

- 2) Tsukimoto, M., *et al.*, Involvement of purinergic signaling in cellular response to gamma radiation, *Radiat. Res.*, **173**, 298-309 (2010)
- 3) Ohshima, Y., *et al.*, Gamma-irradiation induces

P2X (7) receptor dependent ATP release from B16 melanoma cells, *Biochim. Biophys. Acta*, **1800**, 40-46 (2010)

## ポジトロニウム挙動による シリカガラスの空隙分析



青山 周平

Aoyama Syuhei



藤浪 真紀

Fujinami Masanori

(千葉大学大学院 工学研究科)

### 1 はじめに

非晶質材料であるシリカガラスは Si-O-Si ネットワーク構造 (図 1) を有し, その体積の半分を空隙が占めている。その空隙は力学的性質や光学的性質などの物性に影響を与えることが分子動力学計算により指摘されている。一方で実験的に空隙を評価する方法としては古典的なガス吸着法のみであり, 有効な手段がないのが現状である。陽電子はガラス中で電子との束縛

状態であるポジトロニウム (Positronium, Ps) を数十%の割合で形成する。Ps は多孔質材料のサブナノメートル空隙を評価するプローブとして, 高分子の自由体積や SiO<sub>2</sub> 系低誘電体などの評価に使われている。これまでも Ps によるガラスへの応用は試みられてきたが, 照射欠陥の分析や網目修飾イオンを添加した際の変化を分析したものであり, 実際にどのような空隙を Ps が検出しているのかは未解明なままであった。Ps の挙動は空隙のみならず化学組成により変化するため, 本研究ではシリカガラスの密度を変化させ, *o*-Ps (電子と陽電子のスピンが平行の三重項状態) の寿命依存性を調べることを目的とした。さらに, ガラスの空隙に対する力学的応答を調べるためには, 微小領域に大きなひずみを与える必要がある。そこで, 表面にスクラッチ (傷) を導入し, その周囲の数  $\mu\text{m}$  に発生する構造欠陥を陽電子プローブマイクロアナライザー (Positron probe microanalyzer, PPMA) により調べた。

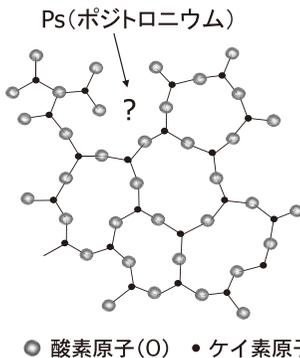


図 1 シリカガラスの Si-O-Si ネットワーク構造

## 2 実験

試料の熱履歴を変化させることにより、密度の異なるシリカガラスを調製した。シリカガラスは仮想温度（構造が凍結された温度）が高いほど密度が高くなる。陽電子寿命測定の線源には  $^{22}\text{Na}$  を用いた。陽電子が放出されるとほぼ同時に放出される 1.27 MeV の  $\gamma$  線を検出した時から *o*-Ps が消滅する時に放出する 0.511 MeV の  $\gamma$  線を検出するまでの時間差を陽電子寿命とした。陽電子寿命スペクトルは 120 万カウント以上積算して得られたデータを 3 成分解析し、第 3 成分の寿命値を *o*-Ps 寿命とした。空隙径は *o*-Ps の寿命値から Tao-Eldrup の式を用い算出した。

シリカガラス試料にダイヤモンドペンを用いて応力を付与しスクラッチした。PPMA では、スクラッチを横切るように陽電子マイクロビームを一次元走査し、ドップラー広がり測定により *S* parameter の位置依存性を計測した。*S* は対消滅  $\gamma$  線の全吸収ピークの全面積に対する中心約 1.5 keV 領域の面積比として定義される。陽電子ビーム径は約 130  $\mu\text{m}$ 、エネルギーは 24.5 keV（試料への陽電子平均注入深さは約 3  $\mu\text{m}$ ）である。*S* の低下は Ps の生成割合の減少を示唆する。

## 3 結果と考察

### 3.1 *o*-Ps 寿命のシリカガラス密度依存性

密度の上昇とともに *o*-Ps の寿命値が単調に増加（図 2）するが、強度は変化しないことが分かった。1.60~1.66 ns の寿命値から Ps が検出している空隙半径は約 0.25 nm と見積られ、6 員環（環状に結合したケイ素原子が 6 つあるもの）を中心とした環状構造の内径よりもはるかに大きな値である。ラマン散乱などの分子振動スペクトル及び分子動力的シミュレーションから、密度上昇により重合度の小さい構造の比率が高くなることが報告されている。以上から、Si-O-Si ネットワーク構造において環状構造が集合体を形成することにより形成される二

