対してプロットすると、ある程度の相関が得られる（図4）¹⁰⁾。

ポジトロニウムバブルの状態は、液体に圧力を加える

表3 粘性係数 η の異なる溶媒中のニトロベンゼンのポジトロニウム反応速度定数 k ¹⁰⁾。

溶媒	k [$\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ ns}^{-1}$]	η [mN s m^{-2}]
ヘキサン	1.6	0.32
ベンゼン	26	0.65
スクアラン	4.5	37.5

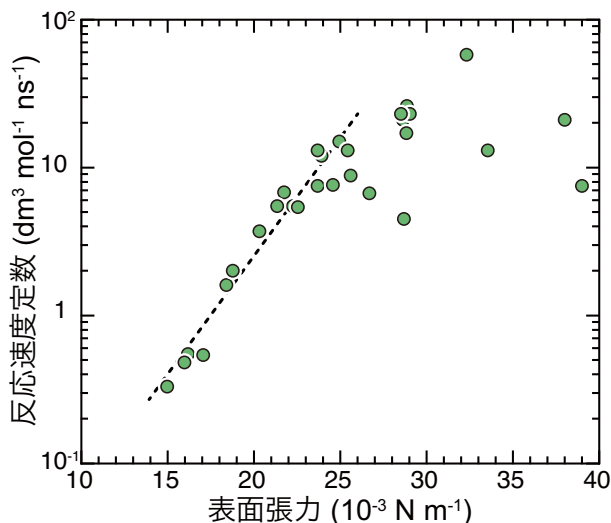


図3 種々の溶媒（シクロヘキサン、ベンゼンなどの炭化水素類、メタノール、エタノールなどのアルコール類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル、ピリジン）中のニトロベンゼンのポジトロニウムに対する反応速度定数 k の溶媒の表面張力 σ に対するプロット¹⁰⁾。図中の曲線は表面張力が比較的小さな溶媒における大体の傾向を示した。

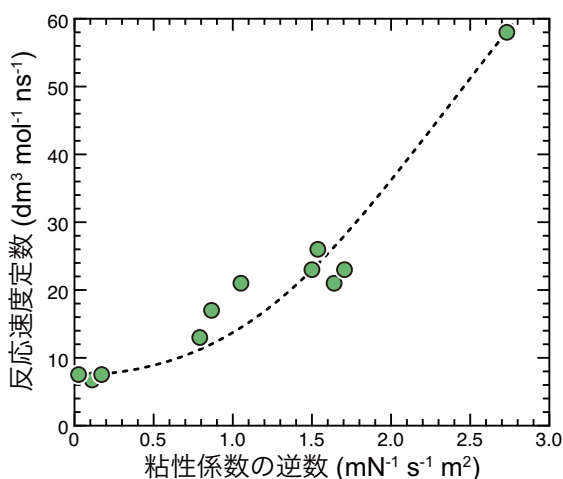


図4 表面張力 $\geq 26 \text{ mN m}^{-1}$ の溶媒中のニトロベンゼンのポジトロニウムに対する反応速度定数 k と溶媒の粘性係数の逆数 $1/\eta$ の関係¹⁰⁾。図中の曲線は大体の傾向を示した。

ことによっても変化させることができる。図5は、ニトロベンゼンのポジトロニウム反応速度定数の圧力依存性をヘキサンおよびベンゼン溶液中で測定した結果である¹²⁾。表面張力の比較的大きなベンゼン中では、反応速度定数

