

氏 名	なか しま こう いち 中 島 光 一
学位(専攻分野)	博士 (人間・環境学)
学 位 記 番 号	人 博 第 286 号
学位授与の日付	平成 17 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	人 間 ・ 環 境 学 研 究 科 人 間 ・ 環 境 学 専 攻
学位論文題目	Electron spin resonance investigations of β -tricalcium phosphate (β 型リン酸三カルシウムの電子スピン共鳴に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 山 内 淳 教 授 田 村 類 助教授 田 部 勢 津 久

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、熱ルミネッセンス蛍光体である発光材料の母体結晶として注目を浴びている β 型リン酸三カルシウム (β -Ca₃(PO₄)₂) を研究対象とした研究である。 β 型リン酸三カルシウムは生体適合性に優れた材料であり、骨や歯の無機主成分である水酸アパタイト (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂) と同様に注目を浴びており、現在、骨補修材あるいは歯磨き粉などに用いられている。蛍光体として利用される場合には、 β 型リン酸三カルシウムを母体結晶として、特に希土類イオンを付活することが多い。そのことによってさまざまな色の発光が観測されるからである。本研究の主たる目的は、結晶中にドーブされたイオンあるいは周囲の原子・分子環境を詳細に調べ、ルミネッセンスの機構を物理化学的に解明することである。希土類ドーブイオンとしては、ジスプロシウム (Dy³⁺) とガドリニウム (Gd³⁺) を取り扱っている。すなわち、ジスプロシウム付活 β 型リン酸三カルシウム (β -Ca₃(PO₄)₂:Dy) あるいはガドリニウム付活 β 型リン酸三カルシウム (β -Ca₃(PO₄)₂:Gd) であるが、その母体結晶との比較において議論するため、 β 型リン酸三カルシウムも重要な研究対象である。研究の主たる方法は、申請論文の題目に「Electron spin resonance investigations of β -tricalcium phosphate」とあるように、電子スピン共鳴 (ESR) である。これから得られた新たな知見を基礎にして、ルミネッセンスの特性を解明しようとしている。

学位申請論文は 7 章からなる。構成は第 1 章序論、第 2 章 ESR とエミッション、第 3 章実験法と続き、第 4 章から実験結果と議論が始まる。第 4 章ジスプロシウム付活 β 型リン酸三カルシウムのエミッション現象、第 5 章 X 線照射した β 型リン酸三カルシウムとジスプロシウム付活 β 型リン酸三カルシウムにおける安定トラップ水素原子の ESR 研究、第 6 章ガドリニウム付活 β 型リン酸三カルシウムの高周波 ESR 研究となっている。最後は第 7 章まとめと展望である。

第 1 章序論では研究の背景を述べると共に、研究対象の歴史的背景を簡潔にまとめている。また、本研究と関連するルミネッセンス研究と ESR 研究の歴史的展開にもふれ、本研究の目的が明確になるように努めている。第 2 章は本論文で展開する研究手段の基礎的・原理的解説であり、申請者がどのような研究手法を、エミッション現象と ESR 分光光学において用いているか明確に示している。

第 3 章は実験の章であり、試料合成についてまとめた。出発原料である非晶質リン酸カルシウムの合成はリン酸水素二アンモニウム溶液と硝酸カルシウム溶液を温度 0°C で急速混合して行い、生成した白色ゲル状物質をろ過・洗浄・乾燥することにより非晶質リン酸カルシウムの粉末を得ている。 β 型リン酸三カルシウムは、非晶質リン酸カルシウムを温度 1100°C、時間 2 時間で焼成し、その後、常温まで徐冷を行うことにより得ている。ジスプロシウムイオンとガドリニウムイオンの付活は、非晶質リン酸カルシウムの合成時に、適当な濃度の硝酸ジスプロシウムや硝酸ガドリニウムを混在させて行った。粉末 X 線回折により、付活剤の濃度を固溶限界、Dy/Ca の原子比の値で 5.42×10^{-3} 以下とした。この章では、試料合成以外には、分析のためのプラズマエミッション分光器、粉末 X 線回折装置、フォトルミネッセンスと熱ルミネッセンス測定装置、ESR 分光器の特徴もまとめた。

