

博士論文

低温で照射された酸化物微粒子集合体中の
ポジトロニウムの研究

齋藤晴雄

目次

1. 序論	1
1.1. 本研究の目的	1
1.2. ポジトロニウム	2
1.3. 陽電子消滅の測定法	4
1.3.1. 陽電子消滅 2 光子角相関測定法	5
1.3.2. 陽電子消滅 γ 線ドップラー拡がり測定法	7
1.3.3. 陽電子寿命測定法	8
1.4. ポジトロニウムの生成	8
1.5. ポジトロニウムの quenching	10
1.5.1. ピックオフ消滅	10
1.5.2. スピン交換反応	10
1.5.3. 化学反応によるポジトロニウムの quenching (chemical quenching)	14
1.5.4. ポジトロニウムの反応による 2 光子角相関曲線と 陽電子寿命スペクトルの変化	16
1.5.5. ポジトロニウムに対する磁場の効果 (magnetic quenching)	18
1.6. 酸化物微粒子集合体中のポジトロニウム	21
1.7. 微粒子間の空隙中のポジトロニウムと表面の相互作用についての従来の研究 ...	22
2. 実験方法	27
2.1. 試料	28
2.2. 陽電子消滅 2 光子 1 次元角相関測定	30
2.3. 陽電子寿命、陽電子消滅 γ 線ドップラー拡がり測定	33
2.3.1. 外部照射を行わない通常の陽電子寿命測定	33
2.3.2. 強い陽電子線源による照射下の陽電子寿命、陽電子消滅 γ 線 ドップラー拡がり測定	33
2.3.3. 紫外光による照射下の陽電子寿命、陽電子消滅 γ 線ドップラー拡がり測定	36
2.4. 紫外光による照射下の ESR 測定	36
3. 結果	39
3.1. 陽電子消滅 2 光子 1 次元角相関測定	39
3.2. 陽電子寿命、陽電子消滅 γ 線ドップラー拡がり測定	44
3.2.1. 外部照射を行わない通常の陽電子寿命測定	44
3.2.2. 強い陽電子線源による照射下の陽電子寿命、陽電子消滅 γ 線 ドップラー拡がり測定	47
3.2.3. 紫外光による照射下の陽電子寿命、陽電子消滅 γ 線ドップラー拡がり測定	51

3.3. 紫外光による照射下の ESR 測定	62
4. 議論	69
4.1. 陽電子照射の効果	69
4.1.1. シリカエアロゲル中の陽電子消滅 2 光子 1 次元角相関の結果の解釈	69
4.1.2. シリカエアロゲル中の陽電子寿命、 陽電子消滅 γ 線ドップラー拡がり測定の結果の解釈	70
4.1.3. アルミナ、シリカ超微粒子中の陽電子消滅 2 光子角相関、 陽電子寿命測定の結果の解釈	72
4.2. UV 照射の効果	74
4.3. スピン交換反応の断面積の見積もり	79
4.4. 従来のポジトロニウムのスピン交換反応に関する研究との比較	84
4.5. 表面スピン検出プローブとしてのポジトロニウム	87
5. 結論	89
謝辞	91
参考文献	93

1. 序論

1.1. 本研究の目的

ポジトロニウムは電子と陽電子からなる水素状原子である[1]。酸化物微粒子の集合体は、自由な状態に近いポジトロニウムを得る環境としてよく知られたものである。ポジトロニウムを生成する方法は他に、気体中で生成させる方法や単結晶の表面などから放出させる方法などがある。酸化物微粒子の集合体中で生成させる方法は、効率の高いこと、空間的に狭い範囲内でポジトロニウムが得られることなどから、ポジトロニウムを得る方法として重要である。

最近になって、室温程度に冷却したアルミナ、MgO 微粒子間の空隙中に生成させたポジトロニウムの寿命が、 ^{22}Na 陽電子線源の照射により減少することが Dauwe ら[2,3]によって報告され、微粒子表面における不対電子とポジトロニウムの相互作用によるものと解釈されている。

この現象は2つの面で興味深い。ひとつは不対電子プローブとしてのポジトロニウムの利用という側面である。不対電子はESRや磁化率測定によって検出するのが普通であるが、これらの方法ではバルクと表面は区別されない。一方微粒子間のポジトロニウムは微粒子との衝突を繰り返しながら微粒子表面をサンプリングする。その際、微粒子内には入り込まず、表面第一層とのみ相互作用するため、表面の情報のみを取り出せる。この特徴を生かせば、ポジトロニウムを表面不対電子に対するプローブとして用いることができるはずである。

もう一つの面は、ポジトロニウム反応研究の新しい場としての面である。これまでのポジトロニウムの反応の研究は、固体、液体中や、特定の気体中で行われてきた。微粒子表面でのスピン交換反応を調べることは、従来行われていない条件での実験となる。また、反応が制御できるようになれば、逆にポジトロニウムに関する情報を取り出すのに利用することも可能になる。

微粒子表面における照射中心とポジトロニウムの反応の研究は始まったばかりであり、十分な理解が得られているとは言えない状況である。Dauwe らの実験では、試料がアルミナと MgO のみであり、ポジトロニウムの生成に最もよく使用されるシリカが含まれていなかった。また照射の方法が $10\ \mu\text{Ci}$ 程度の β 線源のみであった。また、測定方法が陽電子寿命測定と陽電子消滅 γ 線の $3\gamma/2\gamma$ 比の測定に限られていたため、ポジトロニウムがスピン交換反応をしていることが実験的に明確に示されていなかった。そのため、本研究[4,5]においては、以下の実験を行った。

まず試料であるが、ポジトロニウム生成の媒体としてこれまで数多くの研究が行われてきたシリカの微粒子集合体についてこの効果が見られるかを調べた。シリカを選択したのはシリカ中の常磁性中心が広く注目されているためでもある。

次に照射の方法についてである。シリカ微粒子については Dauwe らが使用した数 μCi 程度の強度の線源では照射効果がみられないことがわかっているため、数十 mCi の強い ^{22}Na 線源を使用した。また紫外線ランプを使用した照射実験も行った。この時は ESR の実験も同時に行った。 ^{22}Na 線源からの陽電子による照射が最大 0.54MeV の高いエネルギーを持っているのに対して、使用した紫外線ランプからの光のエネルギーは 4.9eV であり、この2つの照射の効果の比較は興味深い問題である。

また測定の方法については、Dauwe らが行った陽電子寿命測定と陽電子消滅 γ 線の $3\gamma/2\gamma$ 比の測定だけでは、ポジトロニウムの反応のうちスピン交換反応とその他の反応が区別できないため、我々は陽電子寿命測定法に加えて、陽電子消滅 2 光子角相関法、陽電子消滅 γ 線ドップラー拡がり法を使用し、ポジトロニウムの反応の種類に関する情報を得られるようにした。

以上により、低温照射下における酸化物微粒子間のポジトロニウムについて新たな知見を得ることを目的として研究を行った。

1.2. ポジトロニウム

ポジトロニウムは陽電子と電子が水素状束縛状態をなした粒子である[1]。1951年に Deutch[6]により発見された。

基底状態のポジトロニウムの波動関数の空間部分は、水素と同様に S 軌道であり、重心運動の部分を除いて、

$$\phi(r_0, r_1) = \frac{1}{\sqrt{\pi(2a_0)^3}} \exp\left(-\frac{|r_0 - r_1|}{2a_0}\right) \quad (1.1)$$

と書ける。ここで r_0 、 r_1 はそれぞれ、陽電子、電子の位置座標であり、 a_0 は水素原子のボーア半径である。有効質量が水素原子の $\frac{1}{2}$ であるため、水素原子の波動関数の a_0 を $2a_0$ で置き換えた形になっており、陽電子と電子間の平均距離は水素原子の 2 倍で 1.06\AA 、束縛エネルギーは水素原子の半分で 6.8eV である。

基底状態のポジトロニウムは、そのスピン状態により、陽電子と電子の合成スピンのものをオルソポジトロニウム、0 のものをパラポジトロニウムと呼ぶ。それぞれのスピン関数は以下の通りである。

$$\begin{aligned} \text{オルソポジトロニウム} \quad |1\ 1\rangle &= |\uparrow\uparrow\rangle \\ |1\ 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \end{aligned} \quad (1.2)$$

$$|1 -1\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle$$

パラポジトロニウム $|0 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$

ここで、陽電子のスピンの上、下をそれぞれ \uparrow 、 \downarrow 、電子のスピンの上、下をそれぞれ \uparrow 、 \downarrow と表した。通常オルソポジトロニウムとパラポジトロニウムは、状態数の比と同じく3 : 1の割合で生成する。

陽電子と電子は互いに反粒子であるため、ポジトロニウムはある平均寿命で対消滅し γ 線となる。この時真空中では、パラポジトロニウムは2本の γ 線に、オルソポジトロニウムは3本の γ 線になる。これは以下の理由による。まず対消滅後1本の γ 線になることはエネルギーと運動量の保存則を同時に満たせないため真空中では不可能である。次に荷電パリティと角運動量の保存則を考えると、軌道角運動量 l 、スピン s のポジトロニウムが対消滅し、 n 本の γ 線になる時、

$$(-1)^{l+s} = (-1)^n \quad (1.3)$$

が成り立たなくてはならない。ポジトロニウムの基底状態では $l=0$ であるため、パラポジトロニウム($s=0$)は対消滅後偶数個の γ 線に、オルソポジトロニウム($s=1$)は奇数個の γ 線になる。対消滅後4本以上の γ 線になる確率は極めて小さいので、ほぼ全てのパラポジトロニウムは2本の γ 線に、オルソポジトロニウムは3本の γ 線に消滅すると考えて良い。

次にパラポジトロニウムの消滅率を考える。陽電子と電子が対消滅して2本の γ 線になる時の断面積は Dirac[7]によって与えられ、静止している電子に、エネルギー(静止エネルギーも含めて)、 E_+ の陽電子が衝突した時、

$$\sigma_{2\gamma} = \frac{\pi r_0^2}{(\gamma+1)} \left(\frac{\gamma^2 + 4\gamma + 1}{\gamma^2 - 1} \ln(\gamma^2 + \sqrt{\gamma^2 - 1}) - \frac{\gamma + 3}{\sqrt{\gamma^2 - 1}} \right) \quad (1.4)$$

となる。ここで、 $\gamma = \frac{E_+}{mc^2}$ 、 r_0 : 電子の古典半径 (SI では $r_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2}$ 、CGS では

$$r_0 = \frac{e^2}{mc^2}) \text{ である。}$$

陽電子の速度 v が十分小さく $v \ll c$ を満たす時(1.4)式は

$$\sigma_{2\gamma} = \frac{\pi r_0^2 c}{v} \quad (1.5)$$

と書ける。

パラポジトロニウムの消滅率 $\lambda_{s,pPs}$ はこの断面積に陽電子の速度と電子の密度をかけたものである。ポジトロニウム中の陽電子の位置での電子の密度は(1.1)式より

$|\phi(r_0 = r_1)|^2 = \frac{1}{\pi(2a_0)^3}$ であるので、(1.5)式を用いて、

$$\lambda_{s,pPs} = 4\sigma_{2\gamma} v |\phi(r_0 = r_1)|^2 = 4 \frac{\pi r_0^2 c}{v} \frac{1}{\pi(2a_0)^3} = \frac{r_0^2 c}{2a_0^3} \quad (1.6)$$

となる。ここで 4 がかかるのは、パラポジトロニウムの場合スピンの方向が反平行とわかっているのに対し、(1.4)、(1.5)式は全てのスピンの向きを平均した値だからである。なおこの値を $\lambda_{s,pPs}$ と表記したのは、パラポジトロニウムの自己消滅 (self-annihilation) の消滅率であることを表すためである。

オルソポジトロニウムの 3 光子消滅の確率の計算は Ore ら [8] によって最初に行われ、消滅率は

$$\lambda_{s,oPs} = \frac{4}{9\pi} (\pi^2 - 9) \alpha \lambda_{s,pPs} \quad (1.7)$$

で与えられる。ここで α は、微細構造定数 ($\sim \frac{1}{137}$) である。(SI では $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c}$ 、cgs

では $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$)

(1.6)、(1.7)式から、消滅率の値を出すと、

$$\lambda_{s,pPs} \doteq 8 \times 10^9 \text{ s}^{-1}, \quad \lambda_{s,oPs} \doteq 7 \times 10^6 \text{ s}^{-1} \quad (1.8)$$

となる。平均寿命は消滅率の逆数で、パラポジトロニウムが 125 ps、オルソポジトロニウムが 140 ns であり、オルソポジトロニウムの方が 1000 倍以上寿命が長い。

これらの結果は QED の最低次の計算であり、次数の高い計算が現在でも試みられている。また QED の検証のための精密測定の実験も行われており、最近報告された消滅率の値は、 $\lambda_{s,oPs} = 7.0398 \pm 0.0025 \text{ (stat.)} \pm 0.0015 \text{ (sys.) } \mu\text{s}^{-1}$ [9]、 $7.0514 \pm 0.0014 \mu\text{s}^{-1}$ [10]、 $7.0482 \pm 0.0016 \mu\text{s}^{-1}$ [11]、 $\lambda_{s,pPs} = 7990.9 \pm 1.7 \mu\text{s}^{-1}$ [12] などである。

オルソポジトロニウムとパラポジトロニウムのエネルギーの差は、203.3885(10)GHz ($8.41 \times 10^{-4} \text{ eV}$) [13] であり、オルソポジトロニウムの方がエネルギーが高い。このエネルギー差は通常の実験条件で生成したポジトロニウムの持つ運動エネルギーよりはるかに小さいため、生成率の比に影響を与えることはない。この値は水素原子の基底状態の分裂 (1,420 MHz) と比較すると非常に大きい。これは、陽電子の磁気能率が陽子より大きいこと、及び、陽電子と電子の virtual な対消滅の効果が加わることによる。

1.3. 陽電子消滅の測定法

陽電子消滅 γ 線を利用して消滅直前の陽電子と電子についての情報を得る手法を陽電子消滅法とよぶ。ここでは陽電子消滅法の代表的な測定法である、陽電子消滅 2 光子角相関

法、陽電子消滅 γ 線ドップラー拡がり測定法、陽電子寿命測定法について述べる。

1.3.1. 陽電子消滅2光子角相関測定法

陽電子と電子が対消滅し2本の γ 線となる時、運動量の保存のため、消滅後の2本の γ 線の運動量は消滅直前の陽電子—電子対の運動量 $\vec{p}_{e^+e^-}$ と同じでなければならない。

図1-1に示すように、対消滅後の2本の γ 線の運動量をそれぞれ P_1 、 P_2 、そのなす角度の180度からのずれを θ とする。

エネルギー保存則

$$cP_1 + cP_2 = 2mc^2 + \frac{p_{e^+e^-}^2}{2 \cdot 2m} \quad (1.9)$$

余弦定理から

$$P_1^2 + P_2^2 - 2\cos\theta P_1 P_2 = p_{e^+e^-}^2 \quad (1.10)$$

縦方向の運動量保存則

$$p_{\perp} = P_2 \sin\theta \quad (1.11)$$

横方向の運動量保存則

$$p_{\parallel} = P_1 - P_2 \cos\theta \quad (1.12)$$

が成り立つ。

今 $p_{e^+e^-}$ が $10 \times 10^{-3} mc$ の程度の値の場合を考える。この条件は、2光子角相関法の通常の用途である物質中の電子の運動量分布や、低エネルギーのポジトロニウムの研究の際には満たされている。このとき(1.9)式の右辺の2項目は1項目の 10^{-4} 以下のため無視でき、

$$cP_1 + cP_2 = 2mc^2 \quad (1.13)$$

となる。(1.13)式と(1.10)式より、 P_1 、 P_2 を $p_{e^+e^-}$ 、 θ で表すと、

$$P_1, P_2 = mc \pm \frac{\sqrt{2} \sqrt{p_{e^+e^-}^2 (1 + \cos\theta) - 2(mc \sin\theta)^2}}{2 + 2\cos\theta} \quad (1.14)$$

となる。 $P_{e^+e^-}$ の垂直成分は、 mc に対して $P_{e^+e^-}$ を無視すると、(1.11)、(1.14)式より、

$$p_{\perp} = P_2 \sin\theta \doteq mc \sin\theta \doteq mc\theta \quad (1.15)$$

となる。

従って2本の γ 線の角度 θ を測定すれば、消滅直前の陽電子—電子対の運動量 $p_{e^+e^-}$ の γ 線に垂直な方向の成分を求めることができる。これが2光子角相関法の原理である。この時、(1.15)より、角度をradianで表せば運動量はその mc 倍である。たとえば角度が1 milliradianの時、運動量は $10^{-3} mc$ (0.137 a.u.)となる。

実際の測定は、陽電子線源、試料部を挟んで、数メートル離して設置する γ 線検出器の対によって行う。

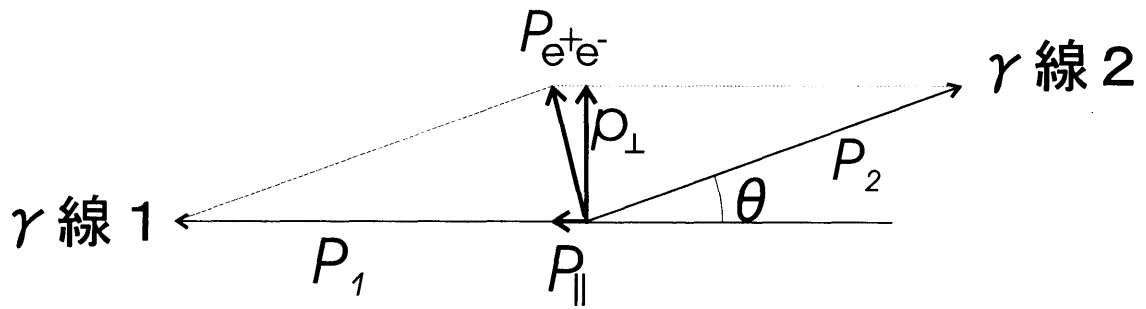


図1-1 2光子角相関法の原理。
 なお、実際の θ は、10milliradian程度であり、この図より小さい。

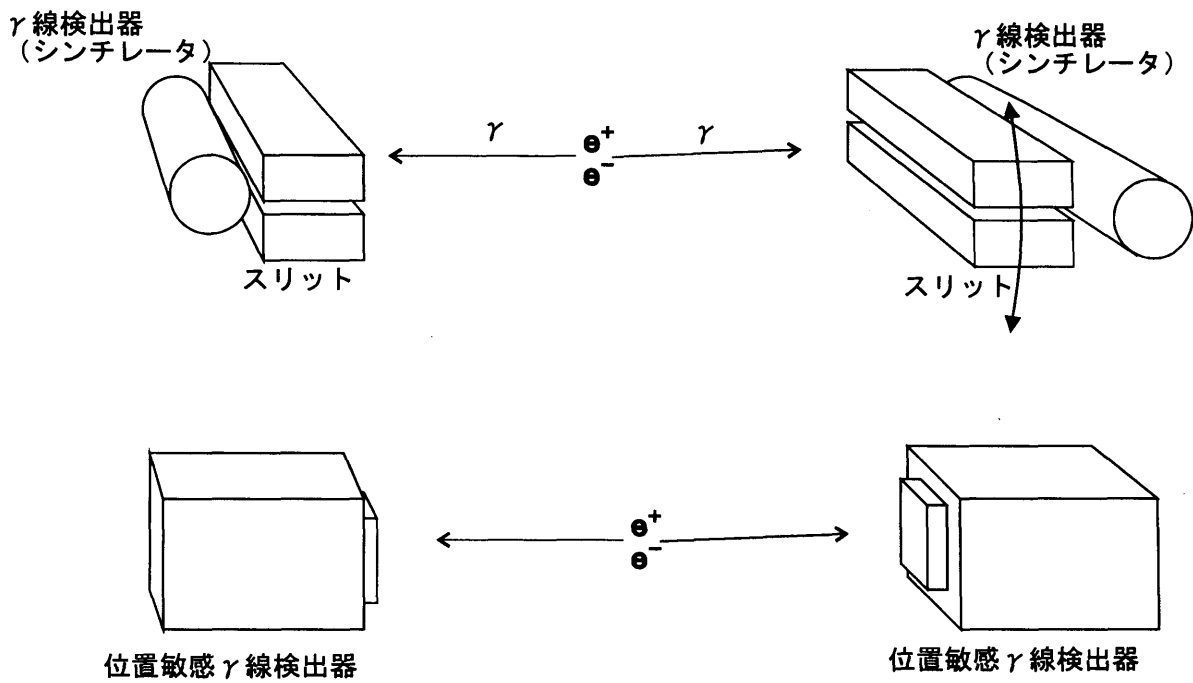


図1-2 2光子角相関測定法の概念図
 上段：1次元2光子角相関
 下段：2次元2光子角相関

図1-2上段はスリットを用いた陽電子消滅2光子1次元角相関測定概念図である。右側のスリットを動かしながら同時計数を測定することで、電子-陽電子対の垂直方向の運動量分布を求めることができる。この場合水平方向の角度分布は検出器で積分されてしまう。

図1-2下段は位置敏感 γ 線検出器を用いた陽電子消滅2光子2次元角相関概念図である。位置敏感 γ 線検出器としては、アンダーカメラ[14]、MWPC[15]、位置敏感光電子増倍管[16]などが使用されており、垂直方向と水平方向の運動量分布が同時に測定できる。

どちらの方法の場合も運動量分解能は、検出器の位置分解能、試料のサイズ (γ 線が出てくる領域の大きさ)、試料と検出器の距離で決まる。試料と検出器の距離を増やすほど分解能は良くなるがカウントレートは減少する。通常用いられている装置の分解能は半値幅で0.3~1 milliradian ($0.3\sim 1\times 10^{-3} mc$)の間である。

1.3.2. 陽電子消滅 γ 線ドップラー拡がり測定法

(1.14)式で $P_1 > P_2$ の場合は、

$$P_1 = mc + \frac{\sqrt{2}\sqrt{P_{e+e-}^2(1+\cos\theta) - 2(mc\sin\theta)^2}}{2+2\cos\theta} \quad (1.16)$$

であるが、ここで、1に対して θ^2 の項を無視する、すなわち $\cos\theta = 1$ と置き $\sin\theta$ には(1.15)式を代入すると、

$$P_1 = mc + \frac{1}{2}\sqrt{P_{e+e-}^2 - P_{\perp}^2} = mc + \frac{p_{\parallel}}{2} \quad (1.17)$$

となり、この γ 線のエネルギー cP_1 は、

$$cP_1 = mc^2 + \frac{cp_{\parallel}}{2} \quad (1.18)$$

となる。つまり消滅 γ 線のエネルギーが $\frac{cp_{\parallel}}{2}$ だけ mc^2 からずれる。

この事を利用して消滅直前の陽電子-電子対の運動量分布を求めるのがドップラー拡がり測定法である。

実際の測定はGe検出器を使用して行う。現在得られるGe検出器の分解能は、最も良いもので0.511MeVにおいて半値幅で1keV程度である。(1.18)式から、

$$cp_{\parallel} = 2cP_1 - 2mc^2$$

であり、ここで、 cP_1 の分解能の半値幅が1keVとすると、運動量 p_{\parallel} の分解能 $=2\times 1\text{keV}/c = 2/511 mc \doteq 4\times 10^{-3} mc$ となる。この値は、通常の2光子角相関法の p_{\perp} の分解能よりも1桁程度大きいため、得られる情報が限られる。

1.3.3. 陽電子寿命測定法

この測定法はその名の通り陽電子の寿命を求めるものであり、陽電子が試料に入射した時刻と消滅した時刻を検出すればよい。陽電子が消滅した時刻は消滅 γ 線を捕らえることによって知ることができる。一方、陽電子が試料に入射した時刻を捕らえる方法は、実用化されている方法が数通りある。もっとも普及しておりこの研究でも用いた方法は、 ^{22}Na 陽電子線源の核 γ 線を用いる方法である。図1-3に示すように、 ^{22}Na は β^+ 崩壊により陽電子とニュートリノを放出し ^{22}Ne となる。この ^{22}Ne は β^+ 崩壊直後には励起状態にあり、1.275MeVの γ 線を放出して基底状態に遷移する。この遷移の平均寿命が約3.7psと短いため、実際上陽電子の放出と同時に1.275MeVの γ 線を放出すると考えてよい。実験は2個の γ 線検出器を用意し、1個を1.275MeVの核 γ 線の検出に、もう1個を陽電子消滅 γ 線(0.511MeV)の検出に用いる。検出器には、高速のシンチレーターと光電子増倍管を用いる。概念図を図1-4に示す。

この研究では用いなかったが、その他の陽電子入射時刻検出法として以下のような方法が開発されている。

- β^+ トリガー法 試料の直前に薄いシンチレーターやシリコン検出器を配置し、陽電子がそれらを通じた時に発生する信号を検出する方法
- パルスビーム法 陽電子ビームをチョッパーやバンチャーを用いてパルス化した後、試料に入射する方法
- 2次電子検出法 試料に陽電子が入射した際放出される2次電子を、マイクロチャンネルプレートなどで捕らえて入射時刻の信号として用いる方法。

1.4. ポジトロニウムの生成

物質に陽電子を入射するとポジトロニウムが形成される場合がある。これまでに形成が見られている物質は、気体、絶縁体、ポリマー、酸化物微粒子集合体や金属表面などである。金属のバルク中ではポジトロニウムは見られない。これは伝導電子によりクーロン力が遮蔽されることにより、陽電子が特定の電子と結びついた状態ができなくなるためである。

固体中でのポジトロニウム生成は複雑な過程であり、まだよく理解されていない。よく使用される陽電子源である ^{22}Na からは最大0.54MeVのエネルギーを持った陽電子が放出されるが、物質に入射すると、電子との散乱、フォノンの励起、制動放射等により、およそ 10^{-12} – 10^{-11} 秒程度の時間でそのエネルギーをほとんど失い、室温程度に熱化することが実験[17,18]と理論[19-21]から示されている。陽電子が熱化の途中でvalence電子と結びついてポジトロニウムの形成を起こす過程をOre過程[22]という。一方、熱化の終わりの段階で、伝導体に励起した電子と陽電子が結合してポジトロニウムを形成する場合もある[23]。多くの物質中では両方の過程が共に起きていると考えられる。

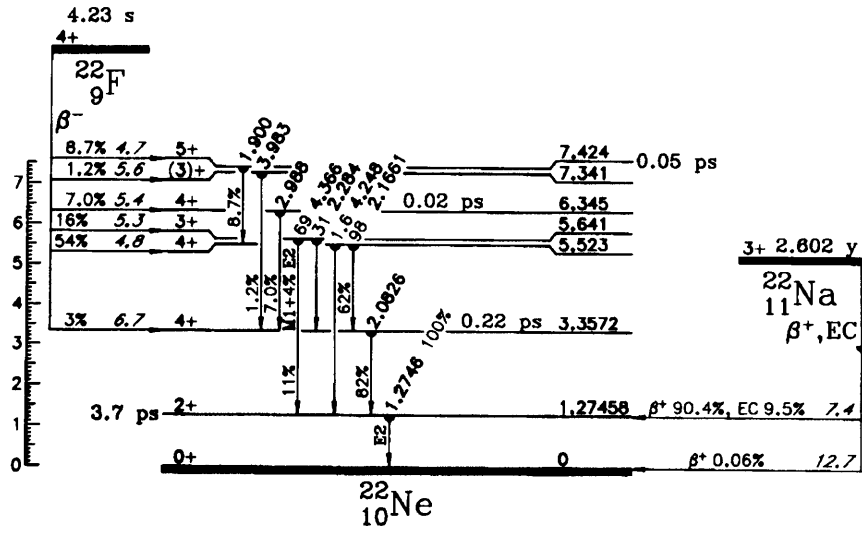


図1-3 ^{22}Na の崩壊とエネルギー順位。Table of Isotopes 7th Ed.より引用

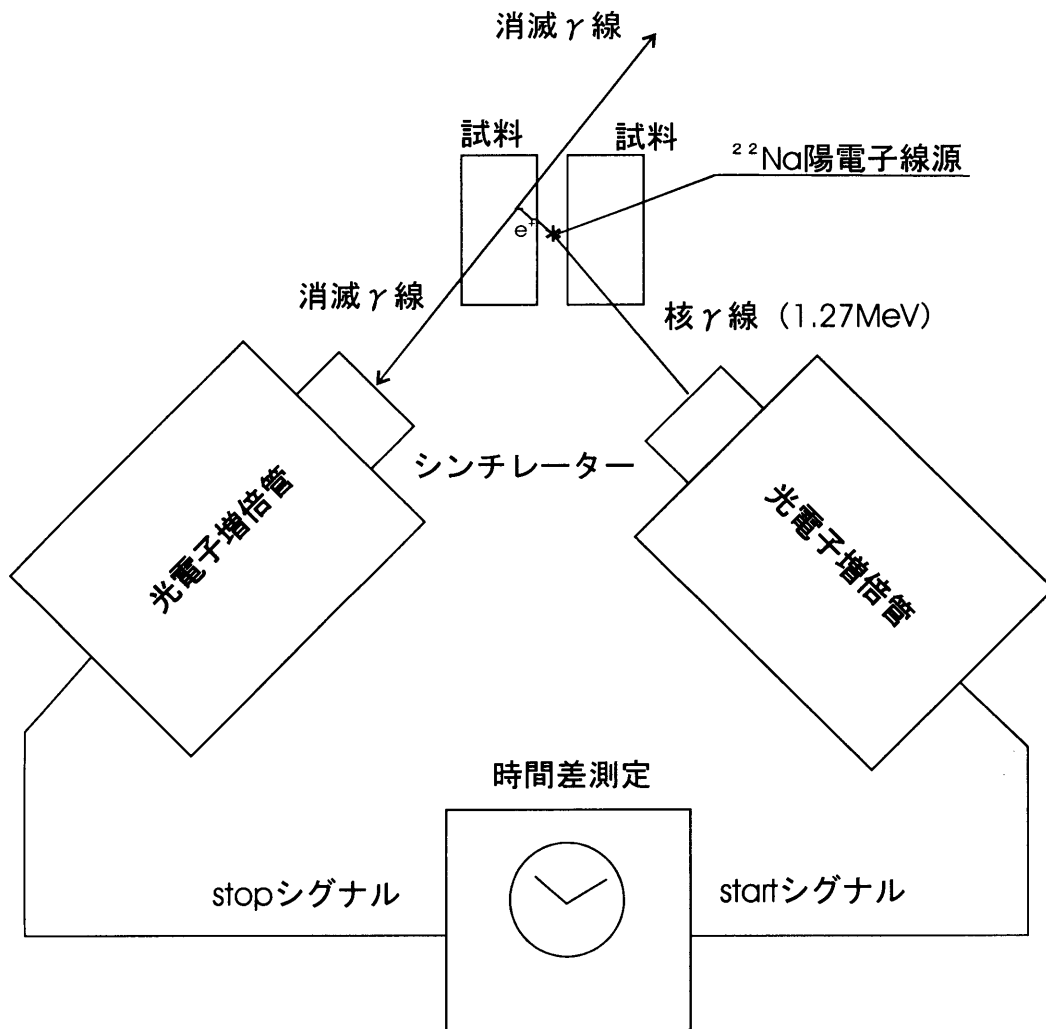


図1-4 陽電子寿命測定法の概念図

1.5. ポジトロニウムの quenching

ポジトロニウム（特にオルソポジトロニウム）の消滅率が高くなり通常より速く消滅してしまう現象を総称して **quenching** と呼ぶ。この現象は他の原子、分子と出会った際の反応や、磁場をかけることによって起こる。主な反応の種類は、ピックオフ消滅、スピン交換反応、化学反応による **quenching** である（図 1 – 5）。それぞれについて以下 1.5.1-1.5.3 節に述べる。これらの反応による 2 光子角相関曲線、陽電子寿命スペクトルの変化について 1.5.4 節で述べる。また、磁場をかけることによりポジトロニウムの γ 線への消滅の特性が変化する効果を **magnetic quenching** と呼ぶ。これについて 1.5.5 節で述べる。

1.5.1. ピックオフ消滅

ポジトロニウム中の陽電子が、その対になる相手の電子とでなく、他の物質中の電子と対消滅をする反応である。ポジトロニウムの消滅率は自己消滅率 $\lambda_{s,oPs}$ 、 $\lambda_{s,pPs}$ とピックオフ消滅率 $\lambda_{pickoff}$ の和になる。すなわち、オルソポジトロニウム、パラポジトロニウムそれぞれに対して、

$$\lambda_{oPs} = \lambda_{s,oPs} + \lambda_{pickoff}$$

$$\lambda_{pPs} = \lambda_{s,pPs} + \lambda_{pickoff} \quad (1.19)$$

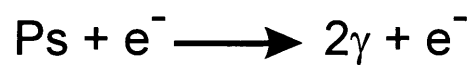
である。ここで $\lambda_{s,oPs}$ と $\lambda_{s,pPs}$ は 1.2 節で述べたオルソポジトロニウムとパラポジトロニウムの真空中での自己消滅率である。

これにより、真空中では 3 本の γ 線に消滅するオルソポジトロニウムも、その一部が 2 本の γ 線に消滅するようになる。この時オルソポジトロニウムの自己消滅率が $7 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ と小さいため、ピックオフの影響を大きく受け、平均寿命が顕著に減少する。パラポジトロニウムはもともとの自己消滅率が $8 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ とオルソポジトロニウムと比べて 1000 倍大きいいため、ピックオフ消滅の影響は小さい。

1.5.2. スピン交換反応

ポジトロニウムが衝突の相手と電子を交換することにより、スピンを交換する反応である。この反応は衝突の相手のスピン状態が 2 重項もしくは 3 重項以上の多重項状態にある時に起こりやすい。これはスピンを交換する際に衝突相手の電子を励起する必要がないためである。この反応が起こるとオルソポジトロニウムがパラポジトロニウムに、またパラポジトロニウムがオルソポジトロニウムになる。

ピックオフ消滅



スピン交換反応



化学反応によるポジトロニウムのquenching

化合物形成



酸化反応



図1-5 ポジトロニウムの様々な反応

スピン交換反応の断面積の散乱強度依存が Ferrell[24]、Wallace[25]によって与えられている。それによると、衝突の相手が doublet の場合、triplet の場合共に、パラポジトロニウムがオルソポジトロニウムになる channel の断面積は、オルソポジトロニウムがパラポジトロニウムになる channel の断面積の3倍である。これはオルソポジトロニウムの状態数がパラポジトロニウムの3倍あるためである。酸素分子とポジトロニウムのスピン交換衝突の際には、酸素分子が励起され triplet から singlet に変わる場合があることが知られている。この場合の計算も柿元[26]によって行われており、パラポジトロニウムがオルソポジトロニウムになる確率は、オルソポジトロニウムがパラポジトロニウムになる確率の3倍になることが示されている。Brandt ら[27]は、この比が9倍になると主張しているが、議論に不明な点があり、おそらく間違いであると思われる。

