

1. 基礎研究

高分子の放射線化学の基礎 (陽電子)

産業技術総合研究所 小林 慶規

高分子に陽電子 (positron) を入射すると、陽電子は弾性散乱や非弾性散乱により短時間でエネルギーを失い、平均寿命数 100 ps で物質中の電子と消滅して、エネルギー $\sim 511 \text{ keV} (= mc^2)$ の 2 本の γ 線を放出する。陽電子が消滅する前に物質中の電子の 1 つとクーロン力により結合すれば、ポジトロニウム (positronium, Ps) となる。Ps には、スピン状態により、一重項のパラポジトロニウム (p -Ps) と三重項のオルトポジトロニウム (o -Ps) があり、通常、これらは 1:3 の割合で生成する。真空中では、 p -Ps は平均寿命 125 ps で 2 光子消滅し、 o -Ps は平均寿命 142 ns で 3 光子消滅する。

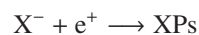
高分子中では、 o -Ps 中の陽電子が周囲の原子・分子に束縛されている反平行スピンの電子と 2 光子消滅 (ピックオフ消滅) するため、 o -Ps の平均寿命は数 ns 程度まで短縮される。したがって、高分子の陽電子寿命スペクトルを測定すると、多くの場合 3 つの寿命成分 (平均寿命 $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_1 < \tau_2 < \tau_3$) が観測され、それぞれ、 p -Ps の自己消滅、陽電子の消滅、 o -Ps の消滅に関係づけられる。各寿命成分の寿命スペクトル全体に対する割合は、相対強度と呼ばれ、 I_1, I_2, I_3 で示される。 o -Ps のピックオフ消滅寿命は、陽電子と周囲の電子の波動関数の重なりによって決まるため、 o -Ps が存在する空隙のサイズが大きければ大きいほど長くなる。このため、陽電子を用いて、高分子のアモルファス領域中の分子間隙 (自由体積) を調べることができる。また、相対強度 I_3 は、 o -Ps の収率を与える。ただし、ピックオフ消滅以外に o -Ps の反応の影響がないことが条件である。

Ps 形成は、陽電子の減速過程の最終段階での原子・分子からの陽電子の電子引き抜きによるとされていたが¹⁾、1974 年に Mogensen により²⁾、スーパーモデルが

提唱されたことをきっかけに、放射線化学との関連性が注目されるようになった。このモデルによれば、陽電子ブロッブ (末端スパー) 内で陽電子自身によるイオン化で原子・分子からたたき出された電子と陽電子が結合することにより Ps が形成される。電子捕捉剤を添加すると、電子捕獲により陽電子と結合できる電子の数が減少するため、 o -Ps の相対強度 I_3 が減少することが予想される。実際、多くの有機溶液について、電子捕捉剤の添加効果が調べられ、電子捕捉剤による o -Ps 収率 I_3 の減少が観測された。また、水溶液中では、ドライ電子との反応性が高い電子捕捉剤ほど Ps 形成抑制効果が大きいことが見出された³⁾。

高分子中の Ps 形成に関しては、 o -Ps の存在できる空隙サイトの濃度に関係づけられることが多く、放射線化学的な考察はほとんど行われていなかった。1993 年に Ito らは⁴⁾、種々のポリイミドにおいて、Ps 生成率がポリイミドの化学構造を構成する酸無水物の電子親和力に関係していることを明らかにした。我々は高分子中の Ps 形成に対する電子捕捉剤 (ニトロ化合物およびハロゲン化ベンゼン) の添加効果を調べ^{5,6)}、液体の場合と同様の Ps 形成抑制効果が見られることを示した。これらの研究により、高分子中での Ps 形成においてもブロッブ内反応が重要であることが認識されるようになった (Fig. 1(1))。

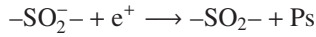
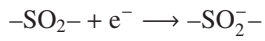
高分子に電子捕捉剤を添加すると Ps の形成が抑制されると述べたが、ポリスルホンの場合、例外的にハロゲン化ベンゼンを添加しても、Ps 形成は抑制されない^{6,7)}。これは、ポリスルホンの化学構造に含まれるスルホン基が電子捕捉剤であることと関係している。多くの場合、ハロゲン化ベンゼン (RX) の存在下では、解離性電子付着で生成するハロゲン化物イオン (X^-) が陽電子を捕獲してしまうため、Ps 形成が抑制される。