第 4 章から実験結果と議論に入る。まず、ジスプロシウム付活 β 型リン酸三カルシウムのフォトルミネッセンススペク

トルと X 線照射後の熱ルミネッセンススペクトルとが類似であることを指摘し、熱ルミネッセンスにはジスプロシウムの f 軌道エネルギー順位が関わっていることを明らかにした。また、この論文の鍵となる安定なトラップ水素原子を ESR で検出したことを述べている。しかも、水素原子はこれまでに例が稀な室温領域で観測されており、ESR スペクトルの詳細な解析が可能であった。加えて、発光現象と水素原子の存在との相関性を示すため、熱発光温度 60°C 前後のルミネッセンススペクトルと ESR スペクトルの特徴を明らかにした。この実験結果を発光機構解明に使っている。第 5 章ではジスプロシウムを付活しない β 型リン酸三カルシウムにおいても安定なトラップ水素原子を検出したことを述べ、ジスプロシウムを付活した試料の ESR スペクトルとの比較を行った。さらにパルス ESR のデータ解析を行っている。すなわち、ジスプロシウムを付活しない β 型リン酸三カルシウムでは水素原子の ESR 信号においてスピンエコーを観測したことが述べられている。そのエコーの核変調効果から、水素原子スピンの結晶内のリン原子の核スピンの影響を受けていることを初めて明らかにし、これに基づいて、トラップされた水素原子のサイトを推論することが可能となった。第 6 章においては、ガドリニウム付活 β 型リン酸三カルシウムを用いて、ガドリニウムイオンの ESR が報告されている。スペクトルの吸収感度と解析を完全にするため、高周波 ESR を実行した結果を詳細な解析と共にまとめている。

最後の第 7 章まとめと展望において、第 4～6 章の結果に立脚した発光機構と ESR からの追求がいかに重要であり、オリジナリティがあるかを述べると共に、将来の展望をまとめた。

論文審査の結果の要旨

研究対象はルミネッセンスを示すリン酸カルシウム系の無機化合物である。特に、熱ルミネッセンス蛍光体としての機能を示す化合物に注目しており、 β 型リン酸三カルシウム (β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) およびその希土類イオン付活した系を研究対象としている。本論文では、ジスプロシウム (Dy^{3+}) とガドリニウム (Gd^{3+}) を取り扱っているが、その理由は、ジスプロシウムにおいて発光特性がよいということと、ガドリニウムにおいてイオンの原子・分子環境を電子スピン共鳴 (ESR) から追求しやすいことを挙げることができる。母体結晶の β 型リン酸三カルシウム、ジスプロシウム付活 β 型リン酸三カルシウムあるいはガドリニウム付活 β 型リン酸三カルシウムのルミネッセンスと ESR 特性を組み合わせることにより、研究目的の発光機構の解明に迫ることができたと判断される。

主たる研究手段である ESR はミクロスコピックな原子・分子の知見を与えるという特徴をそなえているが、これまで蛍光体への応用が少ない。申請者は ESR の特徴をうまく利用しており、オリジナリティのある研究となった。ESR から得られた有益な知見として、水素原子の検出を挙げることができる。使用した試料について熱ルミネッセンス現象を探るためには、X 線励起が必要であるが、この過程において、水素原子が結晶中にトラップされたことになる。また、熱発光の温度 (約 60°C) から水素原子の濃度が減少していき、発光が終わるという相関を見出している。この発見を詳細に検討して、発光機構を解明しようとした点は高く評価される。研究対象の母体結晶 β 型リン酸三カルシウムと類似の水酸アパタイトは骨や歯の無機主成分である。歯に放射線が照射されると、水素原子の ESR 信号が検出されることが報告されたのは雑誌「Nature」1963年であり、これは生体物質の放射線効果の一環とした研究で注目されたのであるが、ルミネッセンス現象へ展開した本論文はそれにも匹敵すると判断される。事実、研究成果はアメリカ化学会誌「Journal of the American Chemical Society」に速報として報告された。