以上より、スピン交換反応によってオルソポジトロニウムがパラポジトロニウムになる単位時間あたりの回数 (ortho-para conversion rate) を λ_{conv} とすると、パラポジトロニウムがオルソポジトロニウムになる回数は $3\lambda_{conv}$ であるから、時刻 t における、オルソポジトロニウムの数を $I_{ortho}(t)$ 、パラポジトロニウムの数を $I_{para}(t)$ とすると、ピックオフの効果を含めて、

$$\begin{aligned}\frac{dI_{ortho}(t)}{dt} &= -(\lambda_{s,oPs} + \lambda_{pickoff} + \lambda_{conv})I_{ortho}(t) + 3\lambda_{conv}I_{para}(t) \\ \frac{dI_{para}(t)}{dt} &= -(\lambda_{s,pPs} + \lambda_{pickoff} + 3\lambda_{conv})I_{para}(t) + \lambda_{conv}I_{ortho}(t)\end{aligned}\tag{1.20}$$

となる。これは容易に解けて、

$$\begin{aligned}I_{ortho}(t) &= A_{ortho} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{long}}\right) + B_{ortho} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{short}}\right) \\ I_{para}(t) &= A_{para} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{long}}\right) + B_{para} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{short}}\right)\end{aligned}\tag{1.21}$$

となる。

この時にポジトロニウムが自己消滅後2本の γ 線になる割合 $I_{2\gamma}$ は、

$$I_{2\gamma} = \int_0^{\infty} \lambda_{s,pPs} I_{para}(t) dt = \lambda_{s,pPs} (A_{para} \tau_{long} + B_{para} \tau_{short})\tag{1.22}$$

となる。

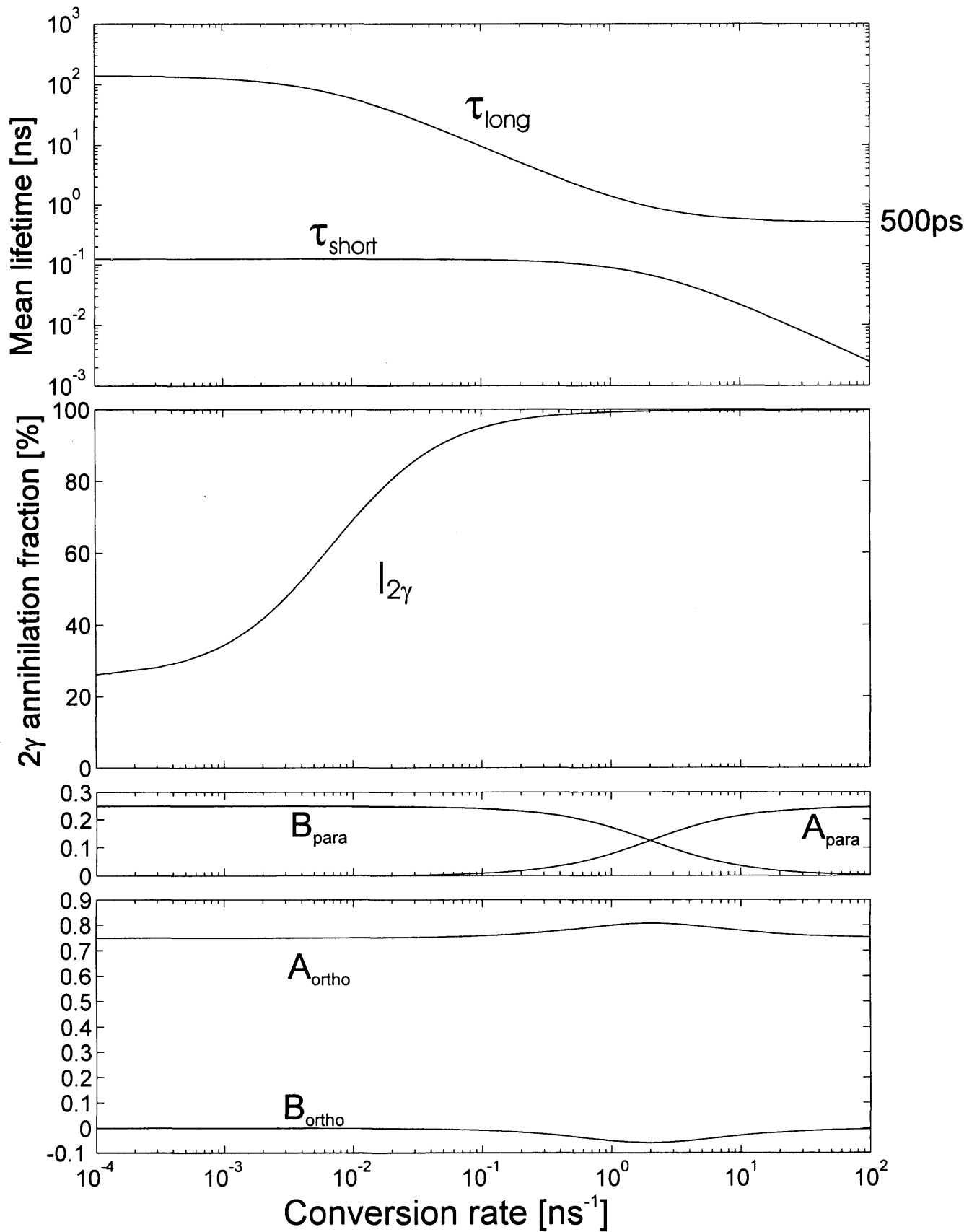


図1-6 上：スピン交換反応をするポジトロニウムの平均寿命。
 中：2光子に自己消滅するポジトロニウムの割合
 下： $I_{para}(t)$ 、 $I_{ortho}(t)$ のexpの係数。但し、

$$I_{para}(t) = A_{para} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{long}}\right) + B_{para} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{short}}\right), \quad I_{ortho}(t) = A_{ortho} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{long}}\right) + B_{ortho} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{short}}\right) \quad (1.21)。$$

ここで、 τ_{long} 、 τ_{short} 、 A_{ortho} 、 B_{ortho} 、 A_{para} 、 B_{para} は、以下のように与えられる。

$$\begin{aligned}\tau_{long} &= -\frac{1}{\alpha}, \tau_{short} = -\frac{1}{\beta} \\ A_{ortho} &= \frac{3}{4} \cdot \frac{\beta + \lambda_{s,oPs} + \lambda_{pickoff}}{\beta - \alpha}, B_{ortho} = -\frac{3}{4} \cdot \frac{\alpha + \lambda_{s,oPs} + \lambda_{pickoff}}{\beta - \alpha}, \\ A_{para} &= \frac{1}{4} \cdot \frac{\beta + \lambda_{s,pPs} + \lambda_{pickoff}}{\beta - \alpha}, B_{para} = -\frac{1}{4} \cdot \frac{\alpha + \lambda_{s,pPs} + \lambda_{pickoff}}{\beta - \alpha}\end{aligned}\quad (1.23)$$

ただし、 α 、 β は、2次方程式

$$\begin{aligned}x^2 + (\lambda_{s,oPs} + \lambda_{pickoff} + \lambda_{s,pPs} + \lambda_{pickoff} + 4\lambda_{conv})x + \\ (\lambda_{s,oPs} + \lambda_{pickoff} + \lambda_{conv})(\lambda_{s,pPs} + \lambda_{pickoff} + 3\lambda_{conv}) - 3\lambda_{conv}^2 = 0\end{aligned}\quad (1.24)$$

の2つの解で、 $|\beta| > |\alpha|$ ととる。

図1-6に、 $\lambda_{pickoff} = 0$ の場合の τ_{long} 、 τ_{short} 、 $I_{2\gamma}$ 、 A_{ortho} 、 B_{ortho} 、 A_{para} 、 B_{para} を、conversion rate λ_{conv} に対してプロットした図を示す。 $\lambda_{conv} \rightarrow \infty$ でのポジトロニウムの寿命は、500ps 1成分となり、これは、パラポジトロニウム、オルソポジトロニウムそれぞれの消滅率を多重度で平均した値である。

また、 λ_{conv} を、 α ($= -\frac{1}{\tau_{long}}$) で表すと、

$$\lambda_{conv} = \frac{-(\lambda_{s,oPs} + \lambda_{pickoff})(\lambda_{s,oPs} + \lambda_{pickoff}) - (\lambda_{s,oPs} + \lambda_{s,oPs} + 2\lambda_{pickoff})\alpha - \alpha^2}{3\lambda_{s,oPs} + \lambda_{s,oPs} + 4\lambda_{pickoff} + 4\alpha}\quad (1.25)$$

となる。

スピン交換反応によってオルソポジトロニウムの寿命が減少し、同時に、2光子角相関曲線中のパラポジトロニウムの自己消滅成分が増加する。

ポジトロニウムとスピン交換反応を起こす安定な気体分子で、これまでに知られているものは O_2 と NO だけである。液体中では様々な溶液中で見出されている。

1.5.3. 化学反応によるポジトロニウムの quenching (chemical quenching)

ポジトロニウムと原子、分子間の化学反応によりポジトロニウムの消滅率が高くなる現象を **chemical quenching** と呼ぶ。図1-5に示すように、化合物生成反応[28]、酸化反応[29]などの反応過程が提案されている。

化合物生成反応[28]が起きた時、陽電子は生成した化合物中の自分と反平行のスピンを持

つ電子と対消滅するようになる。酸化反応[29]の場合も同様に周りの物質中の自分と反平行のスピンの持つ電子と対消滅するようになる。そのためオルソポジトロニウムの平均寿命が急激に減少する。この変化はスピン交換反応の場合と同様である。

一方この時の消滅γ線の運動量分布を測定すると、ポジトロニウムが減少するので、運動量の小さい成分として現れるパラポジトロニウムの自己消滅成分が減少する。もとはポジトロニウム中にあった陽電子は他の物質中の電子と対消滅し、その消滅γ線の運動量分布は物質中の電子の運動量で決まるため幅が広がる。この点はスピン交換反応の場合と逆であるので、次節(1.5.4節)で述べるように、スピン交換反応と区別することができる。

chemical quenching を起こす気体は、これまでに、 Br_2 [30]、 I_2 [31]、 NO_2 、 N_2O_4 [32]、 O_3 [33]などが知られている。このうち NO_2 は、常磁性の気体であるにもかかわらず、ポジトロニウムのスピン交換反応はみられず、chemical quenching を起こすことが Chuang ら [32]により示されている。彼らは、 NO_2 分子の bond strength が他の常磁性気体 (O_2 、 NO) よりも小さいことが chemical quenching の原因であるとしている。

液体中の chemical quenching はベンゼン中の DPH 以外にも様々な溶液中で見出されている[23]。

1.5.4. ポジトロニウムの反応による2光子角相関曲線と陽電子寿命スペクトルの変化

以上述べたように、ポジトロニウムが反応を起こすと、その対消滅の特性が大きく変化し、2光子角相関曲線や陽電子寿命スペクトルが変化する。

ポジトロニウムが存在するときの2光子角相関曲線は多くの場合、中央部に幅の狭いパラポジトロニウムの自己消滅成分を持つ。1.5.2節で述べたように、ポジトロニウムがスピン交換反応を起こすと、オルソポジトロニウムがパラポジトロニウムに変わり、2本の γ 線に自己消滅できるようになる(図1-6中段)。そのため、2光子角相関曲線中のポジトロニウムの自己消滅成分が大きく増加する。

例として、図1-7に、常磁性の気体である酸素分子をシリカエアロゲルに導入した時の2光子角相関曲線の変化をしめす[34]。酸素の圧力の増加に伴い、2光子角相関曲線の中央部のポジトロニウムの自己消滅成分が大きく増加している。

一方、化学反応によるポジトロニウムの **quenching** が起きると、ポジトロニウムの減少のため、2光子角相関曲線の中央部のパラポジトロニウムの自己消滅成分が減少する。もとはポジトロニウム中にあった陽電子は他の物質中の電子と対消滅するようになる。その時の消滅 γ 線の運動量分布は物質中の電子の運動量で決まるため比較的大きく、2光子角相関曲線の幅の広い成分に寄与するようになる。

図1-8に De Zafra ら[35]によるベンゼンに DPH を加えた時の2光子角相関曲線を示す。DPH を加えないとき(▲)に比べて、DPH を加えていくと角相関曲線の中央の部分が減少しており、パラポジトロニウムの自己消滅の減少を表している。

以上のように、2光子角相関測定によりポジトロニウムの運動量分布を測定することで、ポジトロニウムのスピン交換反応と化学反応による **quenching** は明確に区別できる。一方、陽電子寿命測定法ではこの2つの反応を区別することは難しい。

オルソポジトロニウムは陽電子寿命スペクトルの長寿命成分として現れる。オルソポジトロニウムの平均寿命は、スピン交換反応の時も化学反応による **quenching** の時も同様に減少するため、両者の区別には使えない。初期の研究では、ベンゼンにフリーラジカルである DPH を加えた際、オルソポジトロニウムの寿命の急な減少が見出されたためスピン交換反応と間違っって解釈され[36]、後に2光子角相関の測定[35]によって **chemical quenching** であったことが見出されたこともあった。

なお、陽電子寿命スペクトルにはパラポジトロニウムの成分も含まれるが、パラポジトロニウムの寿命は 125ps 程度であり、現在得られる陽電子寿命測定装置の時間分解能 200ps より小さいため、パラポジトロニウムの寿命、割合について正確に知ることはできず、ポジトロニウムの反応についての情報を引き出すことはできない。

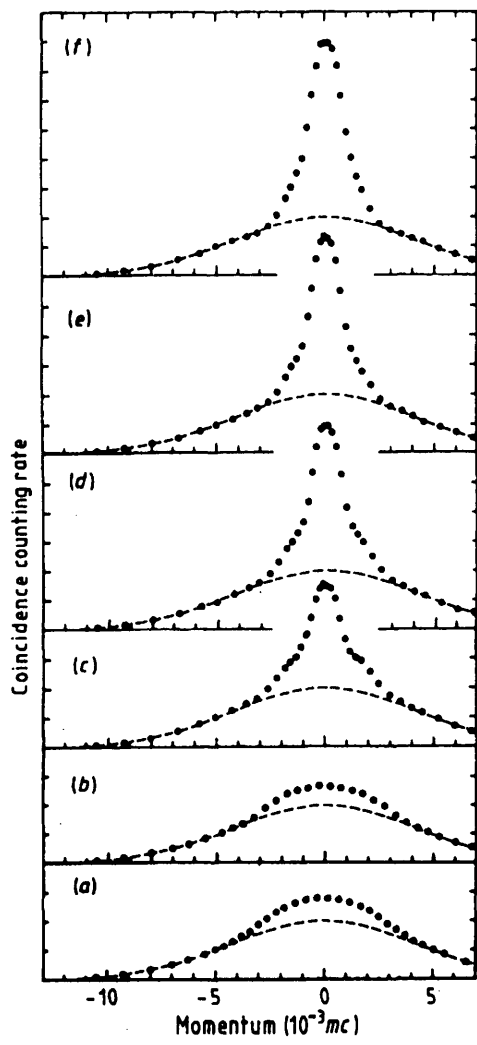
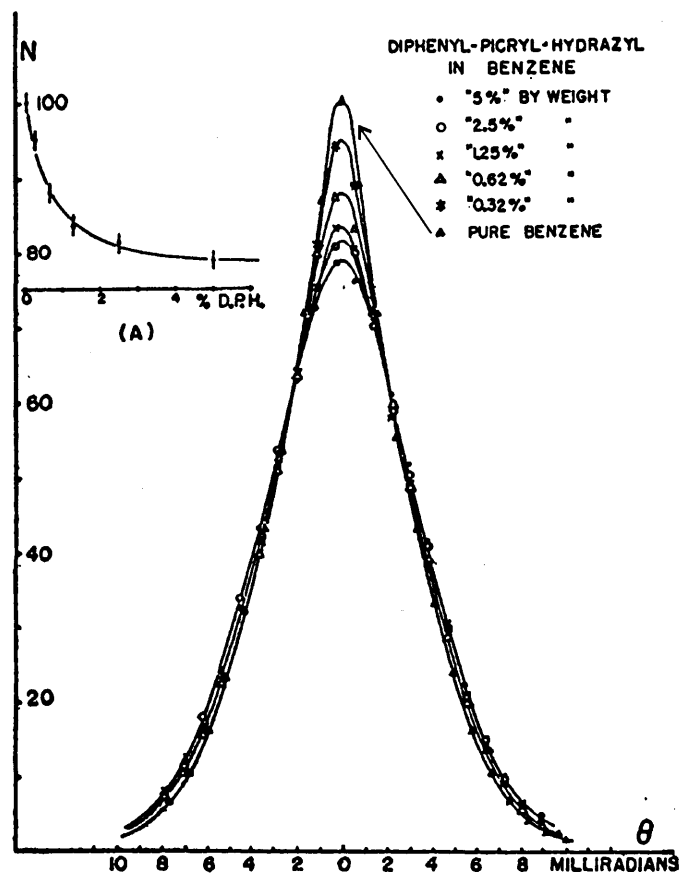


図1-7 シリカエアロゲルに酸素を導入した時の2光子角相関曲線の変化[34]。
 (a)真空、(b)窒素1気圧、(c)酸素0.1気圧、
 (d)酸素0.2気圧、(e)酸素0.4気圧、(f)酸素0.8気圧

酸素の導入に伴い、2光子角相関曲線の中央部のポジトロニウムの自己消滅による成分が増加する。

図1-8 ベンゼン溶液にDPHを添加した時の2光子角相関曲線の変化。
 ピークの最も高い曲線(▲)がpure benzeneのデータ。DPHの添加に伴い、
 ピークが減少していく。
 文献[35]より引用。



1.5.5. ポジトロニウムに対する磁場の効果 (magnetic quenching)

磁場 B が加わると、(1.2)式のスピン関数のうち $|10\rangle$ と $|00\rangle$ は、固有状態ではなくなり、

それらを mixing した

$$\begin{aligned} |+\rangle &= \frac{1}{\sqrt{1+y^2}}|10\rangle + \frac{y}{\sqrt{1+y^2}}|00\rangle \\ |-\rangle &= \frac{-y}{\sqrt{1+y^2}}|10\rangle + \frac{1}{\sqrt{1+y^2}}|00\rangle \end{aligned} \quad (1.26)$$

$$y = \frac{x}{\sqrt{1+x^2+1}}, x = \frac{4\mu_B B}{\hbar\omega_0}$$

が新たな固有状態になる。ここで μ_B はボーア磁子、 $\hbar\omega_0$ は、オルソポジトロニウムとパラポジトロニウムのエネルギーの差 ($8.41 \times 10^{-4} \text{eV}$) である。 $|+\rangle$ は $B \rightarrow 0$ で $|10\rangle$ となるためオ

ルソライクポジトロニウムと呼ばれることがある。同様に $|-\rangle$ はパラライクポジトロニウム

と呼ばれる。 $|+\rangle$ 状態、 $|-\rangle$ 状態それぞれの消滅率 λ_+ 、 λ_- は

$$\lambda_+ = \frac{1}{1+y^2} \lambda_{s.oPs} + \frac{y^2}{1+y^2} \lambda_{s.pPs}, \quad \lambda_- = \frac{y^2}{1+y^2} \lambda_{s.oPs} + \frac{1}{1+y^2} \lambda_{s.pPs} \quad (1.27)$$

となる。また、ポジトロニウムが2光子消滅する割合 $I_{2\gamma}$ が磁場により、

$$I_{2\gamma} = \frac{1}{4} \left(\frac{y^2}{1+y^2} \cdot \frac{\lambda_{s.pPs}}{\lambda_+} + \frac{1}{1+y^2} \cdot \frac{\lambda_{s.pPs}}{\lambda_-} \right) \quad (1.28)$$

と変化する。図 1-9 に λ_+ 、 λ_- 、 $I_{2\gamma}$ の磁場依存を示す。

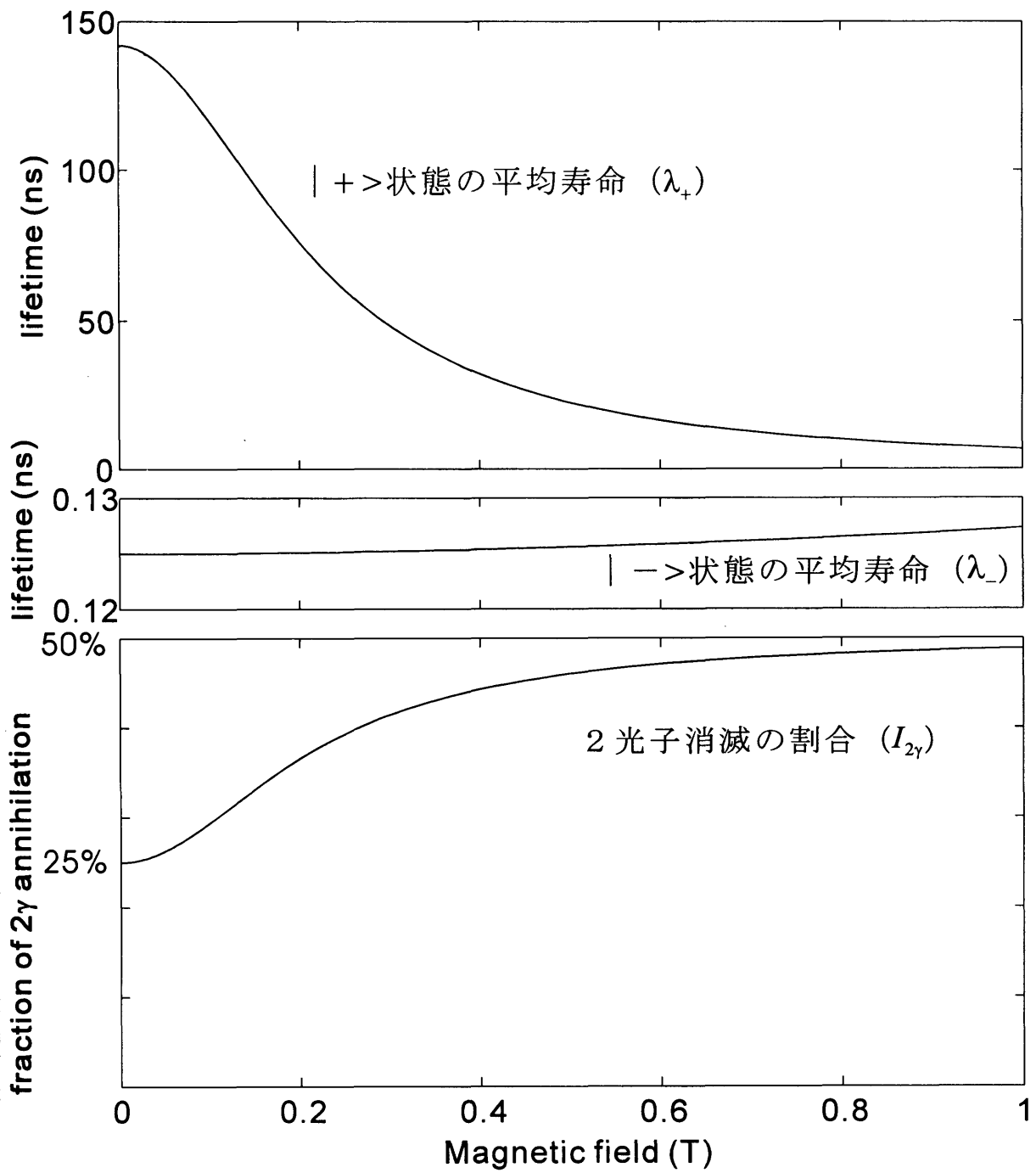


図1-9 磁場中のポジトロニウムの、 $|+\rangle$ 状態、 $|-\rangle$ 状態の平均寿命と、2光子消滅の割合。

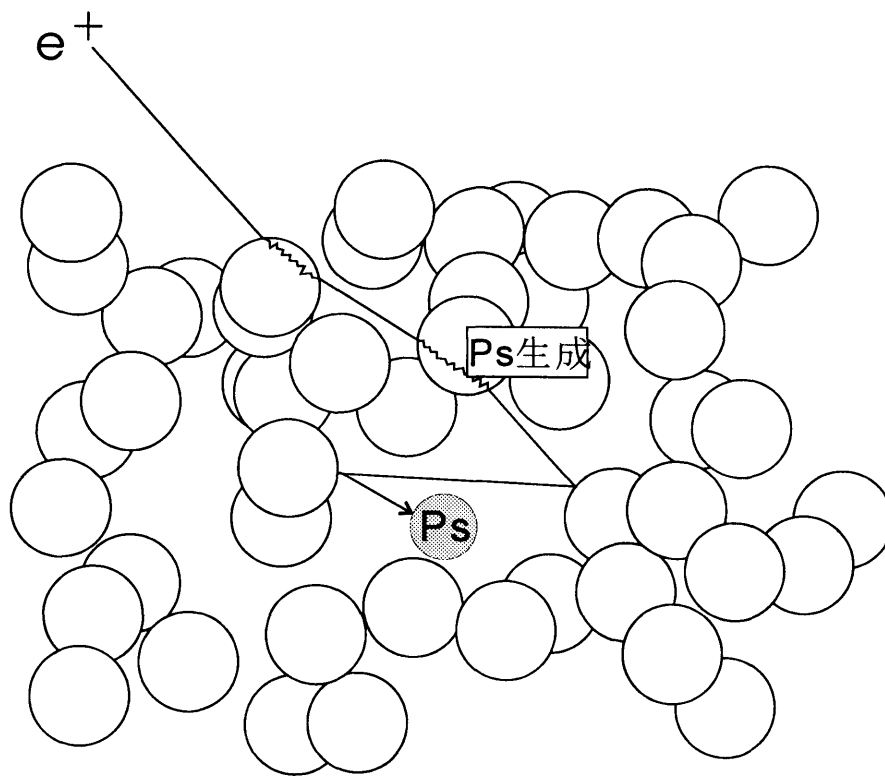


図 1-10 微粒子集合体中のポジトロニウムの概念図
 入射した陽電子が、ある微粒子の内部または表面で
 ポジトロニウムを生成する。ポジトロニウムは微粒子
 表面との衝突を繰り返す。

1.6. 酸化物微粒子集合体中のポジトロニウム

酸化物微粒子の集合体に陽電子を入射すると、微粒子間の空隙に長い平均寿命を持つポジトロニウムが生成することが Paulin ら[37]により見出された。彼らが使用した酸化物は SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO の微粒子である。彼らの後 Sen ら[38]は他の多くの酸化物微粒子でも同様の現象が起きることを見出した。

酸化物微粒子から放出された直後のポジトロニウムは eV オーダーのエネルギーを持っている。これは、ポジトロニウムの生成が、電子、陽電子、ポジトロニウムの束縛エネルギー、固体の band gap など、いずれも eV オーダーのエネルギーが関与する過程であり、放出時にポジトロニウムが持つエネルギーはそれらの値の加減算から計算されるからである [39]。

SiO_2 については、微粒子に対する 2 光子角相関の実験により放出直後のポジトロニウムの平均エネルギーが、約 1eV と報告されている [40]。これに対し、Sferlazzo ら [41] が陽電子ビームと SiO_2 結晶を用いて行った実験では、放出されるポジトロニウムの平均エネルギーが 3.27eV と報告されており、この差が疑問とされていたが、最近長嶋ら [39] により陽電子ビームの実験が行われ、1eV の成分と 3eV の成分が両方存在することが示された。 MgO については、0.28eV [42]、0.8eV [43]、4eV [41] などの報告がされている。

ポジトロニウムは微粒子間の空隙に放出された後、対消滅して γ 線になるまでの間、微粒子表面との衝突を繰り返しながらエネルギーを失い、熱エネルギーに近づいてゆく。(図 1-10) この時、ポジトロニウムは微粒子内部に侵入することはできず、微粒子の表面第 1 層としか相互作用しない。このことについて、バルクの試料中でポジトロニウムが生成する SiO_2 の場合と、生成しない Al_2O_3 、 MgO の場合について分けて考える。

SiO_2 においてはバルクの試料中でポジトロニウムが生成することが知られている [44,45]。従って、微粒子内部でもポジトロニウムは存在し得るが、実際は 1eV のエネルギーを持って放出されているので、微粒子はポジトロニウムに対して 1eV の負の仕事関数を持っていると考えられる。生成直後は 1eV のエネルギーを持っていたポジトロニウムが、密度 $0.1\text{g}/\text{cm}^3$ のシリカエアロゲル内の微粒子間の空隙中で 20ns 後には 0.1eV 以下のエネルギーになる事が示されている [46]。

もっとも単純なモデル [47] で考えると、この時の侵入長は簡単な量子力学の計算から、

$$\lambda_{mean} = \frac{\hbar}{\sqrt{2m_{Ps}(V_0 - E)}} \quad (1.29)$$

で見積もることができる。ポテンシャルバリア $V_0=1\text{eV}$ 、ポジトロニウムの運動エネルギー $E < 0.1\text{eV}$ の時、 $\lambda_{mean} < 1.6 \text{ \AA}$ となる。

一方 Al_2O_3 、 MgO においては、微粒子間の空隙中のポジトロニウムは、微粒子表面で生成したものである。微粒子内部ではポジトロニウムは不安定であるため、ポジトロニウム

が微粒子内部に侵入するためにはポジトロニウムを壊さなくてはならない。実際はポジトロニウムは壊れずに微粒子との反射を繰り返しているわけで、この場合もやはり微粒子内部に侵入していないことがわかる。

以上見たように、酸化物微粒子間の空隙中で長寿命を持つポジトロニウムは、その寿命の間微粒子表面をサンプリングし続ける。したがって、微粒子表面での反応を検出することができれば、微粒子表面を調べるための良いプローブになり得る。

1.7. 微粒子間の空隙中のポジトロニウムと表面の相互作用についての従来研究

ポジトロニウムと酸化物微粒子表面の相互作用について、多くの研究がなされて来た。Gidley ら[48,49]は 1976 年に、 SiO_2 微粒子を用いて自由なオルソポジトロニウムの平均寿命の測定を行なった。彼らは SiO_2 微粒子試料の密度を変化させながらオルソポジトロニウムの decay rate を測定し、結果を密度ゼロに補外することで自由なオルソポジトロニウムの decay rate を求めたところ、得られた値は当時の理論値より 2% 小さかった。この結果を受けて Ford ら[50]は、 SiO_2 微粒子表面でのポジトロニウムの束縛、微粒子表面との衝突、Stark 効果が Gidley らの実験結果に与える影響を考察し、いずれの効果も小さく 2% ものずれの原因にはなりえないと結論している。彼らの後、Fox ら[47]は、酸化物微粒子に He ガスを導入してポジトロニウムの寿命の測定を行うことで、ポジトロニウムと表面の相互作用の情報を得ようと試みた。彼らは簡単なモデルからポジトロニウムの SiO_2 に対するポテンシャル（仕事関数）を見積もり、彼らのデータからは、0.44eV（下限）、Gidley のデータからは 0.8eV と求めている。彼らはまた、He ガスを入れず酸化物微粒子だけの場合は decay rate が時間領域によって変化することを見出し、ポジトロニウムの熱化がオルソポジトロニウムの寿命測定に与える影響を指摘した。また Kiefl ら[51]は、He を導入して 4.5K でポジトロニウムの平均寿命を測定し、微粒子表面に He ガスが吸着することにより、微粒子表面での pickoff 消滅率が減少することを報告している。

以降の研究は主にポジトロニウムの熱化に焦点を当てて行われている。Chang ら[46]は、陽電子寿命とドップラー拡がりスペクトルの相関測定を行い、オルソポジトロニウムのエネルギーの時間変化を求めた。彼らの結果を図 1-11 に示す。横軸がポジトロニウムが生成してからの時間、縦軸がポジトロニウムのエネルギーである。これにより、ポジトロニウムの熱化が遅いことが明白に示された。彼らはこの結果を元に、ポジトロニウムの寿命の精密測定においては熱化の影響を考慮することが重要であることを指摘している。Mills ら[52]は陽電子ビームをシリカ微粒子のペレットに入射し、放出されるポジトロニウムの運動量分布を求め、熱化される割合を求めた。室温（入射 7keV）でおよそ 12% が熱化されて放出されるのに対し、4.2K では、入射エネルギーを 19keV に増やしても熱化される割合が 2% しかないことがわかった。兵頭ら[53]、長嶋ら[54]は、2光子角相関法を用い、