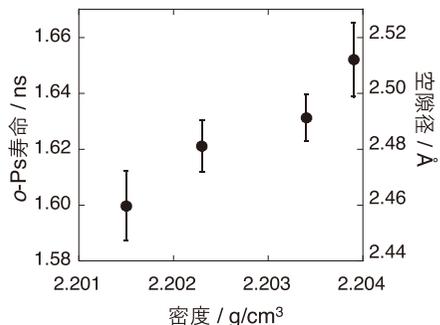


図 2 *o*-Ps のシリカガラス密度依存性

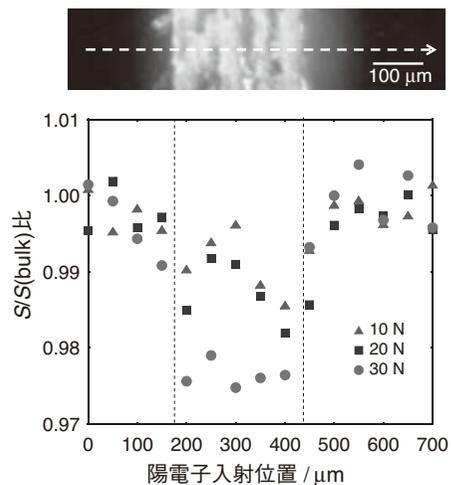


図 3 シリカガラス表面へのスクラッチによる *S* の変化（上図はスクラッチしたシリカガラスと陽電子マイクロビームの入射位置）

次的な空隙を Ps は検出していると考えている。高密度試料では、結合角が小さい潰れた環構造が形成し、逆に複数の環状構造による二次的な空隙の径は増加するために Ps 寿命値が長くなると考察した。この結果は、レイリー散乱のシリカガラス密度依存性の結果と極めて類似しており、レイリー散乱因子を支配している空隙と Ps が検出している空隙が同一であると結論付けた。

### 3.2 スクラッチ周囲における Ps 挙動

図 3 に試料のスクラッチ周辺の規格化 *S*（各測定点の *S* をバルクの値で除したもの）の位置

依存性の結果を示す。スクラッチ周囲で  $S$  が減少し、負荷が上昇するにつれてその値は小さくなった。 $S$  の減少の原因の 1 つは、Ps 形成に必要なフリーな電子が何らかの原因でクエンチ（あるいは捕捉）されることによる Ps 形成割合の減少である。その要因として、 $E'$  centers に代表される常磁性欠陥がある。圧縮応力により Si-O-Si ネットワーク結合が切断されることによってそのような構造欠陥が生じ、Ps 形成が抑制されたと考察した。また、本試料を  $450^{\circ}\text{C}$  で焼鈍したところ、 $S$  の値はほぼ回復した。これは  $\gamma$  線や電子線照射したシリカガラス中で生じた常磁性欠陥が  $450^{\circ}\text{C}$  の焼鈍によりほぼ回復するという結果と同様であった。PPMA の観察領域を考慮すると、このような構造欠陥が数

$\mu\text{m}$  の深さまで導入されているのは驚きである。

#### 4 まとめ

シリカガラスの密度変化による空隙評価及び局所応力負荷により生じた構造欠陥について、Ps の挙動変化から考察を試みた。特に Ps が検出している空隙を明らかにできたことの意義は大きく、今後力学的性質に関する空隙のキャラクタリゼーションの進展に寄与すると期待している。

#### 【謝辞】

本研究は、小野円佳氏及び伊藤節郎氏（東京工業大学、旭硝子(株)中央研究所）との共同研究である。

## PROFILE プロフィール

### ○西 巻 奈央子

平成元年生まれ。同 23 年東京理科大学薬学部生命創薬科学科卒。現在、東京理科大学大学院薬学研究所の放射線生命科学研究室に所属。

幼い頃から引っ越しが多く、たくさんのご郷を持つことに誇りを持っている。中学校・高校では薬剤師を目指していたが、卒業間近に 4 年制薬学部に進学しようと思いつく。入学当初は大学周辺の田舎具合に選択ミス

かと不安であったが、今では人生で 2 番目に長く住んでいる町となっている。

趣味は、旅行とホットヨガ、スポーツ観戦、お笑い観賞。

好きな言葉は、一期一会。

将来の夢は、ポメラニアンを飼いながら海辺でスローライフを送ること。

### ○青 山 周 平

平成 2 年生まれ。同 21 年県立岐阜高等学校から千葉大学に入学。同 24 年工学部共生応用化学科を卒業後、千葉大学大学院工学研究科共生応用化学専攻に進学。計測化学研究室在籍。

ガラス中の空隙構造をポジトロニウムにより明らかにすることが主な研究テーマ。

趣味はテニスと音楽鑑賞。

### ○藤 浪 真 紀

昭和 34 年生まれ。同 62 年東京大学大学院工学系研究科工業化学専門課程博士課程修了。工学博士。新日本製鐵(株)、東京大学を経て、千葉大学大学院工学研究科共生応用化学専攻 教授。陽電子による物性研究と計測法（特に顕微鏡）の開発、レーザー分光による局所分子計測手法の開発が主な研究テーマ。