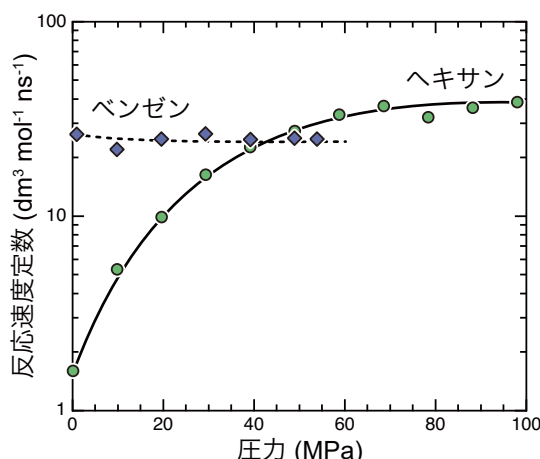


図5 ニトロベンゼンのヘキサンおよびベンゼン溶液におけるニトロベンゼンのポジトロニウム反応速度定数 k の液体に加えた圧力による変化¹²⁾。ベンゼンは、高圧力下で固化してしまうため、低圧力領域のデータのみを示している。図中の曲線は大体の傾向を示した。

は圧力を加えていない状態で $26 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ ns}^{-1}$ と大きく、圧力を加えてもほとんど変化しない。これに対し、表面張力の小さなヘキサン中では、圧力を加えていない状態では、 $1.6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ ns}^{-1}$ と $1/10$ 以下であるが、圧力の上昇とともに増加し、 $\sim 50 \text{ MPa}$ 以上ではベンゼン中の値より大きくなる。ヘキサン中でもともと不安定であったポジトロニウム化合物が、バブルエネルギーの上昇により解離できなくなったことが原因である（表面張力 σ も圧力 P もバブルを圧縮し、そのエネルギーを増加させる作用を有するが、バブルエネルギーへの寄与が前者は $4\pi\sigma r^2$ であるのに対し、後者は $4\pi/3r^3$ であるため、反応速度定数の表面張力依存性と圧力依存性は異なる）。高圧力下では、どちらの溶媒中でも反応は拡散律速となるが、ヘキサンの粘性係数がベンゼンに比べて小さいため、ヘキサン中の反応速度定数がより大きくなる。

反応速度定数の圧力変化から反応に伴う体積変化を見積もることができる。溶媒中で生成物によって占められる空間の体積が反応物によって占められる空間の体積に比べて小さい（反応により体積が収縮する）場合、一般に加圧により反応速度定数が増加する。ヘキサン中のニトロベンゼンとポジトロニウムの反応に伴う体積変化は、 $\sim 3.3 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ と見積もられた。通常の分子間の化学反応における体積変化は、どんなに大きくても $0.4 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ 程度である。ポジトロニウム反応において、体積変化が異常に大きくなるのは、ポジトロニウムが量子力学に支配されている（バブルを形成する）ことが原因である。

3. ポジトロニウム化合物形成と磁場効果

磁場（磁束密度 B ）の存在下では、 o -Ps の磁気量子数 $m = 0$ の状態は p -Ps ($m = 0$) との混合によって寿命が短くなる。一方、磁気量子数 $m = \pm 1$ の o -Ps では混合は起こらず、寿命は変化しない。

$$\tau_{o\text{-Ps}}^{m=0}(B) = \frac{1 + a^2}{a^2 \lambda_{p\text{-Ps}} + \lambda_{o\text{-Ps}}(0)} \quad (7)$$

$$\tau_{o\text{-Ps}}^{m=\pm 1}(B) = \tau_{o\text{-Ps}}^{m=\pm 1}(0) = \tau_3(0) \quad (8)$$