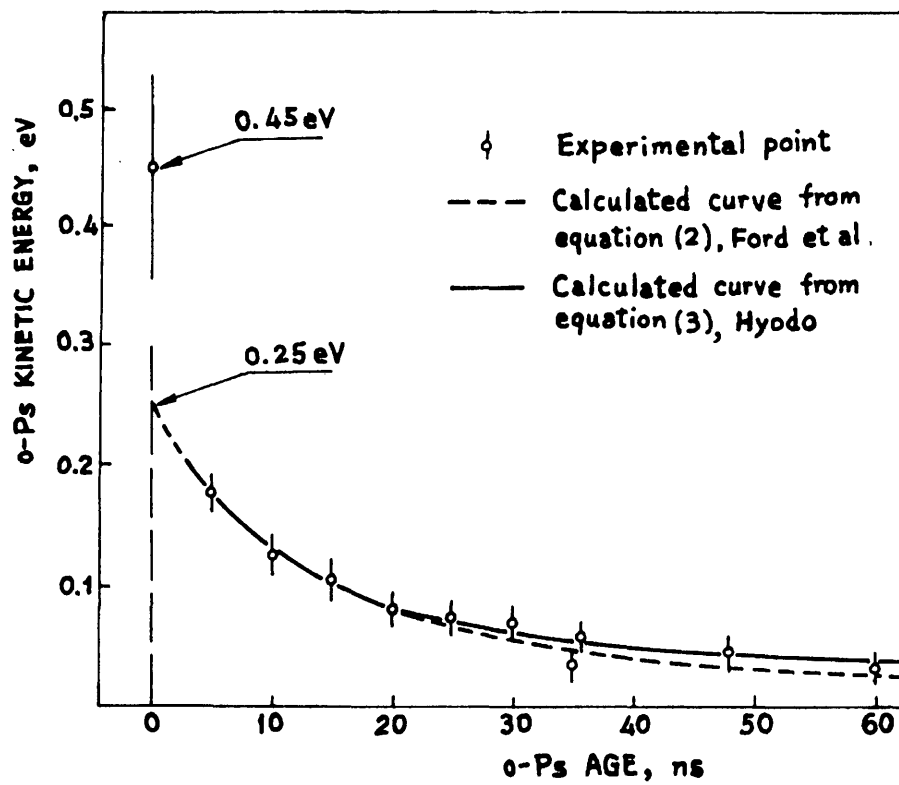


図 1 - 1 1 Changら[46]によるシリカエアロゲル中のポジトロニウムの平均エネルギーの時間変化の測定。

パラポジトロニウムの運動量分布のシリカ微粒子集合体の密度依存性を測定した。ポジトロニウムと微粒子表面の衝突一回あたりのエネルギーtransferが、ポジトロニウムの生成直後で0.5eV以上のエネルギーを持っているときは大きく、低エネルギーだと小さくなることを示した。浅井ら[9]は1995年に、シリカ微粒子を用いて、ポジトロニウムの熱化の効果を取り込んだ測定、解析法により真空中のオルソポジトロニウムの平均寿命の精密測定を行った。彼らはポジトロニウムの自己消滅と微粒子表面でのpickoff消滅の数の比の時間依存を求め、それに基づいて同時に測定した寿命スペクトルを熱化の影響を含んだ式でfittingした。彼らの得た結果はQEDの現在の計算結果と一致するものであった。

以上述べたように酸化物微粒子はポジトロニウム生成のための媒体として広く知られているにもかかわらず、酸化物微粒子間のポジトロニウムに照射のおよぼす影響に関する研究はごく最近まで行われていなかった。

Dauweら[2]はアルミナの微粒子を用いて、室温以下で陽電子寿命と陽電子消滅 γ 線の $3\gamma/2\gamma$ 比を測定し、オルソポジトロニウムの平均寿命が時間と共に減少し、またその 2γ に消滅する割合が時間と共に増加する現象を見出した。

図1-12に、アルミナ微粒子に対する彼らの結果を示す。黒丸(●)が $10\mu\text{Ci}$ の線源を使用した時の結果であり、77Kにおける測定で、時間とともに、微粒子間のオルソポジトロニウムの寿命が減少している。100時間後に試料の温度を室温にすると、その寿命はほぼ開始前の値に戻った。線源の強度を倍の $20\mu\text{Ci}$ にすると、白丸(○)で示されている通り寿命の減少速度が大きくなっている。また $0.22\mu\text{Ci}$ の線源を使用した時は時間に依存しないことも報告している。

このことから、低温においては、 $10\mu\text{Ci}$ 程度の弱いRIからの照射によってアルミナ微粒子表面に欠陥が生成し、それと微粒子間の空隙中の自由なポジトロニウムが相互作用すること、および、表面に生成した欠陥が室温では消失することが示された。

彼ら[3]は、MgOの微粒子についても、同様の現象が起きることを報告している。なおシリカ微粒子では、低温の測定は、Kieflら[51]により報告されているにもかかわらず同様の現象はみられていなかった。Kieflらの使用した陽電子線源は、 $2.5\mu\text{Ci}$ の ^{22}Na だった。

Dauweらは上で述べた以外の照射の効果として、表面照射欠陥にtrapされた平均寿命5ns程度のポジトロニウムができることと、自由なポジトロニウムの生成率がわずかに減少することをその論文[2]中で述べている。またポジトロニウムと相互作用する表面欠陥の種類としては、Al原子が Al^{3+} の形でdiffuseして Al^{2+} または Al^{0+} の形で常磁性となり、ポジトロニウムとスピン交換をする、という過程を提案している。これらについては解釈と解析に疑問の余地がある。

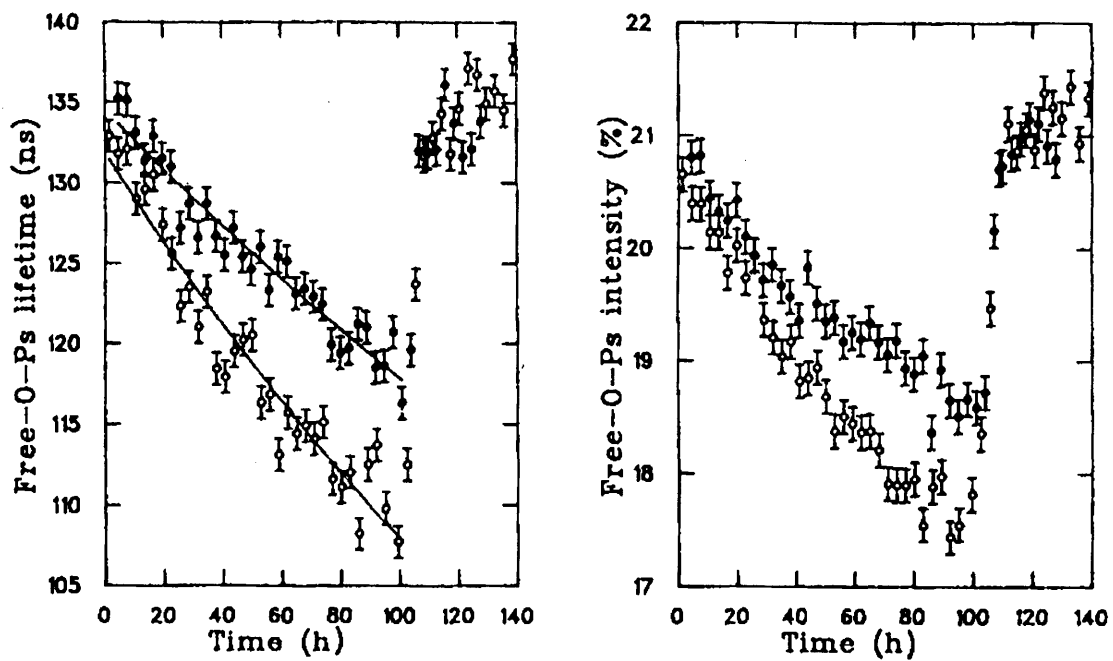


図1-12 Dauweらによるアルミナ微粒子中のオルソポジトロニウムの寿命の時間変化の測定。文献[2]より引用。黒丸は、 $10\mu\text{Ci}$ 、白丸は $20\mu\text{Ci}$ の陽電子線源を用いた場合の結果を表す。0-100時間までの測定は77Kで行い、100時間経過後に室温に上げている。

2. 実験方法

本研究においては、ポジトロニウムの状態の測定に陽電子消滅 2 光子 1 次元角相関法、陽電子寿命測定法、陽電子消滅 γ 線ドップラー拡がり測定法を用いた。それぞれの原理については 1 章で述べた。また常磁性中心の種類と濃度についての情報を得るために ESR 法を併用した。本研究で行った実験の一覧を以下に示す。

陽電子消滅 2 光子 1 次元角相関測定 (実験方法 : 2.2 節、結果 : 3.1 節)

陽電子線源強度 10mCi-30mCi

外部照射 なし

試料 未熱処理のシリカエアロゲル

800°C で 2 時間熱処理したシリカエアロゲル

シリカ超微粒子 (Cab-O-Sil EH-5)

アルミナ超微粒子 (Degussa Alumina C)

外部照射を行わない通常の陽電子寿命測定 (実験方法 : 2.3.1 節、結果 : 3.2.1 節)

陽電子線源強度 2.7-3.5 μ Ci

外部照射 なし

試料 未熱処理のシリカエアロゲル

アルミナ超微粒子 (Degussa Alumina C)

強い陽電子線源による照射下の陽電子寿命、陽電子消滅 γ 線ドップラー拡がり測定 (実験方法 : 2.3.2 節、結果 : 3.2.2 節)

陽電子線源強度 6 μ Ci

外部照射 25mCi の ^{22}Na

試料 未熱処理のシリカエアロゲル

紫外光による照射下の陽電子寿命、陽電子消滅 γ 線ドップラー拡がり測定 (実験方法 : 2.3.3 節、結果 : 3.2.3 節)

陽電子線源強度 3-5 μ Ci

外部照射 254nm (4.9eV) の紫外光。強度 0.25-1 mW / cm²

試料 200°C で 2 時間熱処理したシリカエアロゲル

800°C で 2 時間熱処理したシリカエアロゲル

未熱処理のシリカエアロゲル

シリカ超微粒子 (Cab-O-Sil EH-5)

アルミナ超微粒子 (Degussa Alumina C)

紫外光による照射下の ESR 測定 (実験方法 : 2.4 節、結果 : 3.3 節)

外部照射 254nm (4.9eV) の紫外光。強度 0.25 mW / cm²

試料 200°C で 2 時間熱処理したシリカエアロゲル

800°C で 2 時間熱処理したシリカエアロゲル

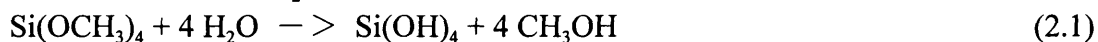
シリカ超微粒子 (Cab-O-Sil EH-5)

アルミナ超微粒子 (Degussa Alumina C)

2.1. 試料

本研究で用いた試料は、シリカエアロゲル（スウェーデン、Airglass 社製）、Cab-O-Sil EH-5（アメリカ、Cabot 社製）、Degussa Alumina C（ドイツ、デグサ社製）である。一覧を表 2-1 に示す。

シリカエアロゲルはシリカの超微粒子が 3 次元ネットワークを成したものである [55]。Si(OCH₃)₄ を原料とし、以下の反応(2.1)で Si(OH)₄ を得る。これが縮重合を起こし、反応(2.2)によって溶液中に SiO₂ の塊が生成する。



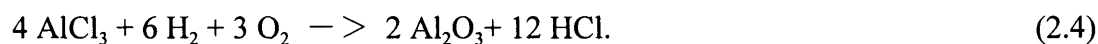
反応(2.2)のあとに残る水をメタノールで置換したのち、メタノールをオートクレーブで除く。この製法のために微粒子の表面にメトキシ基 (-OCH₃) が残る。このメトキシ基は空气中で 500℃以上で熱処理をするととれることが知られている。この研究では、未処理の試料、200℃で 2 時間熱処理した試料、800℃で 2 時間熱処理した試料、の 3 種類の試料を用いた。

Cab-O-Sil EH-5 と Degussa Alumina-C はいずれも超微粒子である。これらはエアロゾル法により高温の炎中で作られる。反応式は以下のようなものである。これらの超微粒子の表面は-OH 基で覆われている。

Cab-O-Sil:



Alumina C:



	製造元	形態	熱処理	surface groups	平均粒径
シリカエア ロゲル(1)	Airglass 社	エアロゲル	200℃ 2時間	-OCH ₃	4nm
シリカエア ロゲル(2)	Airglass 社	エアロゲル	800℃ 2時間	Si-O-Si	4nm
シリカエア ロゲル(3)	Airglass 社	エアロゲル	なし	-OCH ₃	4nm
Cab-O-Sil EH-5	Cabot 社	超微粒子	200℃ 2時間	-OH	7nm
Degussa Alumina C	Degussa 社	超微粒子	200℃ 2時間	-OH	13nm

表 2-1 本研究で使用した試料

2.2. 陽電子消滅2光子1次元角相関測定

陽電子消滅2光子1次元角相関の測定は東京大学総合文化研究科15号館地階RI施設内に設置した装置[56,57]を用いて行った。この装置は試料- γ 線検出器間が約6mで、3対の γ 線検出器を備えている(図2-1)。運動量分解能は、副スリットと主スリットの間隔をそれぞれ調整することにより、半値幅で、 $0.36 \times 10^{-3} mc$ (0.049 a.u.) または $0.45 \times 10^{-3} mc$ (0.062 a.u.) に設定した。

陽電子の線源は10~30mCiの ^{22}Na を用いた。線源は真空チェンバーの外側に置かれ、陽電子はチェンバーに設けたベリリウム窓を通して試料に入射される。試料の冷却にはHeガス冷凍機(大阪酸素(現岩谷瓦斯)製クライオミニ)を用いた。温度制御には金(鉄)-クロメル熱電対とPID式温度コントローラーを用い、温度の安定度は $\pm 0.5\text{K}$ 程度であった。真空ポンプは窒素トラップ付きの拡散ポンプまたはターボ分子ポンプを用いた。真空度は 10^{-7}torr 程度であった。

エアロゲルや微粒子の試料は、熱伝導率が低いために、冷凍機のコールドフィンガーに取り付けただけでは温度が下がらない。このため、これらの試料を、上面にアルミ(10 μm 厚)の陽電子入射窓を持った試料セルに封入した。試料セルは熱伝導率の高い無酸素銅を用いて作成した。内部に置かれた試料は熱平衡状態になり、セルと同じ温度に保たれる(図2-2)。試料セルの上面でも当たった陽電子が対消滅 γ 線を出す、この影響を除くために、試料と副スリットの高さの差を、図2-2に示すように、副スリットが試料のみを見込むように調整した。

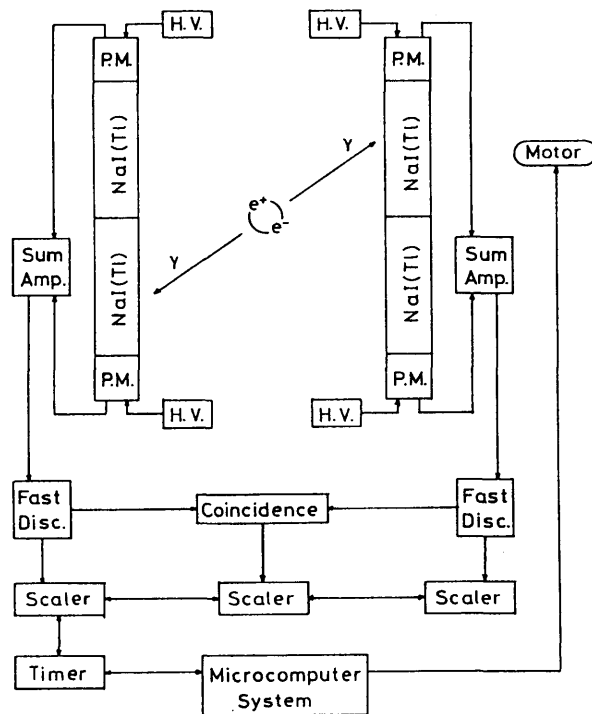
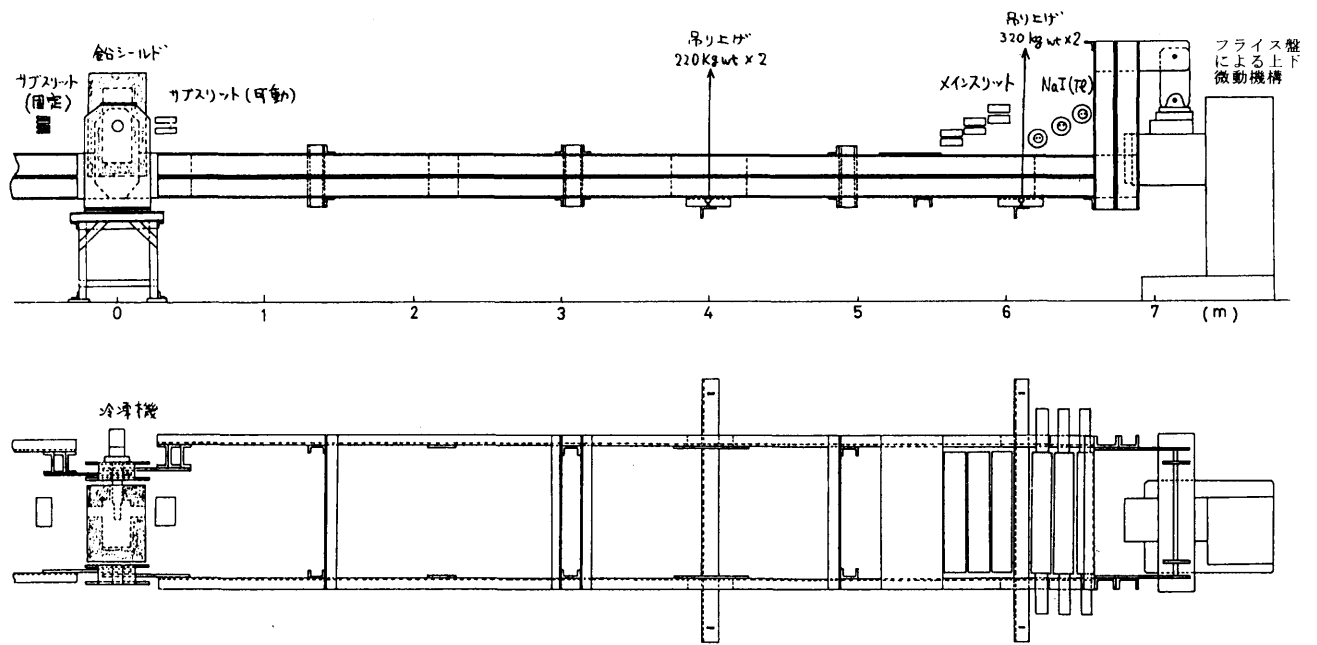


図 2-1 上段：1次元2光子角相関装置の可動部分
 下段：1次元2光子角相関装置の測定回路のダイアグラム
 文献[56]より引用

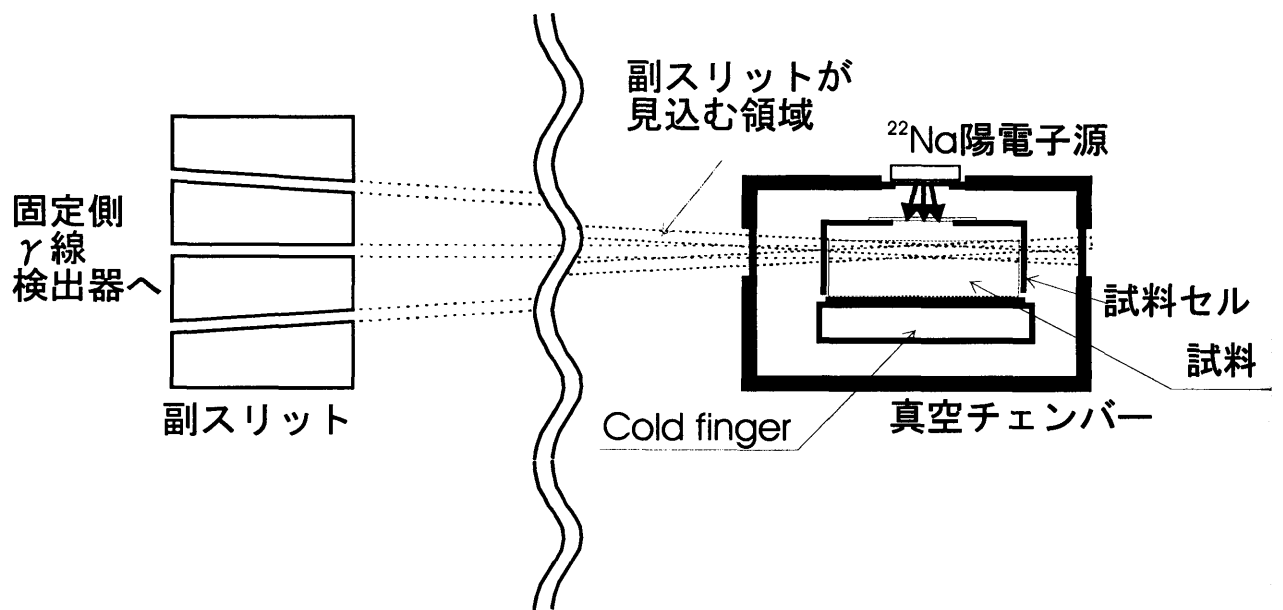


図 2-2 2光子角相関測定装置の試料付近の略図
 3つの副スリットの角度は実際は13milliradianであるが強調して描いてある。

2.3. 陽電子寿命、陽電子消滅 γ 線ドップラー拡がり測定

2.3.1. 外部照射を行わない通常の陽電子寿命測定

陽電子寿命、陽電子消滅 γ 線ドップラー測定の原理については1.3節で述べた。本研究で使用した装置のダイアグラムを図2-3に示す。

寿命測定装置の γ 線検出器として、 BaF_2 シンチレーターと、Philips社製XP2020Q型光電子増倍管を用いた。CFDD (Constant Fraction Differential Discriminator) のwindow設定により、スタート側は ^{22}Na からの1.275MeVの核 γ 線が来たとき、ストップ側は、0.511MeVの消滅 γ 線が来たときに時間信号を出すように設定する。この2つの時間差をTAC (Time to Amplitude Converter) で、波高に変換し、MCA (Multi Channel Analyzer) で積算して寿命スペクトルを得る。

時間分解能は使用した BaF_2 シンチレーターのサイズに依存し、 $25\phi\times 20$ の BaF_2 を使用した時は半値幅でおよそ200ps、 $50\phi\times 30$ の BaF_2 を使用した時は半値幅で280psだった。時間の較正には、時間領域が短い時はナノセカントディレイ (EG&G ORTEC 425A) を、時間領域が長い時はtime calibrator (EG&G ORTEC 462) を使用した。

陽電子寿命測定用の陽電子線源は、大きさ $7\text{mm}\times 8\text{mm}$ 、 $7.5\mu\text{m}$ 厚のカプトン箔の中央に $^{22}\text{NaCl}$ の水溶液を滴下して乾かし、その上にもう一枚の同じ大きさのカプトン箔をかぶせ周囲を接着したものである。通常の外部からの照射をしない測定の際は、試料を2個用いこの陽電子線源を挟み込む。

陽電子消滅 γ 線ドップラー拡がり測定はキャンベラ社製のGe検出器 (GL-1520) を用いた。エネルギー分解能は半値幅で1.2keVだった。

2.3.2. 強い陽電子線源による照射下の陽電子寿命、陽電子消滅 γ 線ドップラー拡がり測定

陽電子消滅2光子角相関と陽電子照射の条件を同じにして、陽電子寿命の測定を行った。このときの試料付近の略図を図2-4に示す。試料、試料セル、真空チェンバー、冷凍機などはすべて2光子角相関の測定時と同じものを用いた。陽電子寿命、ドップラー拡がり測定のための陽電子線源は、2.3.1節で述べたものと同様の、カプトンに強度 $6\mu\text{Ci}$ の ^{22}Na を挟んだものを用い、試料と試料セルのアルミ箔の間に置いた。陽電子寿命、ドップラー拡がりの測定の合間に、 25mCi の2光子角相関用の陽電子線源で試料を照射した (図2-4上段)。一定時間照射した後、 25mCi の2光子角相関用の陽電子線源をとりはずし、陽電子寿命、ドップラー拡がりを測定した (図2-4下段)。こうすることにより、 25mCi の線源によって照射された部分の寿命スペクトルを測定することができる。

強度 $6\mu\text{Ci}$ の線源からは、すべての方向に陽電子が放出されているため、得られる陽電子寿命スペクトルはシリカエアロゲル試料の寄与だけでなく、カプトンの線源、試料セルの銅、Be板、アルミ板中で対消滅する陽電子の寄与を含むが、それらの物質中での陽電子の平均寿命は短いため、オルソポジトロニウムの寿命の測定には影響しない。

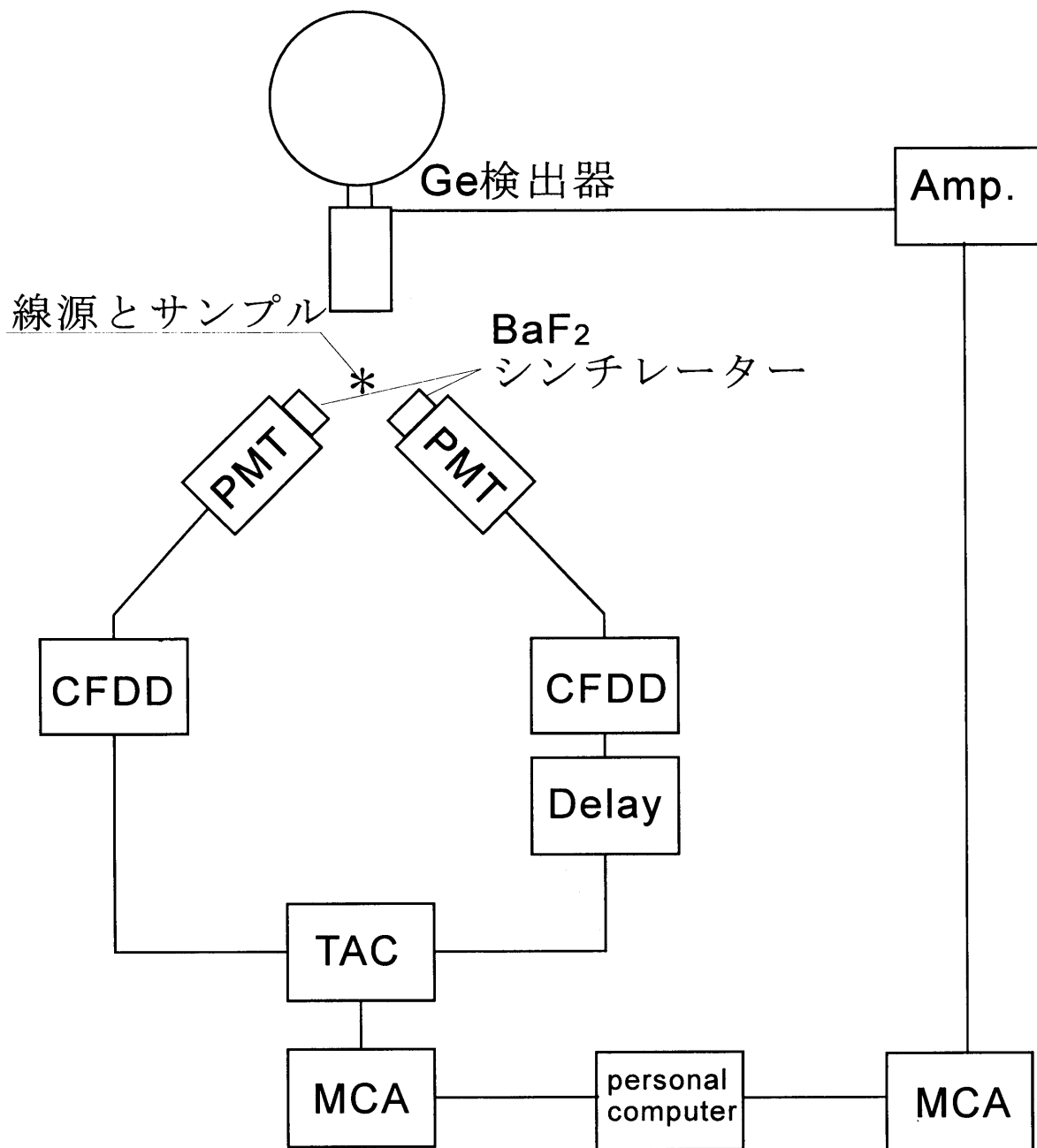


図 2 - 3 陽電子寿命、ドップラー拡がり測定時の測定回路

PMT : Photomultiplier tube、Philips XP-2020Q

CFDD : Constant Fraction Differential discriminator、EG&G ORTEC 583

Delay : EG&G ORTEC 425A 又は同軸ケーブル

TAC : Time to Amplitude Converter、EG&G ORTEC 566

Ge検出器 : Canberra GL-1520

Amp. : spectroscopy amplifier、Canberra 2021

MCA : Multi Channel Analyzer、Northern TN7200又はセイコー7800

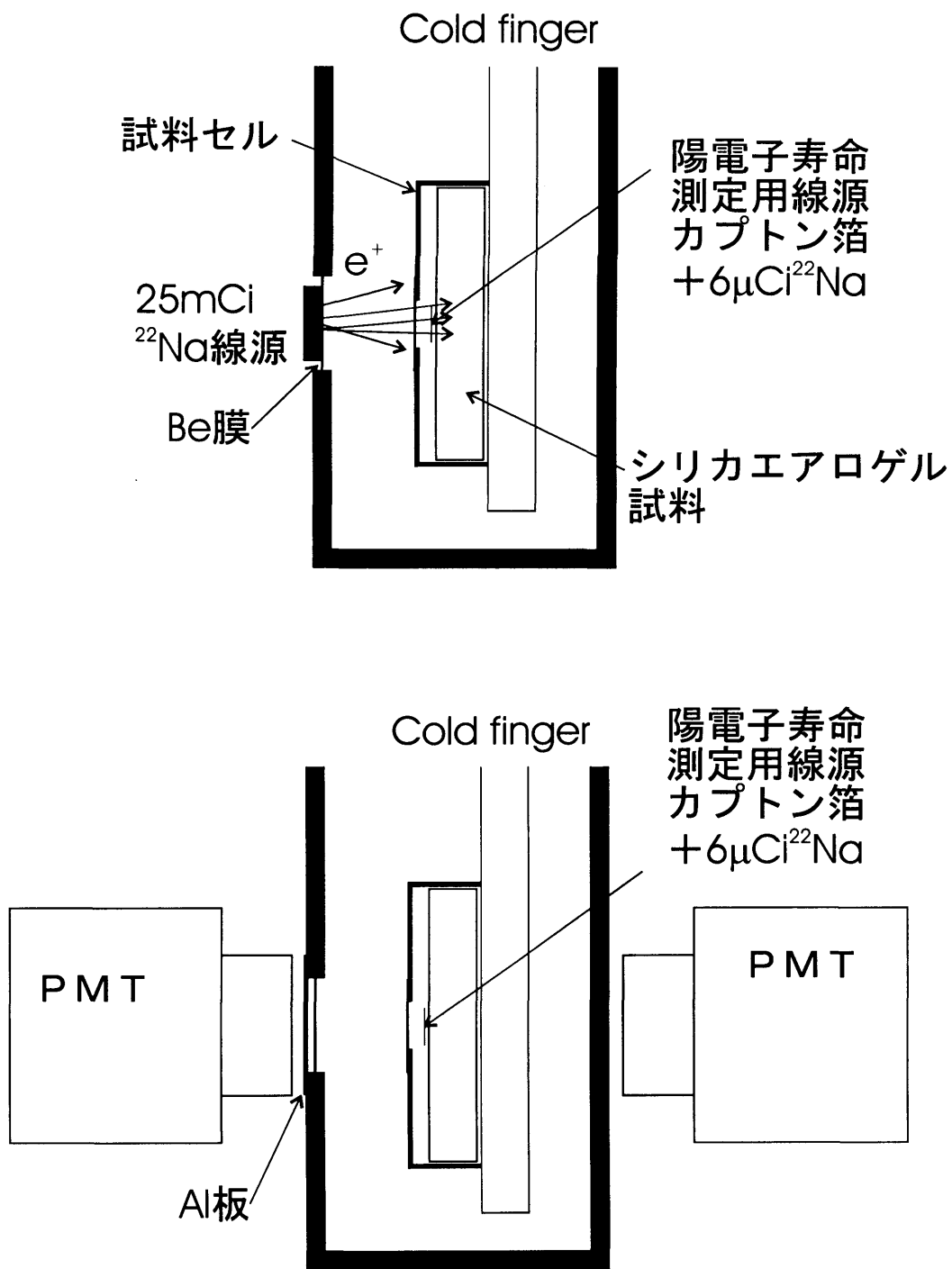


図2-4 強い陽電子照射下での陽電子寿命、ドップラー広がり測定時の試料付近の略図
 上段: 25mCiの線源で照射中
 下段: 陽電子寿命測定中

陽電子寿命、ドップラー拡がりの測定に使用する γ 線検出器、電子回路などは、2.3.1で述べたものと同じである。

2.3.3. 紫外光による照射下の陽電子寿命、陽電子消滅 γ 線ドップラー拡がり測定

本研究では紫外光源として低圧水銀灯を用いた。低圧水銀灯の主波長は253.7nmで、次に強いのが184.9nmであり、放出される光のエネルギーの9割がこの2つの波長で占められる。

使用した水銀灯はセン特殊光源株式会社製のSP-3-2Lである。このランプは184.9nmの光をcutし、253.7nmのみを放出するタイプである。カタログ値ではランプから1mの位置で $1.1\mu\text{W}/\text{cm}^2$ の出力が得られる。紫外光の強度はInternational Light社製の光量計(IL1400A/CB101+SEL240/TD)でモニターした。

図2-5に試料付近の略図を示す。試料を低温のまま紫外光照射するために、紫外光を透過する合成石英の窓付きのチェンバーを製作した。紫外光で照射された部分でポジトロニウムを生成するため、紫外光の照射と同じ方向から陽電子が入射するようにした。そのために、合成石英板の片面に $^{22}\text{NaCl}$ 水溶液を滴下して乾燥したものを陽電子線源として用いた。紫外光はこの合成石英板を透過して試料に照射される。陽電子の半分は合成石英板の内部で消えるため、その分の寄与が陽電子寿命、ドップラー拡がりスペクトルに加わってしまう。しかし合成石英中のポジトロニウムの平均寿命は1.5nsであることが知られているため、微粒子間の空隙中の自由なオルソポジトロニウムの平均寿命測定に影響することはない。

陽電子寿命、ドップラー拡がりの測定に使用する γ 線検出器、電子回路などは、2.3.1で述べたものと同じである。

2.4. 紫外光による照射下のESR測定

本研究で使用したESRの装置は、日本電子製、JES-RE2Xである。東京大学総合文化研究科菅原研究室管理の装置であり、使用時は同研究科4号館の地下に設置されていた。Heritran cryostat system (APD cryogenics inc., アメリカ)により、液体ヘリウムを使用して試料を4.2Kまで冷却することができる。試料はUV透過ガラスで囲まれているため、任意の温度に於いて試料をUV照射することが可能である。本研究では、陽電子寿命の実験に用いたUVランプをそのまま用いた。この場合、UVランプと試料の距離は最短で7cmとなり、紫外光の強度はおよそ $0.25\text{mW}/\text{cm}^2$ であった。

