

氏名	大 浦 政 弘 おお うち まさ ひろ
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	論 理 博 第 8 号
学位授与の日付	昭 和 36 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	イオン結晶の光学的性質に及ぼす塑性変形効果の研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 城野和三郎 教 授 内田洋一 教 授 山本常信

論 文 内 容 の 要 旨

Tl で活性化された NaI はシンチレーターとしてすぐれた性能をもっているが、じゅうぶんな性能をもった結晶を作るにはその発光機構を知らなければならない。イオン結晶の光学的性質は塑性変形を与えることにより変化することがあるから、この変化の挙動を研究することによって、逆に結晶の光学的性質の機構を解明できることが期待される。著者は、イオン結晶としてアルカリハライドおよびタリウムハライドの単結晶数種類を製作し、これら結晶の固体ルミネッセンスによるシンチレーションおよび *restahlen* による反射スペクトルに与える塑性変形効果について研究した。

主論文第1部では、NaI (Tl) および KI (Tl) の Cs^{137} γ 線 (0.667MeV) の励起によるシンチレーション現象に対する塑性変形効果をしらべたが、まず最初に塑性変形と同様に結晶格子に歪を与えると考える活性体 Tl を NaI の中に過剰に混入していった、Tl 濃度と発光効率 (入射 γ 線の失われたエネルギーに対する光子の数) との関係測定した。次に塑性変形とシンチレーションの減衰時間、発光効率およびエネルギー分解能の関係を求めた。その結果、0.2TlI 重量パーセントで発光効率は最大を示し、それ以上は Tl による濃度消光がみられた。これは Harshaw 等が NaI (Tl) について見出した結果と一致しない。ところが Johnson-Williams が KCl (Tl) について、これと同様な事実をみとめ、濃度消光に関して

$$\eta = \frac{C(1-C)^Z}{C + (\beta/\alpha)(1-C)} \dots\dots\dots (1)$$

なる式を与えているので、これを適用して、 $Z \approx 10^2$, $\beta/\alpha = 10^{-3}$ なる値を得た。(1)式において C は Tl の原子百分率、 β/α は Tl と主結晶との入射励起線に対する吸収断面積の比、Z は Tl の発光中心が相互作用を有しない範囲に存在する Na イオンの数、 η は発光効率である。この式は活性体イオンの濃度が過剰となり、一定半径 (その中に存在する Na^+ の数が Z) 以内に Tl^+ が 2 個以上存在すると、互いに螢光の放出を妨害して発光中心にならないという仮定から導かれている。かくして Tl 発光中心の励起状態の広がりを定量的に求めたわけである。

塑性変形の影響については、変形率の増加とともにシンチレーションの減衰時間は増加し、発光効率は減少し、エネルギー分解能は低下した。一方 KI (Tl) の塑性変形による誘起吸収を 1620cm^{-1} に見出した。これらの結果は、塑性変形による格子欠陥の増大および Tl 濃度の増加は、発光中心からの非輻射過程の確率を増加し、塑性変形により新しい発光中心の発生の可能性を示すものと解釈された。以上の実験結果から見出された発光中心と格子欠陥との相互作用の存在と、Tl 発光中心相互作用の存在は、固体ルミネッセンスの発光機構として提起された二つの対立した考え方、すなわち Tl イオン内の価電子の内部遷移によるという説と、Tl とハロゲンイオンとの錯結合内での電荷の移動によるという説のうち、後者を支持するものである。

主論文第 2 部では、NaF, TlCl および KRS-5 (TlI と TlBr の混晶) の塑性変形前の restrahlen に対応する遠赤外領域における反射スペクトルを測定し、Drude の分散方程式による解析を行なった。それによると、振動数 ω における誘電率 $\epsilon(\omega)$ は (2) 式で示される。

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_0 + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2 + i\left(\frac{\gamma}{\omega_0}\right)\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)} \dots\dots\dots(2)$$