ジスプロシウム付活 β 型リン酸三カルシウムのルミネッセンスの結果について第 5 章で詳細に検討した。まず、ジスプロシウムをドーピングすることにより、結晶構造が母体結晶から変化しない濃度を探している。 Dy/Ca の原子比の値で 5.42×10^{-3} の固溶限界を決めているが、これは研究の展開において基本となる。次に、フォトルミネッセンスのデータを検討し、 Dy^{3+} の f 軌道電子状態間の遷移であることを確認し、571nm の最大発光強度のエミッションを ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ と同定している。このフォトルミネッセンスは X 線照射後の熱ルミネッセンスの最大強度の信号と一致していることから、熱発光でも Dy^{3+} の f 軌道電子状態間の遷移であること確認した。従って、何らかの熱励起によって結晶内のトラップ電子が Dy^{3+} の励起状態に移動していることが確認される。熱ルミネッセンスの発光温度の昇温速度依存性から、電子のトラップの深さとして 1.1 eV をえた。

熱ルミネッセンスを示すジスプロシウム付活 β 型リン酸三カルシウムの ESR でも、水素原子が検出されたことは大きな

業績である。この水素原子は母体結晶でもガドリニウム付活 β 型リン酸三カルシウムでも観測され、結晶内に安定に捕捉されることを示す。しかも室温においても信号強度は弱くならず、熱発光の温度（約60℃）近傍からその強度は減少する。このことは何らかの相関が検出した水素原子と熱発光の間に存在することを示唆していると主張している。水素原子の生成機構であるが、もともと安定にトラップされている水素イオン（ H^+ ）があった場合、X線励起に伴う電子と正孔（ホール）の対生成をへて、励起された電子が水素イオンに捕捉されて、水素原子となる。通常水素原子は極めて活性が高く、トラップサイトから抜けやすいのが特徴であるが、 β 型リン酸三カルシウム結晶において安定な水素原子のトラップを明らかにしたことは大きな発見である。従って、申請者をESRの高度な研究（パルスESRと高周波ESR）へ向かわせ、学術的に高い研究にまとめることを可能にした。

水素原子のESR信号は水素核スピンとの相互作用（hyperfine interaction, hf）により、2本に分裂する。このhf分裂は49.9mTであり、これまで低温で観測された水素原子の値より小さいが、水素原子による信号であることには疑いがない。この値が少し小さいことが、水素原子がトラップされたサイトを推定する根拠になった。すなわち、水素の1s軌道の電子が、周囲の原子・分子環境へ相互作用によって非局在化し、超々微細相互作用（superhyperfine interaction, shf）が起こることを示している。事実2本の水素信号は細かく4本に分裂していることを見出し、これを ^{31}P の核スピン $I=1/2$ によるシミュレーションで示している。しかも2個のリン原子の影響を的確に解析し、母体結晶 β 型リン酸三カルシウムにおけるトラップサイトを提唱した。また、この信号のパルスESR（核変調効果, ESEEM）を世界ではじめて実行し、 ^{31}P 核スピンとのshf相互作用の存在を明確にした。

Gd^{3+} の高周波ESRの成果もふまえ、 Dy^{3+} 蛍光体の熱ルミネッセンスの機構を水素原子が関与した機構として分子環境的に明らかにした。また、パルスESRの手法を初めて水素原子のマイクロ環境の解明に適用し、ESR研究の新境地を開いた研究でもあると高く評価される。従って、この研究は人間・環境学研究科人間・環境学専攻分子・生命環境論講座分子環境分野にふさわしい研究と認められる。

よって、本論文は博士（人間・環境学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成17年1月12日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。