

AMOC 法による高分子内陽電子の挙動解析

島田巧、菅田義英、田代睦、寺島孝武、宮本浩次、磯山悟朗、吉田陽一、田川精一

大阪大学産業科学研究所

〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘 8-1

概要

高分子に入射された陽電子の寿命とその消滅相手である電子の運動量を同時に測る AMOC (Age-Momentum Correlation)法を用いて、*o*-Ps の消滅過程の解析を試みた。ポリスチレン誘導体での実験を行うことで、極性基の違いによる *o*-Ps の消滅相手電子の運動量の違いを調べた結果、それぞれの試料で異なる値を示し、このことは *o*-Ps が置換基に関連した個所、あるいは影響を受けて消滅していることを示している。

1 はじめに

高分子のナノ空隙測定は、今後のナノテクノロジーや次世代半導体デバイスの製造に不可欠な基盤技術である。高分子材料の表面、内部、界面のナノ空隙測定評価の方法としては、原子間力顕微鏡、電子顕微鏡、X線、中性子線産卵、陽電子などがあるが、その中でも陽電子を用いた陽電子寿命測定法が高感度・非破壊の点で注目されている。

多くの高分子に対し、入射した陽電子は急速に減速・熱化し、電子との束縛状態であるポジトロニウム (Ps) を形成する。特に電子と陽電子のスピンの平行であるオルソポジトロニウム (*o*-Ps) は、寿命が長く (真空中で~142ns)、自己消滅よりむしろ周辺の電子との間で二光子消滅する (ピックオフ消滅: ~数 ns)。

o-Ps の寿命はこれを取り巻く電子の運動量と電荷密度に依存しており、このような電子の運動量の大きさが同程度である場合には、*o*-Ps の寿命は電荷密度で決まると考えられる。電荷密度と空隙サイズとの関係式として、(1)式が導出されている^[1]。

$$\tau_{o-Ps} = 0.5 \left\{ 1 - \frac{R}{R_0} + \frac{1}{2\pi} \sin \left(\frac{2\pi R}{R_0} \right) \right\}^{-1} \dots (1)$$

ここで τ_{o-Ps} は *o*-Ps の寿命を表し、R は空隙を球と仮定した時の半径 R を表している。また、 R_0 は球状井戸型ポテンシャルの半径を示す。この式を導出する上で、ポジトロニウムは空隙の表面付近で消滅すること、ここでの電子分布は等方的であること、という仮定を設けている。しかし高分子の場合、極性基などの存在によりこの仮定が成り立たない場合が多い。そこで、本研究では *o*-Ps のピック

オフ消滅する時の、相手電子の運動量を評価することを目的として実験を行った。*o*-Ps のピックオフ消滅 γ 線だけを調べるためには、陽電子寿命と対消滅電子の運動量の同時測定をする必要がある。対消滅電子の運動量はドップラー効果による消滅ガンマ線スペクトルの広がりから評価できる。この測定法は AMOC 測定法と呼ばれている。

2 実験

AMOC 測定法ではある時刻におけるエネルギースペクトルの形状を測定できる利点を持つが、通常エネルギースペクトル解析で用いるカウント数と同等のカウント数を得ようとすると、計測時間が長時間に及ぶ。このため高強度陽電子源の利用が望ましい。高強度陽電子ビームを得る一つの方法として電子ライナックを用いる方法があり、阪大産研においても S バンドライナックを用いて得られる高強度陽電子ビームで実験を行ってきている。しかし前年度から今年度にかけて S バンドの改造に取り組んでいるため、本研究では陽電子線源として ^{22}Na を用いた。

AMOC 測定法とは、二本の消滅ガンマ線から陽電子の寿命と消滅相手電子の運動量の情報を同時に計測する方法である。この測定系を図 1 に示す。 ^{22}Na を用いた陽電子寿命測定では、 β^+ 崩壊に付随する 1274.5keV のガンマ線と対消滅ガンマ線との時間差から寿命を決めている。これ