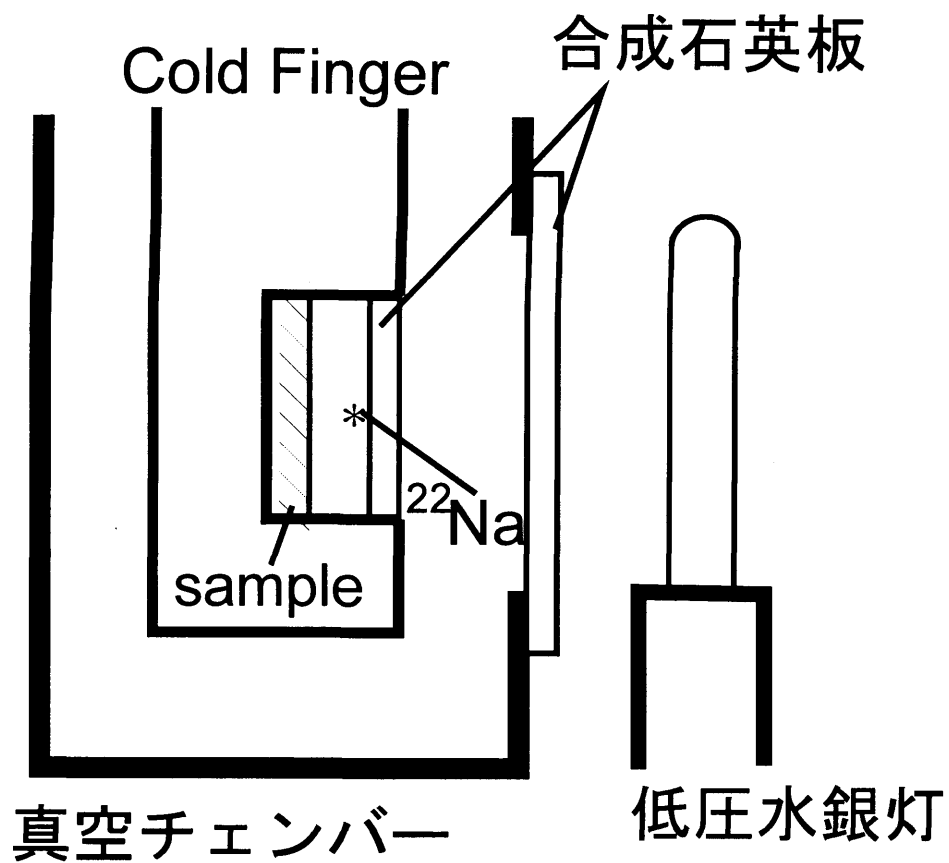


図2-5 紫外光照射下の陽電子寿命、陽電子消滅 γ 線ドップラー拡がり測定を行う際の試料付近の概念図。

silica aerogel before heat treatment

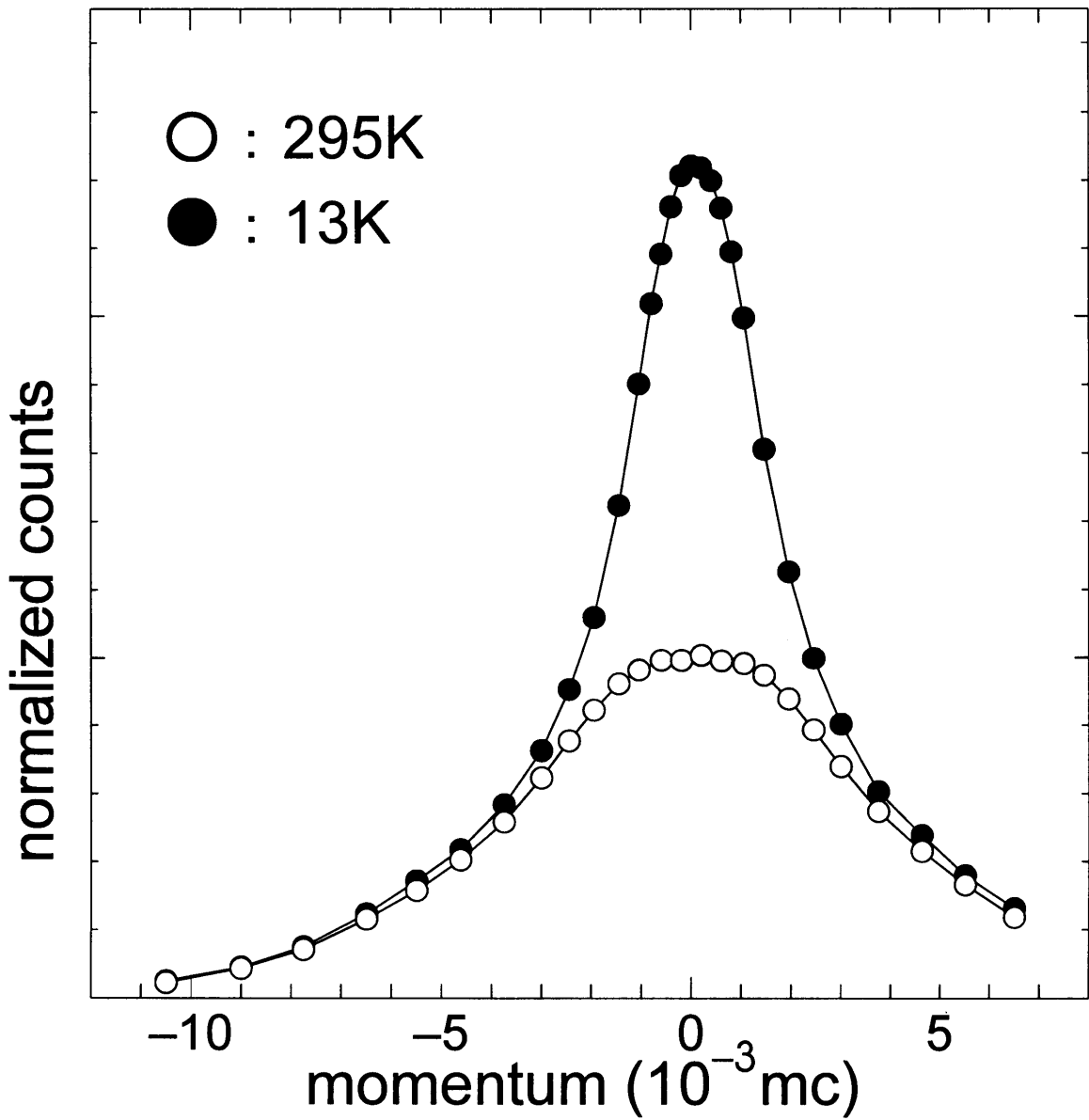


図3-1 未熱処理のシリカエアロゲル中の1次元2光子角相関曲線。
白丸(○)は295K、黒丸(●)は13Kのデータである。磁場はかけていない。
縦軸は入射した陽電子の数で規格化してあるため、曲線の囲む面積は陽電子の
2光子消滅の数に比例する。

3. 結果

3.1. 陽電子消滅 2 光子 1 次元角相関測定

陽電子消滅 2 光子 1 次元角相関測定を、熱処理をしていないシリカエアロゲル、800°Cで熱処理したシリカエアロゲル、シリカ超微粒子 (Cab-O-Sil EH-5)、アルミナ超微粒子 (Degussa Alumina C) に対して行った。実験方法は 2.2 節で述べた。

図 3-1 に熱処理をしていないシリカエアロゲル中での 2 光子角相関曲線を示す。試料に磁場はかけていない。白丸 (○) は 295K での測定、黒丸 (●) は 13K での測定の結果である。この時の ^{22}Na の線源強度は 25mCi であった。縦軸は入射した陽電子の数で規格化した。運動量分解能は $0.36 \times 10^{-3} mc$ に設定した。図 3-2 は図 3-1 と同時に測定した 2.9kGauss の磁場中での熱処理をしていないシリカエアロゲル中の 2 光子角相関曲線である。低温における測定時間は磁場 0 と磁場 2.9kGauss の測定を合わせて 160 時間だった。磁場ゼロ、磁場 2.9kGauss の場合共に、明らかに 2 光子角相関曲線の低運動量部分が冷却によって大きく増加している。この温度変化は可逆的であり、室温における 2 光子角相関曲線は低温における測定の前後で変化しなかった。2.9kGauss の磁場中では室温における 2 光子角相関曲線は狭いピークを持つのにに対し、低温における 2 光子角相関曲線は狭いピークを持たず磁場ゼロの時とほとんど同じ形である。

図 3-3 は 800°Cで熱処理したシリカエアロゲル中の 2 光子角相関曲線である。磁場はかけていない。白丸 (○) は 295K での測定、黒丸 (●) は 30K での測定の結果である。この時の ^{22}Na の線源強度は 31mCi であった。運動量分解能は、 $0.45 \times 10^{-3} mc$ に設定した。低温における測定時間は 60 時間だった。熱処理をしていないシリカエアロゲルの場合と同様に 2 光子角相関曲線の低運動量部分が冷却によって大きく増加している。

図 3-4 は Cab-O-Sil EH-5 中の 2 光子角相関曲線である。磁場はかけていない。白丸 (○) は 295K での測定、黒丸 (●) は 30K での測定の結果である。この時の ^{22}Na の線源強度は 9mCi であった。運動量分解能は $0.45 \times 10^{-3} mc$ である。低温における測定時間は 220 時間だった。シリカエアロゲルに比べて程度は小さいが、冷却によって 2 光子角相関曲線の低運動量部分だけが增加する点は同じである。

図 3-5 は Degussa 社製アルミナ超微粒子中の 2 光子角相関曲線である。磁場はかけていない。白丸 (○) は 295K での測定、黒丸 (●) は 30K での測定の結果である。この時の ^{22}Na の線源強度は 30mCi であった。運動量分解能は $0.45 \times 10^{-3} mc$ である。低温における測定時間は 100 時間だった。これも他の結果と同様、冷却によって 2 光子角相関曲線の低運動量部分だけが增加することがわかる。

silica aerogel before heat treatment

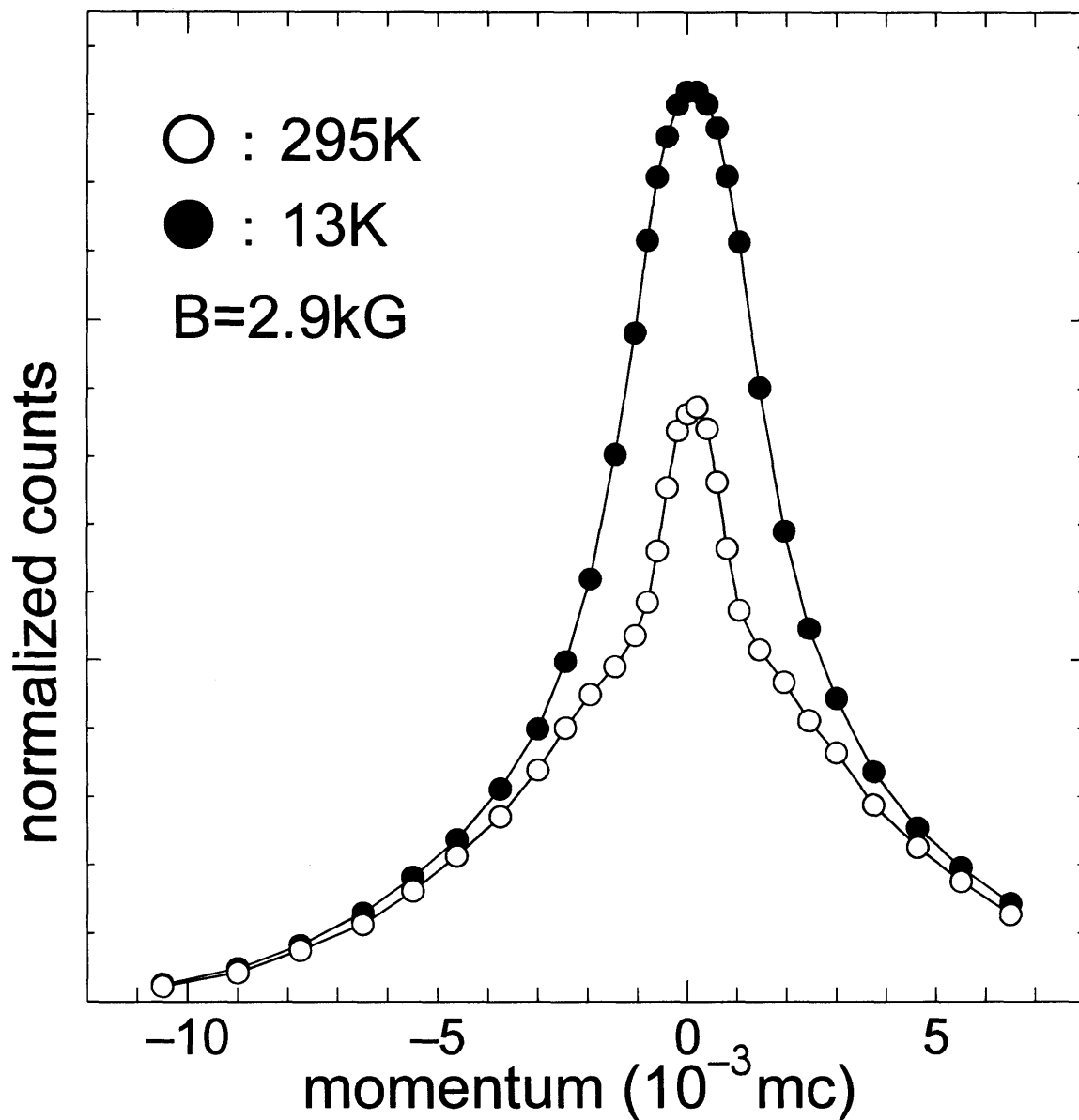


図3-2 熱処理をしていないシリカエアロゲルの1次元2光子角相関曲線。
2.9kGの磁場中での測定。○ : 295K、● : 13K。
縦軸は入射した陽電子の数で規格化してあるため、曲線の囲む面積は陽電子の
2光子消滅の数に比例する。

silica aerogel heat treated at 800°C

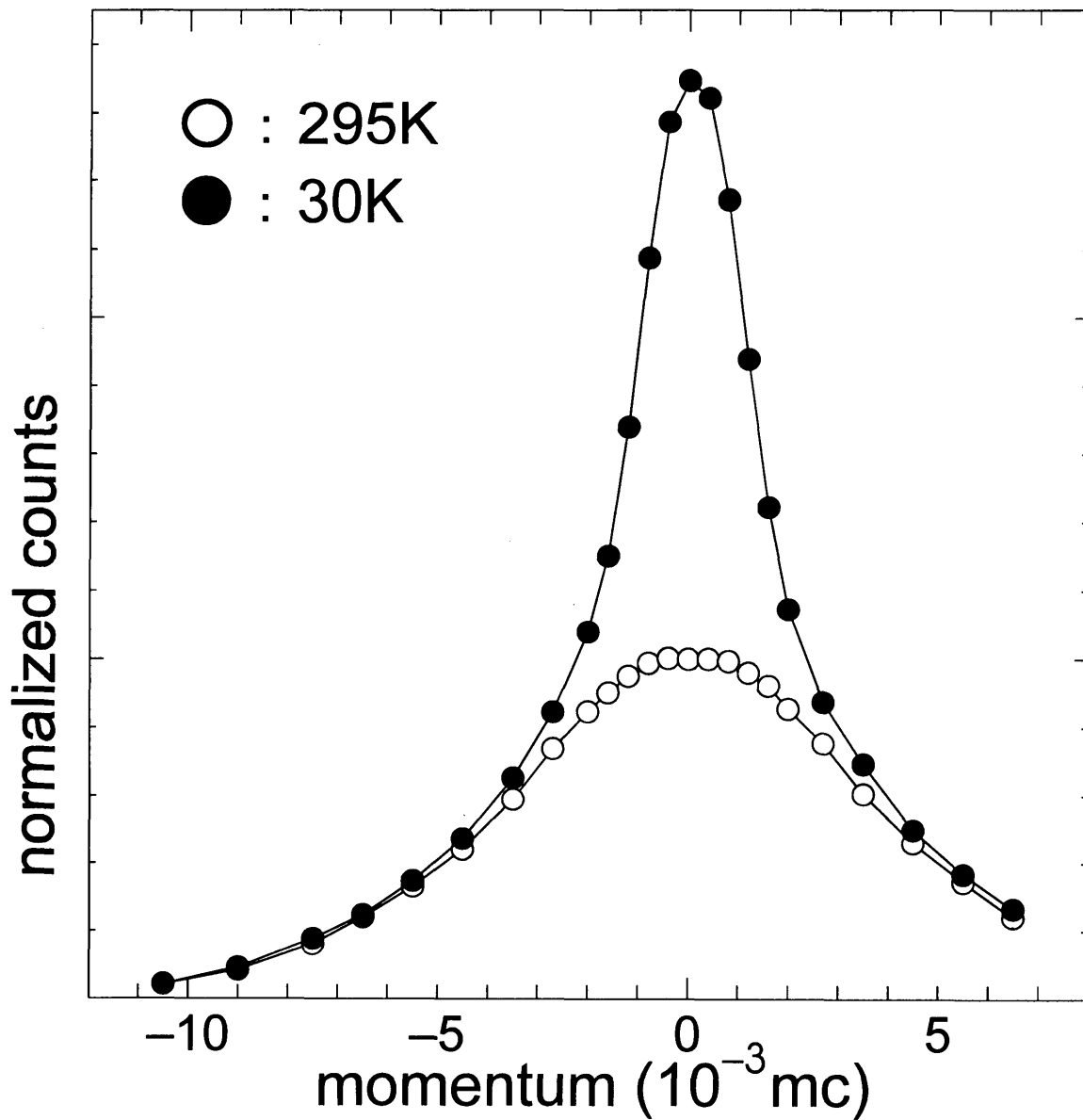


図 3-3 800°Cで熱処理したシリカエアロゲル中の1次元2光子角相関曲線。磁場はかけていない。○ : 295K、● : 30K。縦軸は入射した陽電子の数で規格化してあるため、曲線の囲む面積は陽電子の2光子消滅の数に比例する。

Cab-O-Sil EH-5

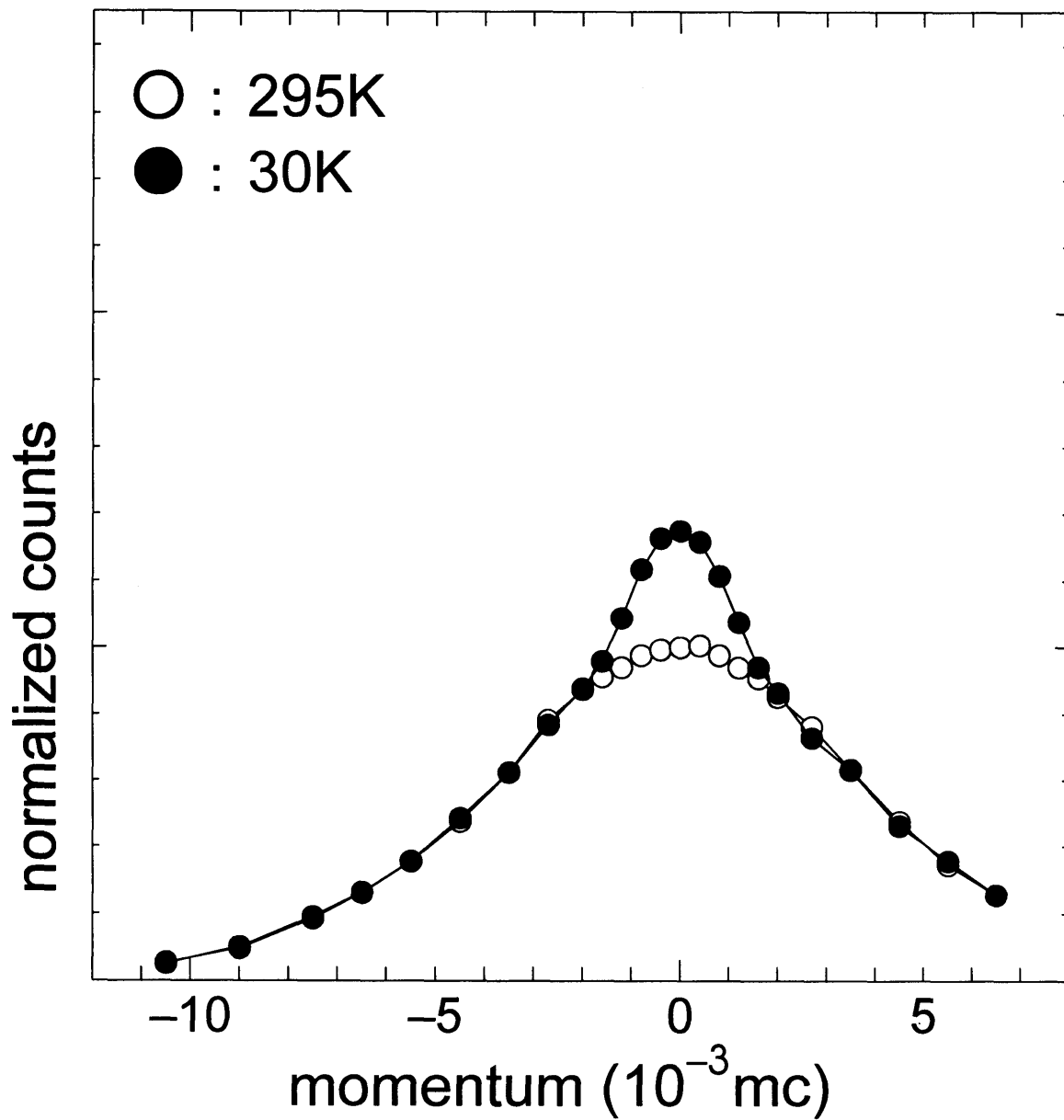


図3-4 シリカ超微粒子Cab-0-Sil EH-5中の1次元2光子角相関曲線。
磁場はかけていない。○ : 295K、● : 30K。
縦軸は入射した陽電子の数で規格化してあるため、曲線の囲む面積は陽電子の
2光子消滅の数に比例する。

Degussa Alumina C

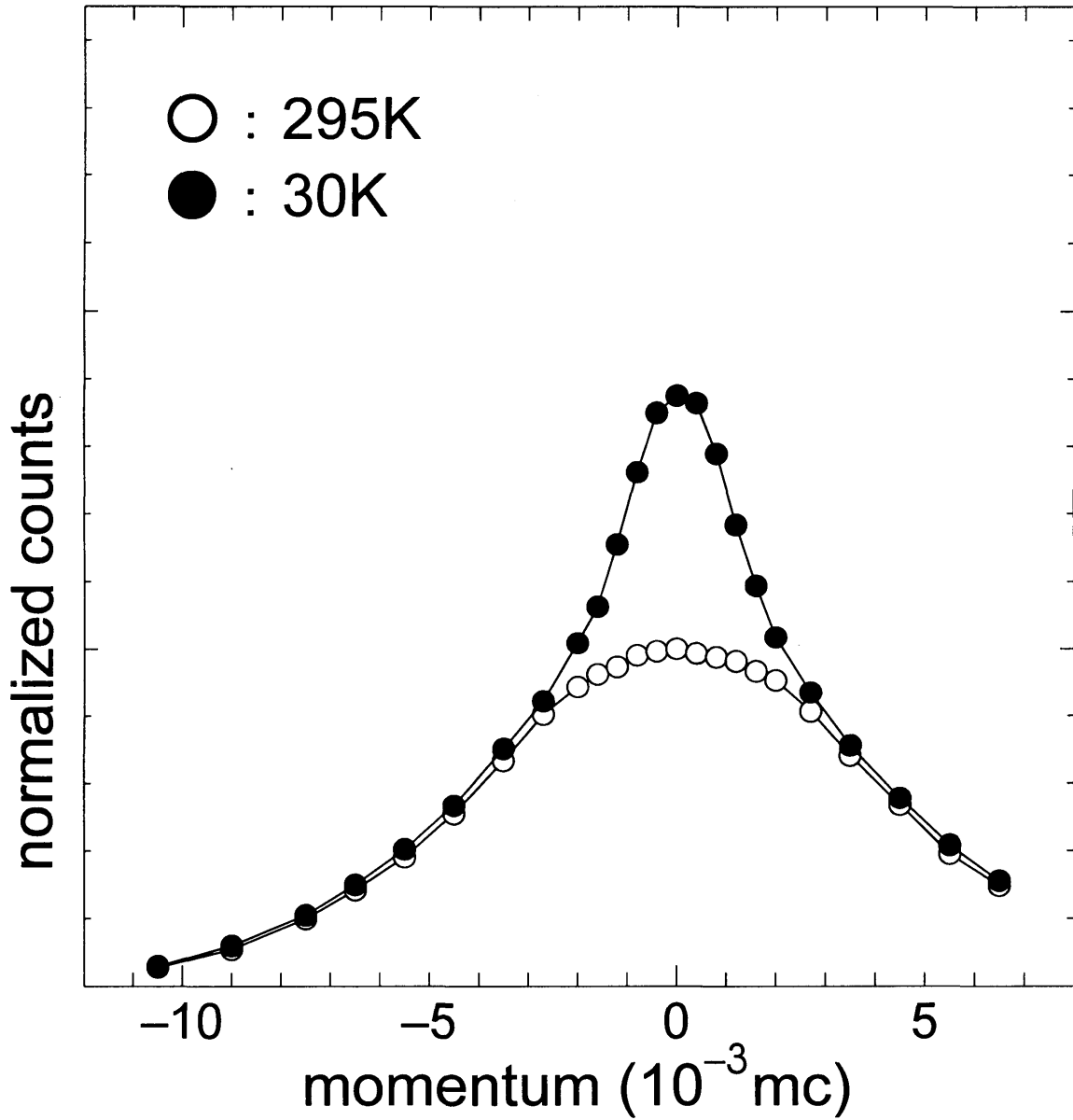


図3-5 アルミナ超微粒子 Degussa Alumina C中の1次元2光子角相関曲線。磁場はかけていない。○：295K、●：30K。縦軸は入射した陽電子の数で規格化してあるため、曲線の囲む面積は陽電子の2光子消滅の数に比例する。

3.2. 陽電子寿命、陽電子消滅 γ 線ドップラー拡がり測定

3.2.1. 外部照射を行わない通常の陽電子寿命測定

外部照射を行わない通常の陽電子寿命測定を、熱処理をしていないシリカエアロゲルおよびアルミナ超微粒子に対して行った。実験方法は 2.3.1 節で述べたように、カプトン箔にはさんだ陽電子線源を 2 つの試料ではさんで試料ホルダーに入れて測定し、その他の照射などは行っていない。

図 3-6 に熱処理をしていないシリカエアロゲルに対する結果を示す。このとき使用した ^{22}Na 陽電子線源の強度は $3.5\ \mu\text{Ci}$ であった。40ch 付近のピークは時刻ゼロのプロンプト部分であり、ポジトロニウムを生成せずに消滅した陽電子の寄与による。40ch 以降の傾きが微粒子間の空隙中のオルソポジトロニウムの寿命を表す。19K に冷却した直後の測定と 100 時間置いた後の測定で結果に違いは見られなかった。

図 3-7 はアルミナ超微粒子中の陽電子寿命スペクトルである。このとき使用した ^{22}Na 陽電子線源の強度は $2.7\ \mu\text{Ci}$ であった。30K に冷却後、図に示された時間に陽電子寿命測定を行った。その他の照射は行っていない。シリカエアロゲルの場合と異なり、時間と共にオルソポジトロニウムの平均寿命の減少が見られる。低温での測定の後室温に戻すと寿命が回復した。

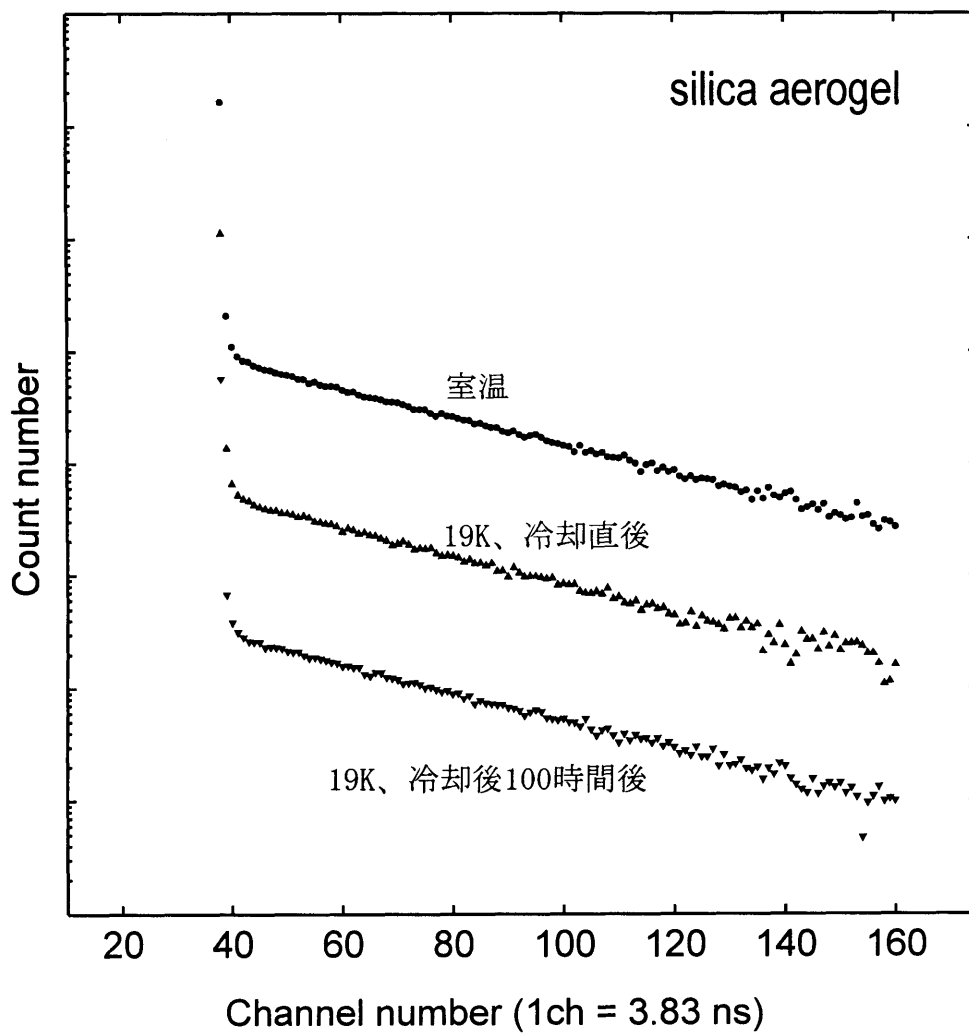


図3-6 シリカエアロゲル中の陽電子寿命スペクトル。外部照射のない通常の陽電子寿命測定の結果。

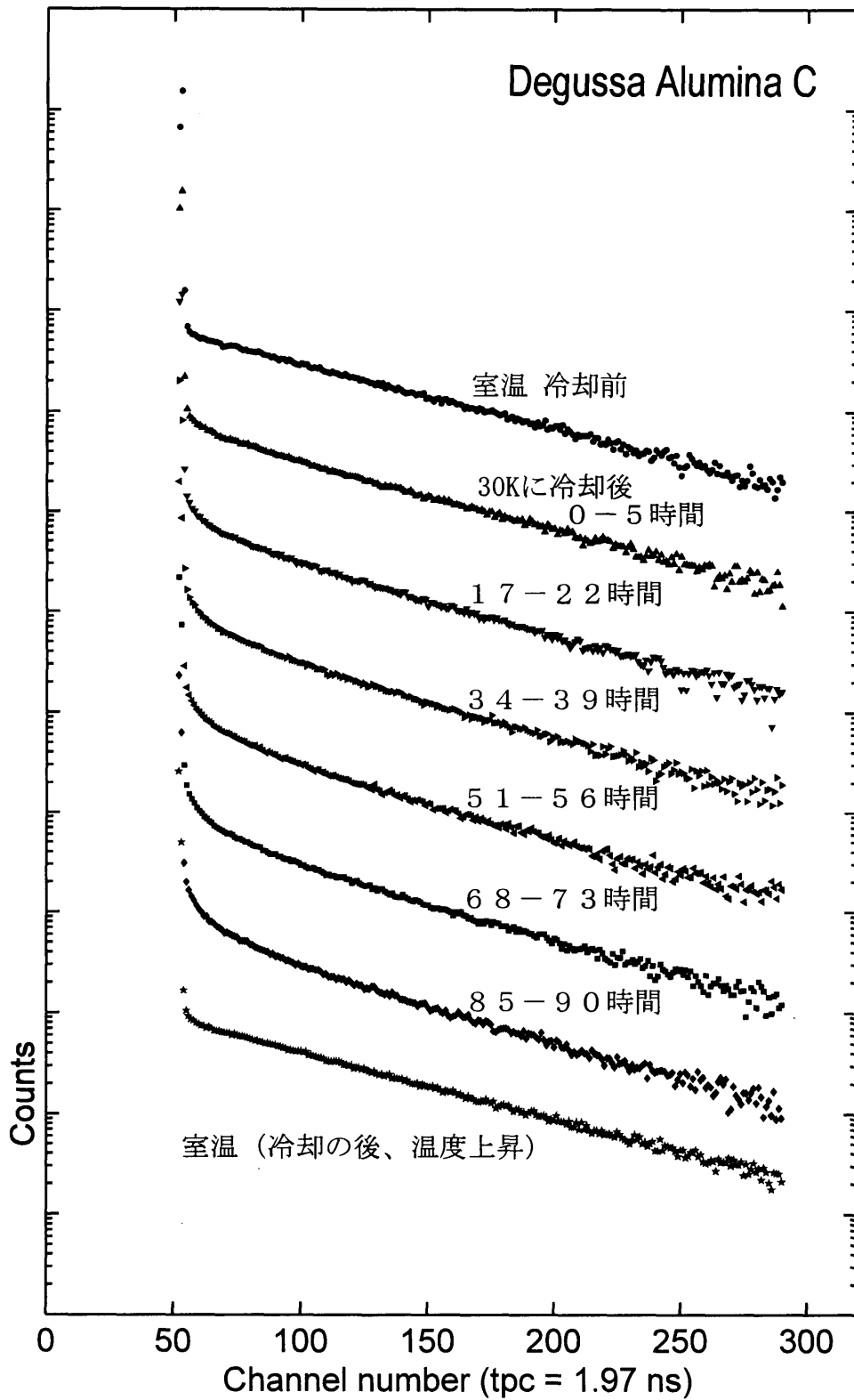


図3-7 アルミナ超微粒子 (Degussa Alumina C) 中の陽電子寿命スペクトル。外部照射を行わない通常の測定の結果。30Kに冷却後、図に示した時間に測定を行い、最後に室温に戻して測定した。

