

|             |                                                                                                                                                                                                  |
|-------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 氏 名         | 西 政 嗣<br>にし まさ つぐ                                                                                                                                                                                |
| 学 位 の 種 類   | 工 学 博 士                                                                                                                                                                                          |
| 学 位 記 番 号   | 工 博 第 300 号                                                                                                                                                                                      |
| 学位授与の日付     | 昭 和 47 年 7 月 24 日                                                                                                                                                                                |
| 学位授与の要件     | 学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当                                                                                                                                                                          |
| 研 究 科 ・ 専 攻 | 工 学 研 究 科 原 子 核 工 学 専 攻                                                                                                                                                                          |
| 学 位 論 文 題 目 | <b>Change in the Decay Constant of <math>^{99m}\text{Tc}</math> in <math>\text{BaTiO}_3</math> by the Ferroelectric Transition</b><br>( $\text{BaTiO}_3$ の強誘電的相転移による $^{99m}\text{Tc}$ の崩壊定数の変化) |

|        |                                            |
|--------|--------------------------------------------|
| 論文調査委員 | (主 査)<br>教 授 清 水 栄 教 授 片 山 泰 久 教 授 兵 藤 知 典 |
|--------|--------------------------------------------|

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、強誘電体結晶であるチタン酸バリウム ( $\text{BaTiO}_3$ ) の Ti 原子の位置に  $^{99m}\text{Tc}$  を入れ、結晶内の強力な内部電場の作用で生じる当該放射性原子の内部転換型放射能遷移の確率即ち崩壊定数の変化を実験的に研究した結果をまとめたもので、緒論および本文 6 章からなっている。

緒論では軌道電子の関与する核の放射能崩壊に際し、物理的あるいは化学的外部作用が崩壊確率を変化させる可能性があることを指摘し、 $\text{BaTiO}_3$  の内部電場が置換された  $^{99m}\text{Tc}$  の崩壊定数を変化させる研究の意図を述べ、本論文の全体の構成の概要を説明している。

第 1 章では放射能崩壊定数が当該原子に対する外部作用に依存する可能性を考究している。即ちまず崩壊定数の概念を明確にし軌道電子が関与する軌道電子捕獲型および内部転換型の核変移においてかかる効果が観測し得る場合があることを論じ、1947 年来行なわれてきた数種の核種についての研究を検討している。

第 2 章では崩壊定数の微少な変化を測定する従来の実験法を比較検討して、本研究で採用した測定法の原理について述べている。

第 3 章では強誘電性に関する一般的考察をしたのち本研究で使用した  $\text{BaTiO}_3$  の諸性質について述べている。 $\text{BaTiO}_3$  は Curie 点  $120^\circ\text{C}$  以下では正方晶系で電氣的に偏極しており、強誘電体で強い内部電場を有する。この温度以上では常誘電性になって内部電場は消滅する。強誘電状態では Ti 原子には約  $10^6\text{V/cm}$  程度の内部電場が作用していることが指摘されている。

第 4 章は前章に述べた  $\text{BaTiO}_3$  の性質より、適当な外殻電子による内部転換型遷移核種を選び、これを Ti 原子の位置に入れることが可能ならば、この内部電場によって置換核種の崩壊定数の変化が期待されるという考察にもとづき、核種として  $^{99m}\text{Tc}$  を選定した理由、特に放射能的性質について論述している。 $^{99m}\text{Tc}$  は  $^{99}\text{Tc}$  の第 2 励起状態で、半減期 6.04h で第 1 励起状態に遷移する。この遷移のエネルギーは  $2.17\text{keV}$  で、多重極度は E3 であるため、内部転換率が極端に大きく、しかも Tc 原子の M, N, O

