

氏 名	松 井 榮 一
	まつ い えい いち
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	論 理 博 第 184 号
学位授与の日付	昭 和 42 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	Optical Properties of the Thallous Ion Center in Sodium Iodide-Thallium Crystals (沃化ナトリウム—タリウム結晶中の 1 価タリウムイオン中心の光学的性質)
論文調査委員	(主 査) 教 授 内 田 洋 一 教 授 富 田 和 久 教 授 松 原 武 生

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、放射線等の検出用シンチレーション結晶として有名な「タリウムで活性化した沃化ナトリウム結晶」の基本的な光物性を研究し、特にこの結晶中の $(\text{Tl}^+)_2$ 中心の光学的諸性質を (Tl^+) 中心の性質と対比しつつ実験を行い、その解析から $(\text{Tl}^+)_2$ 中心に関する電子準位とその間の遷移を考察し、そのモデルを確立したものである。

著者は、Kyropoulos 法および Stockbarger 法により単結晶とした NaI-Tl 結晶についてポーラログラフ法および一種の発色分析法により結晶中の Tl 濃度を決定し、その中から 0.0060 mole% Tl から 0.32 mole% Tl におよぶ 6 種の濃度を有する結晶を選び、液体ヘリウム使用による温度 (30°K), 液体窒素温度 (77°K), ドライアイス・アルコール温度 (192°K), および室温において、吸収, 励起, および発光スペクトルの測定を行った。

まず、低 Tl 濃度 (約 0.0060 mole% Tl) の結晶においては、77°K の場合 291 m μ , 250 m μ , 238 m μ にピークを有する 3 つの吸収帯が認められ、その吸収強度は含有 Tl 濃度に比例して増大することから、これらは KCl-Tl において Seitz によって長波長側から順にそれぞれ A, B, および C 帯と名付けられたものに当たるとした。一方、高 Tl 濃度 (0.14 乃至 0.32 mole% Tl) の結晶においては、上に述べた (Tl^+) に起因する A, B 帯の長波長側に新しい吸収帯が出現し、その吸収強度は含有 Tl 濃度の 2 乗に比例して増大することが認められ、そのピークの位置は、77°K において約 310 m μ および約 260 m μ であるが、30°K まで試料を冷却すると、前者は 307.5 m μ (A_1') と 304.8 m μ (A_2') に分れ、後者は 260.0 m μ (B_1') および 256.5 m μ (B_2') に分れ、両者が構造を有することを示した。

次に、A, A_2' および A_1' 帯励起による発光スペクトルの測定の結果として、 (Tl^+) 中心に由来する 291 m μ の励起による発光は、77°K において 425 m μ をピークとし、半値巾は 0.435 eV であり、測定温度の上昇と共にそのピークは短波長側に移動し半値巾は増大することを認めた。 $(\text{Tl}^+)_2$ 中心に由来する 310 m μ (A_1') による励起では、77°K において 423 m μ をピークとし半値巾 0.340 eV の発光が出現

したが、測定温度の上昇と共にそのピークは短波長側に移動し半値巾は増大することを認めた。このように $(\text{Ti}^+)_2$ の $423 \text{ m}\mu$ 発光は (Ti^+) の $425 \text{ m}\mu$ 発光と殆んどピークの位置を同じくするがその半値巾がせまく、かつ、その温度依存性も (Ti^+) とは異なっている。 $(\text{Ti}^+)_2$ によるいま一つの吸収帯 $305 \text{ m}\mu$ (A_2') の励起では、 77°K において $325 \text{ m}\mu$ をピークとする発光が観測された。なお B 帯 ($250 \text{ m}\mu$)、 B_2' 帯 ($256.5 \text{ m}\mu$)、および B_1' 帯 ($260 \text{ m}\mu$) については上記 A、 A_2' および A_1' とそれぞれまったく同様の性質の発光を観測した。

最後に、励起スペクトルでは、 $425 \text{ m}\mu$ および $325 \text{ m}\mu$ 発光に対する励起曲線は前述の吸収スペクトルにおける A、 A_1' および A_2' 帯に対応するものとして理解された。

著者によれば、これら $(\text{Ti}^+)_2$ の吸収、励起、および発光帯の半値巾の温度依存性はすべて

$$H = A \coth(h\nu/2KT)^{1/2}$$

の式に一致し、また、その形はすべて Gaussian であることが明らかとされた。ただし、上式で、H は温度 $T^\circ\text{K}$ における半値巾、A は常数で 0°K に外挿した半値巾の値、 ν は今考察している電子遷移において、その初期状態の調和振動子の振動数である。これらの事実は、configuration coordinate diagram による記述の可能性を意味する。よって、著者は $(\text{Ti}^+)_2$ 中心の吸収、発光を説明する configuration coordinate diagram を作図し、ついでこの各曲線のもつ電子的構造として、さきに Mrozowski 等によって研究された Hg_2 分子の電子準位を対応せしめることが妥当と考えた。