ところが、ポリスルホン中では、ブロッブ電子はハロゲン化ベンゼンによって捕獲される前に、大量に存在

Radiation Chemistry of Positrons in Polymers
Yoshinori KOBAYASHI (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology),
〒305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1 産業技術総合研究所 つくば中央第二事業所
TEL: 029-861-4886, FAX: 029-861-5683,
E-mail: y-kobayashi@aist.go.jp

するスルホン基と非解離性電子付着を起こす。スルホン基に捕獲された電子は、陽電子と反応して Ps を生成する。このため、ポリスルホン中では、ハロゲン化ベンゼンの添加によって、Ps 生成が抑制されない。



極性基を化学構造に含まないポリエチレン中では、ブロッブ反応を逃れた陽電子は大きな移動度をもつ。このため、一旦ブロッブから脱出した陽電子が再度ブロッブに入り込んで電子と結合し、Ps を形成することができる (Fig. 1(2))。ポリエチレンに 50 kV/cm 程度の電界を印加すると Ps の収率が 1/3 程度減少するが、この減少分がブロッブ外からブロッブ内に侵入した陽電子による Ps 形成に相当する^{8,9)}。極性基を含む高分子では、50 kV/cm 程度の電界による Ps 収率への影響は

ほとんどない。

陽電子は正の電荷を持っていることから、極性基を含む高分子では、部分的に負に帯電した官能基に捕獲されてしまう。そのため、ブロッブ反応を逃れた陽電子が再度ブロッブに侵入して Ps を形成することはない。我々は、ポリエチレンにエチレン酢酸ビニル共重合体 (EVA) を添加した高分子の陽電子消滅 γ 線のエネルギー分布を測定し、陽電子が酢酸ビニル基の酸素原子に束縛されている電子と選択的に消滅することを明らかにした¹⁰⁾。ブロッブ反応を逃れた陽電子は、ポリエチレンマトリックス中を動きまわるが、EVA の酢酸基と出会うと部分的に負に帯電した酸素原子に捕獲され、そのまま消滅する (Fig. 1(3))。消滅 γ 線のエネルギー分布の変化と陽電子移動度の変化がよく対応することも確かめられた。

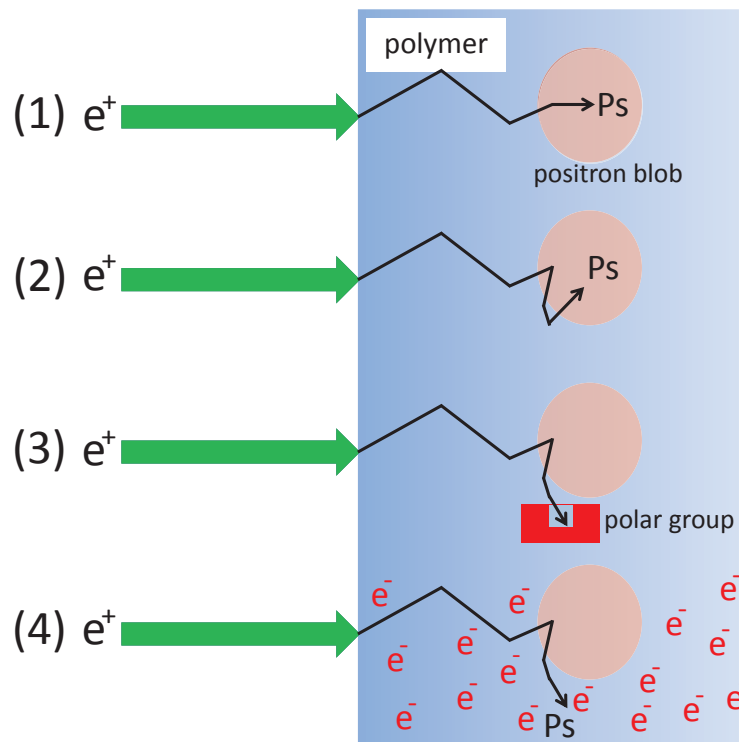


Figure 1. Radiation chemical processes of positrons in polymers. (1) Ps formation by intra-blob reactions of positrons⁴⁻⁷⁾; (2) Ps formation in non-polar polymers such as polyethylene by positrons escaped from the fast intra-blob reactions, re-entering the blob^{8,9)}; (3) capture of positrons in the presence of polar groups^{8,10)}; (4) Ps formation in irradiated polymers at low temperatures by reaction of positrons with trapped electrons^{11,12)}