$$a = \frac{(1 + x^2)^{\frac{1}{2}} - 1}{x} \quad (9)$$

$$x = \frac{4\mu_B B}{\Delta E} = \frac{B}{3.64 [\text{T}]} \quad (10)$$

$$\Delta E = 8.45 \times 10^{-4} [\text{eV}] \quad (11)$$

ここで、 μ_B はボーア磁子、 ΔE はポジトロニウムの超微細分裂エネルギーである。

1988年に Rochanakij と Schrader は、濃度 0.05 mol dm^{-3} および 0.1 mol dm^{-3} のニトロベンゼンを含むヘキサン溶液で、低磁場領域における o -Ps 寿命の大きな減少を発見し、この現象を異常磁場効果と呼んだ¹³⁾。興味深いことに、ニトロベンゼンのシクロヘキサン溶液やベンゼン溶液ではこのような現象はみられなかった。ニトロベンゼンのポジトロニウムに対する反応速度定数は、表面張力の大きなシクロヘキサン溶液およびベンゼン溶液中では、それぞれ $15 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ ns}^{-1}$ 、 $26 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ ns}^{-1}$ と大きく、表面張力の小さいヘキサン溶液中では、 $1.6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ ns}^{-1}$ と小さいことから、ポジトロニウムの反応性が異常磁場効果に関係している可能性がある¹⁴⁾。そこで、種々のニトロベンゼン溶液に対する磁場の影響を系統的に調べた¹⁵⁾。

陽電子寿命スペクトルを三つの指数関数の和として解析し、長寿命成分の平均寿命から o -Ps の寿命を求めた。上で述べたように、 $m = 0$ の o -Ps のみが磁場の影響を受け、残りの $2/3$ の o -Ps ($m = \pm 1$) の寿命は変化しない。そこで、Rochanakij と Schrader が行ったように¹³⁾、これら二つの状態の o -Ps 寿命の平均値を式 (12) から求め、実験値と比較した結果を図 6 に示す。

$$\tau_{o\text{-Ps}}(B) = \frac{\tau_{o\text{-Ps}}^{m=0}(B) + 2\tau_{o\text{-Ps}}(0)}{3} \quad (12)$$

表面張力の大きなドデカン溶液では、磁場による o -Ps 寿命の減少はほぼ理論の予想通りであるが、表面張力の比較的小さなヘプタンやペンタン溶液では、低磁束密度において特に大きく、異常磁場効果がみられる。この他、ニトロベンゼンのジエチルエーテル溶液やイソペンタン溶

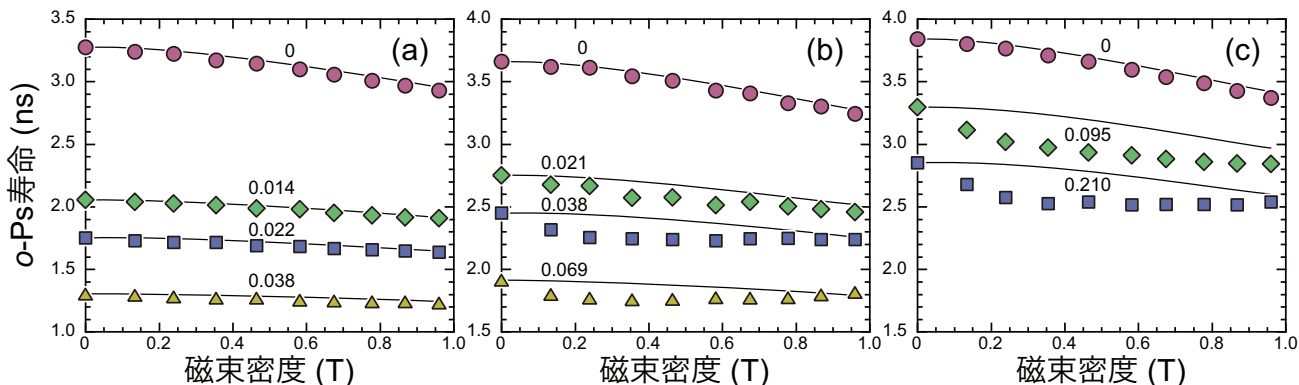


図6 ニトロベンゼンのドデカン溶液 (a), ヘプタン溶液 (b), ペンタン溶液 (c) の $m = 0$ および $m = \pm 1$ の o -Ps の平均寿命の磁束密度依存性¹⁵⁾. 図中の数値は、それぞれの溶液におけるニトロベンゼンの濃度を単位 $[\text{mol dm}^{-3}]$ で示したもの. 図中の曲線は、式 (7) から式 (12) による予想を示す. 純溶媒およびニトロベンゼンのドデカン溶液では、 o -Ps 平均寿命の変化は理論の予想とほぼ一致するが、ニトロベンゼンのヘプタン溶液およびペンタン溶液では異常磁場効果がみられる.