ここに ϵ_0 は静誘電率、 ϵ_∞ は高周波誘電率、 ω_0 は主格子振動数または固有吸収振動数、 γ はダンピング定数である。 n を屈折率、 K を extinction 定数とすれば、誘電率は $\sqrt{\epsilon(\omega)} = n - iK$ の関係がある。そこでこの式と (2) 式の虚数部分と実数部分とを分離して、 n および K と γ/ω_0 の関係を求め、 n と K から反射率が求められるので、 γ/ω_0 と反射スペクトルの関係を計算によって求めることができる。その結果、 γ/ω_0 と反射スペクトルのピークの反射率の逆数の間に直線関係があることが見出された。一方実験による反射スペクトルから、 γ/ω_0 の値が各結晶について与えられ、この値を使って計算した反射スペクトルと、実験によるものとの間にそのスペクトルの形状においてよき一致を見出した。これは Drude の分散方程式によるこれら結晶の格子振動の解析が正確であることを示すものである。

主論文第 3 部では、NaF, TlCl 単結晶の誘電率および restrahlen による反射スペクトルに及ぼす塑性変形の効果をしらべた。その結果によると、TlCl の誘電率は変形率の増加とともに減少した。この現象を著者は、塑性変形によって発生した格子欠陥によって、正負イオンの反対方向への移動に対する妨害と、イオン内の電子の電荷分布の歪によるものと解釈した。この塑性変形の影響は、TlCl の restrahlen による反射スペクトルには見られなかった。すなわち固有吸収の振動数およびダンピング定数には塑性変形が影響を与えないことがわかった。一方 NaF の反射スペクトルにおいては、この影響は側帯においてみられ、主帯と側帯の反射の相対強度が変形によって減少し、主帯のピークの分離が見出された。この現象は圧縮方向の測定には変形方向よりも顕著に現われた。この側帯は、Drude の分散方程式による解析が不可能で、イオン結晶内での種々格子振動間の相互作用であるといわれるが、相互作用の内容については本質的に対立した二、三の解釈がなされており、特に、アルカリハライドでは格子振動のポテンシャルエネルギーの非調和性にもとづく相互作用であるとされている。本実験の結果から、この相互作用は格子欠陥によって妨害されるという事実が見出された。

要するに、著者はシンチレーション現象および restrahlen に与える塑性変形効果から、固体ルミネッセンスの発光機構に関して、発光中心と格子欠陥との結合の可能性と発光中心の広がりを見出し、

また格子振動間の相互作用に対する格子欠陥の妨害を見出だした。これらの事実はこれらの現象に対する理論的解析に対する実験的根拠を与えるものである。

参考論文その1は種々のアルカリハライドおよび CaF_2 の着色中心に対する 7500Atm の静圧の後効果の研究である。その2は電解着色による NaCl の種々の吸収帯に対する 7500Atm の静圧力による残留歪と電解温度の影響に関する研究である。その3は赤外線透過用光学窓としての AsS_3 ガラスの研究、その4は放射性廃液処理に関する研究、その5はシンチレーターとしてすぐれた性能を有する $\text{NaI}(\text{Tl})$ 単結晶の製造条件に関する報告である。

論文審査の結果の要旨

Tl で活性化された NaI 結晶はシンチレーターとしてすぐれた性能をもっているが、その製造条件は可なりむづかしい。じゅうぶんな性能をもった結晶をつくるにはその発光機構を明らかにする必要がある。イオン結晶の光学的性質は結晶に塑性変形を与えることにより複雑な挙動を示すことが知られているので、逆にこの変化の挙動を研究して光学的性質の機構を解明できるであろう。一方結晶の光学的性質の測定装置は非常に発達してきて、固体ルミネッセンスによる種々の現象の測定や、これまで測定が非常に困難とされていた遠赤外領域での反射スペクトルの測定など現在著しく進歩しつつある。しかしこれらの現象と塑性変形を結びつけた研究はほとんどない。そこで著者はアルカリハライド、タリウムハライドなどの単結晶を作り、これら結晶の固体ルミネッセンスによるシンチレーションおよび *restahlen* による反射スペクトルに与える塑性変形の効果について研究した。