著者はこのあてはめを検討し、かつ $(\text{Ti}^+)_2$ 中心の格子空間における方向を確定するため $[001]$ 方向に偏光した光で結晶を励起し、入射光の方向と直角方向から観測した発光の $[001]$ 成分 $I_{//}$ および $[100]$ 成分 $I_{\perp}$ から偏光度

$$P = (I_{//} - I_{\perp}) / (I_{//} + I_{\perp})$$

を求めた。その結果として、

$291 \text{ m}\mu$ 吸収 $\rightarrow 425 \text{ m}\mu$ 発光の過程で $P=0$,

$310 \text{ m}\mu$ 吸収 $\rightarrow 423 \text{ m}\mu$ 発光の過程で $P=0.09$

$305 \text{ m}\mu$ 吸収 $\rightarrow 325 \text{ m}\mu$ 発光の過程で $P=-0.05$

の値をえた。この結果に対する考察によって、 (Ti^+) の発光は非偏光、 $(\text{Ti}^+)_2$ の $310 \text{ m}\mu$ — $423 \text{ m}\mu$ 過程は $\langle 110 \rangle$ 方向に向く中心の垂直遷移、 $305 \text{ m}\mu$ — $325 \text{ m}\mu$ 過程は $\langle 110 \rangle$ 方向に向く中心の垂直吸収遷移と平行発光遷移の組み合わせ、またはその逆の組み合わせに、若干の、おそらく共鳴エネルギー伝達による depolarization を含む遷移過程であると解釈した。この内容は、前述の configuration coordinate diagram の意味を支持し、かつ $(\text{Ti}^+)_2$ 分子軸の方向が $\langle 110 \rangle$ であることを意味する。

以上の諸事実および考察の結果から、著者は、 $(\text{Ti}^+)_2$ 中心を NaI 格子中で 2 つの隣り合う Na^+ イオン格子点を 2 つの Ti^+ イオンが置きかわって占有し、空間的に 6 つの $\langle 110 \rangle$ 方向に等価に存在するものと決定し、その光学的遷移の方向は、 $(\text{Ti}^+)_2$ 分子軸に平行および垂直方向の 2 つのものが存在すると結論した。

論文審査の結果の要旨

タリウムを微量添加したアルカリ・ハライド結晶はその組成の簡単な点により実験的、理論的に、ルミネッセンス現象の機構解明上長く重要な物質とされてきた。しかし、その結晶の吸収、発光等についてはなお、新事実の発見がつづき、発光の詳細な機構については結論が得られていない。

本論文は、アルカリ・ハライド結晶の中で実用的にはシンチレーション結晶として広く利用されているが、基礎的研究の不足しているところの NaI-Tl 結晶を対象とし、更に、含有タリウム濃度の範囲を著しく増大した場合の研究結果に関するものである。

著者は、まずこの種ルミネッセンス現象研究のため必要な光源の強度、実験装置の感度を増大することに努めこれによって (Tl^+) 中心と $(\text{Tl}^+)_2$ 中心の光物性の比較検討を行い、次のような結果を得た。

すなわち、 $(\text{Tl}^+)_2$ 中心に由来する吸収帯が (Tl^+) に由来するところの所謂 A および B 吸収帯の長波長側に 2 つずつ (A_1' , A_2' および B_1' , B_2' 帯) 存在し、 A_2' および B_2' は全く新しい発光帯を励起するが A_1' および B_1' 帯による発光は、A 帯および B 帯による発光と、そのピークの位置を殆んど同じくして、その半値巾の値と温度依存性が異なるという興味ある重要な結果を得ている。

つぎに、著者はこのようにして得られた吸収帯および発光帯を所謂 configuration coordinate diagram によって記述し、さらに、それらの曲線のもつ電子的意味として、 $(\text{Tl}^+)_2$ 中心と電子的に等価な二原子分子 Hg_2 の電子準位を対応せしめている。そしてこの考察の正しい証拠としてそれらの準位間の遷移による各々の transition moment の方向が、結晶の偏光励起による発光の偏光度の解析から得られたところの、 $(\text{Tl}^+)_2$ 中心が結晶格子中で 6 つの $\langle 110 \rangle$ 方向に等価に向いて存在し、光学遷移の方向が、 $(\text{Tl}^+)_2$ の分子軸に平行および垂直方向に存在するという結論と一致するとしている。

以上のように、著者松井榮一は、重金属イオン対 $(\text{Tl}^+)_2$ の NaI 格子中における空間的配位、および、その電子準位について詳細に解明したものであって、固体分光学の分野において貢献するところが甚だ大きい。よって、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。