軌道電子のみが転換に関与する。従って  $^{99m}\text{Tc}$  を  $\text{BaTiO}_3$  の  $\text{Ti}$  原子の位置に置きかえるならば、強い内部電場の作用で軌道電子の電子状態が変わり、これが内部転換の確率の変化をきたし、 $^{99m}\text{Tc}$  の崩壊定数の変化という結果を生ぜしめる。この変化の検証は、内部転換による遷移の後に生じる第1励起状態より基底状態への遷移にともなって放出される  $140\text{keV}$  の  $\gamma$  線強度の時間的変化を測定することによって可能であることが述べられている。更に  $^{99m}\text{Tc}$  を含む  $\text{BaTi} (^{99m}\text{Tc})\text{O}_3$  試料の調製法が詳しく説明されている。試料は  $\text{BaCO}_3$  と  $\text{TiO}_2$  の 1:1 の混合粉末に  $\text{Na}^{99m}\text{TcO}_4$  を加えたものを円盤状 ( $10\text{mm}$  径  $\times$   $2\text{mm}$  厚) に成型し、 $1400^\circ\text{C}$  で10分間焼結して作った。 $\text{Na}^{99m}\text{TcO}_4$  溶液は、母核種  $^{99}\text{Mo}$  を含む市販のミルキング装置より得たもので放射能的純度の極めて高いものである。また、このようにして製作した試料についてX線回折による格子定数および Sawyer-Tower 法による自発分極の測定をした結果についても記述している。

第5章では著者が採用した所謂差分法とよばれる測定法による実験の詳細が述べられている。著者は2個の放射能強度のほぼ等しい試料の一方を常温に、他方を  $170^\circ\text{C}$  に保ち、試料よりの  $140\text{keV}$  の  $\gamma$  線を2組の  $\text{NaI} (\text{Tl})$  シンチレーション検出器で検出し、光電子増倍管の出力電流を高入力抵抗の差動増巾器に入れ、両試料よりの  $\gamma$  線強度の差を時間の関数として追跡した。測定には測定系の極めて高い安定性が要求され、また崩壊定数の変化が微少のため測定時間の割り振りの適正性が必要とされる。これら実験技術に関する著者の苦心が詳述されている。

第6章は実験結果とそれに関する議論にあてられている。最初に実験データの解析と最終結果に現われる実験誤差の原因およびその算定について詳しく述べている。得られた最終結果は  $\lambda[\text{BaTi} (^{99m}\text{Tc}) \text{O}_3, \text{常誘電状態}] - \lambda[\text{BaTi} (^{99m}\text{Tc}) \text{O}_3, \text{強誘電状態}] = (2.6 \pm 0.4) \times 10^{-3} \lambda[\text{BaTi} (^{99m}\text{Tc}) \text{O}_3, \text{強誘電状態}]$  である。この結果は  $\text{Tc}$  原子内の核の近傍における電子の密度、主として  $4p$  電子のそれが強誘電相においては常誘電相より僅に小さくなっていることを示していると著者は結論し、更にかかる研究は、現在未開拓の分野である固体内における軌道電子の状態の研究に一つの有力な手段となり得ることに論及している。

## 論文審査の結果の要旨

放射性原子の崩壊定数が如何なる状態下においても常にその原子核に固有な定数であるか否かという問題について、今世紀初頭に *Mme Curie*, *Rutherford* 等放射能研究の先達者によって精密な研究が行なわれたが、この定数は原子の物理的・化学的状态によらないという結論が出されてきた。核の崩壊を支配している核力は通常物理あるいは化学作用に比して遙かに強大なためである。1947年になって *Segre* と *Daudel* は独立に軌道電子捕獲型の核変換の崩壊定数は原子の化学状態により変化し得ることを指摘し、始めて  $^7\text{Be}$  について実験的検証を行なった。その後、核の内部転換型遷移においても、軌道電子が関与しているため、その遷移確率は原子の外的環境の影響を受ける可能性があることが判明し、現在まで数種の核種について崩壊定数が原子の状態により変化することが実験的に検証された。しかしこれまでの実験は主として化学的状态の違いによる変化で、物理的状态の影響を検出する実験は僅かに超高圧、超伝導状態に関するものだけである。