Tl で活性化されたアルカリハライドの固体ルミネッセンス（シンチレーションを含む）の発光機構を説明するのに二つの対立した考え方がある。すなわち隣接イオンから孤立した Tl^+ イオンの価電子の $^3\text{P}_1$ から ^1S への転移であるという Seitz-Williams の考え方と、タリウムハロゲン錯結合内での電荷移動によるという考え方とである。著者は $\text{NaI}(\text{Tl})$ 結晶についてまず塑性変形と同様に主格子に歪を与えると考えられる Tl を過剰に混入して $\text{Cs}^{137}\gamma$ 線に対する発光効率と Tl 濃度の関係を測定した。結果は Harshaw 等の実験とは異なり、濃度消光を示した。つぎに一軸方向に $2000\text{Kg}/\text{cm}^2$ の圧力を加えて結晶につぎに塑性変形を与えたところ、変形率の増すにしたがってシンチレーションの減衰時間は長くなり、発光効率は減少し、入射放射線エネルギーに対する分解能の値は増加した。また $\text{KI}(\text{Tl})$ の赤外吸収スペクトルにおいて、塑性変形による誘起吸収帯を 1620cm^{-1} に見出した。活性体イオンの濃度が過剰となり、一定半径内に Tl^+ イオンが2個以上存在すと発光中心とはならないという仮定から導かれた Johnson-Williams の濃度消光の関係式があるので、これを使って、実験結果から発光中心が相互作用を有しない範囲に存在する Na^+ イオンの数として 10^2 を得た。塑性変形による発光効率の減少、分解能の低下は、格子欠陥の増大による非輻射過程の増大およびより低い準位に存在する発光中心の発生によると著者は推定し、塑性変形により誘起された赤外領域の吸収帯は新しい発光中心の存在の可能性を示すものと考えた。以上の結果から分極性の強いハロゲンを有するイオン結晶内や、格子欠陥の多い結晶内では、活性体イオンのハロゲンとの錯結合または格子欠陥との結合が発光中心を形成すると推論した。

従来単結晶の格子振動の測定が困難であったので、この測定は多く多結晶について行なわれていたが、著者は塑性変形を受けないアルカリハライド単結晶の遠赤外 ($20\sim 500\text{cm}^{-1}$) における *restahlen* によ

る反射スペクトルを測定し、Drudeの分散方程式による解析を行ない、この方法による格子振動の解析が正確であることを知った。そこで著者は *restahlen* による反射スペクトルおよび光学的性質と対応している誘電率に及ぼす塑性変形の影響を NaF と TlCl の単結晶についてしらべた。その結果 TlCl の誘電率は変形率の増加とともに減少することを見とめ、これは塑性変形によって発生した格子欠陥によって、正負イオンの反対方向への移動による分極に対する妨害とイオン内の電子の電荷歪によるものと解釈した。また塑性変形の影響は TlCl の *restahlen* による反射スペクトルには見出されなかった。NaF においてはこの影響は側帯にみられ、主帯に対する側帯の相対強度が変形によって減少し、主帯のピークの分離が見出された。この側帯はイオン結晶内での種々の格子振動間の相互作用によるものであるといわれているが、その相互作用の内容についてはよくわからない。ただ実験の結果からは、この相互作用は格子欠陥によって妨害されるという事象が見出されたわけである。

要するに大浦政弘はイオン結晶の光学的性質を塑性変形効果を利用して研究し、この分野において価値のある結果を得たのであって、参考論文とともに、そのすぐれた研究能力と独創力は高く評価されるべきである。よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。

〔主論文公表誌〕

- 第1部 The Review of Physical Chemistry of Japan, Vol. 30 (1960), No. 2
- 第2部 The Review of Physical Chemistry of Japan, Vol. 30 (1960), No. 1
- 第3部 The Review of Physical Chemistry of Japan, Vol. 31 (1961), No. 1

〔参考文献〕

1. The After-Effect of Hydrostatic Pressure on the Color Centers in Alkali Halides and Calcium Fluoride
(アルカリハライドと弗化カルシウムの着色中心に及ぼす静圧力の後効果)
(帰山 亮ほか1名と共著)
公表誌 Proceedings of the Japan Academy, Vol. 30 (1954), No. 8
2. The After-Effect of Hydrostatic Pressure on the Color Centers in NaCl
(NaCl の着色中心に及ぼす静圧力の後効果)
(帰山 亮ほか1名と共著)
公表誌 The Review of Physical Chemistry of Japan, Vol. 24 (1955), No. 2
3. Studies on Arsenic Sulfide Glass
(硫化砒素ガラスの研究)
(箕村 茂ほか1名と共著)
公表誌 The Review of Physical Chemistry of Japan, Vol. 29 (1959), No. 1
4. 放射性廃液の処理及び監視装置の試作研究
(岸本長彦と共著)
公表誌 第3回日本アイソトープ会議報文集 (昭. 34)
5. シンチレーションカウンタ用 NaI (Tl) の製造
(岸本長彦と共著)
公表誌 電子科学 第9巻 (昭. 34) 第8号