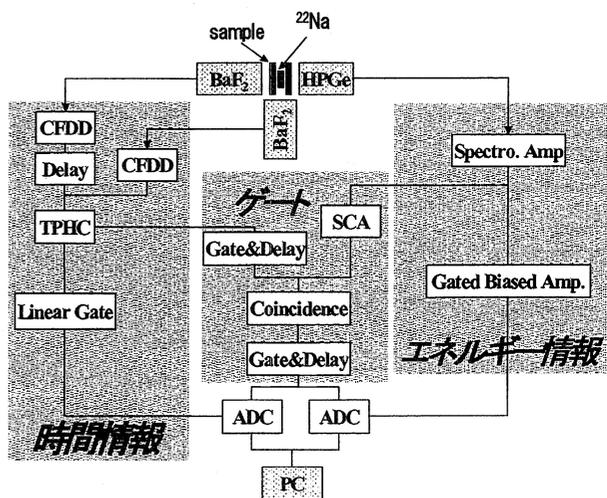


図 1. AMOC 測定系

ら二本のガンマ線を検出するシンチレーターとして BaF₂ シンチレーターを用いた。光電子増倍管からの電気信号は、CFDD(Constant Fraction Differential Discriminator)に入り、それぞれ 1274.5 keV, 511 keV で波高弁別された後、TPHC(Time to Pulse Height Converter)に送られる。一方、エネルギースペクトル測定にはゲルマニウム半導体検出器 (HPGe) を用いた。それぞれの信号が同一の対消滅ガンマ線によるものかどうかを判別するために、同期回路が組み込まれており、同時に測定できたものだけが ADC を介して PC に取り込まれる構成となっている。

試料にはポリスチレン (PS)、ポリプロモスチレン (PBS)、ポリヒドロスチレン (PHS) を用いて、極性基による *o*-Ps の消滅相手電子の運動量の比較を行った。

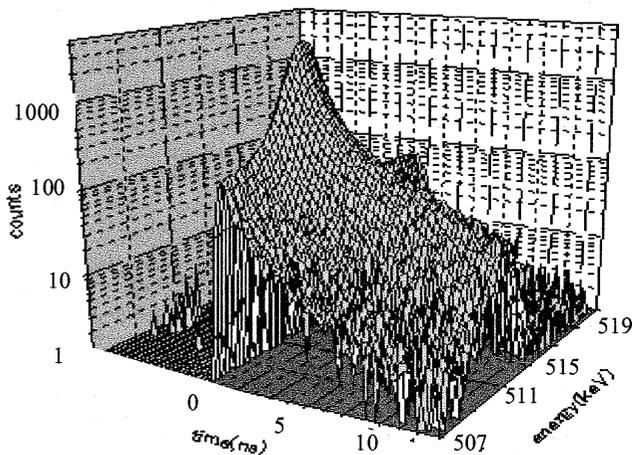


図 2. 2次元度数分布

3 結果と考察

実験により得られた消滅時刻とエネルギーに関する 2次元度数分布を図 2 に示す。エネルギーについて和をとって得られるスペクトルが通常利用されている寿命スペクトルである。消滅時刻に関し部分的に和をとり、エネルギースペクトルを求め、エネルギー拡がりの指標となる S パラメーターを求めた。S パラメーターとはエネルギースペクトルの光電ピークのピーク付近の積算カウントを、光電ピーク全体のカウント数で割った値で表される。陽電子や Ps が運動量の高い電子と消滅すると、ドップラー拡がり効果が大きく寄与し、光電ピークの幅が広がり、S パラメーターが小さくなる。S パラメーターの時間変化を図 3 に示す。高分子内での陽電子の消滅に至る過程には大きく分けて 3 つあると考えられており、時間的に早く起こる現象からそれぞれ *p*-Ps の自己消滅、陽電子自由消滅、*o*-Ps のピックオフ消滅に対応している。これらが起こる現象がそれぞれの特徴的時間で決まるとすると、陽電子寿命曲線はこれらの重みつき和として表される。*o*-Ps のピックオフ消滅に対応する S パラメーターを導出するためには、*o*-Ps のピックオフ消滅が支配的に起こる時刻を求める必要がある。そこで光電ピーク近傍のエネルギーで積算し、寿命スペクトルを求め、PATFIT^[2]と呼ばれる解析ソフトを用いて 3 成分にわけた。陽電子の自由消滅を表す第 2 成分が無視できるほど減少するところから *o*-Ps の消滅が支配的に起こっている時間領域を決めることができる (図 4)。図 3 に示されている時間領域においては S パラメーターはほぼ一定であることがわかる。この時間領域で積算したエネルギースペクトルから S パラメーター (S_{o-Ps}) を求めた。

それぞれの試料での S パラメーター (S_{o-Ps} , S_{all}) と *o*-Ps の寿命 τ_{o-Ps} を表 1 に示す。 S_{all} は時間領域で積算したエネルギースペクトルの S パラメーターを示す。この表から S_{all} だけではなく、 S_{o-Ps} においても、試料間で異なる値を