3.2.2. 強い陽電子線源による照射下の陽電子寿命、陽電子消滅 γ 線ドップラー拡がり測定

強い陽電子照射下の陽電子寿命、ドップラー拡がりスペクトル測定を熱処理をしていないシリカエアロゲルに対して行った。実験方法は 2.3.2 節で述べた。

図 3-8 に陽電子照射下での熱処理をしていないシリカエアロゲル中の陽電子寿命スペクトルの変化を示す。一番上のグラフ (●) が室温での測定、上から 2 番目のグラフ (▲) は陽電子照射前の 14K での測定の結果である。14K で 25mCi の ^{22}Na による照射を行い、合間に陽電子寿命の測定を行った。照射時間の増加と共にオルソポジトロニウムの平均寿命が減少していくことがわかる。

14K における照射を 720 分行った後に、温度を上昇させて測定した寿命スペクトルを図 3-9 に示す。温度の上昇とともにオルソポジトロニウムの平均寿命が増加し、室温では照射前の寿命スペクトルとほぼ同じになっている。

図 3-10 に照射によるドップラー拡がりスペクトルの変化を示す。○が照射前、●が照射後のスペクトルである。照射によりスペクトルの中央付近のカウント数が増加することがわかる。

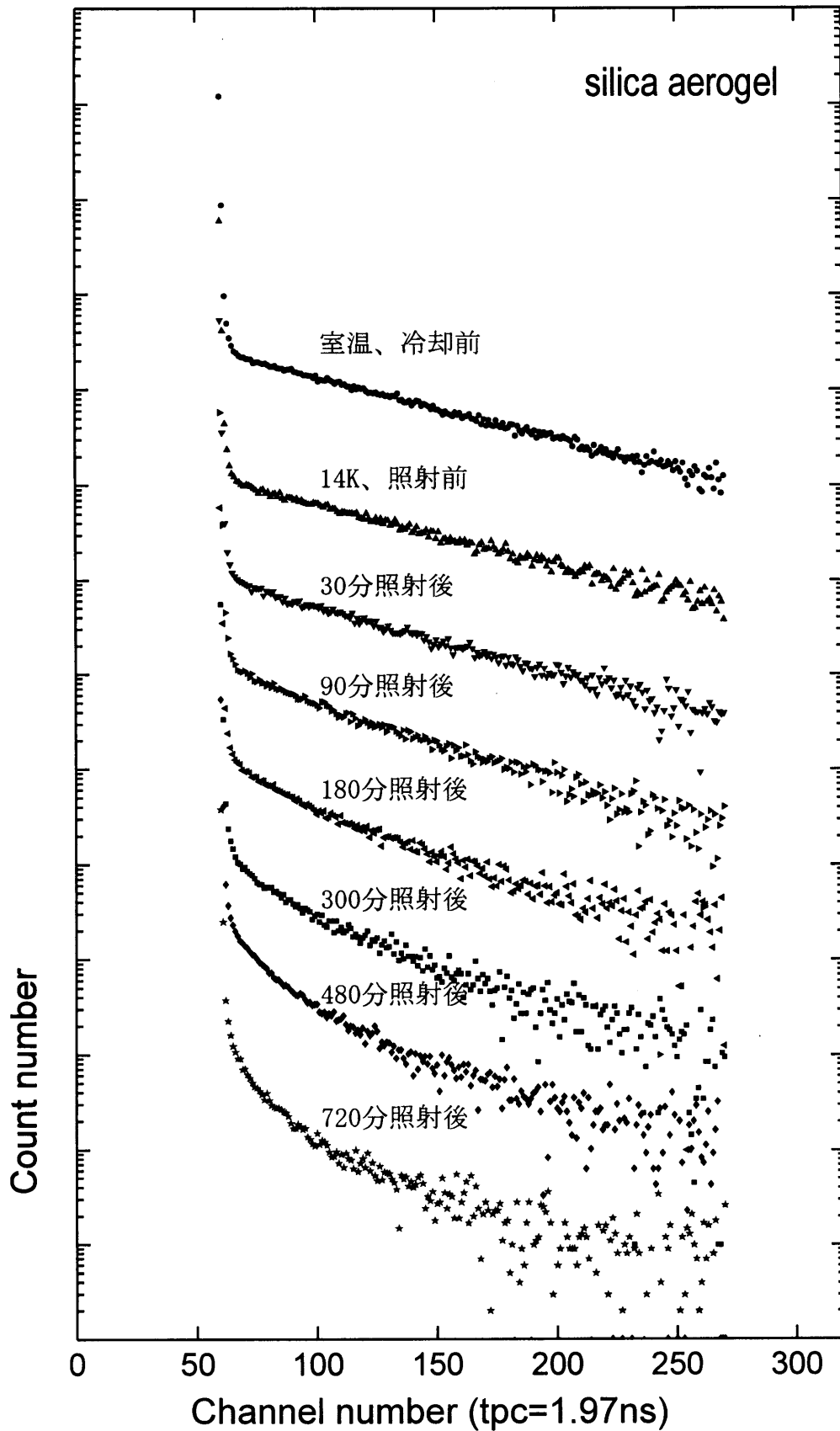


図3-8 25mCiの陽電子線源で陽電子照射を行った時の寿命スペクトルの変化。
 試料：熱処理をしていないシリカエアロゲル。

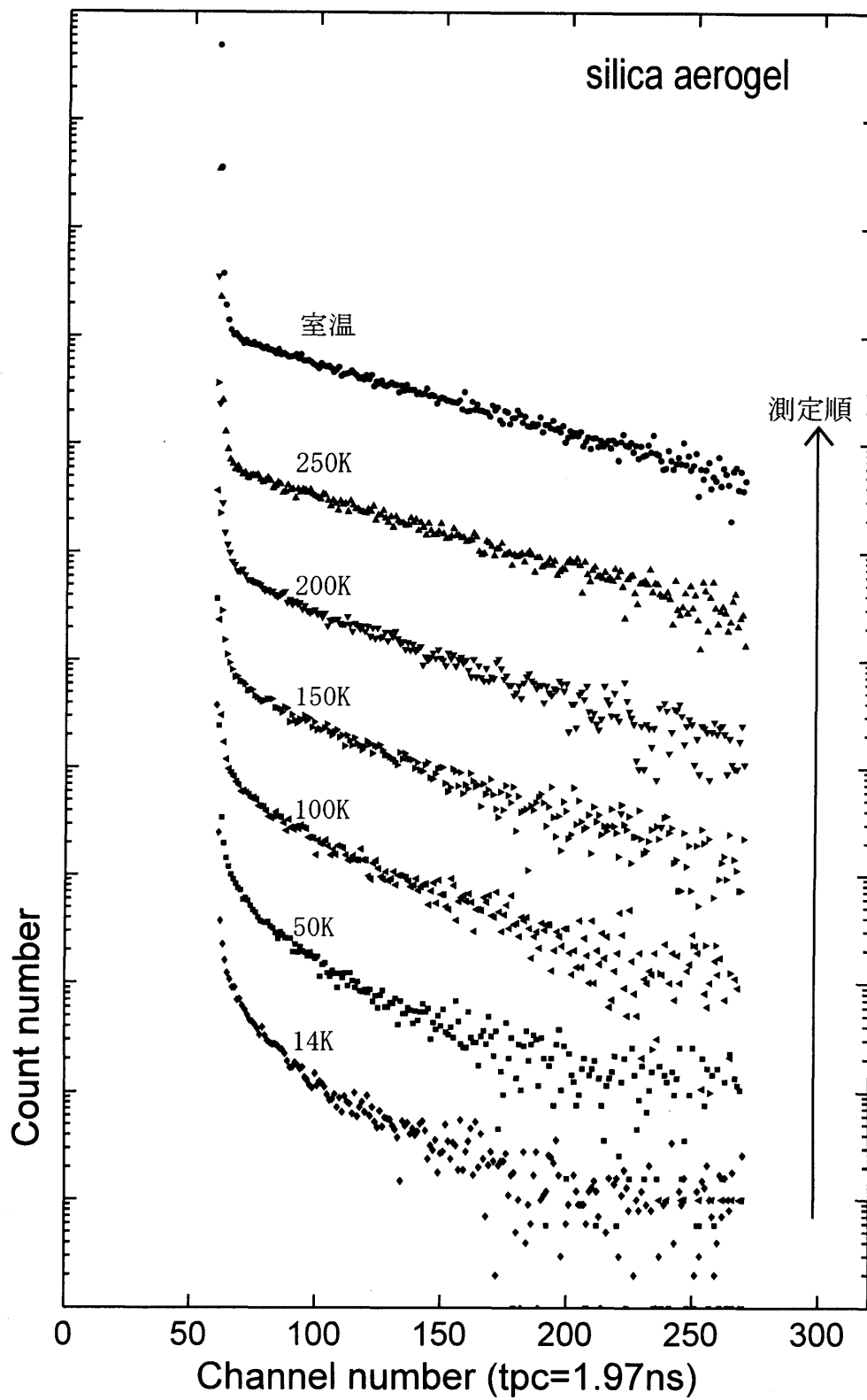


図3-9 720分間の ^{25}mCi の線源による陽電子照射後、
 温度上昇中の陽電子寿命スペクトル。
 試料：熱処理をしてないシリカエアロゲル。

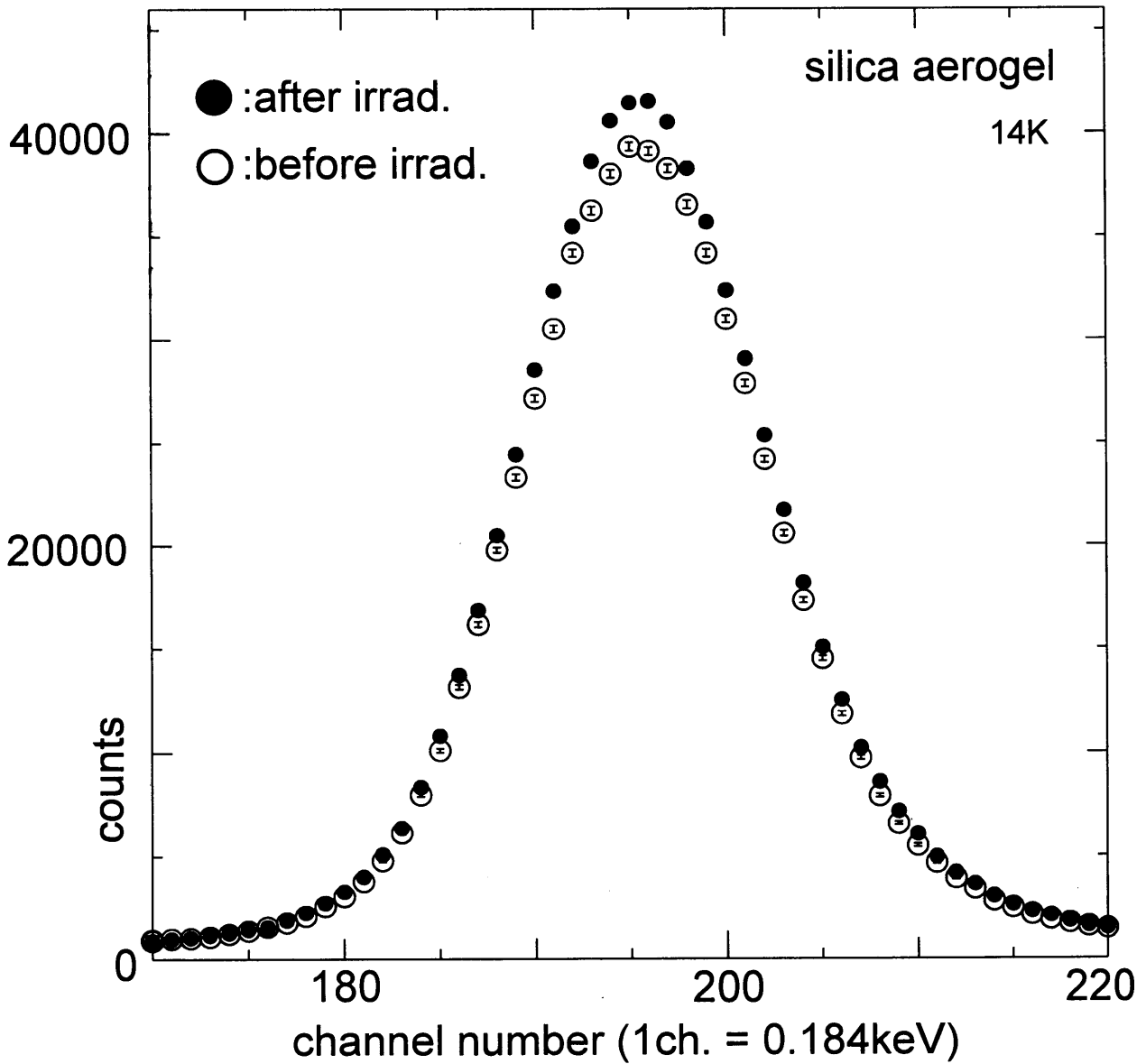


図3-10 14Kで25mCiの線源により陽電子照射したときのドップラー拡がりスペクトル。○：照射前、●：720分照射後。
照射前のデータ（○）の統計誤差を誤差棒（I）で示した。
試料：熱処理をしていないシリカエアロゲル

3.2.3. 紫外光による照射下の陽電子寿命、陽電子消滅 γ 線ドップラー拡がり測定

紫外光照射下の陽電子寿命、ドップラー拡がりスペクトル測定を、200°Cで熱処理したシリカエアロゲル、800°Cで熱処理したシリカエアロゲル、熱処理をしていないシリカエアロゲル、シリカ超微粒子 (Cab-O-Sil EH-5)、アルミナ超微粒子 (Degussa Alumina C) に対して行った。実験方法は 2.3.3 節で述べた。

3.2.3.1. 紫外光による照射下の陽電子寿命、ドップラー拡がり測定 (200°Cで熱処理したシリカエアロゲル)

図 3-11 に 200°Cで熱処理したシリカエアロゲル中の UV 照射による陽電子寿命スペクトルの変化を示す。一番上のグラフ (●) が室温での測定、上から 2 番目のグラフ (▲) は UV 照射前の 30K での測定の結果である。図に示した時間の照射を行った後、照射を止めて陽電子寿命スペクトルを測定した。この時の試料と紫外光ランプの距離は 2cm で、紫外光の強度は約 $1\text{mW}/\text{cm}^2$ だった。照射時間の増加と共にオルソポジトロニウムの平均寿命が急激に減少していく。

計 30 分の UV 照射後に、温度を上昇させて測定した寿命スペクトルを図 3-12 に示す。各スペクトルは図に示された温度で測定した。照射で減少したオルソポジトロニウムの平均寿命が温度を上げると回復していくことがわかる。

図 3-13 に同じ試料に対する UV 照射によるドップラー拡がりスペクトルの変化を示す。×が室温、○が 30K 照射前のスペクトルであり、この 2 つはほぼ一致している。●が UV 照射後のスペクトルであり、UV 照射によりスペクトルの中央付近のカウント数が増加することがわかる。

silica aerogel heat-treated at 200°C

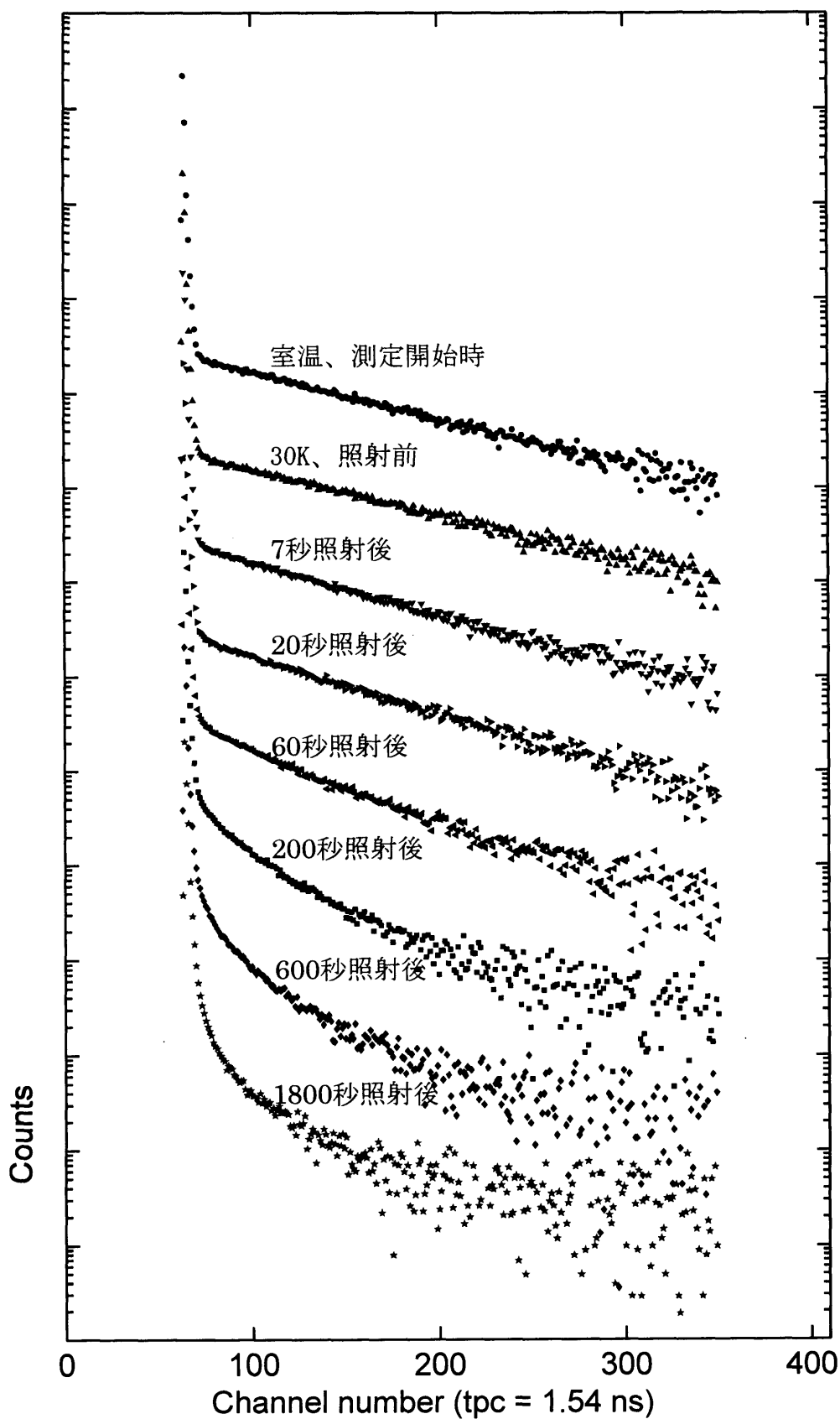


図 3 - 1 1 UV照射による陽電子寿命スペクトルの変化
UV強度 1mW / cm²
試料：200°Cで熱処理したシリカエアロゲル

silica aerogel heat-treated at 200°C

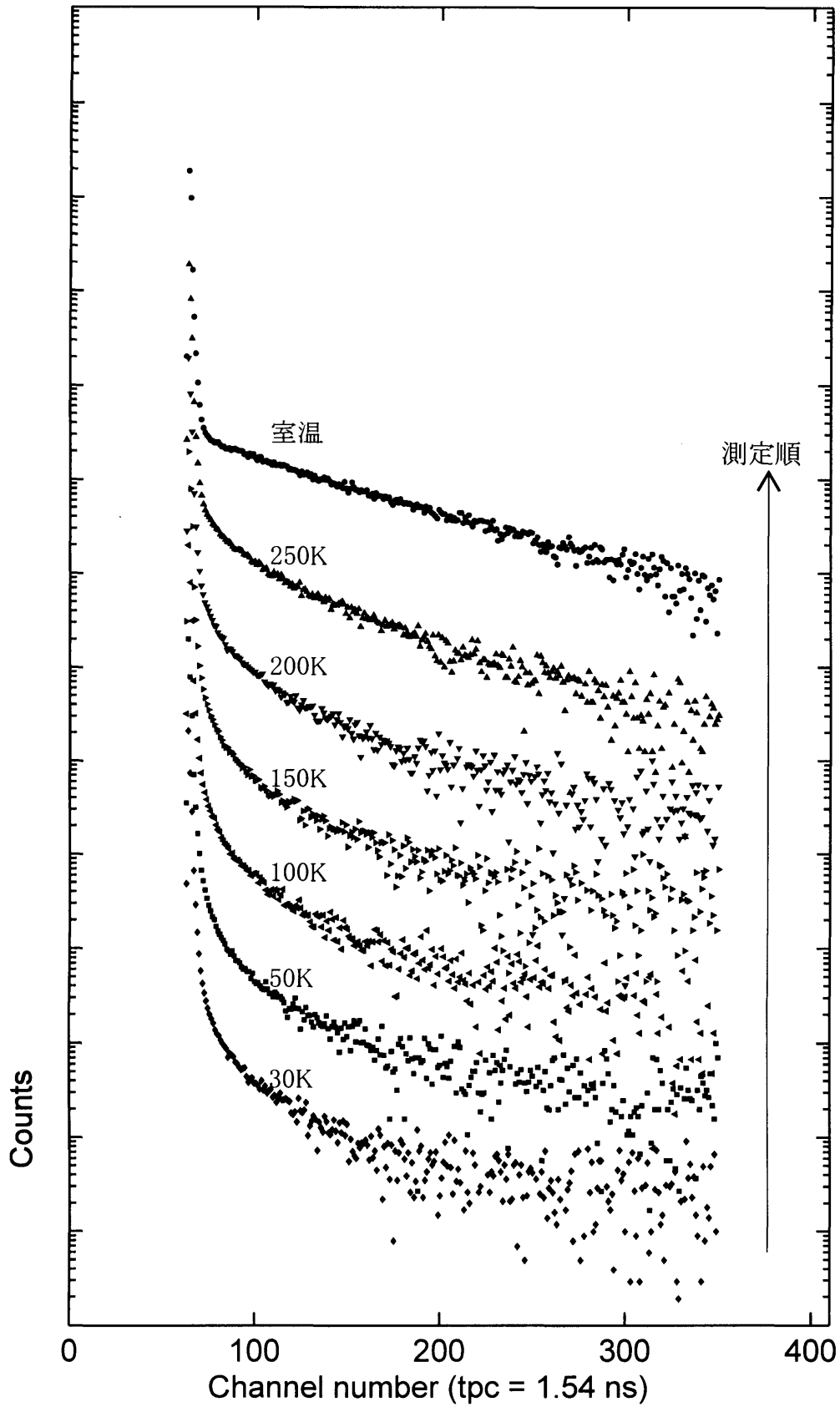


図 3 - 1 2 1800秒のUV照射後、温度上昇中の陽電子寿命スペクトル
試料：200°Cで熱処理したシリカエアロゲル

silica aerogel heat-treated at 200°C

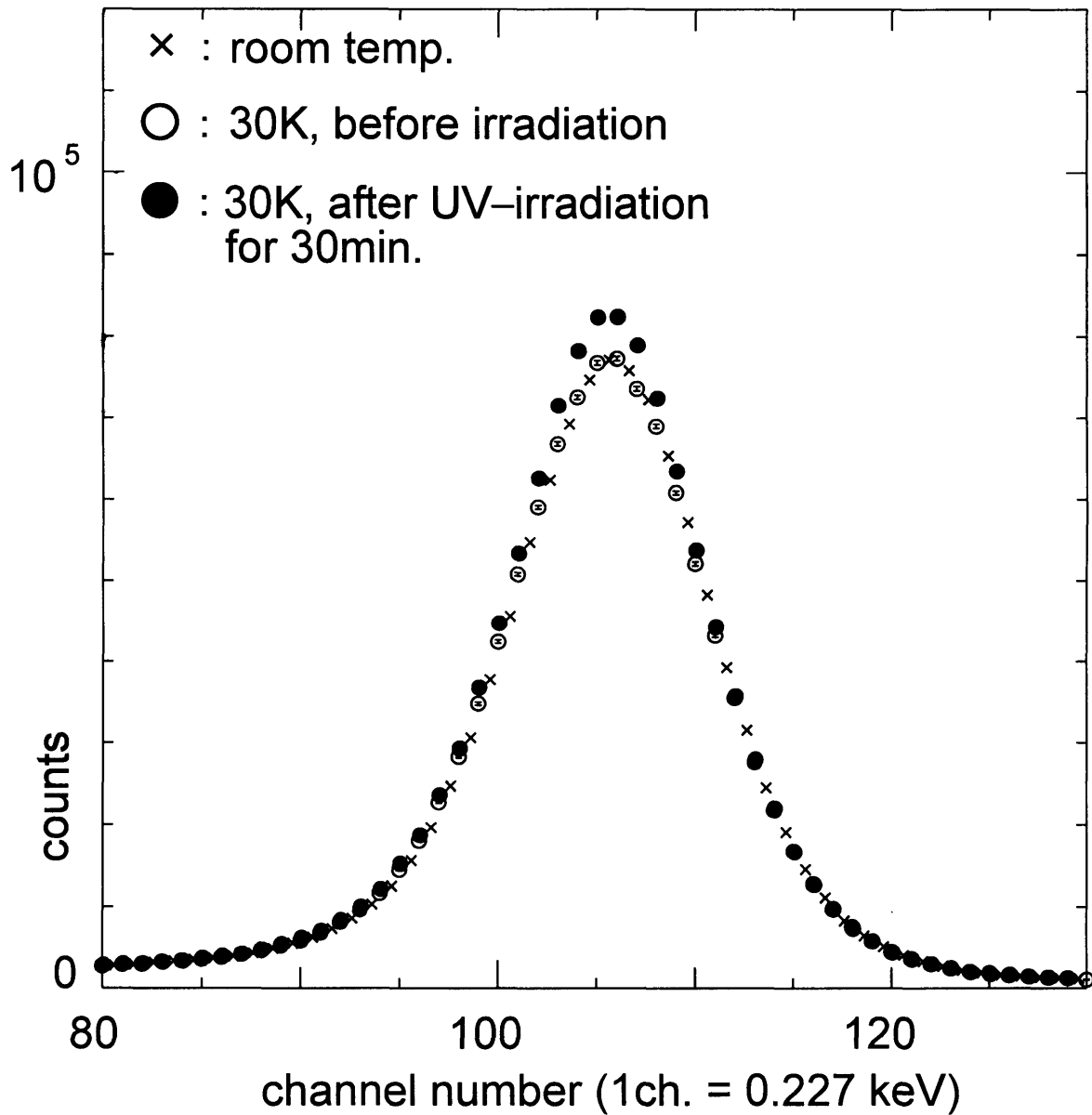


図 3-13 UV照射によるドップラー広がりスペクトルの変化
 試料：200°Cで熱処理したシリカエアロゲル
 ×：室温、○：30K、照射前、●：UV照射後（1mW/cm² 30分）
 30K照射前のデータ（○）の統計誤差を誤差棒（I）で示した。

3.2.3.2. 紫外光による照射下の陽電子寿命、ドップラー拡がり測定（アルミナ超微粒子）

図3-14に、アルミナ超微粒子（Degussa Alumina C）中のUV照射による陽電子寿命スペクトルの変化を示す。一番上のグラフ（●）が室温での測定、上から2番目のグラフ（▲）は、UV照射前の30Kでの測定の結果である。図に示した時間の照射を行った後、照射を止めて陽電子寿命スペクトルを測定した。計30分のUV照射後に温度を上昇させて測定した寿命スペクトルを図3-15に示す。各スペクトルは図に示された温度で測定した。基本的な変化の様子は200℃で熱処理したシリカエアロゲルの場合と同様であり、照射時間の増加と共にオルソポジトロニウムの平均寿命が減少し、温度を上げると回復することがわかる。図3-16に同じ試料に対するUV照射によるドップラー拡がりスペクトルの変化を示す。○が照射前、●が30Kで1800秒照射後のスペクトルである。シリカエアロゲルの場合と異なり、照射によるはっきりした変化はみられなかった。

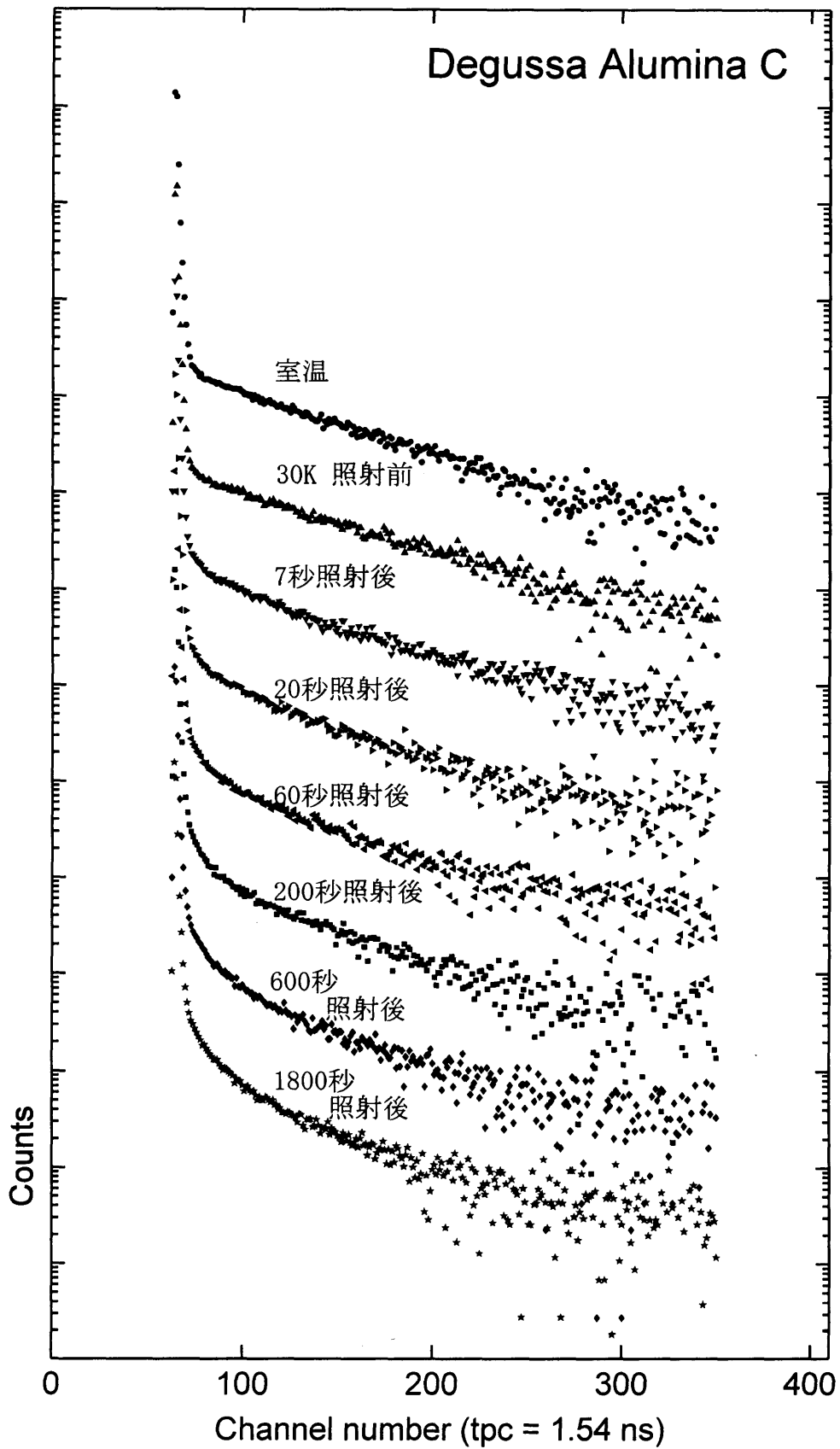


図 3 - 1 4 UV照射による陽電子寿命スペクトルの変化
 UV強度 $1\text{mW} / \text{cm}^2$
 試料：アルミナ超微粒子 Degussa Alumina C

