

高分子化合物の陽電子ドップラー拡がり測定に関する理論的解析

(横浜市立大学) 小柳 勝彦、北 幸海、立川 仁典

Theoretical analysis of positron Doppler broadening measurement of polymers

(Yokohama City University) Katsuhiko Koyanagi, Yukiumi Kita, Masanori Tachikawa

【はじめに】

陽電子は、電子と同質量、同スピン、そして正電荷(+1)を持っている。物質中に入射された陽電子は、電子との対消滅をする前に、原子・分子に吸着される陽電子複合体の形成反応や、電子と陽電子から成る水素様原子であるポジトロニウム(Ps)の形成など、様々な反応を起こすことが実験的に知られている[1]。また、陽電子ドップラー拡がり測定および陽電子対消滅寿命測定は、陽電子と電子との対消滅 γ 線のスペクトルと対消滅寿命を測定することで、物質中の空孔近傍の化学的環境を直接解析可能な手法であり、主に材料科学分野において既に数多くの実験的研究が行われている。

近年、佐藤らは様々な高分子化合物に対して、その高分子に含まれる元素の種類によって、Sパラメータと o -Ps存在比の相関関係が異なることを報告した[2]。ここで、Sパラメータとは、対消滅 γ 線の全スペクトル領域とSパラメータ領域の比で与えられる量であり、対消滅電子の持っていた運動量を反映している。すなわち、Sパラメータが大きいものは、対消滅電子の運動量が大きいことを示している。図1に佐藤らによって測定された、Cグループ(組成にC原子、H原子のみを含む高分子化合物群)、Oグループ(組成にO原子を含む高分子化合物群)、Fグループ(組成にF原子を含む高分子化合物群)に対するSパラメータと o -Ps存在比の相関関係を示した。彼らはSパラメータの大きさは $S(F) < S(O) < S(C)$ となることを報告しているが、このような包含元素によるSパラメータの変化に関する理論的詳細は未だ明らかになっていない。

そこで本研究では、高分子化合物に対するドップラー拡がり測定における、Sパラメータの包含元素依存性の詳細を明らかにすることを目的に、第一原理計算による理論的解析を行った。具体的には陽電子が、最外殻電子のみならず全ての価電子とも相互作用するという仮定の下、分子軌道法を用いて得られた価電子帯の軌道エネルギーの平均値および、各軌道における電子の運動エネルギーの平均値についてSパラメータとの相関関係を解析した。

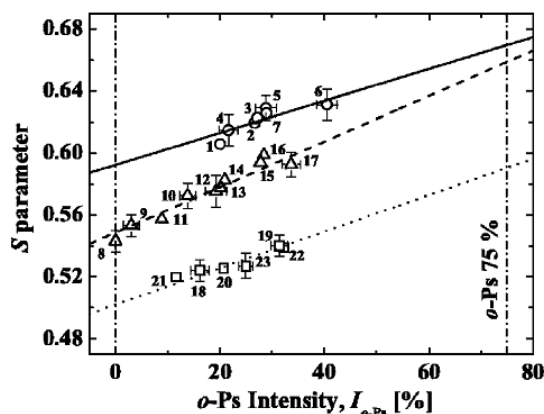


図1 Sパラメータと o -Ps存在比との相関関係、○:Cグループ、△:Oグループ、□:Fグループを示している[2]

【方法】

高分子化合物のモデル分子を設計し、それらの価電子帯の軌道エネルギーの平均値および、各軌道における電子の運動エネルギーの平均値を解析した。高分子の重合度や立体配座によって各平均値に大きな変化は見られないことを確認し、単量体の各平均値についてSパラメータとの相関関係を解析した。本研究において計算はHF/6-31G(d)レベルで行った。

【結果】

図2に佐藤らによって測定されたSパラメータと、対応するモデル分子の分子軌道(価電子帯)における電子の運動エネルギーの平均値(KE_{ave})との相関関係を示した。図中で◇印はCグループ、△印はOグループ、□印はFグループを示している。

グループ間に対して KE_{ave} とSパラメータの関係に着目すると、まず平均運動エネルギーの順序は $KE_{ave}(C) < KE_{ave}(O) < KE_{ave}(F)$ という傾向が得られた。これは、価電子帯の軌道エネルギーの平均値に対しても同様の傾向であった。一方、佐藤らの報告によるSパラメータの傾向は $S(F) < S(O) < S(C)$ であり、 KE_{ave} が小さい分子は大きなSパラメータを持つということがわかる。電気陰性度の高い元素が包含されることで価電子の束縛エネルギーが高くなり、その結果として生じる運動エネルギーの増大が、各グループに特徴的なSパラメータを与えていると考えられる。一方、グループ内では、Sパラメータと KE_{ave} の間に強い相関関係は見られないため、同じ元素を含む高分子化合物のSパラメータの違いを明らかにするためには、陽電子の対消滅率等を考慮したより詳細な理論的解析が必要不可欠であると考えられる。

その他詳細は当日発表を行う。

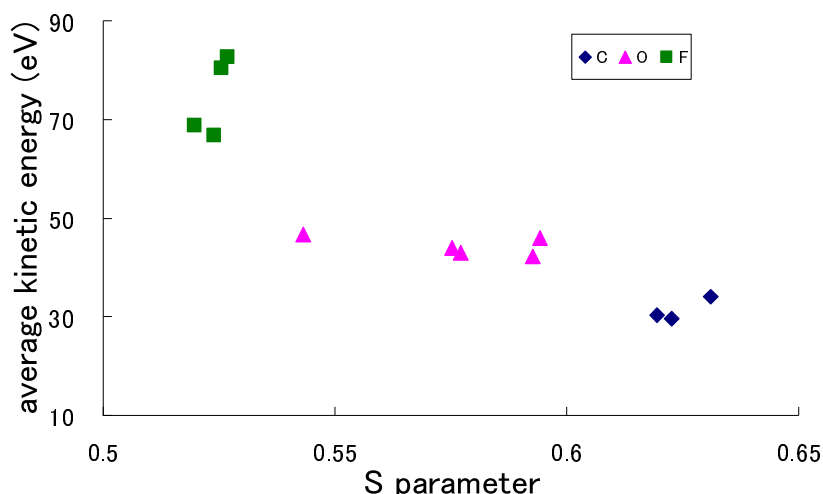


図2 Sパラメータと価電子帯の電子の運動エネルギーの平均値との相関関係、◇:Cグループ、△:Oグループ、□:Fグループを示している。

【参考文献】

- [1] 陽電子計測の科学, 日本アイソトープ協会 (1993). [2]K. Sato *et al*, Phys. Rev B, **71**, 012201 (2005).