汎用高分子の陽電子寿命スペクトルを冷却しながら長時間にわたって測定すると低温領域で *o*-Ps の収率 I_3 が異常に増大する。しかし、急冷した場合はこのような増加が見られない。1998年に Hirade らは、陽電子寿命測定に用いる ^{22}Na 線源からの放射線の長時間照射により高分子中に捕捉電子が生成・蓄積し、ブロップ反応を逃れた陽電子と結合することにより Ps が生成することを示した¹¹⁾ (Fig. 1(4))。 ^{22}Na 以外の放射線源による低温照射によっても捕捉電子が生成し、Ps 生成が増大する。一方、照射高分子を加熱したり、光照射したりすると、捕捉電子が消失し、Ps 収率が低下する¹²⁾。捕捉電子による Ps 形成は、非極性高分子でも極性高分子でも見られるが、陽電子の移動度が大きい非極性高分子の方がより低濃度の捕捉電子で Ps 収率の増加が生じる。

最後に実験法について簡単に触れておきたい。陽電子消滅実験は、 ^{22}Na から放出される高エネルギー陽電子をそのままバルク試料に入射して行う場合が多いが、近年 ^{22}Na 線源から放出された陽電子や電子線型加速器で生成した高強度陽電子をエネルギー可変低速陽電子ビームとして利用する技術が普及し、高分子薄膜や表面近傍の放射線化学研究が可能になっている。陽電子寿命測定には、パルス化低速陽電子ビームが用いられる。パルス化低速陽電子ビームをマイクロビーム化する技術も開発され、陽電子の入射エネルギーを変化させながら、試料の2次元スキャンを行うことにより、試料の深さおよび位置の関数として陽電子寿命測定を行うことができる¹³⁾。低速陽電子ビームを用いた高分子の研究は、*o*-Ps の消滅を利用してアモルファス領域の空隙情報を得ることを目的として行われることも多いが¹⁴⁾、実験結果を正しく評価するためには、放射線化学的な考察が必要不可欠であることを強調しておきたい。

〈参考文献〉

- 1) A. Ore, Univ. Bergen Arbok Naturvitenskap. Rekke, No. 9 (1949).
- 2) O. E. Mogensen, J. Chem. Phys., 60 (1974) 998.
- 3) V. M. Byakov, Int. J. Radiat. Phys. Chem., 8 (1976) 283.
- 4) K. Okamoto, K. Tanaka, M. Katsube, O. Sueoka, Y. Ito, Radiat. Phys. Chem., 41 (1993) 497.
- 5) K. Hirata, Y. Kobayashi, Y. Ujihira, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 92 (1996) 985.
- 6) K. Hirata, Y. Kobayashi, Y. Ujihira, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 93 (1997) 139.
- 7) Y. Kobayashi, H. F. M. Mohamed, A. Ohira, J. Phys. Chem. B, 113 (2009) 5698.
- 8) Y. Kobayashi, C. L. Wang, K. Hirata, W. Zheng, C. Zhang, Phys. Rev. B, 58 (1998) 5384.
- 9) S. V. Stepanov, V. M. Byakov, Y. Kobayashi, Phys. Rev. B, 72 (2005) 054205.
- 10) Y. Nagai, T. Nonaka, M. Hasegawa, Y. Kobayashi, C. L. Wang, W. Zheng, C. Zhang, Phys. Rev. B, 60 (1999) 11863.
- 11) C. L. Wang, T. Hirade, F. H. J. Maurer, M. Eldrup, N.J. Pedersen, J. Chem. Phys., 108 (1998) 4654.
- 12) T. Hirade, F. H. J. Maurer, M. Eldrup, Radiat. Phys. Chem., 58 (2000) 465.
- 13) N. Oshima, R. Suzuki, T. Ohdaira, A. Kinomura, T. Narumi, A. Uedono, M. Fujinami, Appl. Phys. Lett., 94 (2009) 194104.
- 14) T. Oka, N. Oshima, R. Suzuki, A. Uedono, M. Fujinami, Y. Kobayashi, Appl. Phys. Lett., 101 (2012) 203108.