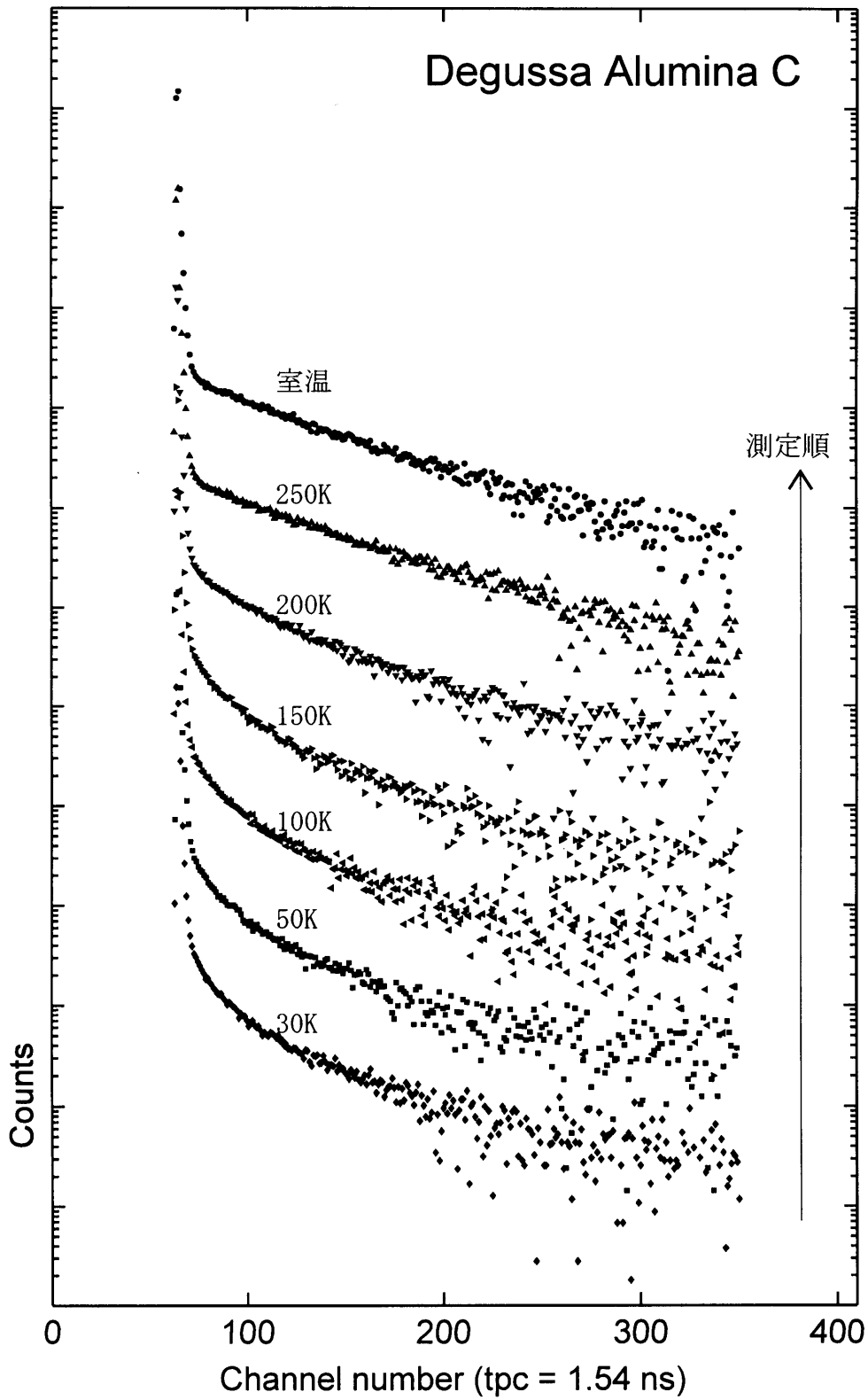


図 3 - 1 5 1800秒のUV照射後温度上昇中の陽電子寿命スペクトル
 試料：アルミナ超微粒子 Degussa Alimina C

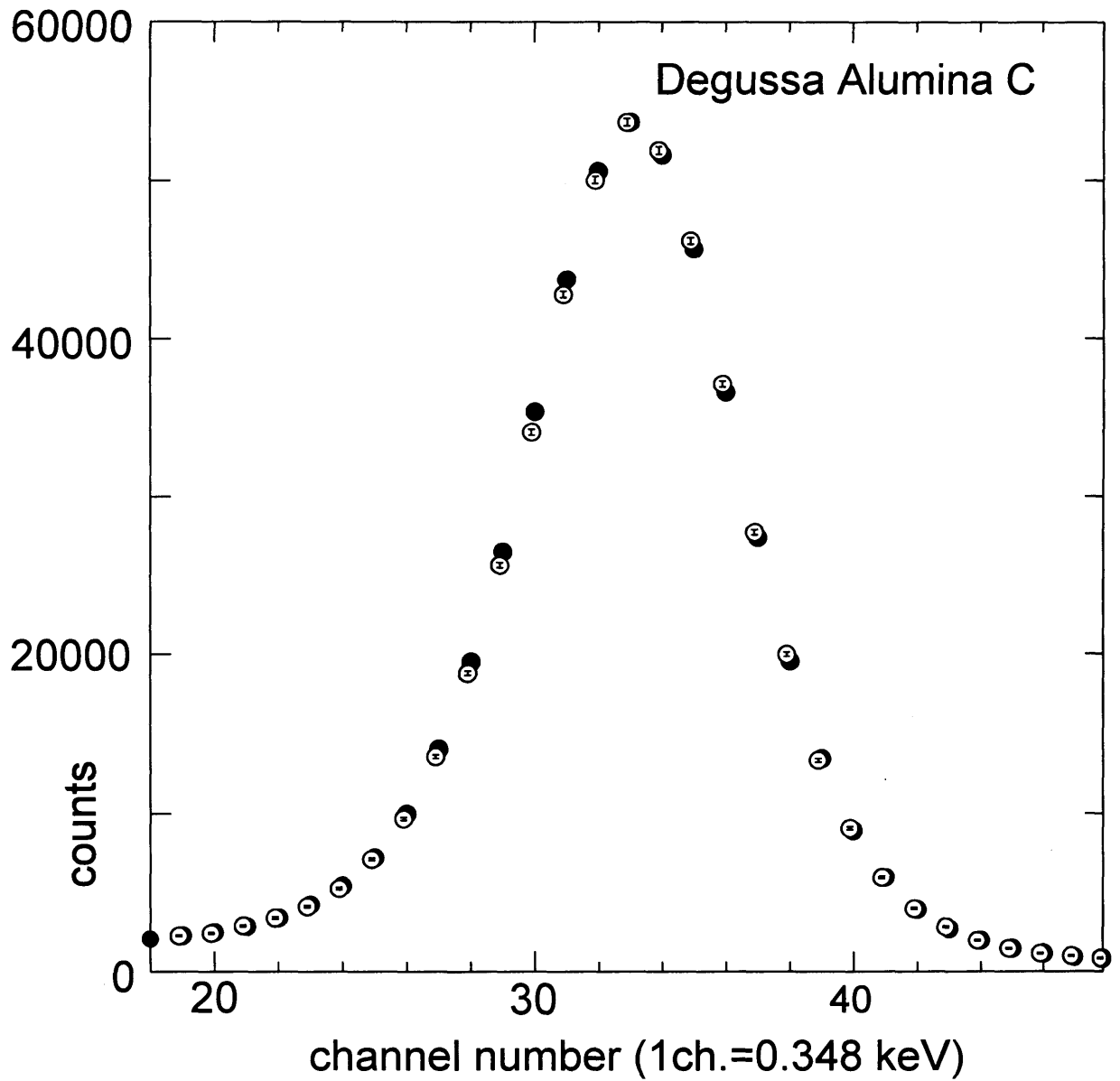


図3-16 アルミナ超微粒子中のドップラー拡がりスペクトル
 ○：照射前、●：30K、1800秒UV照射後
 照射前のデータ (○) の統計誤差を誤差棒 (I) で示した。

3.2.3.3. 紫外光による照射下の陽電子寿命、ドップラー拡がり測定（800℃で熱処理したシリカエアロゲルとシリカ超微粒子）

図3-17と図3-18に、800℃で熱処理したシリカエアロゲル中とシリカ超微粒子（Cab-O-Sil EH-5）中の陽電子寿命スペクトルに対するUVの効果を示す。一番上のグラフ（●）が室温での測定、上から2番目のグラフ（▲）はUV照射前の30Kでの測定の結果であり、その後図に示された時間のUV照射を行い、陽電子寿命スペクトルを測定した。長時間の低温におけるUV照射の後も寿命スペクトルには全く変化が見られず、200℃で熱処理したシリカエアロゲル、アルミナの場合とは対照的な結果である。

Silica aerogel heat treated at 800°C

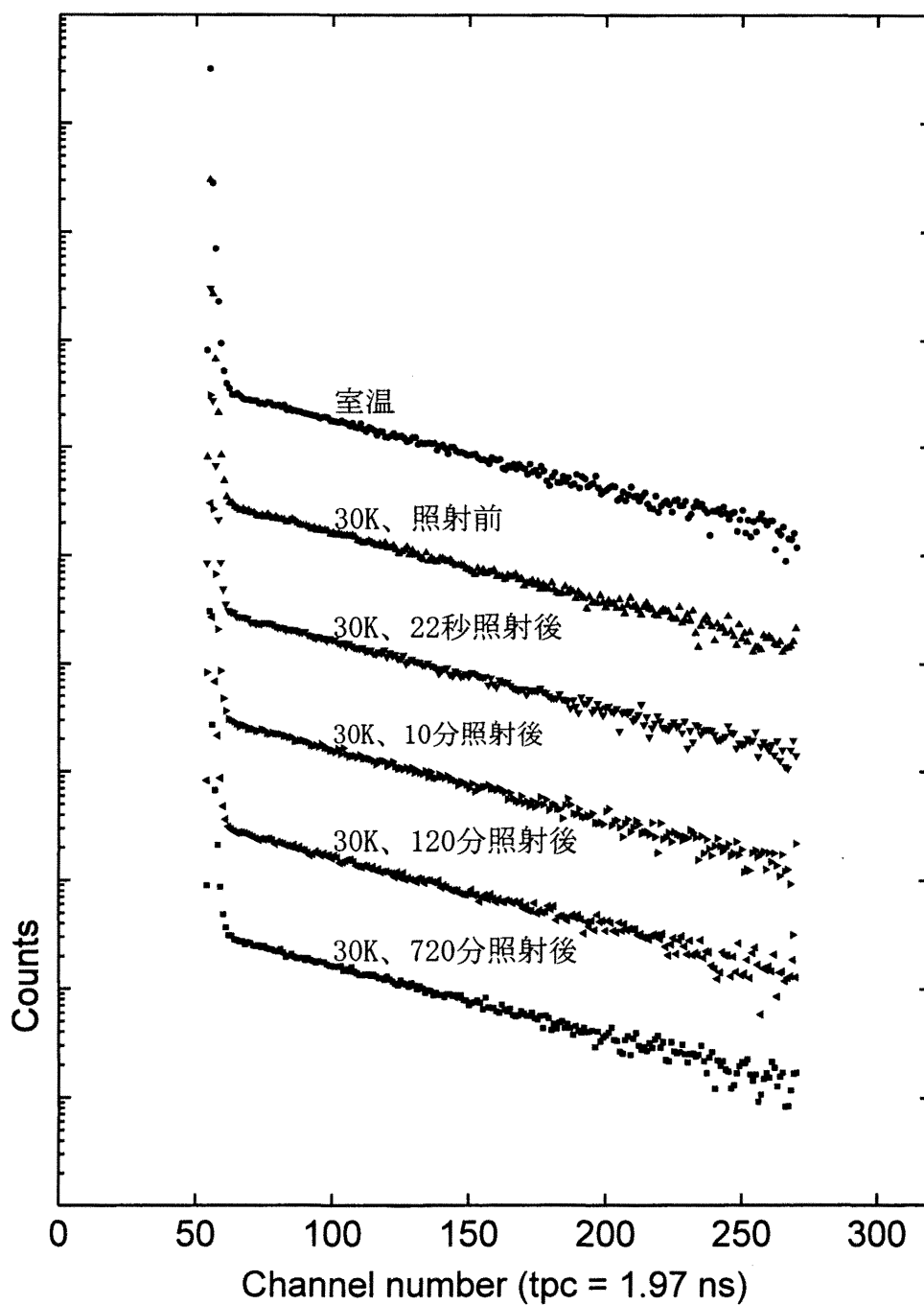


図3-17 UV照射中の陽電子寿命スペクトル。
試料：800°Cで熱処理したシリカエアロゲル。

Cab-O-Sil EH-5

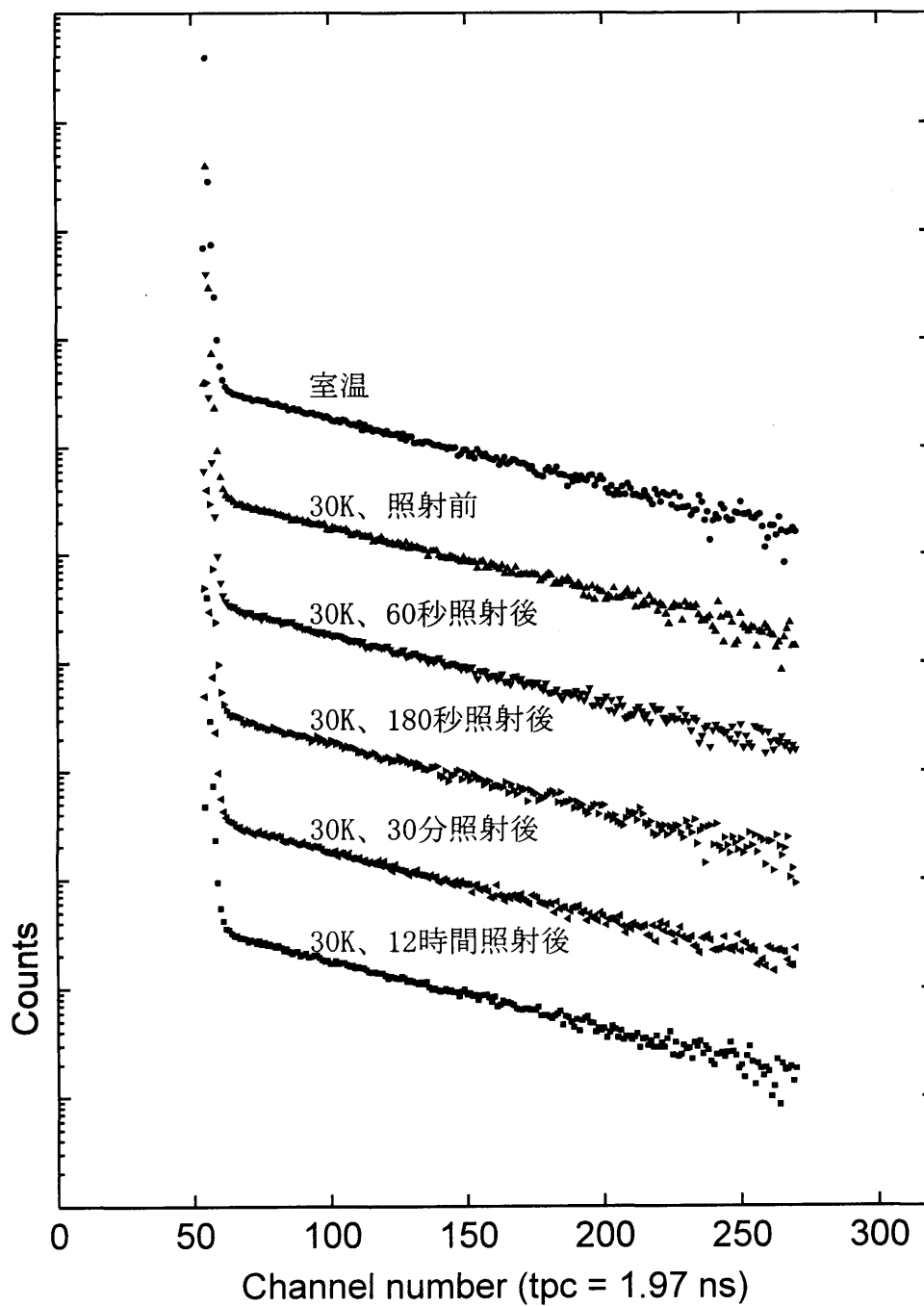


図3-18 UV照射中の陽電子寿命スペクトル。
試料：シリカ超微粒子Cab-O-Sil EH-5。

3.3. 紫外光による照射下の ESR 測定

紫外光照射下の ESR 測定を、200°Cで熱処理したシリカエアロゲル、800°Cで熱処理したシリカエアロゲル、シリカ超微粒子 (Cab-O-Sil EH-5)、アルミナ超微粒子 (Degussa Alumina C) に対して行った。実験方法は 2.4 節で述べた。

図 3-19 は 200°Cで熱処理したシリカエアロゲルの ESR スペクトルである。30K で UV 照射を行った後、100K で測定したのが上のグラフ、15K で測定したのが下のグラフである。

図 3-20 は 800°Cで熱処理したシリカエアロゲル、シリカ超微粒子 (Cab-O-Sil EH-5)、アルミナ超微粒子 (Degussa Alumina C) の ESR スペクトルである。縦軸は 3 者で増幅度が同じになるよう規格化した。200°Cで熱処理したシリカエアロゲルの場合と異なり、いずれの場合も明白な吸収線は観察されなかった。図 3-20 中の 800°Cで熱処理したシリカエアロゲルの ESR スペクトルは、 Mn^{2+} のマーカを入れて同時に測定したものである。同じ Mn^{2+} のマーカからの信号は、図 3-19 にも 319mT 付近と、327.5mT 付近に含まれている。図 3-19 では縦軸のレンジが大きいためマーカの信号の強度が相対的に小さく見える。

図 3-21 は 200°Cで熱処理したシリカエアロゲルに 30K で UV 照射を行った後、磁場のレンジを広げて測定した結果である。等間隔に 6 本出ている吸収線は Mn^{2+} マーカの信号である。

図 3-22 は不対電子濃度の測定のための基準に用いたフリーラジカルである HTEMPO (2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-N-Oxide、SIGMA 製) のベンゼン溶液 ($2 \times 10^{-5} \text{mol/l}$) の ESR スペクトルである。室温で測定した。

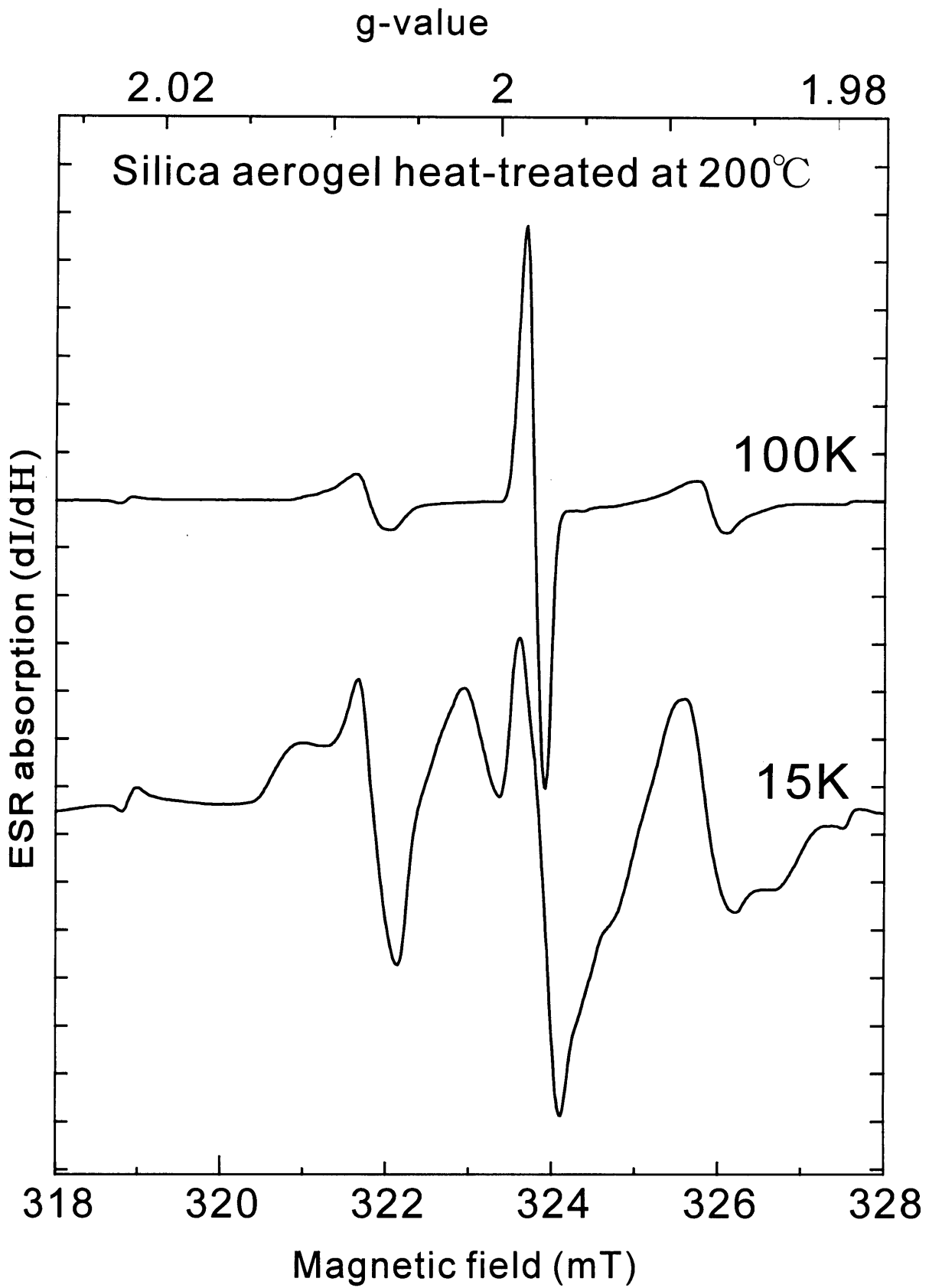


図 3 - 1 9 200°Cで熱処理したシリカエアロゲルを、30KでUV照射後、100Kと15Kで測定したE S R吸収スペクトル（一次微分形）。

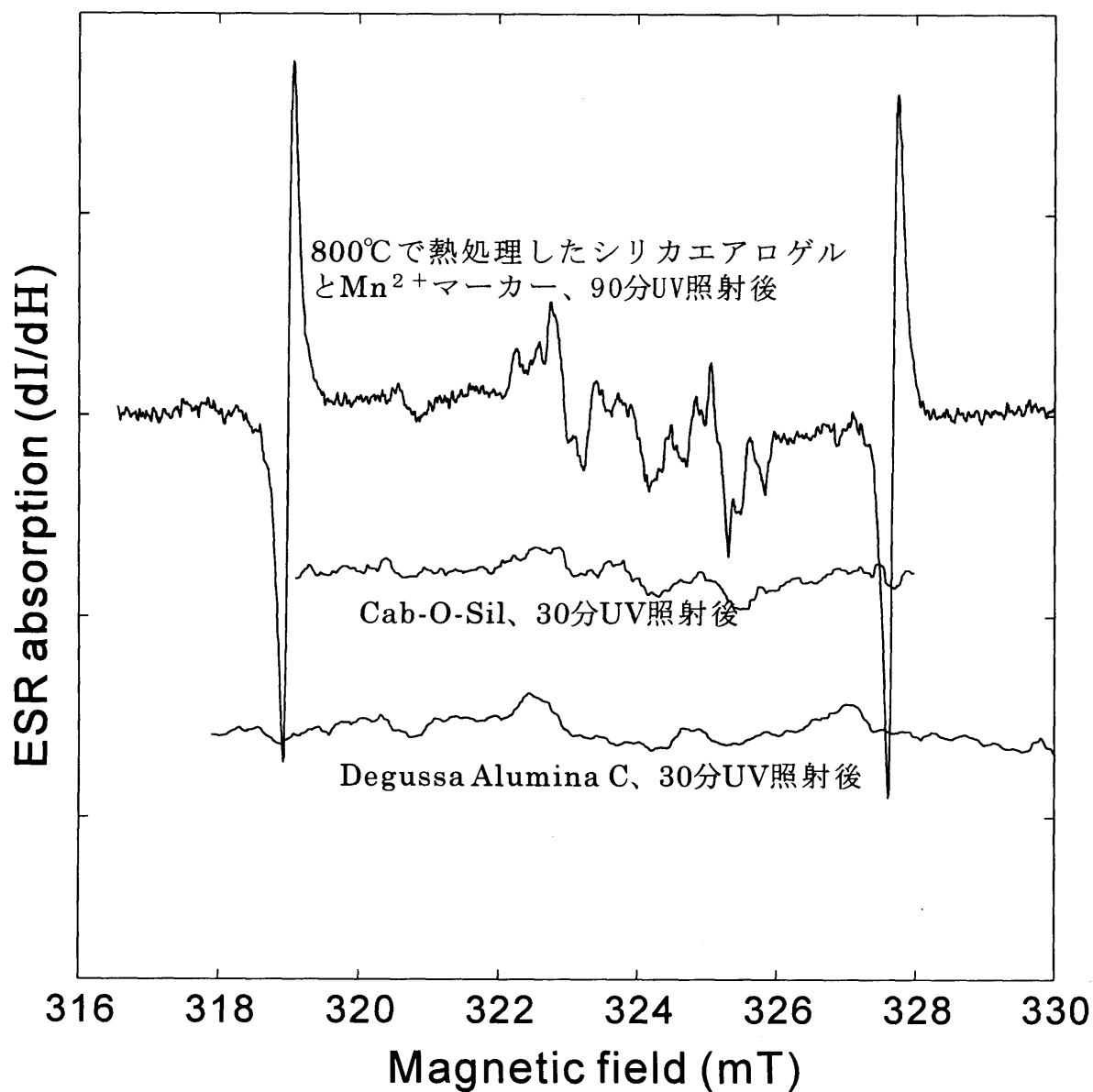


図3-20 800°Cで熱処理したシリカエアロゲル、Cab-O-Sil EH-5, Degussa Alumina CのESR吸収スペクトル（一次微分形）。シリカエアロゲルのみMn²⁺のマーカーを同時に測定している。それぞれ、低圧水銀灯で、90分、30分、30分照射した。照射、測定温度は30Kである。

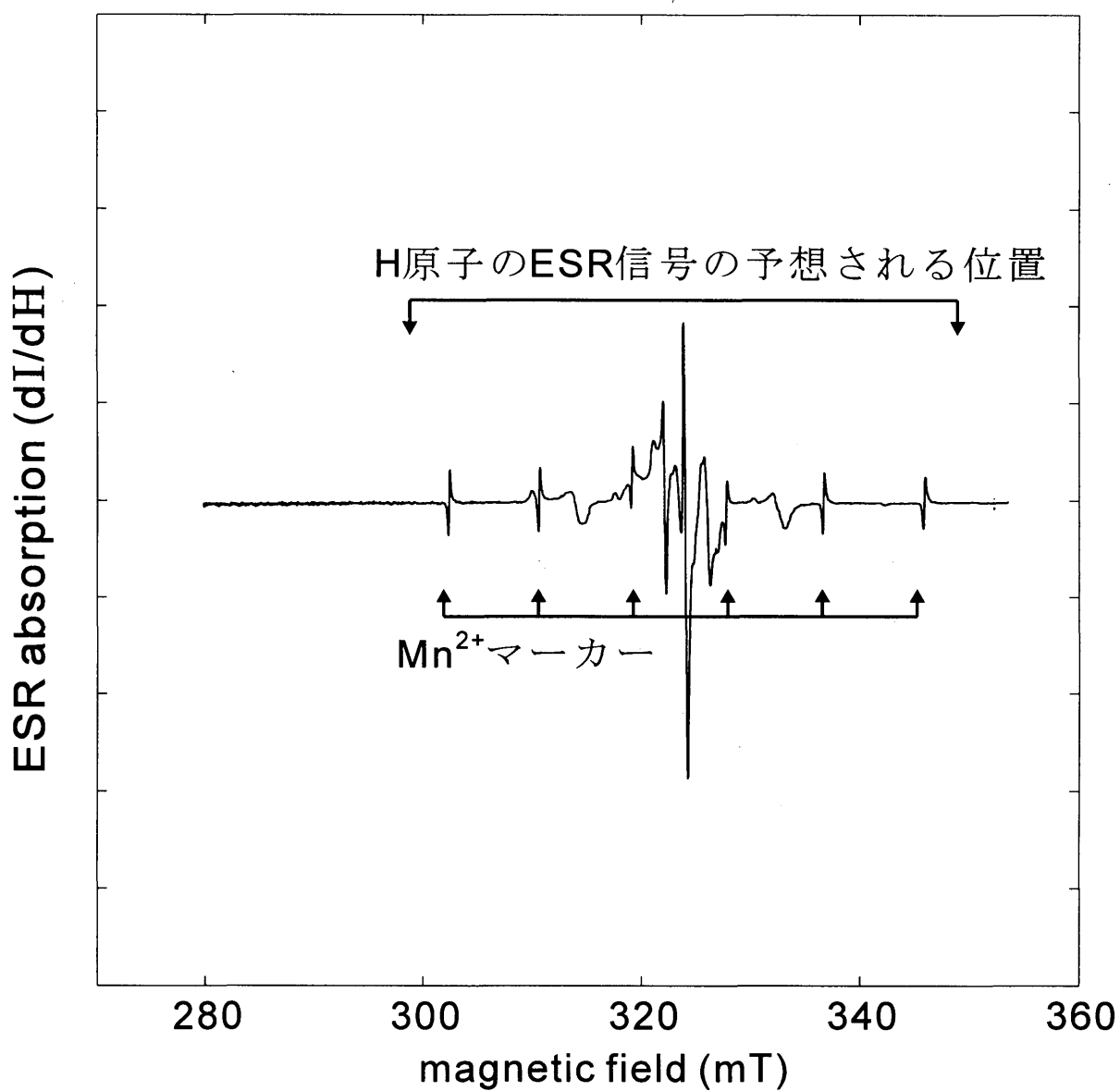


図3-21 200°Cで熱処理したシリカエアロゲルに600秒のUV照射を行った後広い磁場レンジで測定したESRスペクトル（一次微分形）。照射温度、測定温度は共に30K。

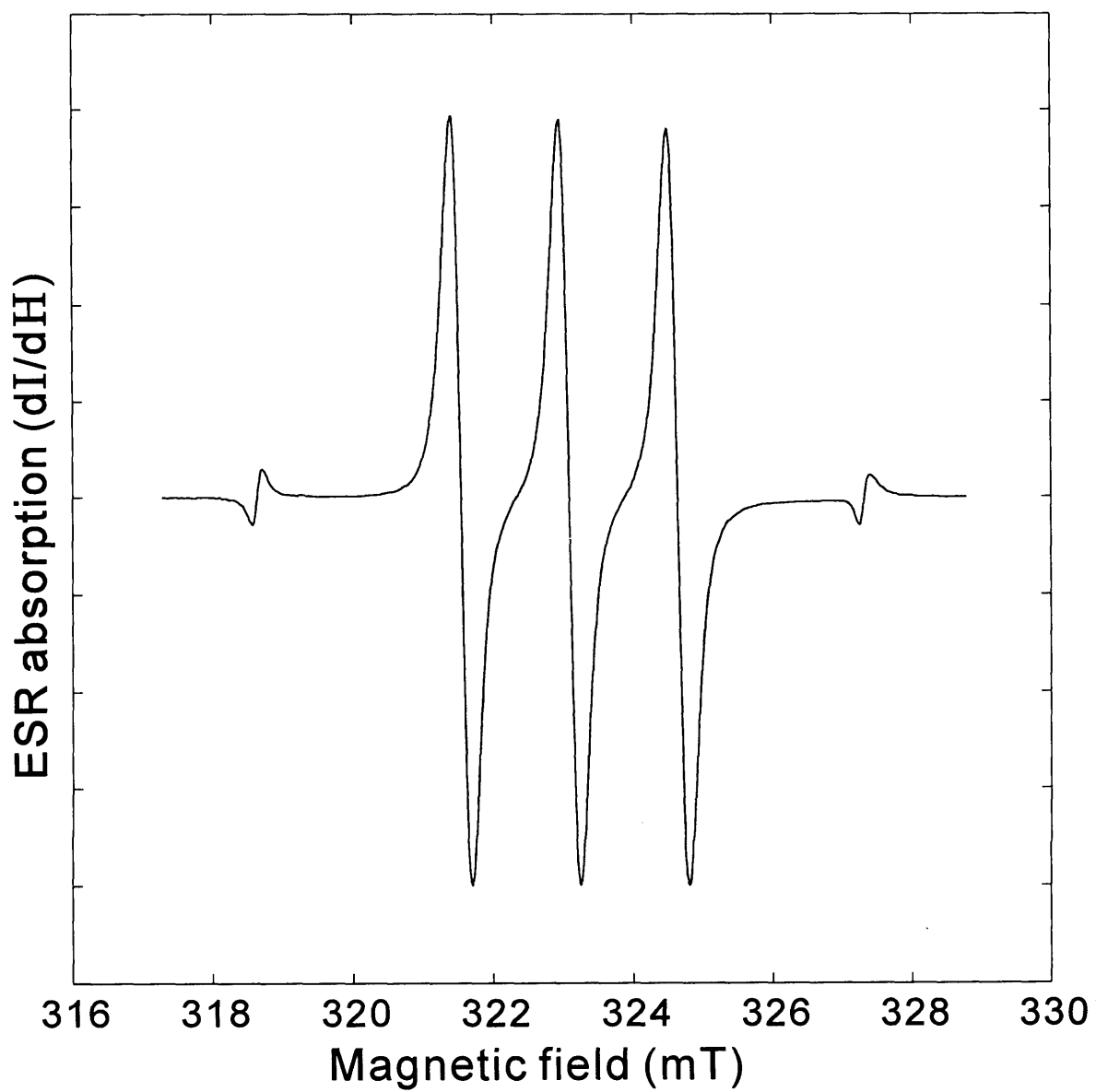


図3-22 HTEMPOのベンゼン溶液（濃度： $2 \times 10^{-5} \text{mol/l}$ ）のESRスペクトル（一次微分形）

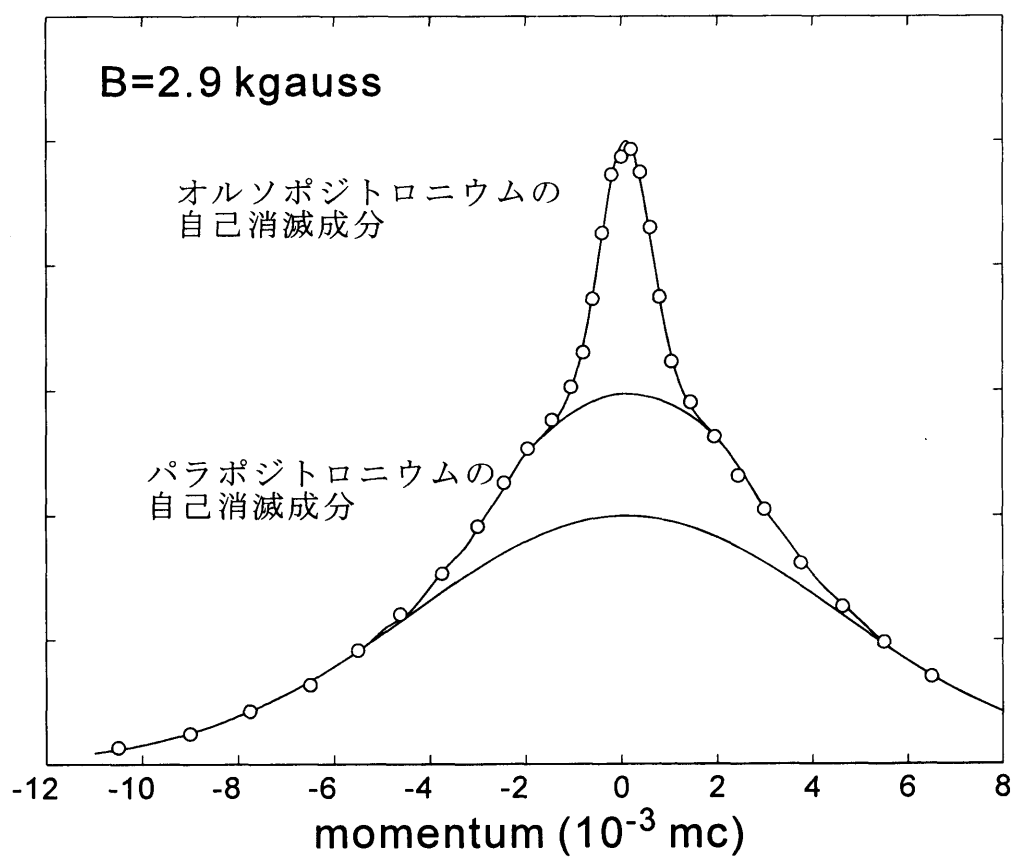
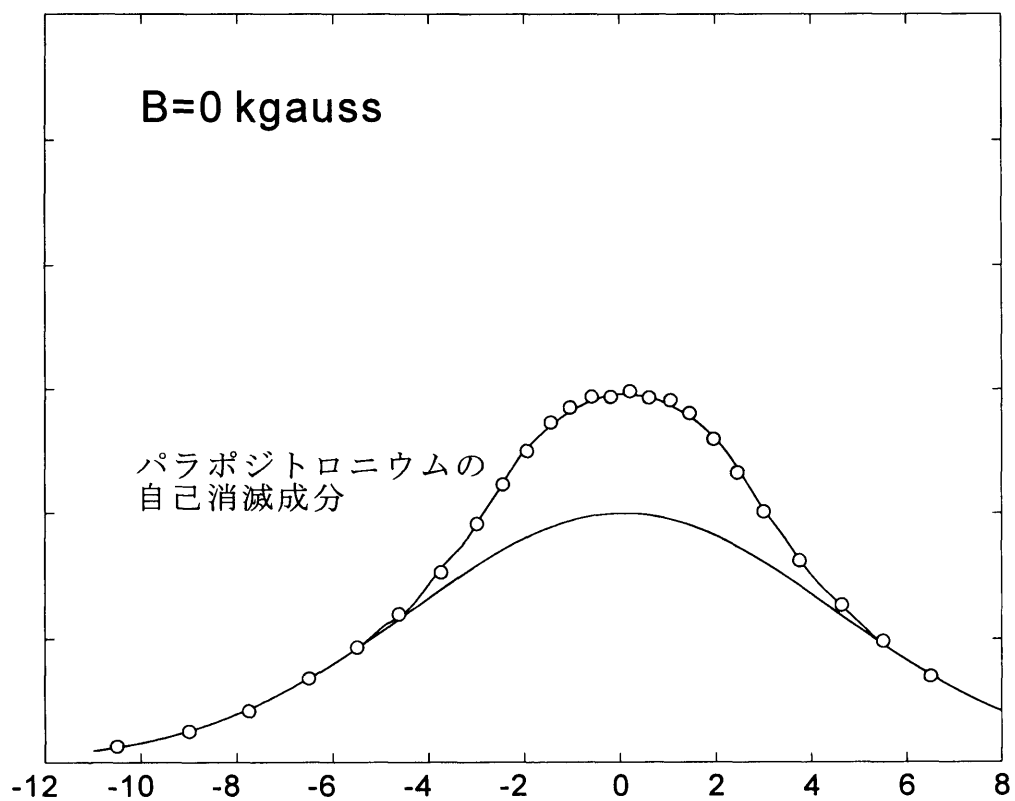