本論文の著者は、チタン酸バリウム ( $\text{BaTiO}_3$ ) が常温では強誘電体結晶であるため、結晶内に強力な内

部電場が存在することに着目し、外殻軌道電子の放出による内部転換型遷移をする適当な核種を Ti 原子の位置に入れることによって、内部電場によって生じるであろう遷移確率の変化を観測できるものと予想し、またかかる観測は固体物理学の有力なる研究手段にもなり得ると期待した。著者はこの研究に適した核種として  $^{99m}\text{Tc}$  を見出し、この崩壊定数の変化を実験的に検証することを目標とした。内部転換過程の遷移確率に及ぼす強誘電体の内部電場の影響を検出したものは本研究が最初である。

$\text{BaTiO}_3$  の結晶は  $120^\circ\text{C}$  に Curie 点を有し、この温度以下では正方晶系で電氣的に偏極しており、強い内部電場をもっている。Curie 点以上になると等軸晶系に変わり自発分極は消える。著者はこの点に着目して、ほぼ同じ放射能強度の  $^{99m}\text{Tc}$  を含む  $\text{BaTiO}_3$  の試料を調製して、一方を常温に、他方を  $170^\circ\text{C}$  に保ち、両者よりの  $\gamma$  線強度の時間的変化を比較測定した。試料は  $\text{BaCO}_3$  と  $\text{TiO}_2$  の 1:1 の混合粉末に  $\text{Na}^{99m}\text{TcO}_4$  を加えたものを円盤状に成型し、 $1400^\circ\text{C}$  で10分間焼結する方法を工夫して得ている。調製使用された試料については、種々の性質を精密に検査している。

$^{99m}\text{Tc}$  の  $2.17\text{keV}$  の核異性体遷移の内部転換過程の遷移確率の変化を調べるために、この内部転換に続いて出る  $140\text{keV}$  の  $\gamma$  線の強度の時間的変化を観測すればよい。著者は2個の試料よりの  $\gamma$  線放射の時間的減衰の微少な差を測定するのに差分法という方法を用いている。従来この種の測定には2個の電離函を用いて行なわれて来たが、著者は  $\gamma$  線の検出に2組の NaI (Tl) シンチレーション検出器を使い、光電子増倍管よりの出力電流を入力抵抗の高い差動増巾器に導く測定系を組立て、これによって強誘電状態および常誘電状態にある  $\text{BaTiO}_3$  中の Ti 原子の位置に置換された  $^{99m}\text{Tc}$  よりの  $\gamma$  線強度の時間的減衰に微少な差があることを測定することに成功した。この測定には測定系の長時間にわたる極度の安定性が必要不可欠の条件となるが、この点著者は NaI (Tl) 結晶のシンチレーション効率の温度依存性、光電子増倍管の電極の疲労効果等も詳細に検討し、十分な安定性を得る実験条件を決定するなど非常に綿密な注意を払っている。また実験精度を上げるため、試料の調整、測定も数十回繰返している。

実験の最終結果として崩壊定数  $\lambda$  の相対的变化は、 $\lambda[\text{BaTi}(^{99m}\text{Tc})\text{O}_3, \text{常誘電状態}] - \lambda[\text{BaTi}(^{99m}\text{Tc})\text{O}_3, \text{強誘電状態}] = (2.6 \pm 0.4) \times 10^{-3} \lambda[\text{BaTi}(^{99m}\text{Tc})\text{O}_3, \text{強誘電状態}]$  という数値を得ている。この結果は常誘電状態の  $\text{BaTiO}_3$  の Ti 原子に置換された Tc 原子の核位置における電子密度が強誘電状態の場合に比べて大きいこと、言いかえと Tc 原子の電子軌道は強誘電状態における  $\text{BaTiO}_3$  中の内部電場の影響で外に少しく拡まっていることを意味する。これは従来の方法では全く観測が不可能であった固体中の原子あるいは軌道電子の状態を微視的に見る一つの新しい方法であると言える。

以上要するに、本論文は  $\text{BaTiO}_3$  中の内部電場が原子の電子状態に及ぼす影響を、内部転換型遷移をする核種を利用し、その崩壊定数の変化を測定することにより探るといふ新しい研究の成果で、原子核物理学のみならず固体物理学上の重要な知見を提供すると共に、固体物性の微視的研究に有力な研究手段を開発したもので、学術上貢献するところが多大である。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。