



Title	ガンマ線照射による硼酸および燐酸ガラスの常磁性共鳴吸収
Author(s)	中井, 康雄
Citation	大阪大学, 1965, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28993
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 ＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名・(本籍)	中 井 康 雄 なか い やす お
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	第 7 6 4 号
学位授与の日付	昭 和 40 年 6 月 17 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	ガンマ線照射による硼酸および磷酸ガラスの 常磁性共鳴吸収
論文審査委員	(主査) 教 授 広 田 鋼 蔵
	(副査) 教 授 桐 山 良 一 教 授 森 本 信 男 助 教 授 桑 田 敬 治

論 文 内 容 の 要 旨

常磁性共鳴装置を用いて、硼酸塩および磷酸塩ガラスの γ 線照射後に生ずるガラス欠陥の構造と生成過程を解明した。

熔融硼酸およびアルカリ硼酸ガラスは 3 種類の磁気的中心 (Ps, P_E および P_H と名づける) と P_H 中心の熱処理による退常磁過程に生ずる A 中心とから成ることを見出した。Ps 中心は $g_{\parallel}=2.0121$, $g_{\perp}=2.0024$ で hf 結合定数 $A=13.6$ ガウスの等間隔の 4 重項の超微細構造で、スピン $I=\frac{3}{2}$ の B^{11} の原子核の相互作用によるもので、骨格内の酸素に生じた正孔である。この中心と硼素原子の結合性との相関関係について論じた。硼酸ガラス中の水を重水に置換し、重水素化硼酸ガラスの液体窒素温度での測定結果、77 hf ガウス結合定数をもつ $g=2.0021$ の 3 重項を観察した。これはガラスの間隙の穴孔に捕った重水素原子として理論的に解釈できる (P_H 中心)。この現象はアルカリハライドの U_2 中心に類似し、113°K 以上で消滅する。P_H 中心が消滅すると $g=2.0023$ に酸素が欠陥だったところに捕った電子による吸収 (A 中心) が現われる。P_H 中心および Ps 中心の温度、光に対する退常磁効果より、P_H 中心および A 中心の生成機作、P_H 中心と Ps 中心との再結合反応機作を提案した。

磷酸塩ガラスは P_c, P_a および P_b 中心の 3 種類の磁気的中心から成る。P_c 中心は hf 結合定数が 41.1 ガウスの 2 重項からなり、Spin Hamiltonian $=g\beta SH + ASzIz + B(S_x I_x + S_y I_y)$ として計算した場合、 $g_{\parallel}=2.0243$, $g_{\perp}=2.0058$ で hyperfine interaction parameter $|A|=3.81 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, $|B|=3.75 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ を得た。これは $[PO_4]$ 基の酸素に生じた正孔によるもので、磷原子に 4~5%, 酸素原子に 95~96% の密度分布を示している。P_a, および P_c 中心は g 値および形状とのアルカリおよびアルカリ土類の種類によって著しく相違し、P_a 中心は $g=2.2245$ 近傍に、P_b

は $g=1.8515$ 近傍に現われる。磷酸塩ガラスの構造と alkali modifier との関係においてこれらの中心の性質を論じた。さらに $\text{LiPO}_3\text{--AlPO}_3$ ガラスについてアルミノ硅酸塩ガラスとの欠陥を比較し、架橋酸素の性質に相違あることを見出した。

論文の審査結果の要旨

ガラスに各種の放射線を照射した場合に生ずる黒化現象が、格子欠陥の生成によることは、各種の測定法によりすでに明らかとなっている。中でも常磁性共鳴 (E S R) 吸収法による研究は、欠陥の本性を知る上に重要なため、1956年ころから発表されているが、十分な成果が得られていなかった。

中井君はこれに関連し、 $x\text{R}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ [$\text{R}=\text{Na}, \text{K}, \text{Li}$] の組成の硼酸塩ガラスを 10^6 レントゲンのガンマ線照射した試料について E S R 法による研究を行なった (1961)。その結果、少なくとも 3 種の E S R 吸収を確認し、これらを Ps, PE, PH, と命名した。その内, Ps, は $g_{\parallel}=2.0121$, $g_{\perp}=2.0024$ で成分線の間隔 13.5 gauss の 4 本線で、これを O 原子に生じた不対電子の B 核との相互作用による吸収と推論した。これは 2 年おくれて発表された Bray ら (1963) の ^{10}B 置換ガラスの結果と K 帯使用装置による結果とにより確認された。

PE については Ps と吸収位置が重なるため、構造の推論が困難であったが、巾 506 gauss の 2 本線よりなる PH については興味ある成果が得られた。

PH を室温照射を行なった Bray らは無視しているが、 77°K でも照射と E S R 測定を行なった中井君はその存在に興味を持ち、これがガラス中に水素結合を形成する H から原子状に近い水素の生成によると推定し、次の実験を行なった。まず $\text{B}(\text{OCH}_3)_3 \longrightarrow \text{B}(\text{OD})_3 \longrightarrow \text{B}_2\text{O}_3$ ガラスの過程により重水素をふくむガラスの合成に初めて成功し、これを試料とすると、巾 156 gauss の 3 本線より成る E S R 吸収を得、ガラス中に原子状 D の生成を支持する結果を得た (1964), (1965)。

これらの事実および E S R 吸収のガラス組成による強度変化、湿気の影響、温度および光による退色効果、赤外線吸収スペクトルなどにより、Ps, PH などの生成過程に対し妥当な機構を提案している。なお、上記原子状水素の生成については、今年に入り Weeks も石英ガラスにつき同じ結論を出している。

次に中井君は、 $x\text{M}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ [$\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$] の組成の磷酸塩ガラスについても同様な研究を行ない、3 種の E S R の吸収をみだし、(1964, 1965)、これについての構造を論じている。これも興味ある結論が得られているから、今後学界の反響が期待されている。

中井君はその他約 10 篇の論文を単独または共著で発表し、その中には内外の学会誌に引用されるものも多い。特にガラスについての業績のため、Gordon Conference (1963) に招聘され講演している。以上の理由により、同君の論文は理学博士の学位論文として充分の価値があると認める。