

陽電子によるバリア膜や分離膜の気体輸送に関わるサブナノ空隙の評価

吉本 茂

材料物性研究部

要 旨 革新的なバリア性や分離性などの気体輸送特性（ガスや蒸気の透過性、拡散性、収着性など）を持つ材料の開発ではサブナノ空隙（1 nm 未満の空隙）構造の評価が重要になる。そのため、分子レベルの空隙を評価する技術が求められ、陽電子消滅寿命法は強力なツールとなる。本稿では、polyethylene terephthalate およびシリカ薄膜に対し、陽電子消滅寿命法と他手法を協奏的に活用することで、サブナノ空隙構造と気体輸送特性の関係にアプローチした例を紹介する。

1. はじめに

バリア膜や分離膜の気体輸送特性にはサブナノ空隙（1 nm 未満の空隙）構造が関わる。サブナノ空隙構造を制御した機能性材料の研究開発では高感度の評価技術が必要不可欠になる。窒素吸着法や水銀圧入法は、標準化された空隙構造評価法¹⁾だが、測定時間や印可圧力の制約から、サブナノ空隙サイズの評価には適用困難と考えられている²⁾。東レリサーチセンターでは、高分子やシリカなど様々な材料の熱や流体の輸送特性に関わるサブナノ空隙構造を陽電子消滅寿命法（PALS）により明らかにしてきた³⁾。本稿では、PALS の原理を概説し、PALS と他手法を協奏的に活用することで、polyethylene terephthalate（PET）およびシリカ薄膜に対し、サブナノ空隙構造と気体輸送特性の関係にアプローチした例をそれぞれ紹介する。

2. 陽電子消滅寿命測定の実理

電子の反粒子である陽電子は、物質中に打ち込まれるとバルク中の原子核から反発を受けるため、電子密度の低い空間に局在化し、その空間の大きさに相関した

寿命で消滅する。高分子やシリカなどでは、打ち込まれた陽電子の一部が電子と結合してポジトロニウム（Ps）を形成する。Ps には陽電子と電子のスピンの向きにより、パラポジトロニウム（*p*-Ps）とオルトポジトロニウム（*o*-Ps）の 2 つの状態がある（図 1）。真空中において、*p*-Ps の寿命は 125 ps と短く、*o*-Ps の寿命は 142 ns と長い。物質中においても、*o*-Ps 寿命は 1 ns 以上あり、陽電子と同様に空隙サイズが大きいほど長くなる³⁾。*o*-Ps 寿命および形成確率（強度）は陽電子寿命データの多成分解析により得られる。1 nm 以下の空隙半径 r は、*o*-Ps 寿命 τ から次の Tao-Eldrup 式に基づいて見積もることができる^{4,5)}。

$$\tau = 0.5 \left[1 - \frac{r}{r + 0.166} + \frac{1}{2\pi} \sin \left(\frac{2\pi r}{r + 0.166} \right) \right]^{-1} \quad (1)$$

東レリサーチセンターでは、陽電子の入射エネルギーを制御可能な PALS 装置を所有するため、表面近傍領域の深さ分解研究を可能とする^{3,6)}。

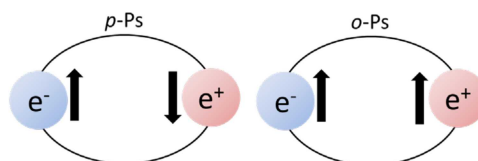


図1 陽電子と電子が形成したポジトロニウムの様子。図中の矢印がスピンの向きを表し、スピンの向きが反平行な *p*-Ps（左）と平行な *o*-Ps（右）