液でも同様の異常磁場効果が観測された¹⁵⁾. 異常磁場効果が観測されたのは、いずれも表面張力が小さい溶液であり、ニトロベンゼンの反応速度定数も小さい. これらの溶液では、ポジトロニウムがニトロベンゼン分子と出会っても、生成したポジトロニウム化合物はすぐ解離してしまう. 分子軌道法計算によれば、ニトロベンゼンのポジトロニウム化合物において、電子は主に窒素原子上に陽電子は酸素原子上に分布すると予想されており⁵⁾, 陽電子-電子距離が基底状態のポジトロニウムに比べて長くなっている. このため、ポジトロニウム化合物の解離で放出されるポジトロニウムにおいても、陽電子-電子間の距離が長くなっていると考えるのが自然である.

式 (7) から式 (11) は、分極していない (真空中の) ポジトロニウムに対する磁場依存性を表している. 分極しているポジトロニウムでは超微細分裂エネルギー ΔE が低下するため、式 (7) と式 (10) は、それぞれ次のようになる¹⁶⁻¹⁸⁾.

$$\tau_3^{m=0}(B) = \frac{1 + a^2}{a^2 \alpha \lambda_{p\text{-Ps}} + \lambda_3(0)} \quad (13)$$

$$x = \frac{4\mu_B B}{\alpha \Delta E} = \frac{B}{3.64\alpha [\text{T}]} \quad (14)$$

ここで、 α は、分極したポジトロニウム (pol-Ps) の接触密度であり、 $\Psi(r)$ をポジトロニウムの波動関数とすれば、

$$\alpha = \frac{|\Psi(0)|_{\text{pol-Ps}}^2}{|\Psi(0)|_{\text{vac-Ps}}^2} \quad (15)$$

で与えられる. 式 (13) から式 (15) は、分極したポジトロニウムでは、超微細分裂エネルギーが低下するため、磁場

の影響を受けやすくなることを示している. このことから、ニトロベンゼンの反応速度定数の比較的小さな溶液で異常磁場効果が出るのは、ポジトロニウム化合物の解離で放出されたポジトロニウムが分極しているためであると考えられる¹⁴⁾.

4. 液体中のポジトロニウムに関する知見の有用性

本入門講座の Part 1 で述べたように¹⁹⁾, 液体以外に熔融石英, ポリスチレン, テフロン, ポリエチレンなどの非晶質物質中でもポジトロニウムは形成する²⁰⁾. ポジトロニウムが非晶質物質中で局在した状態で安定に存在するためには、十分な大きさの空孔が必要である. これは、ポジトロニウムの周囲の空間を無限大高さのポテンシャル井戸で近似した場合のポジトロニウムのエネルギー E_{Ps} を示す式 (16) (本入門講座 Part 1 で示した式 (1)¹⁹⁾) から理解できる.

$$E_{\text{Ps}} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{4mr^2} = \frac{0.19}{(r[\text{nm}])^2} [\text{eV}] \quad (16)$$

この式で、 $r = 0.167 \text{ nm}$ とすると $E_{\text{Ps}} = 6.8 \text{ eV}$ 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. このため、十分な大きさの空間 (上記のモデルでは、 $r > 0.167 \text{ nm}$) が存在しない場合、ポジトロニウムは存在できない. 分子液体においては、ポジトロニウムはバブル内に安定に存在することができる. しかしながら、ポジトロニウムが全く生成しない液体もあれば、入射した陽電子の半分以上がポジトロニウムを形成するものもあり、ポジトロニウムの収率は液体の種類によって大きく異なる. また、ポジト