図4-1

室温におけるシリカエアロゲル中の2光子角相関曲線の磁場による変化

4. 議論

4.1. 陽電子照射の効果

4.1.1. シリカエアロゲル中の陽電子消滅 2 光子 1 次元角相関の結果の解釈

室温におけるシリカエアロゲル中の陽電子消滅 2 光子 1 次元角相関曲線はこれまでに詳しく調べられている[26,54]。まず磁場をかけない時は、半値幅 $10 \times 10^{-3} mc$ のほぼ gaussian で近似できる成分と、その上の半値幅約 $4 \times 10^{-3} mc$ の狭い成分に分けられる。(図 4-1 (a)) この狭い成分はパラポジトロニウムの自己消滅に由来する成分であり、その幅はポジトロニウムの放出から平均 125ps 後の運動量分布を反映している。広い成分はその他の寄与によるものであり、ポジトロニウムを生成しないで微粒子の電子と対消滅する陽電子による寄与、ポジトロニウム (主にオルソポジトロニウム) が微粒子の電子と pickoff する成分の寄与による。この広い成分の形は、陽電子の消滅相手の電子の運動量分布を反映したものであり、アモルファス SiO_2 中の各電子軌道の電子の運動量分布を、陽電子と消滅する確率の重みつきで平均化した運動量分布である。なお gaussian で近似できることに物理的意味があるわけではなく、平均化の結果偶然 gaussian に近い形になっているだけである。

試料を低温にした測定結果のうち、まず磁場をかけずに測定した図 3-1、図 3-3 を見ると、冷却したときの変化は、低い運動量の領域が大きく持ち上がり 2 光子角相関曲線の囲む面積が急激に増加している。縦軸は入射した陽電子の数で規格化されているため、面積の増加は 2 γ 消滅の数が試料を冷却することにより増加したことを表している。

この変化は、1.5.4 節で述べたように、ポジトロニウムが低温でスピン交換反応を起こしていることを表している。室温で 3 本の γ 線に自己消滅し 2 光子角相関曲線に寄与しないオルソポジトロニウムがスピン交換反応を起こすことで、パラポジトロニウムの状態から 2 本の γ 線に消滅するようになり、狭い運動量の成分が増加する。2 光子角相関曲線の囲む面積もその分増加する。2 光子角相関曲線の同様の変化は、図 1-7 に示した通り、常磁性の分子である酸素をシリカエアロゲルに導入した時にも見られている[34]。

次に、図 3-2 に示した 2.9kG の磁場をかけたデータもこの結論と全く矛盾なく解釈できる。まず室温のデータを見る。磁場中では 1.5 節で述べたように、オルソポジトロニウムの $|10\rangle$ 状態とパラポジトロニウムの $|00\rangle$ 状態が混じり合う。この結果オルソポジトロニウムの一部が 2 光子に自己消滅するようになり、2 光子角相関で検出できるようになる。このとき、オルソポジトロニウムの平均寿命はおよそ 50ns であるため、放出された時に持っていたエネルギーを大部分失い、運動量分布の小さい 2 光子角相関の幅の狭い成分として現れる。(図 4-1 (b))

ところが今、スピン交換反応の速度が大きいとき、ポジトロニウムは $|10\rangle$ 、 $|00\rangle$ 、 $|11\rangle$ 、 $|1-1\rangle$ の 4 つの状態の間で互いに移るため、1.5.4 節で述べた磁場による mixing が $|10\rangle$ と

|00)を混ぜる効果が相対的に小さくなり、スピン交換反応の効果に隠されてしまう[58]。図3-1(磁場なし)と図3-2(2.9kgauss)で、低温における2光子角相関曲線がほとんど同一なのはこのためである。

以上のように、2光子角相関の結果はポジトロニウムのスピン交換反応が低温だけで起きる事を表している。この原因を調べるため、引き続いてシリカエアロゲル中の陽電子寿命測定を行った。

4.1.2. シリカエアロゲル中の陽電子寿命、陽電子消滅 γ 線ドップラー拡がり測定の結果の解釈

図3-6は、外部照射を行わない通常の測定(実験方法:2.3.1、結果:3.2.1)で得られた陽電子寿命スペクトルである。19Kに冷却してもオルソポジトロニウムの長寿命成分に全く変化が見られない。この結果は2光子角相関の大きな温度依存と一見矛盾している。もしも2光子角相関の測定時と同じく低温でポジトロニウムのスピン交換反応が起こるのであれば、オルソポジトロニウムの寿命が短くなるはずである。

2光子角相関測定と陽電子寿命測定の実験の際の条件を比較すると、大きく異なっている点は使用した線源の強度である。2光子角相関の測定時に使用した ^{22}Na 陽電子線源は25mCiであるのに対し、図3-6に示した陽電子寿命測定で使用した線源は $3.5\mu\text{Ci}$ であり、およそ1000倍の強度比がある。

この線源強度の違いの影響を調べるために、強い陽電子線源による照射下の陽電子寿命測定(実験方法:2.3.2節、結果:3.2.2節)を行った。測定の合間に25mCiの線源で照射し、陽電子寿命スペクトルを測定した結果が図3-8である。室温から14Kに冷却しただけではオルソポジトロニウムの寿命は変化しない。14Kにおいて25mCiの陽電子線源による照射を行うと、照射時間に応じてオルソポジトロニウムの寿命が短くなっていく。

寿命のこの変化は、明らかにポジトロニウムのスピン交換反応によるものである。つまり25mCiの陽電子線源の照射下では、2光子角相関でも陽電子寿命でも同じ現象が見られるようになる。2光子角相関の測定の際は25mCiの線源をつけたまま数十時間要しているため、図3-1などの2光子角相関曲線は十分長い時間照射された状態の平均である。通常の陽電子寿命測定でスピン交換反応が見られなかったのは線源の強度が弱いからである。

微粒子間の空隙中のポジトロニウムはその寿命の間表面との衝突を繰り返し行うため、そのスピン交換反応が検出されたことは、25mCiの陽電子線源の照射によって微粒子表面に常磁性中心が生成することを表している。

低温での照射後、温度を上げながら測定した結果が図3-9である。室温に戻すとオルソポジトロニウムの寿命が回復していくことがわかる。これは、低温に冷却したときに大きく変化した2光子角相関曲線が室温で元の形にもどることと一致しており、低温で生成した常磁性中心が不安定になり消失することによると解釈できる。

図3-8と図3-9を、式(1.25)を用いortho-para conversion rateにしたのが図4-2

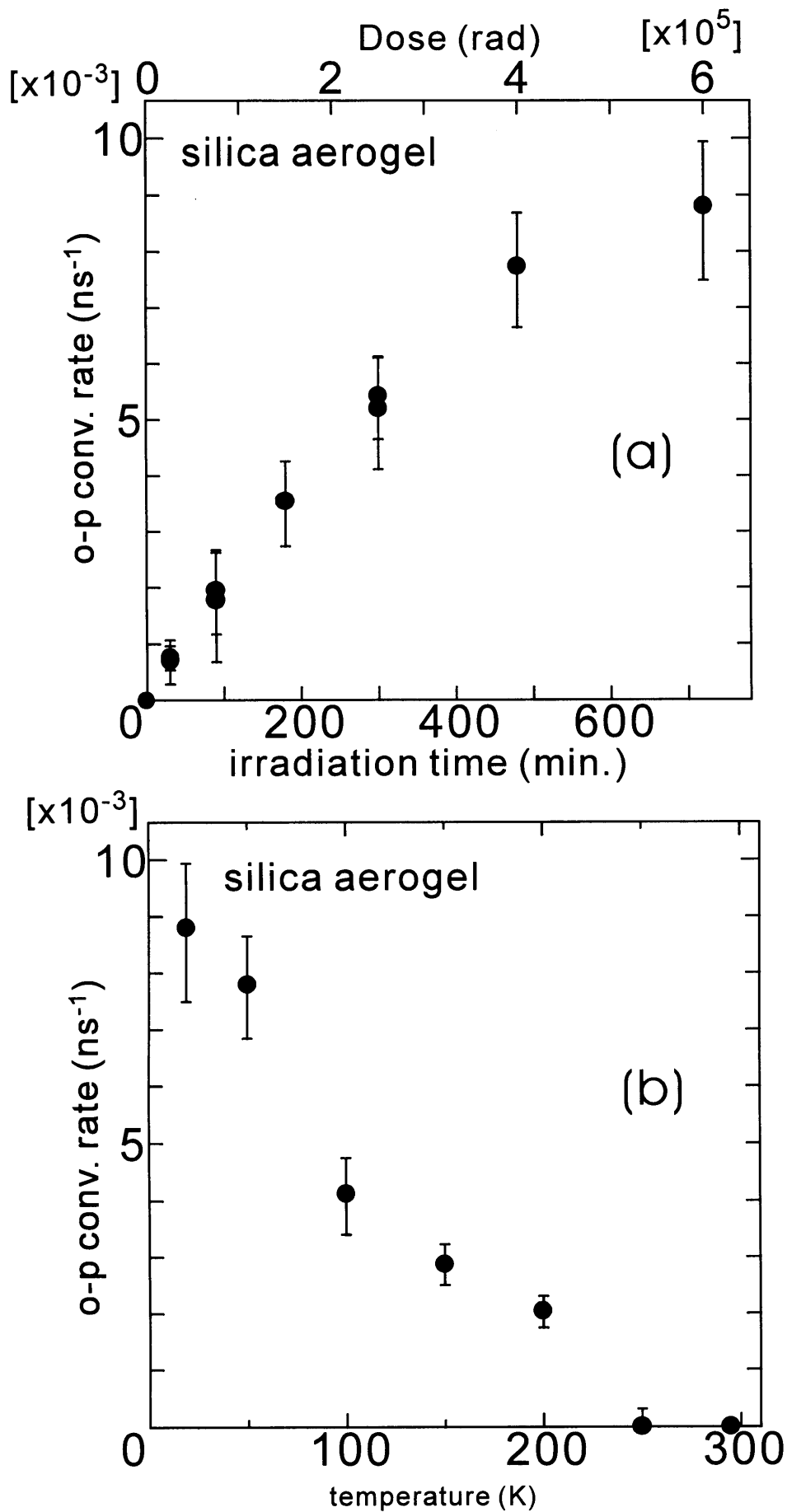


図 4 - 2 (a) 照射中のortho-para conversion rateの変化。
 (b) 温度上昇中のortho-para conversion rateの変化。

である。図4-2は、生成した常磁性中心が250K以上で消失することを示しており、ポジトロニウムが表面常磁性中心のプロープとなることがわかる。

図3-10は陽電子寿命と同時に測定したドップラー拡がり測定の結果である。2光子角相関測定に比べて変化量は小さいものの、やはり低温では中心部分が照射によって持ち上がることがわかる。変化量が小さい理由としては、ドップラー拡がり測定は2光子角相関測定より分解能が悪いこと、照射量が2光子角相関測定の場合より少ないこと、試料のシリカエアロゲル以外の場所で消滅する陽電子の成分が混じっている事などによると考えられる。

従来のシリカエアロゲルを用いた研究[26,54]と同様に、本研究においても、室温で25mCi程度の ^{22}Na 線源を用いて2光子角相関を測定する際は、ポジトロニウムのスピン交換反応は観測されていない。これは、室温においては単位時間内に生成する常磁性中心の個数よりも同じ時間内に消失する個数の方が多いため、常磁性中心の蓄積が起きないためであると考えられる。また、 $3.5\ \mu\text{Ci}$ の線源を用いた19Kにおける陽電子寿命測定(図3-6)でポジトロニウムのスピン交換反応が観測されない理由も同様で、 ^{22}Na 線源の強度が弱いために、単位時間内に消失する常磁性中心の数が同じ時間内に生成する数を上回り、常磁性中心が蓄積しなかったと考えられる。

4.1.3. アルミナ、シリカ超微粒子中の陽電子消滅2光子角相関、陽電子寿命測定の結果の解釈

シリカ超微粒子(Cab-O-Sil EH-5)の2光子角相関測定の結果(図3-4)は、低温での増加の度合いは小さいものの、基本的にシリカエアロゲルと同様であり、低運動量の成分のみ低温で増加しその外側は変化しない。従ってシリカエアロゲルと同様に、低温での表面常磁性中心の生成、それとポジトロニウムのスピン交換反応、室温で不安定となることによる消失がおきていると解釈してよい。

次にアルミナ超微粒子について見てみる。まず $2.7\ \mu\text{Ci}$ の陽電子線源を用い陽電子寿命を測定したところ、図3-7に示すように低温に置くと時間変化を示した。これはDauweら[2]の結果を再現している。

低温での2光子角相関の結果を図3-5に示した。シリカエアロゲルの場合と同様に狭い成分だけが低温で増加することがわかった。1.5.4節で述べたように、ポジトロニウムのchemical quenchingが起きたときは、2光子角相関曲線の狭い成分の増加でなく広い成分の増加が起きる。図3-5を見るとアルミナ超微粒子において冷却した時の広い成分の増加はほとんどない。これはポジトロニウムがchemical quenchingでなくスピン交換反応を

起こしていることを表している。アルミナ微粒子の低温におけるポジトロニウムに及ぼす照射効果は Dauwe ら[2]によって報告されているものの、その時のポジトロニウムの反応が **chemical quenching** でなくスピン交換であることを示したのはこの実験が初めてである。

4.2. UV 照射の効果

2光子角相関の測定に必要な 10mCi 以上の線源を用いると、4.1 で述べたように我々が調べた全ての試料において大きな照射効果が生じる。このため2光子角相関法と他の照射法を組み合わせた実験を行うのは不可能である。そこで、UV 照射のポジトロニウムに対する効果を調べる実験は、陽電子寿命測定法と陽電子消滅 γ 線ドップラー拡がり測定法で行った。図3-11に示した200°Cで熱処理したシリカエアロゲルの陽電子寿命スペクトルを見ると、明らかに UV 照射によってオルソポジトロニウムの寿命が急激に減少している。その後室温まで温度を戻すと、図3-12に示すようにオルソポジトロニウムの寿命が回復し元にもどる。図4-3に平均寿命を照射時間(図4-3a)、温度(図4-3b)に対してplotした。同じ試料の、ドップラー拡がり測定の結果が図3-13に示されており、室温(\times)と、30K 照射前(\circ)のスペクトルは同じであるが、UV の照射後(\bullet)は大きく中心部が持ち上がっている。

これらの結果は4.1で述べた陽電子照射の効果と同様に解釈することができる。つまり、UV 照射によりシリカエアロゲル中の微粒子表面に不対電子が生成し、それとポジトロニウムがスピン交換反応をして、オルソポジトロニウムの平均寿命が短くなり、同時にパラポジトロニウムの消滅が増えるために、ドップラー拡がりスペクトルの中心部が持ち上がる。室温に戻すとスペクトルが元にもどることも、常磁性中心が室温で不安定になり消失することによると考えられる。

次に ESR 測定の結果を見る。図3-19に示した200°Cで熱処理したシリカエアロゲルを30Kで紫外光照射した時の ESR スペクトルは $-\text{OCH}_2$ ラジカルの信号を示している。まず100Kにおける測定結果の3重項のスペクトルは2つのプロトンが不対電子のそばにあることを表している。g値と hyperfine splitting はそれぞれ2.002と20gaussであった。これらの値は、文献値、g値2.001[59]、hyperfine splitting 17 ± 2 [59]、19[60]、17.2[61]と近い。

15Kに冷却した状態で ESR を測定すると形が変化するが、この形は文献[62]中の $\text{DOCH}_2\cdot$ の形とほぼ同じである(図4-4)。これは、100Kでは回転していた $-\text{CH}_2$ の回転が15Kでは(マイクロ波の時定数と比較して)止まることで形が変化したと解釈できる。なお使用したマイクロ波は9GHz帯である。

以上より、200°Cで熱処理したシリカエアロゲルにおいては、低温でのUV照射により表面に $-\text{OCH}_2$ ラジカルが生成し、それとポジトロニウムがスピン交換反応をしていることがわかった。

一方、800°Cで熱処理したシリカエアロゲル、およびシリカ超微粒子(Cab-O-Sil EH-5)のUV照射に対する効果は200°Cで熱処理したシリカエアロゲルとは全く違っていた。図4-3、図3-17、3-18に示す通り、低温で長時間紫外光を当ててもスペクトルは全く変化を示さなかった。ESRのスペクトルも、図3-20に示すようにわずかに弱い信号

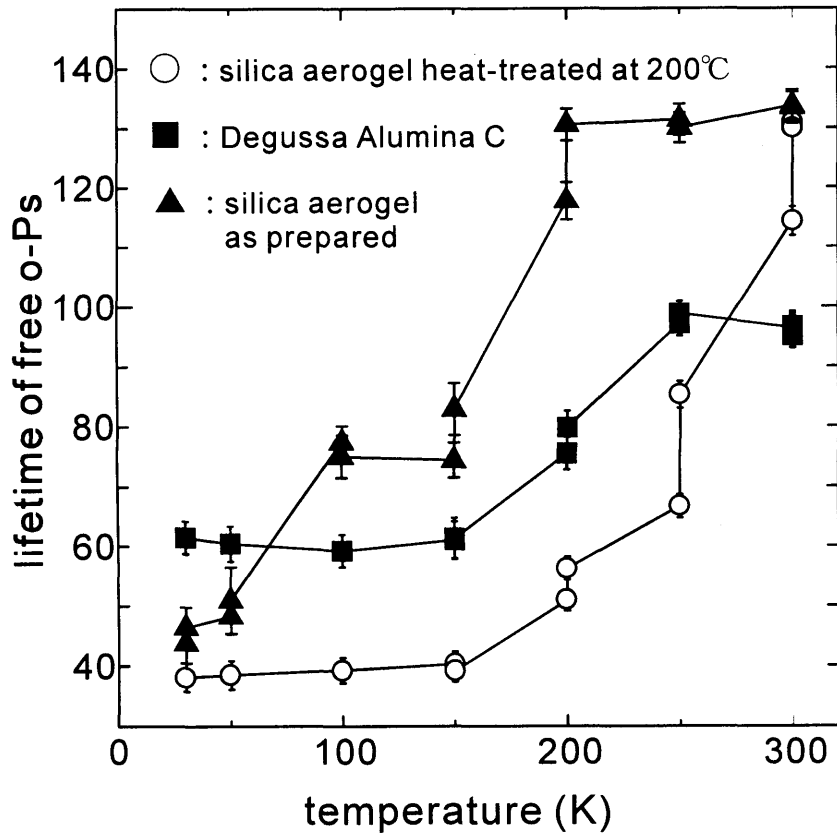
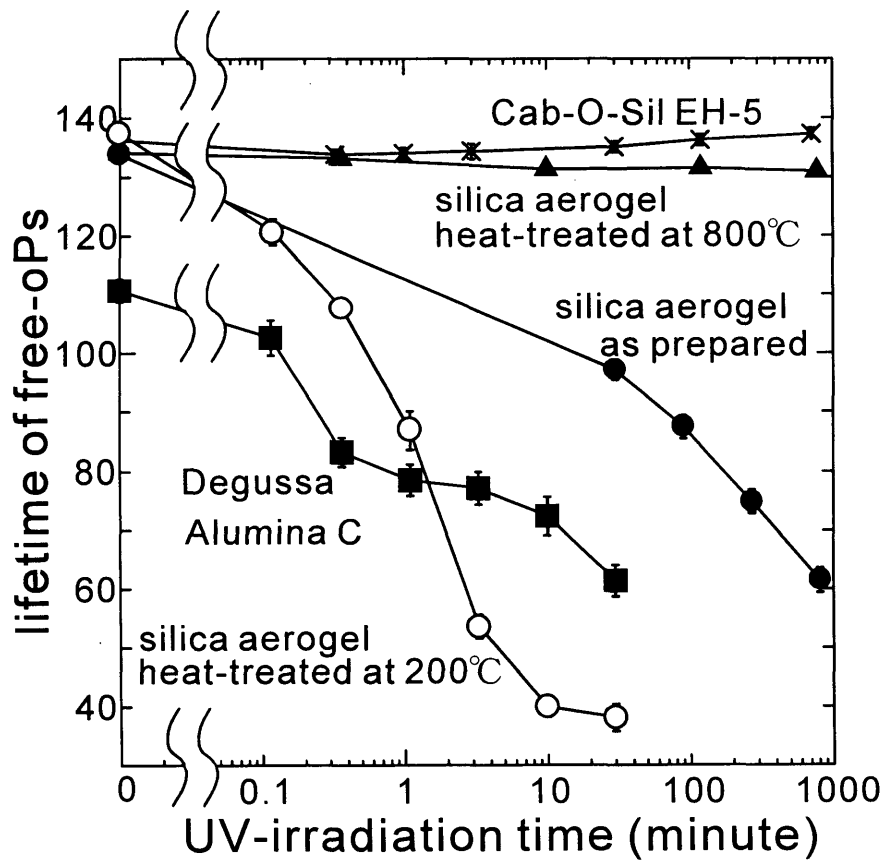


図4-3 (a) UV照射によるオルソポジトロニウムの寿命の変化。
 (b) 照射後温度上昇中のオルソポジトロニウムの寿命の変化。

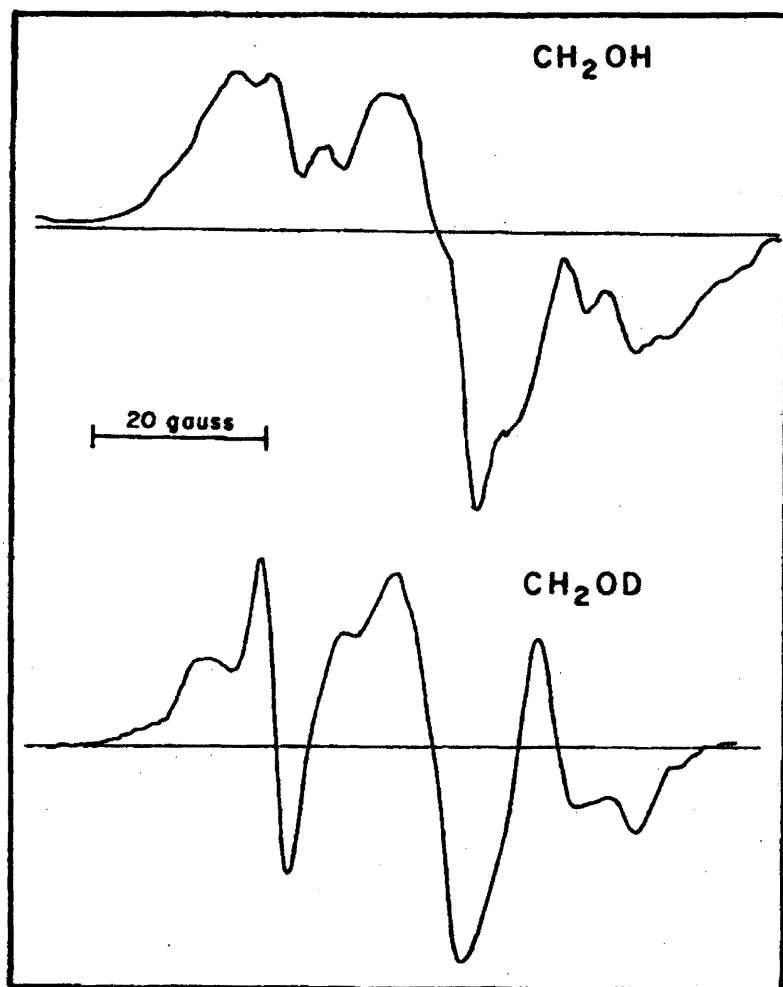


図 4 - 4 DOCH_2 ラジカルのESRスペクトル (下段)。

Sullivan P J and Koski W S, J. Am. Chem. Soc. 85, 384 (1963)より引用。

が出るだけであった。

4.1 節で述べたように、 ^{22}Na による RI の照射では全ての試料において表面常磁性中心が生じるのに対し、UV 光では試料の種類に依存する。この原因は、 ^{22}Na からの陽電子は最大 0.54MeV のエネルギーを持っており、様々なタイプの常磁性中心を作り得るのに対し、今回用いた UV 光は、 4.9eV であるため、表面にそれを吸収するものがない限り不対電子を生じさせることができないためと解釈できる。

200°C で熱処理したシリカエアロゲルにおいて、 $-\text{OCH}_2$ ラジカルが生成する過程として、もっとも考えやすいものは、



である。しかし $-\text{OCH}_3$ を含む最も単純な分子であるメタノールが 254nm の UV 光に対して透明であるため、おそらくシリカ表面の $-\text{OCH}_3$ もこの光を吸収しないと思われる。また、磁場の範囲を広げて ESR を測定した結果 (図 3-21) において、Kazansky ら [63] が検出したような H 原子からの信号がみられていない。

(4.1) のかわりに、



のような、precursor からの生成が起きている可能性がある。

アルミナ超微粒子に関しては、図 4-3(a)、図 3-14 に示すように、陽電子寿命測定では、UV 照射によってオルソポジトロニウムの寿命の減少が起こることが示された。温度を室温に戻すと寿命は照射前の値の近くまで戻った。これらの結果は陽電子照射と同様の現象が起きていると解釈できる。つまり、UV 照射で表面に不対電子が生じ、それがポジトロニウムとスピン交換反応をすると考えるのが自然である。

なお、この測定の際は、図 3-7 で示したような陽電子線源の照射の効果による低温での時間依存は見られなかった。これは、紫外光照射の効果を見るとき *setup* では、陽電子線源と試料が離れており、単位面積あたりの照射が減ったためだと思われる。

アルミナ超微粒子が 200°C で熱処理したシリカエアロゲルと異なったのは、ESR 測定 (図 3-20) とドップラー拡がり測定 (図 3-16) で UV 照射の効果を見ることができなかった点である。この結果の解釈の一つの可能性として、UV 照射で表面に生じた照射中心は常磁性ではなく、また、ポジトロニウムのそれとの反応も、スピン交換でなく化学反応による quenching が起きている、とすれば一応結果を説明できる。常磁性でなければ ESR にかからないし、化学反応による quenching であれば、寿命が変化してもドップラー拡が

りの形は大きく変わらないからである。しかし、図 3-5 に示される 2 光子角相関法で見た陽電子照射の効果は、ポジトロニウムの反応は全てスピン交換であることを表している。もしも、低エネルギーの UV 照射で化学反応によりポジトロニウムを **quenching** するような照射欠陥ができるのなら、高エネルギーの陽電子照射でそれができないのは不自然である。従って、ESR とドップラー拡がり測定にかからなかったのは、感度の問題と捉えるのが妥当である。陽電子寿命測定においては、ポジトロニウムの長寿命成分の変化のみを取り出せる。これに対しドップラー拡がりスペクトルには、ポジトロニウムにならなかった全ての陽電子の寄与が含まれるので感度が悪くなる。また、照射後の陽電子寿命スペクトルにも長寿命成分が残っていることから、UV 照射のプロファイルが陽電子よりも浅く、一部のポジトロニウムしか照射中心と反応していないことも感度を悪くしている。ESR の方は緩和の効果で検出できなかった可能性がある。

4.3. スピン交換反応の断面積の見積もり

これまでの実験で、200°Cで熱処理したシリカエアロゲルを用いると-OCH₂ラジカルとポジトロニウムの衝突が制御可能な状態で実現できることがわかったため、それを利用して-OCH₂ラジカルとポジトロニウムの衝突の際にポジトロニウムがオルソからパラに変わるスピン交換反応の断面積を推定した。

この測定は桁数の見積もり程度にとどまらざるを得ない。しかし、オルソポジトロニウムの衝突実験が非常に数が限られている現状においては、他で得難い情報を与えていると言える。また微粒子表面に光で生成したラジカルとポジトロニウムのスピン交換反応の実験は本研究が初めてのものである。

まず、全てのシリカの grain は半径 r の球であり、また ESR で検出された常磁性中心は面密度 n_s で全て球の表面にあり、またスピン交換の断面積はポジトロニウムが表面に衝突する際の角度によらないと仮定する。すると、ポジトロニウムの衝突の際、grain の反対側の常磁性中心はスピン交換反応に寄与できないことになるので、一つの grain あたりの有効な常磁性中心の数は $n_s \times 4\pi r^2 / 2$ である。従ってポジトロニウムがオルソからパラに変換される単位時間あたりの回数 (ortho-para conversion rate) λ_{conv} は、

$$\lambda_{conv} = \frac{\sigma \cdot n_s \cdot 4\pi r^2 / 2}{\pi r^2} \cdot \frac{V_{Ps}}{l_{mean}} \quad (4.1)$$

となり、断面積 σ は、

$$\sigma = \frac{\lambda_{conv} \cdot l_{mean}}{2 \cdot V_{Ps} \cdot n_s} \quad (4.2)$$

となる。ここで、 V_{Ps} はポジトロニウムの速度、 l_{mean} は、ポジトロニウムの平均自由行程である。

今もっとも簡単な場合を考え、半径 r の微粒子が数密度 N_v で一様に分布しているとする。ポジトロニウムが l 走る間に衝突する微粒子の数は、 $l \cdot \pi r^2 \cdot N_v$ である。ポジトロニウムが、 $0 \sim l$ の間は微粒子に衝突せず、 $l \sim l + dl$ の間に衝突する確率を $g(l)dl$ とすると、

$$g(l)dl = N_v \pi r^2 dl (1 - \int_0^l g(l')dl') \quad (4.3)$$

これより、

$$g(l) = \frac{1}{N_v \pi r^2} \exp(-N_v \pi r^2 l) \quad (4.4)$$

となり、

$$l_{mean} = \int_0^{\infty} l g(l) dl = \frac{1}{N_v \pi r^2} \quad (4.5)$$

となる。

今、常磁性中心の体積密度を n_v とすると、

$$n_v = n_s \cdot 4\pi r^2 \cdot N_v \quad (4.6)$$

である。

(4.2)、(4.5)、(4.6)から、 I_{mean} と n_s を消去すると、

$$\sigma = \frac{2 \cdot \lambda_{conv}}{V_{ps} \cdot n_v} \quad (4.7)$$

となる。

まず常磁性中心の体積密度を ESR 法を用いて得た。Halbach[64]により、ESR の吸収線と基線の囲む面積は ESR 吸収に関与した電子数に等しいことが示されている。したがって、スピン数が既知の試料を用意し吸収の強度の比を求めれば良い。なお、図 3-19 などで示した ESR スペクトルは微分形であるため、吸収の強度はそれを 2 回積分することで求まる。

ここではスピン数の基準としてフリーラジカルである HTEMPO (2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-N-Oxide、SIGMA 製) のベンゼン溶液を使用した。図 3-22 にその ESR スペクトルを示す。 ^{14}N 原子の核スピン ($I=1$) のため 3 本に分裂している。紫外光照射したシリカエアロゲルに対する吸収強度と、HTEMPO の吸収強度の比を求める際は、 Mn^{2+} マーカーの信号の強度を介して行った[65]。いくつかの試料に対して 10 分と 30 分の照射を行った結果を表 4-1 に示す。誤差の要因は、ESR の線を積分した際の基線の位置の曖昧さと、試料毎のばらつき、測定温度依存などである。

次にポジトロニウム の速度 V_{ps} を見積もる必要がある。もしもポジトロニウムが温度 T の平衡状態にあればその平均速度は、

$$V_{ps} = \sqrt{\frac{3k_B T}{2m_e}} \quad (4.8)$$

である。ここで k_B はボルツマン定数、 m_e は電子の質量である。

今、シリカエアロゲル中のポジトロニウムが 100K 以下で熱化しているかどうか見るために、常磁性中心を生成させた状態で、温度を 30K と 100K に交互に設定し、陽電子寿命スペクトルを測定した。結果を図 4-5 に示す。これから求めたオルソポジトロニウム の長寿命の値が図 4-6 である。もしもポジトロニウム の平均速度が(4.8)式のように \sqrt{T} に比例するのであれば 30K と 100K では $\sqrt{100}/\sqrt{30} \approx 1.8$ 倍変化するので、それに比例するスピン交換の速度も同様に 1.8 倍変化するはずである。しかし実際は全く温度依存らしい変化を示さない。時間とともにわずかにポジトロニウム の寿命が増加して行くが、これは常磁性中心の一部が失われているためと思われる。以上よりポジトロニウム はシリカエアロゲル中では 100K 以下には熱化しないことがわかる。