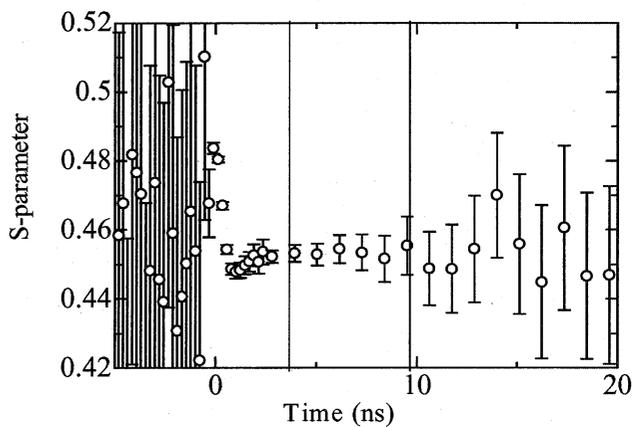


図 3. PS における S パラメーターの時間変化

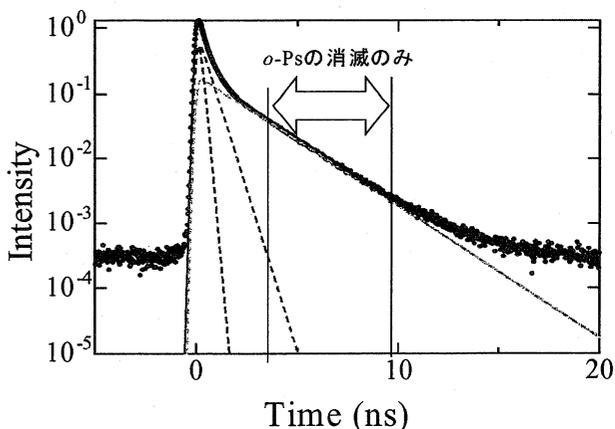


図 4. PS の寿命スペクトル 3 成分解析

表 1. サンプルごとの S パラメーターと寿命

	$\tau_{o\text{-Ps}}(\text{ns})$	$S_{o\text{-Ps}}$	S_{all}
PHS	1.80	0.450	0.452
PS	2.15	0.454	0.464
PBS	2.19	0.462	0.460

示しているのがわかる。このことは $o\text{-Ps}$ の消滅が置換基の影響を受けていることを示している。 S_{all} では PS で最も大きな値となっているのに対し、 $S_{o\text{-Ps}}$ では PBS で最も大きな値となっている。これは図 3 からわかるように、 $p\text{-Ps}$ の消滅の影響が S_{all} に大きく寄与しているからである。通常は S パラメーターとして S_{all} が用いられているが、 $o\text{-Ps}$ の消滅だけを考える場合にはこの値は利用できないことがわかる。 $o\text{-Ps}$ の寿命と対応する $S_{o\text{-Ps}}$ を比較すると、寿命が長いと $S_{o\text{-Ps}}$ が大きくなっているのがわかる。1 節でも示したように、ポジトロニウム の寿命と空隙サイズには関連があり、寿命が長いほど空隙の大きさも大きいことが言われている。これら 3 つの試料で異なっているのは置換基の部分だけであるので、このモデルに従えば、置換基に関連した場所で $o\text{-Ps}$ のピックオフが起こり、Br に関連した電子の運動量が最も小さいことになる。このモデルでは空隙内部にはほとんど電子が存在していないという仮定を設けている。陽電子は物質中に入るとスパーを形成しつつ減速し、最終的に電離能力を無くし拡散する。この最終部分は blob と呼ばれ、電子やイオンが多数含まれる領域

であり、ポジトロニウムはここで形成されると考えられている。PBS 中では陽電子の入射に伴う 2 次電子の影響で Br が解離し、 Br^- イオンの状態となっていると考えられる。PHS についても同様にフェノキシイオンが多数存在し、PS については捕捉電子が多数存在していると考えられる。これらの電子のエネルギーは Br の最外核電子のそれと比べ小さく、表 1 の結果を説明できない。これらの電子、イオンが $o\text{-Ps}$ の消滅に関与しないとすれば、置換基に関連する電子の運動量が問題となる。今後、計算等を通じてこれを評価し、 $S_{o\text{-Ps}}$ との関係と比較・検討しなければならない。

4 まとめ

AMOC 測定法を用いて PS, PBS, PHS の寿命・エネルギーに関する 2 次元スペクトルを測定した。また、寿命を 3 成分に分割し、 $o\text{-Ps}$ の消滅のみに対応するエネルギースペクトルの S パラメーターを求めた。

$o\text{-Ps}$ の消滅に対応する S パラメーターは、全消滅時刻で積算した光電ピークから求めた S パラメーターと異なり、PBS に対し最も高い値を示し、PS で最も低い値となった。なぜこのような傾向を示したのかについては、結論を出すまでには至っていない。今後これら置換基に関連する電子の運動量を評価し、議論を進める必要がある。

参考文献

- [1] K.Eldrup, D.Lightbody and F.N.Sherwood, Chem.Phys.
- [2] Riso National Laboratory, DK-4000 Roskilde, Denmark
- [3] A. Seeger, Radiat. Phys. Chem., **58** (2000) 411.
- [4] Y. Honda, *et al.*, Radiat. Phys. Chem., **68** (2003) 463