ニウム収率が微量の添加物によって影響されることも知られている。これからわかるように、空孔の存在は非晶質物質中でポジトロニウムが存在するための必要条件ではあるが、十分条件ではない。液体、非晶質物質を問わず、ポジトロニウムが形成するためには、陽電子が電子の一つと結合しなければならない。つまり、ポジトロニウム生成の必要十分条件は、十分な大きな空孔が存在し、かつ、陽電子と電子の結合過程が可能であることである。

多くのポリイミド中では、*o*-Ps による長寿命成分が観測されない^{21,22)}。ポリイミド分子と類似した化学構造をもつ低分子量イミド化合物をベンゼンに添加すると、*o*-Ps 寿命と長寿命成分の相対強度が減少することから²²⁾、ポリイミドにおいてポジトロニウムが観測されないのは、ポリイミド分子自身のイミド構造によるポジトロニウムの反応あるいは形成阻害によるものと考えられるのが自然である。また、無機ガラスや高分子に酸化性イオン²³⁻²⁵⁾、有機塩化物や臭化物²⁶⁾を添加すると、ポジトロニウム生成が低下する。さらに、塩化物や臭化物によってポジトロニウム生成が低下した高分子にある種の化合物を添加すると、ポジトロニウム生成が復活する²⁶⁾。これらは、液相中でのポジトロニウム形成阻害・反形成阻害と同様の結果であり、空孔構造の変化ではなく、添加物によるポジトロニウム形成過程への影響によるものと考えらるべきである。

非晶質物質に物理的もしくは化学的な変化を加えた場合、一般的には空孔構造とポジトロニウム生成過程の両方が影響を受ける。例えば、ポリエチレンにエチレン酢酸ビニル共重合体を添加した場合、ポジトロニウム生成過程とポリエチレンの空孔状態の両者が影響を受ける²⁷⁾。ポジトロニウム形成過程に関しては、上述したように、(空孔状態に対する影響を考慮する必要のない)液体や溶液についての先行研究が役に立つ。非晶質物質の空孔構造に関しては、分子動力学シミュレーション²⁸⁾、場合によっては回折法を併用することが有効である。

5. まとめと展望

本入門講座の Part 1 では液体中のポジトロニウムのピックオフ消滅、形成過程と形成阻害、スピン交換、ポジトロニウム化合物形成、酸化反応によるクエンチングについて解説し、Part 2 では溶液中のポジトロニウムの反応性に対する種々の効果や磁場の影響について説明した。また、無機ガラスや高分子など非晶質物質中のポジトロニウムの形成や消滅を考察する際に、液体で得られている知見が有用であることも指摘した。

液相中のポジトロニウムのピックオフ消滅およびクエンチングはほぼ定量的な説明が可能となっているが、ポジトロニウムの形成過程および形成阻害に関しては、多くのポジトロニウム収率データが得られているものの、これらを定量的に説明できる理論やモデルは得られていな

い。ポジトロニウム形成がピコ秒程度のきわめて短時間で生じる過程であることや、陽電子やポジトロニウムの素反応についての直接的な情報がほとんどないこと、多くの分子や反応中間体の陽電子親和力やポジトロニウム親和力が不明であることが原因である。一方、水溶液中のスパーク反応はシミュレーションによりかなりのレベルで再現できるようになっており²⁹⁾、ポジトロニウム形成過程への適用が待たれる。これに加えて、量子化学による高精度な陽電子親和力およびポジトロニウム親和力の計算³⁰⁾や新しい実験技術による素反応の解明も期待される。応用研究としては、ポジトロニウムによるナノ空孔に閉じ込められた液体や液滴、液体表面などを対象とした研究が興味深い。

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、Brian E. O'Rourke 博士からの種々の有益な意見をいただいた。上記諸氏に感謝する。