Dauwe ら[66]はシリカ微粒子中でポジトロニウムが 77K まで熱化するという報告を行っているが、彼らの用いた試料の密度は 0.54 g/cc であり、我々の試料の 0.1g/cc に比較して大きいものなので直接は比較できない。Chang らのシリカエアロゲルを用いた室温での測

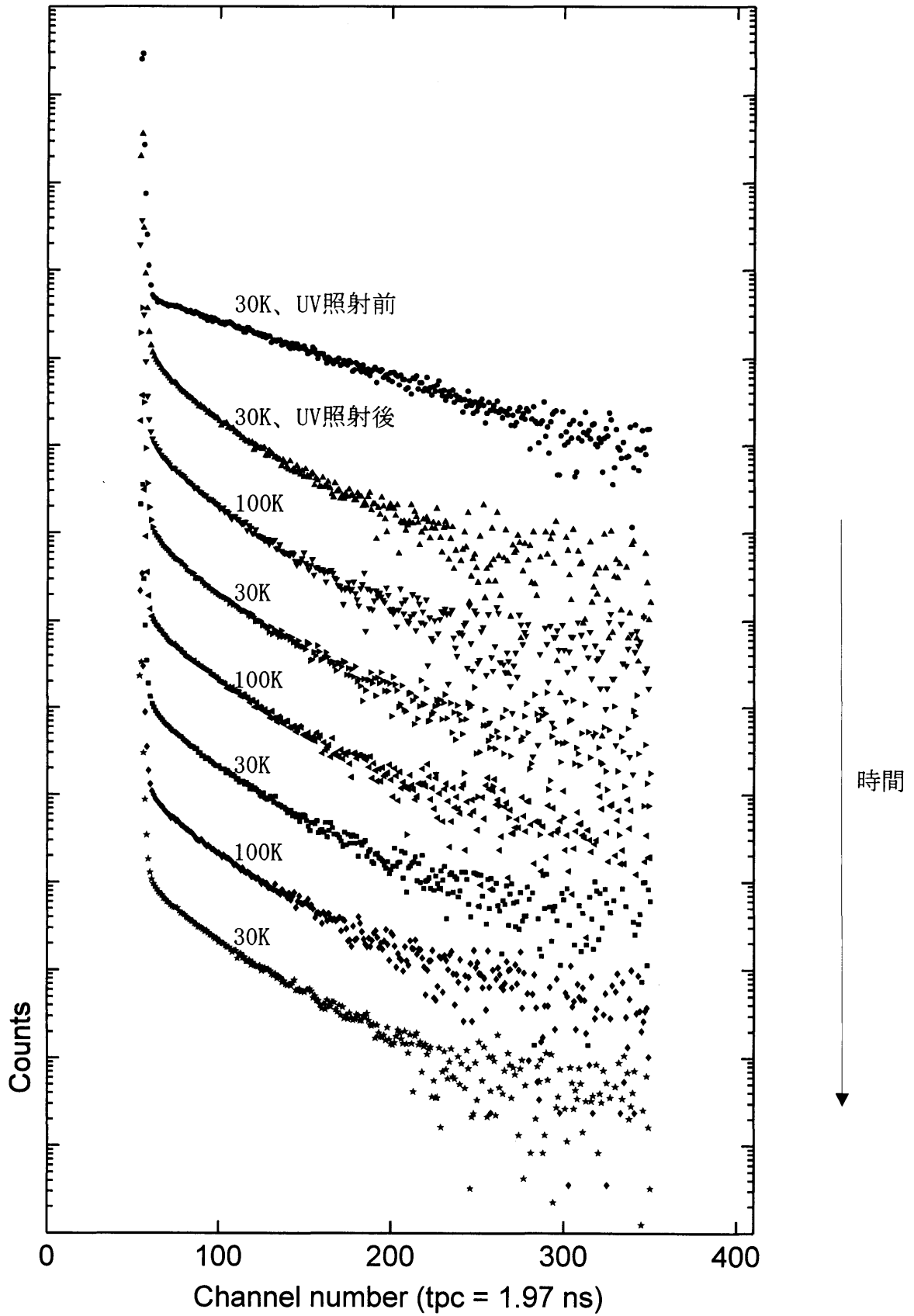


図4-5 UV照射後、温度を30Kと100Kの間で変化させた時の、
 陽電子寿命スペクトル
 試料 200°Cで熱処理したシリカエアロゲル
 UV照射 $1 \text{ mW} / \text{cm}^2$ 、90秒

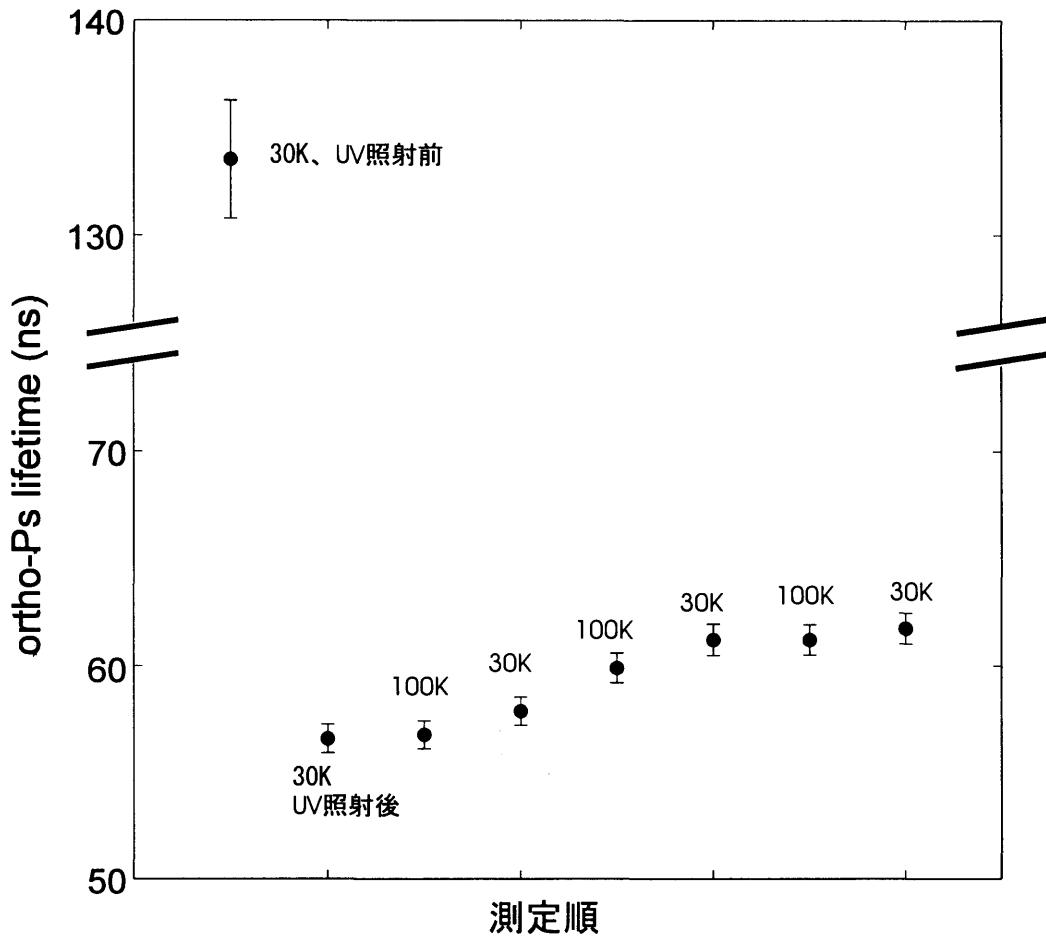


図4-6 30KでUV照射後、温度を30Kと100Kに交互に設定して測定した時の、オルソポジトロニウムの平均寿命。図4-5を解析したもの。

照射時間	不対電子濃度 (10^{17} spins / g)	ortho-para conversion rate(μs^{-1})	ポジトロニウムがオルソからパラに変換される断面積(10^{-21}m^2)
10分	1.6 ± 0.8	1.5 ± 0.5	4_{-2}^{+6}
30分	6.3 ± 3.7	3.3 ± 0.7	2_{-1}^{+4}
平均			3_{-2}^{+6}

表4-1 200℃で熱処理したシリカエアロゲルに0.25mW/cm²の低圧水銀灯照射を行った時の、不対電子濃度、ポジトロニウムのortho-para conversion rate、それから求めたポジトロニウムがオルソからパラに変換される断面積

定[46]では 20ns 以降でほぼ一定の値になっている。以上を考えあわせると、我々の試料中でのポジトロニウムの速度に対応する温度は、100K と 295K の間にあるのは確かである。これ以上の情報を得ることができないため、ここではポジトロニウムが 100K に熱化していると仮定して計算を行った。

次にポジトロニウムがオルソからパラに変換される単位時間あたりの回数 (ortho-para conversion rate) λ_{conv} は、ESR の測定時と同じ低圧水銀ランプを用い、試料からの距離を ESR の測定時と同じ 7cm に設定し、10 分間と 30 分間照射後の陽電子寿命スペクトルを測定して求めた。数種類の試料に対し 100K 以下で測定を行って結果を平均した。結果を表 4-1 に示す。

これらよりポジトロニウムがオルソからパラに変換される反応の断面積は、

$$\sigma = 3_{-2}^{+6} \times 10^{-21} \text{ m}^2$$

と得られた。

4.4. 従来のポジトロニウムのスピン交換反応に関する研究との比較

前節で行ったポジトロニウムと $\cdot\text{OCH}_2$ ラジカルのスピン交換の断面積の見積は、精度が悪いものの、数の限られたポジトロニウム衝突の実験の結果であるため、これまでに発表されている実験、理論の状況を概観し比較することは意味があると考えられる。

これまでポジトロニウムのスピン交換反応の断面積が実験的に求められている物質は、気体では O_2 、 NO 分子の2つである。また、溶液中ではいくつかのイオンがある。結果を表4-2にまとめた。本研究で求めた $\cdot\text{OCH}_2$ に対するスピン交換反応の断面積は O_2 の非弾性散乱の断面積に近い。

光照射で励起した分子とポジトロニウムのスピン交換反応の実験として、Brandt らによる研究がある。彼ら[72]は、光を照射した benzaldehyde ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-COH}$) と SO_2 に対してポジトロニウムのスピン交換の断面積が非常に大きくなることを報告している。彼らが報告している断面積の値は、 $1.5 \pm 0.4 \times 10^{-16} \text{ m}^2$ (benzaldehyde)、 $0.9 \pm 0.3 \times 10^{-16} \text{ m}^2$ (SO_2) であり、相互作用のレンジが数十Åに達する。しかし彼らの実験結果は後の追試[73]で再現することができず合理性がないものとされている。彼らが同時期に発表した固体のベンゼンなどを光で励起しポジトロニウムのスピン交換を起こす実験[27]も、追試[73,74]で再現できていない。

ポジトロニウムに関する理論計算は必然的に3体以上の多体問題になってしまうため困難である。この研究で測定された $\cdot\text{OCH}_2$ ラジカルとポジトロニウムの衝突におけるスピン交換反応の断面積に対するものはもちろんない。これまでにポジトロニウムのスピン交換反応の断面積の計算が発表されたのは、水素原子、電子、リチウムとポジトロニウムの衝突に対するものである。これまでに発表された水素原子に対する結果[75-81]を図4-7に示す。特に低エネルギーで計算方法による差が大きく、現在に至るまで確定した値は出されていない。もちろん直接比較できるものではないが、Ray ら[79]と Adhikari ら[81]の低エネルギーでの値は我々の $\cdot\text{OCH}_2$ ラジカルに対する見積の範囲に入っていることがわかる。

物質	状態	断面積	リファレンス
O ₂	気体	1.0±0.3×10 ⁻²³ m ² (弾性散乱) 5×10 ⁻²¹ m ² (非弾性散乱)	34
NO	気体	8.45×10 ⁻²³ m ²	32
e ⁻ _{NH3}	溶液中	1.3×10 ⁻²¹ m ²	67
Ni ⁺⁺	溶液中	5.9×10 ⁻²³ m ²	68
Cu ⁺⁺	溶液中	2.4×10 ⁻²³ m ²	69
ランタノイド (不対電子数) Ce ³⁺ (1) Pr ³⁺ (2) Nd ³⁺ (3) Sm ³⁺ (5) Gd ³⁺ (7)	溶液中	0.15×10 ⁻²⁴ m ² (不対電子1つあたりの値)	70
ランタノイド (不対電子数) Yb ³⁺ (1) Tm ³⁺ (2) Er ³⁺ (3) Dy ³⁺ (5) Tb ³⁺ (6)	溶液中	0.4×10 ⁻²⁴ m ² (不対電子1つあたりの値)	71

表4-2 ポジトロニウムのスピン交換反応の断面積測定の実験が行われた物質とその結果

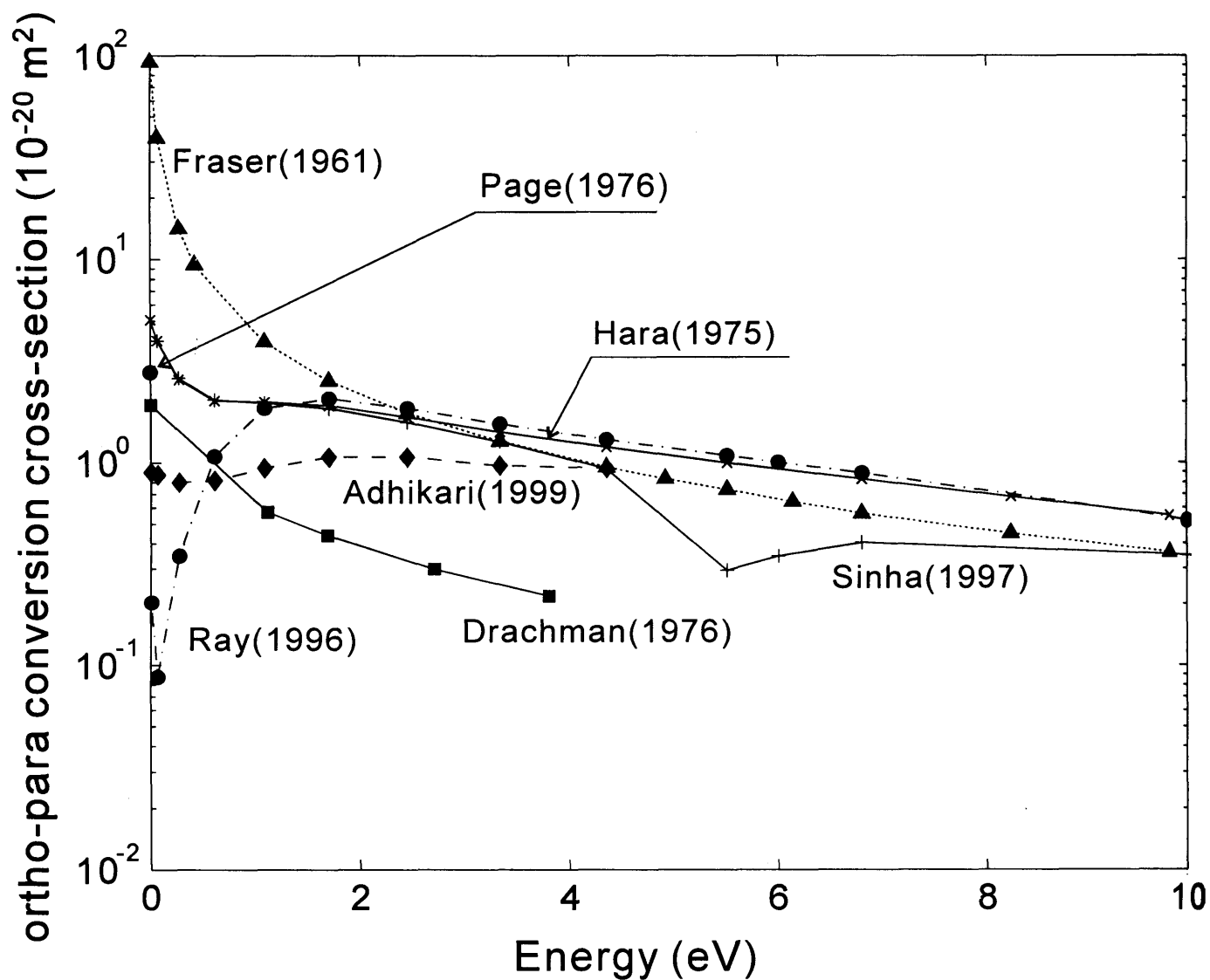


図4-7 ポジトロニウムと水素原子との衝突の際にポジトロニウムがオルソからパラに変換される断面積の理論計算の結果

4.5. 表面スピン検出プローブとしてのポジトロニウム

アモルファスシリカを照射すると様々な常磁性中心が生成することが知られている。これらは主に ESR 法で研究されており、intrinsic なものは、E' センター[82]、Nonbridging Oxygen Hole center[83]、peroxy radical[84] が有名である。また、水素原子や O₂ なども見られている。表面に関連した研究も砕いた水晶やシリカガラス[85] や、シリカゲルなどを用いて行われている。これらの研究では、ガスを導入した時の変化を見ることで、常磁性中心が表面にあるか、バルク層にあるかを区別していることが多い。バルク中の常磁性中心の数が無視できると考えられる時はこの方法も有効であるが、γ線照射で作った常磁性中心の場合のように複雑な系では、ガスが表面以下の層と相互作用したり、また反磁性の中心と反応したりするので、常磁性中心の位置についての明確な情報は得られない。ポジトロニウムを用いた方法は表面のみを選択的に検出可能なため、ESR と相補的なプローブとして内部と外部の常磁性中心を区別するために使用できる。

ここで、ポジトロニウムを用いたスピン検出法の感度を見積もってみる。(4.7)式から、常磁性中心の体積密度 n_v は、

$$n_v = \frac{2 \cdot \lambda_{conv}}{V_{ps} \cdot \sigma} \quad (4.8)$$

で与えられる。今、ポジトロニウムの速度 V_{ps} は室温における値 ($8 \times 10^4 \text{m/s}$)、 σ は 10^{-21}m^2 とする。オルソポジトロニウムの平均寿命が 1ns の精度で測定できると仮定すると、例えば、平均寿命を 100ns から 99ns に変化させるために必要な、単位時間あたりのスピン交換反応の回数 λ_{conv} の変化 $\Delta\lambda_{conv}$ はおよそ

$$\Delta\lambda_{conv} = \frac{1}{99} - \frac{1}{100} = 10^{-4} \text{ns}^{-1} \quad (4.9)$$

で与えられる。この $\Delta\lambda_{conv}$ を、(4.8)の λ_{conv} のところに代入し検出可能な不対電子濃度を求めると $\sim 10^{15} \text{spin/cm}^3$ となる。これは SQUID 帯磁率計の感度とほぼ同じである。ESR 法の感度はおよそ $10^{11} \text{spin/gauss}$ とされており感度が高いが、緩和で線幅が広がる場合に検出できないことがある。

ポジトロニウムを用いたスピン検出法は、断面積の値とポジトロニウムの速度が正確に分かれれば、(4.8)式により表面不対電子の濃度を求めるのに利用することもできる。現在我々は、低温における微粒子間の空隙中のポジトロニウムの速度について正確な情報を持っていない。今後の加速器を用いた陽電子ビーム技術およびγ線検出技術の進展により、試料にダメージを与えずに十分な量の陽電子を入射して運動量分布を高精度で測定することが可能になれば、低温におけるポジトロニウムの速度を十分な精度で知ることができる。そうなれば、各種の表面常磁性中心、表面ラジカルに対し、スピン交換反応の断面積を一旦測定しておき、それを基準としてポジトロニウムのスピン交換反応の測定から表面常磁性中心の密度を定量的に求めることが可能になり、プローブとしての広い応用が期待される。

5. 結論

酸化物微粒子集合体において、低温におけるわずかな照射がポジトロニウムの反応を引き起こし、ポジトロニウムの消滅の様子が大きく変化することを見出した。

低温における陽電子消滅2光子角相関の実験を初めて行い、シリカエアロゲル、シリカ超微粒子において、10mCi程度の ^{22}Na 陽電子線源による照射が、微粒子表面に常磁性中心を作りポジトロニウムのスピン交換反応を引き起こすことを見出した。またシリカエアロゲル、シリカ超微粒子、アルミナについて、陽電子の照射によってできる表面の欠陥とポジトロニウムとの反応は全てスピン交換であり、化学反応によるポジトロニウムのquenchingは起きていないことを見出した。

200°Cで熱処理したシリカエアロゲルに低圧水銀灯の紫外光で照射をした際、 $-\text{OCH}_2$ ラジカルが生じ、それとポジトロニウムがスピン交換反応をすることを見出した。その際のポジトロニウムと $-\text{OCH}_2$ ラジカルのスピン交換反応の断面積の見積もりを初めて与えた。結果は $10^{-21}\text{m}^2 - 10^{-20}\text{m}^2$ であった。

低圧水銀灯の照射では、 ^{22}Na 陽電子線源による照射と異なり、200°Cで熱処理したシリカエアロゲルとアルミナ超微粒子だけで表面常磁性中心が生成し、シリカ超微粒子と800°Cで熱処理したシリカエアロゲルでは生成しないことがポジトロニウムの反応からわかった。

以上よりポジトロニウムが微粒子表面の対電子を選択的に検出するプローブとして利用可能であることを示した。

謝辞

兵頭俊夫教授は、研究の全体にわたり、労を厭わず丁寧にご指導下さいました。また、多くの有益なご助言と、いつも変わらぬ暖かい励ましを下さいました。ここに感謝の意を表します。

長嶋泰之助手には、多くの有益なご助言をいただきました。また、実験上の様々な作業の際にご援助下さいました。また、本研究の一部の共同研究者でもあり、内容をここに掲載することに快くご同意下さいました。ここに感謝の意を表します。

Tianbao Chang 氏は、本研究の一部の共同研究者であり、内容をここに掲載することに快くご同意下さいました。ここに感謝の意を表します。

本研究にあたっては、故藤原邦男教授と、藤原研の院生の方々が研究室にのこされた有形無形の資産の恩恵を受けました。ここに感謝の意を表します

E S Rの測定では、東京大学総合文化研究科菅原教授、泉岡助手、菅原研究室の佐々木さん、中崎さん、桜井さんにお世話になりました。ここに感謝の意を表します。

アルミナ超微粒子の試料は、日本アエロジル株式会社よりご提供いただきました。ここに感謝の意を表します。

総合文化研究科共通技術室の方々には、金属工作、液体ヘリウム、窒素の供給などで大変お世話になりました。ここに感謝の意を表します。

最後に、様々な形でご協力下さった兵頭研の院生の方々、物理部会（旧教養学部物理教室）の方々、関連基礎科学系の方々に感謝いたします。

参考文献

- [1] ポジトロニウムに関するレビューは、DeBenedetti S and Corben H C, *Ann. Rev. Nucl. Sci.*, vol. 4, 191 (1954)、Berko S and Pendleton H N, *Ann. Rev. Nucl. Part. Sci.*, vol. 30, 543 (1980)、Rich A, *Rev. Mod. Phys.*, vol. 53, 127 (1981)などがある。
- [2] Dauwe C, Mbungu-Tsumbu, *Phys. Rev. B*, vol. 45, no. 1, 9 (1992).
- [3] Dauwe C, Consolati G, *J. Phys. IV, Colloq. (France)*, vol. 3, no. C4, 161 (1993).
- [4] Saito H, Nagashima Y, Hyodo T, and Chang T, *Phys. Rev. B*, vol.52, no.2, R689 (1995).
- [5] Saito H and Hyodo T, *Phys. Rev. B*, vol.60, no.15, 11070 (1999).
- [6] Deutch M, *Phys. Rev.*, vol. 82, 455 (1951).
- [7] Dirac P A M, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, vol. 26, 361 (1930).
- [8] Ore A and Powell J L, *Phys. Rev.*, vol. 75, no. 11, 1696 (1949).
- [9] Asai S, Orito S, and Shinohara N, *Phys. Lett. B*, vol. 357, no. 3, 475 (1995).
- [10] Westbrook C I, Gidley D W, Conti R S, and Rich A, *Phys. Rev. A*, vol. 40, no. 10, 5489 (1989).
- [11] Nico J S, Gidley D W, Rich A, and Zitzewitz P W, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 65, no. 11, 1344 (1990).
- [12] Al-Ramadhan A H and Gidley D W, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 72, no. 11, 1632 (1994).
- [13] Mills A P Jr., *Phys. Rev. A*, vol. 27, no. 1, 262 (1983).
- [14] West R N, Mayers J, and Walters P A, *J. Phys. E*, vol. 14, 478 (1981).
- [15] Manuel A A, in *Positron Solid State Physics*, ed. by W. Brandt and A. Dupasquier (North-Holland, 1983) pp.581.
- [16] Nagai Y, Saito H, Iwata T, Nagashima Y, Hyodo T, Uchida H, and Omura T., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, vol. 378, no. 3, 629 (1996).
- [17] Kim S M, Stewart A T, and Carbotte J P, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 18, no. 11, 385 (1967).
- [18] Kubica P and Stewart A T, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 34, no. 14, 852 (1975).
- [19] Lee-Whiting G E, *Phys. Rev.*, vol. 97, no. 6, 1557 (1955).
- [20] Ritchie R H, *Phys. Rev.*, vol. 114, no. 3, 644 (1959).
- [21] Carbotte J P and Arora H L, *Can. J. Phys.*, vol. 45, 387 (1967).
- [22] Ferrell R A, *Rev. Mod. Phys.*, vol. 28, 308 (1956).
- [23] Mogensen O E, *Positron Annihilation in Chemistry* (Springer Verlag, Berlin Heidelberg 1995).
- [24] Ferrell R A, *Phys. Rev.*, vol. 110, no. 6, 1355 (1958).
- [25] Wallace P R, *Solid State Phys.*, vol. 10, 1 (1960).

- [26] 柿元満 博士論文 (東京大学) 「シリカエアロジェル中のポジトロニウムの運動に対する原子衝突効果」 (1987).
- [27] W. Brandt and P. Kliauga, *Phys. Rev. B*, vol. 14, 884 (1976).
- [28] Goldanskii V I and Mokrushin A D, *High Energy Chemistry*, vol. 2, 77 (1968).
- [29] Goldanskii V I, *Atomic Energy Review* vol. 6, 1 (1968).
- [30] Chuang S Y, Tao S J, *Appl. Phys.*, vol. 3, no. 3, 199 (1974).
- [31] Chuang S Y, Tao S J, *J. Chem. Phys.*, vol. 52, no. 2, 749 (1970).
- [32] Chuang S Y, Tao S J, *Phys. Rev. A*, vol. 9, no. 2, 989 (1974).
- [33] Klobuchar R L, Karol P J, *J. Phys. Chem.*, vol. 84, no. 5, 489 (1980).
- [34] Kakimoto M, Hyodo T, Chiba T, Akahane T, and Chang T B, *J. Phys. B (GB)*, vol.20, no.3, L107-13 (1987), Kakimoto M, Hyodo T, Chang T B, *J. Phys. B*, vol. 23, 589 (1990).
- [35] DeZafra R L, *Phys. Rev.*, vol. 113, no. 6, 1547 (1959).
- [36] Berko S and Zuchelli A J, *Phys. Rev.*, vol. 102, no. 3, 724 (1956).
- [37] Paulin R and Ambrosino G, *J. Phys. (Paris)* vol. 29, 263 (1968).
- [38] Sen P and Patro A P, *Nuovo Cimento B*, vol. 64B, no. 2, 324 (1969).
- [39] Nagashima Y, Morinaka Y, Kurihara T, Nagai Y, Hyodo T, Shidara T, and Nakahara K, *Phys. Rev. B*, vol. 58, no. 19, 12676 (1998).
- [40] Chang T B, Deng J K, Akahane T, Chiba T, Kakimoto M, and T. Hyodo, in *Positron Annihilation*, edited by P. C. Jain, R. M. Singru, and K. P. Gopinathan (World Scientific, Singapore, 1985), pp. 974.
- [41] Sferlazzo P, Berko S, and Canter K F, *Phys. Rev. B*, vol. 35, 5315 (1987).
- [42] Curry S M and Schawlow A L, *Phys. Lett.* vol. 37A, no. 1, 5 (1971).
- [43] Gidley D W, Zitzewitz P W, Marko K A, and Rich A, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 37, no. 12, 729 (1976).
- [44] Brandt W, Coussot G, and Paulin R, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 23, 522 (1969).
- [45] Page L A, Heinberg M, Wallace J, and Trout T, *Phys. Rev.*, vol. 98, 206 (1955).
- [46] Chang Tianbao, Xu Min, and Zeng Xiangtao, *Phys. Lett. A*, vol. 126, 189 (1987).
- [47] Fox R A and Canter K F, *J. Phys.B*, vol. 11, L255 (1978).
- [48] Gidley D W, Marko K A, and Rich A, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 36, no. 8, 395 (1976).
- [49] Gidley D W and Rich A, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 40, no. 12, 737 (1978).
- [50] Ford G W, Sander L M, and Witten T A, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 36, no. 21, 1269 (1976).
- [51] Kiefl R F and Harshman D R, *Phys. Lett. A*, vol. 98A, no. 8-9, 447 (1983).
- [52] Mills A P Jr, Shaw E D, Chichester R J, and Zuckerman D M, *Phys. Rev. B*, vol. 40, 2045 (1989).

- [53] Hyodo T, Kakimoto M, Chang T B, Deng J, Akahane T, Chiba T, McKee B T A, and Stewart A T, in *Positron Annihilation*, proceedings of the eighth international conference of positron annihilation (World Scientific, Singapore, 1989) pp. 878-80.
- [54] Nagashima Y, Kakimoto M, Hyodo T, Fujiwara K, Ichimura A, Chang T, Deng J, Akahane T, Chiba T, Suzuki K, McKee B T A, and Stewart A T, *Phys. Rev. A*, vol. 52, 258 (1995).
- [55] Henning S, in *Aerogels*, proceedings of the first international Symposium on Aerogels (Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York Tokyo, 1986) pp.38.
- [56] 葛西淳一 博士論文 (東京大学) 「アルカリハライド結晶中のポジトロニウム」 (1983).
- [57] Kasai J, Hyodo T, and Fujiwara K, *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 57, 329 (1988).
- [58] Mills A P Jr, *J. Chem. Phys.*, vol.62, no.7, 2646 (1975).
- [59] Fujimoto M and Ingram D J E, *Trans. Faraday Soc.*, vol. 54, 1304 (1958).
- [60] Symons M C R, *J. Chem. Soc.*, 263 (1959).
- [61] Dixon W T and Norman R O C, *J. Chem. Soc.*, 3119 (1963).
- [62] Sullivan P J and Koski W S, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 85, 384 (1963).
- [63] Kazansky V B, Pariisky G B and Voevodsky V V, *Discussions Faraday Soc.*, vol. 31, 203 (1961).
- [64] Halbach K, *Phys. Rev.*, vol. 119, no. 4, 1230 (1960).
- [65] 大矢博昭、山内淳、「電子スピン共鳴」 講談社サイエンティフィック(1989).
- [66] Dauwe C, Van Waeyenberge B, Segers D, Van Hoecke T, and Kuriplach J, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 210, no. 2, 293 (1996), Dauwe C, Van Hoecke T, and Kuriplach J, in *Condensed Matter Studies by Nuclear Methods*, proceedings of XXX Zakopane school of physics, edited by K. Tomala and E. A Goerlich, 1995, pp. 275.
- [67] Bisi A, Bosi L, Lazzarini E, and Zappa L, *J. Chem. Phys.*, vol. 63, 5087 (1975).
- [68] Bisi A, Consolati G, Gambarini G, and Zappa L, *IL Nuovo Cimento*, vol. 65B, 442 (1981).
- [69] Bisi A, Consolati G, Quasso F and Zappa L, *IL Nuovo Cimento*, vol. 9D, 657 (1987).
- [70] Bisi A, Consolati G, and Zappa L, *Can. J. Phys.*, vol. 64, 1379 (1986).
- [71] Consolati G and Quasso F, *Can. J. Phys.* vol. 67, 76 (1989).
- [72] Brandt W and Spektor D, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 38, 595 (1977).
- [73] Eom C I, Naidu S V, Sharma S C, Kowalski J M, *Phys. Rev. A*, vol. 43, no. 7, 3247 (1991).
- [74] Diehl D A and Schrader D M, in *Positron and Positronium Chemistry*, Proceedings of the Third International Workshop on Positron and Positronium Chemistry,

- Molwauke, Wisconsin, edited by Y. C. Jean (World Scientific, Singapore, 1990), pp. 384.
- [75] Fraser P A, Proc. Phys. Soc. (London) vol. 78, 329 (1961).
- [76] Hara S and Fraser P A, J. Phys. B, vol. 8, L472 (1975).
- [77] Drachman R J and Houston S K, Phys. Rev. A, vol. 12, 885 (1975), Phys. Rev. A, vol. 4, 894 (1976).
- [78] Page B A, J. Phys. B, vol. 9, 1111 (1976).
- [79] Ray H and Ghosh A S, J. Phys. B, vol. 29, 5505 (1996).
- [80] Sinha P K, Puspitapallab Chaudhury, and Ghosh A S, J. Phys. B, vol. 30, 4643 (1997).
- [81] Adhikari S K and Biswas P K, Phys. Rev. A, vol. 59, no.3, 2058 (1999).
- [82] Feigl F J, Fowler W B, and Yip K L, Solid State Comm. vol. 14, 225 (1974).
- [83] Stapelbroek M, Griscom D L, Friebele E J, and Sigel G H Jr., J. Non-Cryst. Solids, vol. 32, 313 (1979).
- [84] Friebele E J, Griscom D L, Stapelbroek M, and Weeks R A, Phys. Rev. Lett., vol. 42, 1346 (1979).
- [85] Hochstrasser G and Antonini J F, Surf. Sci., vol. 32, 644 (1972).