参 考 文 献

- 1) Y. Kobayashi, T. Nomizu, Y. Ujihira: *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 537.
- 2) T. Nomizu, Y. Kobayashi, Y. Ujihira: *Radiochem. Radioanal. Lett.* **39** (1979) 329.
- 3) M. Eldrup, V. P. Shantarovich: O. E. Mogensen: *Chem. Phys.* **11** (1975) 129.
- 4) W. J. Madia, A. L. Nichols, H. J. Ache: *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 5041.
- 5) D. M. Schrader, C. M. Wang: *J. Phys. Chem.* **80** (1976) 2507.
- 6) Y. Kobayashi, T. Nomizu, Y. Ujihira, D. M. Schrader: *J. Phys. Chem.* **85** (1981) 2031.
- 7) J. Lee, G. J. Celitans: *J. Chem. Phys.* **44** (1966) 2506.
- 8) S. J. Tao: *J. Chem. Phys.* **52** (1970) 752.
- 9) Y. Kobayashi, Y. Ujihira: *J. Phys. Chem.* **85** (1981) 2455.
- 10) Y. Kobayashi: *J. Chem. Soc.-Faraday Trans.* **87** (1991) 3461.
- 11) W. J. Madia, A. L. Nichols, H. J. Ache: *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 5041.
- 12) Y. Kobayashi: *Chem. Phys. Lett.* **172** (1990) 307.
- 13) S. Rochanakij, D. M. Schrader: *Radiat. Phys. Chem.* **32** (1988) 557.
- 14) O. E. Mogensen: *Chem. Phys. Lett.* **163** (1989) 145.
- 15) Y. Kobayashi, K. Hirata: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **69** (1996) 3451.
- 16) A. Dupasquier: *Positron Solid State Physics*, edited by A. Dupasquier and W. Brandt, North-Holland, Amsterdam, 1983, pp.510-564.
- 17) G. Consolati, F. Quasso: *Phys. Rev. B* **50** (1994) 5848.
- 18) G. M. Tanzi, F. Castelli, G. Consolati: *Phys. Rev. Lett.* **116** (2016) 033401.
- 19) 小林 慶規: *陽電子科学* **10** (2018) 3.
- 20) R. E. Bell, R. L. Graham: *Phys. Rev.* **90** 644 (1953).
- 21) Y. Kobayashi, S. Kazama, K. Inoue, T. Toyama, Y. Nagai, K. Haraya, H. F. M. Mohamed, B. E. O'Rourke, N. Oshima, A.

- Kinomura, R. Suzuki: *J. Phys. Chem. B* **118** (2014) 6007.
- 22) K. Okamoto, K. Tanaka, Y. Ito: *Radiat. Phys. Chem.* **41** (1993) 497.
- 23) K. Inoue, H. Kataoka, Y. Nagai, M. Hasegawa, Y. Kobayashi: *J. Appl. Phys.* **114** (2013) 154904.
- 24) K. Inoue, H. Kataoka, Y. Nagai, M. Hasegawa, Y. Kobayashi: *J. Appl. Phys.* **115** (2014) 204903.
- 25) H. F. M. Mohamed, Y. Ito, A. M. A. ElSayed, E. E. AbdelHady: *Polymer* **37** (1996) 1529.
- 26) K. Hirata, Y. Kobayashi, Y. Ujihira: *J. Chem. Soc.-Faraday Trans.* **93** (1997) 139.
- 27) Y. Kobayashi, C. L. Wang, K. Hirata, W. Zheng C. Zhang: *Phys. Rev. B* **58** (1998) 5384.
- 28) A. Shimazu, H. Goto, T. Shintani, M. Hirose, R. Suzuki, Y. Kobayashi: *J. Phys.: Conf. Ser.* **443** (2013) 012050.
- 29) 甲斐 健師, 横谷 明德, 藤井 健太郎, 渡邊 立子: *陽電子科学* **8** (2017) 11.
- 30) K. Koyanagi, Y. Takeda, T. Oyamada, Y. Kita, M. Tachikawa: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** (2013) 38.

(2018年5月2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客員上級研究員 (研究院客員教授), 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.